

Universidad de Matanzas Facultad de Ciencias Técnicas



*Propuesta tecnológica de una planta para la
producción de resinas fenólicas a partir de la
lignina del bagazo de caña de azúcar*

Trabajo de Diploma en opción al título de Ingeniera Química

Autor: Yiliet García García

Tutores: M.Sc. José Luis Laucerica Núñez

Dr.C. Yoney López Hervis

Matanzas, 2017

DECLARACIÓN DE AUTORIDAD

Declaro ser la única autora de este trabajo de diploma que lleva como título: “Propuesta tecnológica de una planta para la producción de resinas fenólicas a partir de la lignina del bagazo de caña de azúcar”, que pertenece íntegramente a la Facultad de Ciencias Técnicas de la Universidad de Matanzas. Autorizo a hacer uso del mismo con la finalidad que estime conveniente, siempre que se respete la procedencia del mismo, quedando prohibida la reproducción total o parcial de este documento.

Firma

PENSAMIENTO

"Los científicos estudian el mundo tal como es; los ingenieros crean el mundo que nunca ha sido "

Theodore Von Karman

DEDICATORIA

A mis padres
A mi novio y a la
familia futura que formaremos
A tatá

A la memoria de mis abuelos

AGRADECIMIENTOS

La gratitud es simplemente el acto más grande de humildad, se puede reflejar y dar a entender la calidad de la investigación, la capacidad de nuestras manos y de nuestra mente unida en un único, conciso y preciso fin, es por eso que quiero agradecer a todos los que de una forma u otra me ayudaron a lo largo de mi vida para que hoy, pueda convertirme en una profesional.

A ti Dios, por permitirme culminar con éxito mi carrera, por darme las fuerzas, que, de no tenerlas, no hubiese encontrado el camino que muchas veces te pedí me indicaras, gracias por tu guía que me llevó a este final tan esperado y dichoso.

A mis padres Yolka y Enrique, por su amor, porque uno de mis más grandes sueños era poder estudiar una carrera universitaria y gracias a ustedes lo he podido lograr, porque día a día me dieron los mejores consejos de mi vida, que hicieron darme cuenta que el estudio era el mejor camino para llegar a ser una persona exitosa, pues sin sus palabras quizás no hubiera entendido lo que significa ser todo un profesional. Me siento muy feliz de poder agradecerles la confianza que depositaron en mí, pues en ningún momento demostraron duda alguna ante mi persona, por el contrario, siempre estaban dándome palabras de aliento y cuando me sentía cansada estuvieron ahí para ayudarme a levantarme de nuevo y no desistir de mi meta trazada. La universidad me abrió las puertas a un nuevo mundo y fue en este lugar donde mi vida cambió para siempre, gracias por ser mis padres, por estar a mi lado y sobre todo por toda la paciencia que han tenido conmigo durante todo este tiempo. Ustedes siempre han sido para mí un gran ejemplo de constancia y por eso los quiero con todo el corazón, y deseo que siempre se sientan orgullosos de mí, así como yo lo estoy de ustedes.

A mi abuela Rosa, a quien siempre prefiero llamar Tatá, por ser una mujer excepcional, por jugar conmigo a las muñecas y dejar que le pintara las uñas sin que yo tuviera idea de lo que estaba haciendo, por su humildad, su capacidad de ser desinteresada con todos, por sus palabras de ánimo cada vez que tenía examen, por su apoyo, por su cariño incondicional, porque nunca me fallaste, y aunque tu memoria no te permite muchas

veces recordar mi nombre o quien soy, te doy mil gracias porque siempre me diste lo mejor de ti para mí.

A mis tíos: Raulito, Yolma, Miriam, Yahumara y Zulema; a mis primos: Yolmarys, Yassán, Alejandro, Zulena y Mirel; a mis suegros: Elvira y Héctor. Muchas gracias a todos ustedes y a todas las demás personas de mi familia, por su ayuda, su apoyo y su cariño.

A mi novio Héctor, por motivarme a estudiar Ingeniería Química, por estar todos estos años siempre a mi lado en las buenas y las no tan buenas, por su comprensión, por ser la fuente de mi inspiración, porque haces que al despertarme cada mañana mi vida tenga sentido, por tener siempre sin importar el momento una palabra que me sostenga y me haga salir adelante, por tu ayuda incondicional durante los cinco años de la carrera, por tu tiempo y dedicación. Gracias por ser tú y por elegirme a mí para compartir un futuro juntos. Te amo por siempre y para siempre.

A Jonathan, por ser mi amigo incondicional, mi compañero de estudios, mi confidente, por su preocupación y ayuda siempre, por su cariño, su apoyo, por los momentos vividos juntos, por aceptarme tal como soy, porque para mí, Joni, eres como el hermano que nunca tuve, gracias por estar siempre.

A Luisbel, por brindarme su amistad, su cariño, su apoyo y ayuda en cada momento que me hizo falta, por todo el tiempo dedicado a mi persona, por tantos años de conocernos, y los muchos momentos de tensión y de alegría que hemos compartido, gracias por todo.

A mis compañeros de aula, pero sobre todo aquellos que estuvieron para mí cuando los necesité sin poner peros, con los que se formaron lazos que perdurarán en el tiempo: Yeilin, Ariadna, Anita, Lienz, María, Idaimis, Saúl, Adonis y Javier. Gracias a todos por los tantos y tantos momentos que pasamos juntos.

Al MSc. José Luis Laucerica Núñez, el mejor tutor del mundo, por su digna labor, por la confianza que depositó en mí, por enseñarme, levantarme el ánimo y hacerme reír, por aconsejarme e instruirme en el camino del buen estudiante, por darme su apoyo, orientación, y experiencia, por su comprensión en los momentos en que el mal carácter se apoderaba de mí, por estar dispuesto a ayudarme en los momentos más duros sin

pedir nada a cambio, por sus regaños que hacen de mí una mejor persona. Dicen que un buen profesor no enseña nada, sólo te hacer pensar, pero además de hacerme pensar, usted me ha servido de inspiración por su alto nivel de compromiso y responsabilidad. Gracias por su asesoría y consejos para poder realizar este trabajo, mis palabras nunca serán lo suficientemente buenas para expresar lo satisfecha que me siento de tenerlo como mi tutor, me demostró que siempre fue la elección correcta desde que le pedí que me ayudara a graduarme.

Al Dr.C. Yoney López Hervis, excelente profesor, por sus vastos conocimientos, por siempre aportar la idea que salvaba el día, por sacar el tiempo de donde no tenía para atenderme, por abrirme las puertas de su casa cuando lo necesité, por ser no solo mi guía sino también apoyo y soporte durante toda la investigación, por ayudarme, por tenerme paciencia a mí y a las mil preguntas que le hacía, por enseñarme muchísimas cosas que considero indispensables en mi desarrollo como profesional. Gracias por aceptar ser mi tutor de tesis, para mí fue un honor que una persona tan inteligente como usted trabajara conmigo.

A mis profesores de la universidad, que marcaron mi carrera, me siento muy orgullosa de haber tenido a unos maestros tan buenos, es por eso que ahora espero que ustedes se sientan orgullosos por el logro que he hecho este día y decirles que no los voy a defraudar, seguiré aplicando todo lo que me enseñaron.

Han sido 5 años inolvidables en la universidad, años en los que además de aprender una profesión, aprendí lo importante que es amar lo que uno hace en la vida y yo amo mi carrera, amo la Ingeniería Química.

RESUMEN

En la presente investigación se desarrolla un caso base para la producción de resinas fenólicas partir de la sustitución parcial del fenol por la lignina presente en el bagazo de caña de azúcar, según el principio de biorrefinerías. El proceso se basa en una secuencia de operaciones que incluye: hidrólisis ácida diluida, deslignificación alcalina y policondensación. Se identificaron las condiciones necesarias para maximizar el contenido de lignina en la materia prima y a partir de estos resultados se propone el diagrama de flujo del proceso y se obtienen los balances de materia y energía mediante el simulador Aspen Hysys v7.1. Se realiza el diseño preliminar de los principales equipos y se determinan los indicadores de factibilidad económica. La planta opera con un flujo de bagazo seco de 306 t/d de manera continua 300 días al año para producir 81,27 t/d de baquelita. Consta de seis tanques de almacenamiento de materias primas y productos, 13 reactores discontinuos agitados y enchaquetados, tres intercambiadores de calor de coraza y tubos, tres filtros rotatorios a vacío y dos bombas centrífugas. Se demuestra la factibilidad económica de la propuesta tecnológica, si se incluye el valor agregado de los coproductos generados, donde se obtiene una ganancia de 13 722 285 CUC. El valor actual neto posee un valor de 85 523 421 CUC, la tasa interna de retorno es mayor que el valor de interés fijado, la rentabilidad es de 23,22 % y la inversión se recupera en un plazo de 0,8 años.

SUMMARY

In the present research a base case for the production of phenolic resins is developed starting from the partial substitution of phenol by the lignin contained in the sugar cane bagasse, following the principle of biorefineries. The process is based on a sequence of operations including: dilute acid hydrolysis, alkaline delignification and polycondensation. The necessary conditions to maximize the lignin content in the raw material were identified and from these result the flow diagram of the process is proposed, and the matter and energy balances are obtained using the chemical process simulator Aspen Hysys v7.1. The preliminary design of the main equipment is carried out and the indicators of economic feasibility are determined. The plant operates with a dry sugar cane bagasse flow of 306 t/d continuously by 300 days per year to produce 81.27 t/d of bakelite. The main process equipment are six storage tanks for raw materials and products, 13 discontinuous reactors agitated and jacketed, three shell and tubes heat exchanger, three vacuum rotary filters and two centrifugal pumps. The economic feasibility of the technological proposal is demonstrated, including the added value of the generated co-products, where a profit of 13 722 285 CUC is obtained. The net present value is 85 523 421 CUC, the internal rate of return is higher than the fixed interest rate, the profitability is 23.22 % and the investment can be save at 0.8 years.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1. ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO.....	4
1.1 Los Plásticos. Características generales y clasificación	4
1.1.1 Procesos de obtención.....	6
1.1.2 Ventajas y aplicaciones.....	6
1.2 Resinas fenólicas.....	7
1.2.1 Materias primas para la producción de baquelita	9
1.3 Diseño de plantas químicas.....	11
1.4 Materiales lignocelulósicos	13
1.4.1 Celulosa	14
1.4.2 Hemicelulosas.....	15
1.4.3 Lignina.....	15
1.4.4 Otros componentes	18
1.5 Métodos de pretratamiento	18
1.5.1 Métodos físicos de pretratamiento	19
1.5.2 Métodos químicos de pretratamiento	19
1.5.3 Métodos físico - químicos de pretratamiento.....	21
1.5.4. Métodos biológicos de pretratamiento.....	22
1.6 Bagazo de caña de azúcar como materia prima para la producción de resinas fenólicas.....	23
1.7 Conclusiones parciales del capítulo	24
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS	25
2.1 Síntesis del proceso químico	25
2.2 Metodología del proceso de síntesis	26
2.2.1 Creación del nuevo proceso.....	26

2.2.2 Desarrollo del caso base	32
2.3 Metodología para el diseño de los principales equipos	34
2.3.1 Diseño de los tanques involucrados en el proceso	34
2.3.2 Diseño de los reactores.....	34
2.4.3 Diseño de los intercambiadores de calor	37
2.4.4 Diseño de los filtros	37
2.4.5 Diseño de las bombas.....	39
2.5 Cálculo de la inversión inicial.....	39
2.6 Estimación de costos operacionales.....	41
2.7 Principales indicadores económicos del proceso	41
2.7.1 Cálculo del Valor de la Producción.....	41
2.7.2 Cálculo de la Ganancia de la Producción.....	42
2.7.2 Cálculo del costo unitario del producto.....	42
2.7.3 Cálculo del punto de equilibrio o punto de ganancia nula	42
2.8 Indicadores de la eficiencia económica de la inversión	42
2.8.1 Retorno de la inversión	42
2.8.2 Plazo de recuperación de la inversión.....	43
2.8.3 Valor actual neto	43
2.8.4 Tasa interna de rentabilidad.....	43
2.9 Indicadores de la eficiencia económica de la futura producción	44
2.9.1 Cálculo de la rentabilidad de la producción.....	44
2.9.2 Costos por peso de producción.....	44
2.9.3 Estructura de Costos.....	44
CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS	45
3.1 Determinación del beneficio bruto.	45

3.2 Descripción del proceso tecnológico	47
3.2.1 Determinación del tipo de proceso	49
3.2.2 Microlocalización de la planta de obtención de resinas fenólicas	49
3.3 Resultado del diseño de los principales equipos	51
3.3.1 Tanques empleados en el proceso	51
3.3.2 Intercambiadores de calor	52
3.3.3 Reactores	53
3.3.4 Filtros	55
3.3.5 Bombas	56
3.4 Resultados de la evaluación técnica – económica	57
3.5 Análisis de los coproductos de interés según el concepto de biorrefinería..	60
CONCLUSIONES.....	64
RECOMENDACIONES	65
ANEXOS	87

INTRODUCCIÓN

Las biorrefinerías constituyen de forma general plantas de procesamiento integradas y diversificadas, donde la biomasa se convierte en una amplia gama de productos de alto valor agregado, de manera muy similar a las refinerías de petróleo. La biorrefinería integrada es una instalación de procesamiento que extrae carbohidratos, aceites, ligninas, y otros compuestos, que son convertidos en combustibles y productos químicos, con un enfoque de mínima generación de residuos (Kamm *et al.*, 2006; Wright *et al.*, 2006).

El camino hacia un desarrollo sostenible y renovable de los recursos consta de la búsqueda y utilización de nuevas formas y materiales de consumo, donde la biomasa, en particular la lignocelulósica, se revela como una fuente necesaria de materias primas dada su ubicuidad, disponibilidad y carácter poco contaminante. Ante el declive de los combustibles fósiles, los residuos lignocelulósicos se reconocen como la mayor fuente de energía renovable en el mundo (Semelsberger *et al.*, 2007; Cheng y Zhu, 2008; REN21, 2016).

Entre los residuos de los cultivos agrícolas, el bagazo de caña de azúcar es el más abundante en los países tropicales (Cardona *et al.*, 2010). Es producido en grandes cantidades por la industria azucarera y alcoholera en Brasil, India, Cuba y China (Martínez *et al.*, 2003). En el mundo se procesan anualmente 5,4 E8 toneladas secas de caña de azúcar y por cada tonelada se generan 280 kg de bagazo (Rowell y Keany, 1991; Cerqueira *et al.*, 2007).

El bagazo de caña de azúcar está constituido principalmente por celulosa, hemicelulosas, lignina y azúcares libres adheridos al material. Esta materia prima sirve como alimento animal y para la producción de energía, papel y tableros (Banerjee y Pandey, 2002).

La lignina es un compuesto de estructura amorfa, polifenólica que resulta de la copolimerización de tres monómeros del fenilpropano como son los alcoholes: coniferilo, sinapílico y p-cumarilo (El Mansouri y Salvadó, 2006).

Se han llevado a cabo investigaciones para utilizar este recurso renovable como materia prima en la fabricación de compuestos mezclados con polímeros (Rozman *et al.*, 2004), la producción de celulosa (Umi-Kalsom *et al.*, 1997), resinas fenólicas (El Mansouri y Salvadó, 2006; Tejado *et al.*, 2007; Santana, 2013; Corrales, 2016) y productos químicos (Rahman *et al.*, 2007).

Las resinas fenólicas constituyen un tipo de polímero sintético termoestable que se obtienen por reacción de policondensación entre el fenol y el formaldehído (Alonso, 2002; Cetin y Özmen, 2002). Son de uso comercial desde hace más tiempo que cualquier otro polímero sintético. Sus aplicaciones industriales se basan en sus excelentes propiedades, entre las que se incluyen la producción de forros para frenos, ruedas abrasivas, papel de lija, moldes de fundición, barnices, aislamientos térmicos y otros revestimientos protectores. En la mayor parte de la producción de madera laminada se utilizan adhesivos termoestables basados en resinas fenólicas (Covarrubias *et al.*, 2016).

Las resinas ligno-fenol-formaldehído, cuya aplicación más interesante se centra como constituyente de adhesivos en la fabricación de tableros, pueden competir con las resinas fenol-formaldehído en resistencia al calor, hidrólisis y resistencia al ataque de microorganismos (Deka *et al.*, 2002). La sustitución parcial del fenol por la lignina supondría una reducción sustancial en los costos, dado que, salvo excepciones coyunturales, es más barata que el fenol y éste no siempre está disponible en las cantidades requeridas (Alonso, 2002; Zhang *et al.*, 2013).

Para romper la estructura celular de la biomasa hemicelulósica e incrementar la superficie accesible para las enzimas se aplican diferentes métodos de pretratamiento (Hahn-Hägerdal *et al.*, 1995). Estos métodos según Sun y Cheng (2002) y Vila y Parajó (2003) se clasifican en cuatro grupos: físicos, biológicos, físico - químicos y químicos.

Se han realizado estudios por parte del Grupo de Tecnología de Biorrecursos, del cual la autora es miembro, del aislamiento de la lignina de los materiales lignocelulósicos para evaluar la sustitución del fenol para la producción de resinas fenólicas. Para llevar a cabo estos trabajos de investigación se emplearon diferentes materias primas: bagazo de caña de azúcar (Santana, 2013; Forteza, 2015; Corrales, 2016) y cáscara de arroz (Cruz, 2014). Se evaluaron métodos de pretratamiento físico – químicos: explosión con vapor

(Forteza, 2015) y químicos: prehidrólisis ácida diluida en una etapa, deslignificación alcalina (Santana, 2013; Corrales, 2016) y prehidrólisis ácida diluida en dos etapas para garantizar la hidrólisis del almidón seguida de proceso de deslignificación alcalina (Cruz, 2014). Los mejores resultados se obtuvieron con bagazo de caña de azúcar pretratado con ácido diluido (H_2SO_4) a una temperatura de $121^\circ C$ durante 15 minutos y una etapa de deslignificación alcalina con hidróxido de sodio (NaOH 2%) $121^\circ C$ durante 90 minutos.

De lo anteriormente planteado se deriva el siguiente **Problema de investigación:**

¿Será factible económicamente el proceso tecnológico para la obtención de resinas fenólicas a partir de lignina del bagazo de la caña de azúcar?

Para resolver este problema se plantea la siguiente **Hipótesis:**

Si se definen las etapas, los equipos que intervienen en el proceso y se determinan los principales indicadores económicos se podrá conocer si la obtención de resinas fenólicas a partir de la sustitución parcial del fenol por la lignina presente en el bagazo de caña de azúcar es factible económicamente.

Para validar la hipótesis, se propone el siguiente **Objetivo general:**

Desarrollar el diseño preliminar de un proceso económicamente factible para la producción de resinas fenólicas a partir de la sustitución parcial del fenol por la lignina presente en el bagazo de caña de azúcar.

Para dar cumplimiento al objetivo general propuesto se desarrollarán los siguientes **Objetivos específicos:**

1. Establecer el diagrama de flujo del proceso de producción de resinas fenólicas a partir de la lignina del bagazo de caña de azúcar, a partir del concepto de biorrefinerías.
2. Realizar el diseño de los principales equipos para la producción de resinas fenólicas.
3. Evaluar técnica y económicamente el proceso propuesto.

CAPÍTULO 1. ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO

En el presente capítulo se realiza un análisis sobre el desarrollo y las perspectivas del uso de las resinas fenólicas. Se considera la opción para producir este polímero a partir del bagazo de caña de azúcar, mediante la aplicación del concepto de biorrefinerías, adjunta a un central azucarero. Se hace mención a los métodos de pretratamiento que permiten el fraccionamiento de los materiales lignocelulósicos en sus componentes principales: celulosa, hemicelulosas y lignina. Para desarrollar estos temas se realiza una búsqueda bibliográfica que permita consolidar las bases teóricas y favorecer la comprensión de los contenidos posteriores.

1.1 Los Plásticos. Características generales y clasificación

La producción mundial de plásticos ha aumentado continuamente durante las últimas décadas con una cantidad de 311 000 000 de toneladas en 2014 (Lechner *et al.*, 2014; Plastics Europe, 2017). La ventaja de los plásticos en general, reside en su maravillosa sinergia con la ciencia, la ingeniería, el diseño y el arte. El enfoque en los materiales y las tecnologías innovadoras ha permitido a los diseñadores de productos mejorar los elementos funcionales y hacerlos estéticamente (Dodiuk, 2013; Bedin *et al.*, 2016).

Los plásticos son un conjunto de materiales de origen orgánico los cuales han sido obtenidos artificialmente a partir de productos del petróleo, del carbón, gas natural y materias vegetales. Estos a su vez, en alguna fase de su fabricación, han adquirido la suficiente plasticidad para darles forma y obtener productos industriales (Hermida, 2011). En su composición forman parte: rellenos, plastificadores, estabilizadores, colorantes y solidificadores (endurecedores) (Alfonso, 2002; Askeland y Phulé, 2004).

Se estima que entre un 5 y un 7% de la producción mundial de petróleo es destinado a la producción de este material. Para producir un kilogramo de plástico se requieren dos kilogramos de petróleo (ACRR; APME; ECVM; EUPR; EUPC, 2004; González *et al.*, 2013).

Estos materiales se caracterizan por ser, en términos generales, fáciles de trabajar y moldear, flexibles, fuertes pero ligeros, son aislantes eléctricos, térmicos y acústicos, resistentes a la corrosión, al agua y a la degradación por productos químicos, luz solar y bacterias (Avella *et al.*, 2001; Hermida, 2011; Bedin *et al.*, 2016).

Los plásticos se pueden agrupar según el grado de reticulación en tres grupos: termoplásticos, elastómeros y termoestables (Anexo 1) (Predebón, 2005; Iraheta y Hua, 2012).

Alonso (2002) plantea que los termoplásticos están formados por cadenas independientes que tienen poco o ningún grado de reticulación, se disuelven y funden fácilmente. Según Askeland y Phulé (2004) se comportan de manera plástica y dúctil. Las cadenas se pueden desenlazar mediante la aplicación de un esfuerzo a la tensión. Los elastómeros están formados por cadenas ligeramente ligadas entre ellas, característica que les da propiedades elásticas (Alonso, 2002). Según Juárez *et al.*, (2012) la particularidad de los plásticos elastómeros es que pueden ser estirados muchas veces su propia longitud, para luego recuperar su forma original sin una deformación permanente.

El tercer grupo según Alonso (2002) y Predebón (2005) corresponde a los polímeros termoestables, que presentan un entrecruzamiento total entre sus cadenas, lo que se conoce como “curado”. A este tipo de polímeros Alonso (2002) les denomina habitualmente “resinas”, y por lo general, son más resistentes, aunque más frágiles que los termoplásticos. Los termoestables no se funden al calentarse, sino que empiezan a desintegrarse (Álvarez, 2007).

Además de las clasificaciones mencionadas anteriormente, Askeland y Phulé (2004) plantean que también se encuentran los elastómeros termoplásticos, los cuales constituyen un grupo especial de polímeros. Este tipo de plástico tiene la facilidad de procesamiento de los termoplásticos y el comportamiento elástico de los elastómeros. Juárez *et al.*, (2012) tiene en cuenta los elastómeros reticulados (termoestables) como otro tipo de plásticos. Se considera que no es necesario definir este cuarto grupo especial como una clasificación, sino como una subclasificación que presentan los elastómeros. Lo anterior permite entender que dentro de la misma categoría de plásticos hay una infinidad de subproductos con características específicas que los hacen únicos y complejos.

Odair (2013) clasifica los polímeros de varias maneras:

- Origen: natural o sintético,
- Preparación de reacción: poliadición o policondensación,

- Estructura química: lineal, ramificado o reticulado,
- Las características de fusibilidad: termoplástico o termoestable,
- La heterogeneidad de la cadena: homopolímero o copolímero,
- Comportamiento mecánico: plásticos, elastómeros o fibras.

1.1.1 Procesos de obtención

Los plásticos sintéticos se producen mediante un proceso denominado polimerización. En este proceso se produce la reacción de miles de monómeros que pasan a formar parte de una larga cadena macromolecular. Existen dos tipos de polimerización: de adición o crecimiento de cadena y de condensación o crecimiento por pasos (García *et al.*, 2004; Hermida, 2011).

La polimerización por adición es el proceso de formación de compuestos macromoleculares a partir de monómeros, como resultado de su interacción a través de enlaces dobles no saturados o mediante la interacción de heterociclos con apertura del enlace. El proceso se realiza con desprendimiento de productos marginales (secundarios) y el empleo de catalizadores iniciadores (Smith, 1998; Covarrubias, 2016). El proceso de condensación consiste en la reacción entre moléculas de monómeros polifuncionales iguales o diferentes que reaccionan entre sí y se liberan, al mismo tiempo productos secundarios de reacción. Por otro lado, la eliminación de los subproductos de reacción supone una complicación en dependencia de la resina que se desea obtener. Los productos secundarios de la reacción pueden ser: ácido clorhídrico o agua y pueden ser eliminados mediante calor, directamente en la reacción o por un tratamiento térmico posterior a la polimerización (Iraheta y Hua, 2012; Covarrubias, 2016).

1.1.2 Ventajas y aplicaciones

Los plásticos son materiales técnicamente importantes por su diversidad de propiedades, su bajo costo y ventajas, entre las que podemos mencionar: la eliminación de procesos de terminación porque su procesamiento garantiza buen acabado del producto final, simplificación de montaje, reducción de peso, reducción de ruido y, en algunos casos, eliminación de lubricación. Presentan una amplia utilización en proyectos eléctricos, especialmente por sus excelentes propiedades aislantes. Las aplicaciones eléctrico-electrónicas incluyen: conectores, interruptores, bobinas, circuitos integrados y gabinetes

(Khanna y Srivastava, 2005; Hermida, 2011; López, 2011). Un uso de gran importancia está dado por el consumo creciente de envases de agua potable, los cuales están hechos en su mayoría con plásticos (Hartulistiyoso *et al.*, 2015).

Los más empleados por orden de importancia son: poliestireno, resinas fenólicas, polipropileno y resinas úricas (Álvarez, 2007). Los plásticos poliamida (PA), policarbonato (PC) y polipropileno (PP) representan alrededor del 22% de los plásticos solicitados en Europa. Estos plásticos se utilizan principalmente para automóviles y productos eléctricos, así como aplicaciones de embalaje (Plastics Europe, 2017).

1.2 Resinas fenólicas

Las resinas fenólicas se producen por la policondensación de fenol y el formaldehído (Thakur y Thakur, 2014; Feng *et al.*, 2016; Liang *et al.*, 2016a). La reacción puede ser catalizada por álcalis (resina tipo resol) (Anexo 2) o por ácidos (resina tipo novolaca) (Klašnja y Kopitović, 1992; Solyman *et al.*, 2017).

Estas resinas son las más comunes de los plásticos termoestables sintéticos (Hirano y Asami, 2013; Liang *et al.*, 2016a; Feng *et al.*, 2016) y tienen propiedades deseables, tales como: desempeño mecánico sobresaliente, estabilidad dimensional y resistencia al desgaste, incluso a altas temperaturas (Liu y Laborie, 2011; Frollini y Castellan, 2012; Zhang *et al.*, 2016).

La baquelita es el primer polímero sintético y fue obtenida por Leo Baekeland, en Nueva York en 1907, a quien en 1909 se adjudicó la patente estadounidense 942.699 por el proceso (Hill, 1999; Alonso, 2002). Es uno de los primeros plásticos fabricados con componentes sintéticos que se utilizó por sus propiedades eléctricas no conductivas y resistentes al calor en aisladores eléctricos, cubiertas de radios y teléfonos, y productos diversos como: utensilios de cocina, joyería, pipas, juguetes para niños y armas de fuego (Cook y Slessor, 1998; Cheng *et al.*, 2016).

El proceso de síntesis ocurre en varias etapas: el formaldehído se adiciona a las posiciones 2 y 4 (orto y para) de la molécula de fenol y las moléculas sustituidas reaccionan a continuación con el desprendimiento de agua (los átomos de hidrógeno provienen del anillo aromático del fenol y los átomos de oxígeno provienen del aldehído) y el enlazamiento de las moléculas continúa hasta formar una red extensa (Covarrubias *et al.*, 2016).

La lignina, uno de los biomateriales más conocidos, muestra una estructura similar al fenol (Tejado *et al.*, 2007; Mahendran *et al.*, 2011; Zhao *et al.*, 2016). Por esta razón, la lignina Kraft (Mahendran *et al.*, 2011), lignosulfato (Pérez *et al.*, 2007; Domínguez *et al.*, 2013), lignina organosolv (Cetin y Özmen, 2002; Wang *et al.*, 2009a) y la lignina alcalina (Mohan *et al.*, 2004; Santana, 2013; Corrales, 2016) han sido objeto de estudios como materia prima para la sustitución parcial del fenol para la obtención de resinas fenólicas. La competencia de la lignina y el fenol en la polimerización hace que la reacción entre la lignina y formaldehído sea compleja (Covarrubias *et al.*, 2016). Para superar estos inconvenientes, se han desarrollado algunos métodos de pretratamiento con el fin de mejorar la reactividad de lignina, tales como metilación (Vázquez *et al.*, 1997, Goncalve y Benar, 2001), desmetilación (Olivares *et al.*, 1988) y fenolación (Ma *et al.*, 2011; Lee *et al.*, 2012). Estos métodos de modificación podrían aumentar el número de posibles sitios reactivos de la lignina y aumentar su tasa de sustitución para la preparación de resina a base de sustratos verdes (Zhao *et al.*, 2016).

Las aplicaciones industriales de las resinas fenólicas abarcan una amplia gama de áreas importantes, como: compuestos de moldeo, revestimientos, materiales de aislamiento térmico (Cazacu *et al.*, 2004; Alonso *et al.*, 2011; Foyer *et al.*, 2016), como adhesivos (Miravete, 2002; Matsushita *et al.*, 2006; Covarrubias *et al.*, 2016), en piezas mecánicas de automóviles y partes estructurales, y en componentes funcionales, tales como partes periféricas del motor, recintos de instrumentación electrónica y componentes relacionados con la bomba (Hirano y Asami, 2013). Además, se pueden emplear en muchas industrias de procesamiento de madera tales como: tableros de partículas, tableros de madera, tableros de fibra y madera contrachapada (Khan y Ashraf, 2005; Khan y Ashraf, 2006; Jin *et al.*, 2010).

Las resinas pueden ser productos muy caros a causa del precio volátil del fenol derivado del petróleo (Tejado *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2009b; Mohamad *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2013). Con el fin de desarrollar procesos económicamente factible y ecológicamente amigables para obtener resinas fenol-formaldehído, se han llevado a cabo gran cantidad de estudios en los últimos años para la sustitución del fenol, con el empleo de biomasa lignocelulósica, y se ha convertido en una estrategia prometedora en la producción de las mismas (Netsch, 2005; Wang *et al.*, 2009a; González, 2013; Vargas *et al.*, 2013;

Santana, 2013; Cruz, 2014; Forteza, 2015; Qiao *et al.*, 2015, Zhao *et al.*, 2016; Stücker *et al.*, 2016; Corrales, 2016).

Sustituir el fenol por una sustancia de más fácil adquisición, reduciría costo de producción, además que haría el proceso de producción de baquelita una tecnología más amigable ambientalmente, debido a las propiedades dañinas para el medio ambiente y la salud que posee el fenol (Camacho, 2008; Li *et al.*, 2012; Cruz, 2014).

1.2.1 Materias primas para la producción de baquelita

Las resinas fenólicas son producidas por reacciones de polimerización entre compuestos con carácter fenólico y aldehídos, en presencia de catalizadores básicos o ácidos. Las representaciones más importantes de estos compuestos son el fenol y el formaldehído (Ratna, 2009; Feng *et al.*, 2016; Liang *et al.*, 2016a). A continuación, se describirán sus propiedades.

Fenol

Hoy en día, la industria química desempeña un papel importante en la vida cotidiana, el cual está relacionado con la naturaleza de los compuestos químicos utilizados. Hay variedades de productos químicos que se clasifican como peligrosos y/o tóxicos, y tienen un impacto serio en la salud humana y el medio ambiente. Entre estos compuestos se encuentran los fenoles y tiofenoles que se consideran los contaminantes casi omnipresentes en todos los ecosistemas acuáticos y terrestres particularmente en aguas residuales, debido a su toxicidad y persistencia en el medio ambiente (Camacho, 2008; Li *et al.*, 2012; Ghamali *et al.*, 2017).

Su fórmula química es C_6H_5OH , existe como sólido incoloro a temperatura ambiente (Mohammadi *et al.*, 2014), sin embargo, si se expone al aire desarrolla un color rosáceo, especialmente cuando contiene trazas de hierro y cobre (Alonso, 2002).

El fenol pertenece a la familia de los compuestos aromáticos con un grupo hidroxilo unido directamente al anillo. Difiere de los alcoholes porque tiene un comportamiento de ácido débil y se disuelve bien en hidróxido de sodio (Solomons, 1994; Morrison y Boyd, 2006). La presencia de fenoles en el medio ambiente es consecuencia tanto de acciones naturales como del aporte antropogénico, fundamentalmente, de carácter agrícola e industrial (Mohan *et al.*, 2004; Afzal *et al.*, 2007; Massa *et al.*, 2017), donde expulsan

alrededor del 26,3% de los fenoles al aire, aproximadamente el 73,3% a las aguas y cerca del 0,4% en el suelo y los sedimentos acuáticos (Mohan *et al.*, 2004).

Debido a su alta toxicidad, incluso a bajas concentraciones, es uno de los contaminantes orgánicos más peligrosos en aguas residuales. La presencia de fenol en aguas naturales también puede conducir a la formación de los compuestos sustituidos durante los procesos de desinfección y oxidación. Estos compuestos ejercen un efecto inhibitorio sobre los microorganismos en los procesos de tratamiento biológicos, y se consideran contaminantes secundarios. Los términos "fenoles" o "fenoles totales" o "fenólicos" en el tratamiento de aguas residuales se utilizan para designar fenol simple o una mezcla de compuestos fenólicos en aguas residuales. Estos compuestos pueden afectar directamente a la salud de los seres humanos a través de la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas, el suelo y las sedimentaciones (Li *et al.*, 2012; Mohammadi *et al.*, 2014).

Los fenoles constituyen un alto riesgo para los organismos presentes en los ecosistemas y el hombre. Son corrosivos cutáneos y se absorben con facilidad por la piel y las mucosas. Su toxicidad está directamente relacionada con una gran variedad de órganos y tejidos, (pulmones, hígado, riñones, sistema genito-urinario). Sus efectos provocan un cuadro general caracterizado por fallo hepático y renal, así como edema pulmonar y cerebral (Camacho, 2008). Los residuales de los procesos donde se emplea son clasificados como de alta demanda de oxígeno, lo que provoca la muerte de la fauna del cuerpo receptor donde sea vertido (Laucerica, 2016).

El fenol, en particular, es una de las moléculas más estudiadas en el sector de la eliminación de compuestos orgánicos recalcitrantes del agua, debido a su alta refractariedad y estabilidad (Massa *et al.*, 2017). Los procesos de oxidación avanzados como: las reacciones de Fenton y *photo*Fenton (Maciel *et al.*, 2004), la ozonación (Turhan y Uzman, 2008), la oxidación húmeda del aire (Stüber *et al.*, 2005), la oxidación catalítica del peróxido de hidrógeno húmedo y la oxidación catalítica del aire húmedo (Busca *et al.*, 2008) son todos los métodos eficaces que se pueden utilizar para tratar esta sustancia. Sin embargo, la degradación electroquímica es otro procedimiento atractivo que se considera para eliminar sustancias orgánicas recalcitrantes del agua (Anglada *et al.*, 2009).

Formaldehído

El formaldehído (CH_2O) es un líquido incoloro. En fase gaseosa es altamente irritante (Alonso, 2002). Es el único aldehído que se emplea para la síntesis de resinas fenólicas, aunque hay algunas resinas especiales que se formulan con otros aldehídos, por ejemplo: acetaldehído, furfural, pero que no tienen tanto interés a nivel comercial.

Está ampliamente difundido en el medio ambiente, se utiliza en la fabricación de una amplia variedad de productos y sus principales usos son resinas de urea-formaldehído (25%), resinas de fenol-formaldehído (20%), plásticos (15%) y productos intermedios (22%) (Thrasher y Kilburn, 2001).

Los materiales de construcción, tales como muebles y productos de panel de madera son las principales fuentes de emisión de formaldehído en interiores (Hodgson *et al.* 2002). La comprensión de las características de emisión de este tipo de material es significativa para proponer estrategias eficaces de control, para simular la variación en el tiempo de las concentraciones y para estimar la exposición que tiene lugar (Liang *et al.*, 2016b).

Se considera uno de los contaminantes más extendidos y de prioridad (Salthammer *et al.*, 2010). Se han notificado efectos adversos para la salud relacionados con la exposición al formaldehído (Main y Hogan, 1983; Yang *et al.*, 2001; Lang *et al.*, 2008). La exposición crónica podría aumentar las enfermedades respiratorias e incluso el cáncer (Franklin *et al.*, 2000; Rumchev *et al.*, 2002).

1.3 Diseño de plantas químicas

La etapa de síntesis o diseño de un proceso se da inicio mediante la formulación de un problema. Se definen las entradas y salidas del sistema, la secuencia de las operaciones, condiciones de operación, los deberes, las especificaciones principales, y materiales de construcción de todos los equipos del proceso, la disposición general de los equipos necesarios para asegurar el funcionamiento adecuado de la planta, y la instrumentación principal. Se resume en un diagrama de flujo, los balances de materiales y energía, así como un conjunto de especificaciones individuales de los equipos, que permita la transformación deseada de los reactivos a productos (Jiménez, 2003; Smith, 2005; Couper *et al.*, 2010).

Según Seider *et al.*, (1999) las tres etapas principales en el esquema del proceso de síntesis y diseño de un proceso químico son:

- Creación del nuevo proceso

El diseño surge de una idea básica, que puede originarse en un departamento de ventas, como resultado de una solicitud de un cliente, o para satisfacer la demanda de un producto. Ocurre espontáneamente o por una persona familiarizada con los objetivos y las necesidades de una empresa, por resultado de un programa de investigación o de una derivación de este (Peters y Timmerhaus, 1991).

La empresa puede desarrollar un producto químico nuevo o modificado, generalmente como un intermedio en el producto final. Si el análisis inicial indica que la idea puede tener posibilidades de convertirse en un proyecto valioso, se inicia una investigación preliminar, donde se analizan las operaciones físicas y químicas involucradas, aspectos económicos y estudios preliminares de mercado (Peters y Timmerhaus, 1991).

Se crea una base de datos, se realizan experimentos a escala de laboratorio donde se producen muestras del producto final (Peters y Timmerhaus, 1991; Hernández, 2012) y se definen para la síntesis preliminar del proceso: si es continuo o discontinuo (Smith, 2005), el estado químico y las operaciones implicadas (Nyawanga, 2012).

- Desarrollo del caso base

Cuando las potencialidades del proceso están bien establecidas, el proyecto se encuentra listo para la fase de desarrollo (Hernández, 2012). En este punto, se realiza el diagrama de flujo detallado y se aplican técnicas de integración de procesos, que permitan minimizar el consumo de utilidades (Smith, 2005). Se puede construir una planta piloto, que constituye una réplica a pequeña escala de la planta industrial (Peters y Timmerhaus, 1991). Se realiza la simulación mediante herramientas de análisis como: EndResults, Design II, ChemCADIII, Aspen Hysys y Aspen Plus.

- Diseño detallado

Se realizan estimaciones de costo de capital para la planta propuesta, un análisis completo de los costos y beneficios del proceso que se desarrolla y retornos probables de la inversión realizada (Márquez, 2003; Smith, 2005). Se precisan los detalles del diseño, donde se incluyen: controles, servicios, las disposiciones de tuberías, las

especificaciones y los diseños para las piezas individuales de los equipos y diversas informaciones necesarias para la construcción de la planta. La etapa final consiste en la adquisición de los equipos, construcción y puesta en marcha de la planta, mejoras generales en las operaciones y desarrollo de los estándares y procedimientos operativos para obtener los mejores resultados (Peters y Timmerhaus, 1991).

1.4 Materiales lignocelulósicos

La biomasa representa un recurso inmenso y renovable para la producción de biocombustibles y productos químicos valiosos (REN21, 2016). Se predijo que el 20% del combustible del transporte y el 25% de los productos químicos en los Estados Unidos se podrían producir a partir de la biomasa para el año 2030 (Biomass Research and Development Technical Advisory Committee, 2002).

La lignocelulosa forma parte de la pared celular de las plantas (Jeffries, 1994). Es el principal y más abundante componente de la biomasa producida por la fotosíntesis, con la formación anual de 10 - 50 billones de toneladas aproximadamente (Srivastava *et al.*, 2014 y Haq *et al.*, 2016).

La biomasa lignocelulósica está compuesta por una mezcla de polímeros de carbohidratos (celulosa y hemicelulosas) y lignina (Gani y Naruse, 2007; Caparrós, 2009; Álvarez *et al.*, 2012; Andriana y Tachibana, 2016).

Caparrós (2009) plantea que los materiales lignocelulósicos se clasifican en tres grupos, que se diferencian por sus propiedades mecánicas, por sus características físicas y por su composición química:

- Maderas de resinosas (también llamadas maderas blandas), que corresponden a árboles de hoja perenne (gimnospermas).
- Maderas de frondosas (también llamadas maderas duras), que corresponden a árboles de hoja caduca (angiospermas).
- Materiales agrícolas.

Los materiales lignocelulósicos (MLC) pueden emplearse como materia prima en biorrefinerías, un concepto relacionado con las industrias diseñadas para procesar productos químicos, combustibles y/o energía eléctrica (Hendriks y Zeeman, 2009; Buruiana *et al.*, 2013). Ejemplo de ello es la obtención de etanol combustible para

vehículos de transporte y también otros subproductos valorizables como lignina, hemicelulosas y celulosa (Álvarez *et al.*, 2012).

Las fibras lignocelulósicas (como el bagazo de caña de azúcar, el sisal, el coco, el cáñamo, el lino y el yute) se han utilizado durante mucho tiempo como refuerzos en matrices poliméricas en diversos sectores industriales, como el sector de la industria automotriz (Salazar *et al.*, 2011; Xia *et al.*, 2016), la construcción (Kulma *et al.*, 2015) y el sector aeroespacial (Scarponi, 2015).

Aparte de la rentabilidad y el bajo impacto ambiental (Donate, 2014), la biomasa lignocelulósica también representa una opción crucial como una alternativa de energía renovable. Generalmente, antes de que estos beneficios puedan ser totalmente explotados, la biomasa debe procesarse desde su forma cruda para liberar azúcar, el nutriente esencial para el metabolismo microbiano (Mulakhudair *et al.*, 2016).

1.4.1 Celulosa

La celulosa es un polímero de D-glucosa unida por enlaces glucosídicos β -1,4 que se estructuran en largas cadenas lineales llamadas microfibrillas, unidas por puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals intramoleculares, que forman una estructura cristalina resistente a la hidrólisis y regiones amorfas susceptibles a la degradación enzimática (Anexo 3) (Béguin y Aubert, 1994; Ovando-Chacón y Waliszewski, 2005; Ferreira *et al.*, 2011; Yu *et al.*, 2017). Representa entre un 20 – 50% en peso seco de los materiales lignocelulósicos (Romaní, 2011).

La celulosa puede hidrolizarse en presencia de ácidos minerales fuertes en condiciones severas (ácido concentrado a temperatura ambiente o ácido diluido a temperaturas elevadas) o por la acción de enzimas celulolíticas. Durante la hidrólisis ocurre la ruptura de los enlaces glicosídicos entre las unidades de glucosa con la consecuente disminución del grado de polimerización. Si la hidrólisis es catalizada por ácidos concentrados a temperatura ambiente, el proceso solo llega hasta la formación de oligosacáridos y celodextrinas, debido a la insuficiencia de agua (Chum *et al.*, 1985).

Desde la producción más antigua de papel hasta la fecha, los usos de la celulosa han cambiado sustancialmente y generado tendencias mundiales debido a la escasez actual y futura del petróleo. Actualmente, los usos de los materiales lignocelulósicos por el alto contenido de celulosa han cubierto básicamente los siguientes aspectos: la generación

de biomateriales compuestos (García *et al.*, 2004; Salgado *et al.*, 2005), materiales novedosos en base a celulosa (Martínez *et al.*, 2007; Noorjahan *et al.*, 2008) y la generación de bioetanol (López, 2013).

1.4.2 Hemicelulosas

Las hemicelulosas son un grupo complejo de heteropolisacáridos formado por pentosas (D-xilosa y L-arabinosa) y hexosas (D-glucosa, D-manosa y D-galactosa) que forman cadenas ramificadas (Anexos 4 y 5) y los ácidos 4-O-metilglucurónico, D-galacturónico y D-glucurónico.

Los azúcares están unidos por enlaces β -1,4 y ocasionalmente por enlaces β -1,3 (Pérez *et al.*, 2002; Romaní, 2011). El grado de polimerización de las hemicelulosas es de 50-200 monómeros, que es mucho menor que el de la celulosa (Li, 2014).

Debido a su estructura amorfa, las hemicelulosas son más solubles y fácilmente hidrolizables (Yu, 2017). Son el segundo constituyente más abundante de la madera. Su contenido está usualmente entre 10 y 45% del peso seco del material (Sjöström, 1993; Girio *et al.*, 2010).

Por hidrólisis de la fracción hemicelulósica de las maderas duras y los desechos agrícolas se obtienen principalmente compuestos de xilosa mientras que de las hemicelulosas de las maderas blandas se obtienen principalmente compuestos de hexosas (Demirbas, 2008; Romaní, 2011). Además, las hemicelulosas son más acetiladas en maderas duras que en maderas blandas (Fengel y Wegener, 1989; El Mansouri y Salvadó, 2006; Tejado *et al.*, 2007).

1.4.3 Lignina

La lignina es un polímero tridimensional amorfo formado por la polimerización deshidrogenante de unidades de fenilpropano, ligadas por diferentes tipos de enlaces, que se alteran de manera desordenada y de la que no se conoce con exactitud su estructura (Anexo 6). Los monómeros que forman la lignina son los denominados alcoholes cinamílicos (Anexo 7), diferenciados entre sí por las diferentes sustituciones que presenta el anillo aromático. Así, el alcohol p-cumarílico que da lugar a las unidades de p-hidroxifenilo no presenta ningún sustituyente, el alcohol coniferílico que da lugar a unidades guayacilo presenta un grupo metoxilo en la posición meta del anillo aromático, y el alcohol sinapílico que da lugar a unidades siringilo presenta dos grupos metoxilo en

las posiciones 3 y 5 del anillo aromático (Davin y Lewis, 2005; Gullón, 2011; Romaní, 2011; Pereira, 2013). Las ligninas presentan color oscuro y son fácilmente oxidadas debido al alto contenido de compuestos aromáticos fenólicos. Son relativamente estables en medios ácidos minerales acuosos y solubles en bases acuosas y bisulfito caliente (Alonso, 2002).

Los residuos agrícolas y forestales suelen contener de 20- 35% de lignina (Wang *et al.*, 2009b). Es el segundo biopolímero más abundante después de la celulosa (Prinsen, 2010; Chávez-Sifontes y Domine, 2013) y se ha incorporado en resinas fenol formaldehído (PF) debido a su estructura similar al fenol (Turunen *et al.*, 2003; Tejado *et al.*, 2007). Se considera que la lignina tiene el mayor potencial para sustituir el fenol a base de petróleo en la industria del plástico, lo que es importante debido a las preocupaciones de la escasez de recursos fósiles y el impacto medioambiental de productos derivados del petróleo (Hu, 2011).

La lignina se vende a la industria química para ser utilizada como reactivo para productos poliméricos. Por otro lado, en la degradación controlada de la lignina de desechos lignocelulósicos se generan compuestos aromáticos que pueden ser utilizados como materia prima en la producción de vainillina (Blanco *et al.*, 2005; Cava, 2013; Trapero, 2013) carbón activado (Cuartas y Ramírez, 2004; Fierro *et al.*, 2006), ácido gálico, óleos y fenol (Brienzo, 2008).

La lignina se extrae mediante diferentes técnicas de pulpeo y, recientemente, en el proceso de producción de bioetanol, como un subproducto de bajo precio en grandes cantidades. Las ligninas técnicas se distinguen en dos categorías (Gosselink *et al.*, 2004). Una primera categoría: las ligninas comerciales con azufre, que incluyen los lignosulfonatos, y la lignina *kraft* existentes desde ya hace mucho tiempo y cuya producción es la más elevada. Estas ligninas convencionales mayoritariamente usadas en la industria se obtienen de coníferas. La segunda categoría incluye ligninas sin azufre en su composición, obtenidas a través de diferentes procesos y la mayoría de ellas aún no están comercializadas: lignina del proceso sosa, ligninas organosolv, ligninas del proceso de explosión de vapor, lignina de hidrólisis de la biomasa, principalmente de la producción de bioetanol. En este último grupo, sólo la lignina del proceso sosa estaría disponible para su comercialización a medio plazo. La producción de bioetanol para

reemplazar los carburantes de origen fósil, en un futuro próximo, hace de esta lignina un material potencialmente importante para diferentes usos (El Mansouri, 2006).

La lignina presenta varios grupos funcionales los cuales se muestran a continuación:

- Grupos hidroxilo alifáticos. La lignina de madera tiene un contenido de grupos hidroxilo de 1,2 a 1,27 grupos por unidades de nueve átomos de carbono (Chávez-Sifontes y Domine, 2013).
- Grupos hidroxilo fenólicos. La lignina posee un alto contenido de grupos hidroxilos fenólicos (Castañeda, 2013) que presenta gran importancia por su influencia sobre las propiedades físicas y químicas de la lignina (Quintana *et al.*, 2008).
- Grupos etilénicos. En las ligninas están presentes pequeñas cantidades de grupos etilénicos, principalmente como componentes del cinamaldehído libre y grupos finales derivados del alcohol cinamílico (Tejado *et al.*, 2007).
- Grupos carbonilo. Son uno de los grupos más reactivos de la lignina, por lo que su determinación es de interés para la evaluación de las modificaciones que ocurren en la misma durante procesos de: deslignificación y oxidación. En comparación con otros grupos funcionales, su determinación es difícil, por su bajo contenido en las ligninas nativas y técnicas (Castañeda, 2013).
- Grupos carboxilo. Se han detectado, aunque en cantidades muy pequeñas, en lignina natural de madera molida. Cuando la lignina natural se somete a tratamientos biológicos o químicos, como la cocción o el blanqueo, se identifican cantidades significativas de este grupo funcional. Este efecto es particularmente pronunciado en tratamientos oxidativos, donde la ruptura de anillos fenólicos de lignina da lugar a unidades con grupos carboxilo. La medida de grupos carboxilo permite obtener información sobre el grado en que se ha degradado la lignina por tratamientos biológicos o químicos, así como acerca de su solubilidad (El Mansouri, 2006; Castañeda, 2013).
- Otros grupos funcionales. Destacan los grupos metoxilo, cuyo contenido es mayor en maderas duras que en plantas herbáceas, y los grupos sulfonatos, característicos únicamente de los lignosulfonatos (Alonso, 2002; Rowell, 2005).

1.4.4 Otros componentes

Según Romaní (2011) los componentes no estructurales de la pared celular, representan normalmente entre 0 – 10%, aunque puede llegar en algunos casos al 40% en peso seco del material lignocelulósico.

- Agua: Procede de los fluidos biológicos de las plantas del carácter hidróscópico de los materiales lignocelulósicos y de las condiciones climáticas. Constituye entre un 8 – 10% del peso seco de los materiales (Romaní, 2011; Gullón, 2011).
- Minerales: Representa el 0 – 15% de la biomasa hemicelulósica (Romaní, 2011), sin embargo, se han encontrado reportes del contenido de cenizas de 17,4% (López, 2013) y 19,32% (Cruz, 2014). El contenido de ceniza varía de una manera sustancial: en la madera el contenido es inferior al 1%, en herbáceas normalmente es superior (ciertas pajas de cereales como el trigo y avena tienen porcentajes superiores al 3%), y las cáscaras de granos llegan incluso a contener de un 8 – 14% de cenizas (Stewart *et al.*, 1997; Parajó *et al.*, 2004; Vegas *et al.*, 2004; Palmarola-Adrados *et al.*, 2005). Están constituidas por sales inorgánicas (silicatos, carbonatos, sulfatos y cloruros de sodio, potasio, calcio y magnesio) (Anglés *et al.*, 1997).
- Extractivos: Los extractivos son constituyentes no estructurales de la madera, ya que son casi exclusivamente compuestos extracelulares y de bajo peso molecular con la excepción de algunos polisacáridos. Estos compuestos están presentes en los exudados que se forman en los árboles como respuesta al daño mecánico o al ataque por insectos u hongos. El color y el olor de la madera están determinados por la presencia de sustancias extractivas (Sjöström, 1993; Rowell, 2005). Pueden ser separados por extracción con disolventes orgánicos, con agua o mediante arrastre con vapor (Yáñez, 2005). Son un disímil grupo de sustancias, entre las que se encuentran lípidos, ácidos grasos, alcoholes superiores, fenoles, terpenos, esteroides, ácidos resínicos, ceras y otras sustancias orgánicas (Fengel y Wegener, 1989; Sjöström, 1993).

1.5 Métodos de pretratamiento

Para la utilización de los componentes de la biomasa es necesario el rompimiento de la estructura lignocelulósica, a través de un pretratamiento (Kumar *et al.*, 2009). Los

pretratamientos de los materiales lignocelulósicos son una etapa muy importante para mejorar la eficiencia del proceso de fraccionamiento de la celulosa, debido a ser estos materiales poco susceptibles a ataques enzimáticos y microbianos por su composición y estructura físico-química. Esto se debe a la estrecha relación estructural que existe entre la celulosa, hemicelulosas y la lignina, que forma una estructura no accesible a las enzimas y a otros agentes químicos y a la cristalinidad de la celulosa (Keller *et al.*, 2003; Oliva *et al.*, 2004).

El objetivo de los pretratamientos es aumentar la susceptibilidad del material para obtener un sustrato lignocelulósico reactivo que sea altamente accesible al ataque químico, microbiológico o enzimático (Sun y Cheng, 2005; Gámez *et al.*, 2006). Para esto se pueden utilizar métodos físicos, químicos, físico-químicos y biológicos (Sun y Cheng, 2002; Oliva *et al.*, 2004; Hu *et al.*, 2008; Alvira *et al.*, 2010; Talebnia *et al.*, 2010).

1.5.1 Métodos físicos de pretratamiento

Se emplean para aumentar la superficie de contacto, reducir el grado de polimerización y disminuir la cristalinidad de las fibras de la biomasa lignocelulósica, donde se utilizan diferentes operaciones mecánicas: corte, molienda y triturado (Anexo 7) (Sudhagar *et al.*, 2004). Generalmente se utilizan molinos de bolas, martillo, rodillo y vibratorios (Jiang *et al.*, 2007). Estos métodos de pretratamiento tienen el inconveniente de su alto consumo energético, que depende, tanto del tamaño final de partícula al que se muele el material, como del tipo de material a pretratar (Sun y Cheng, 2002).

1.5.2 Métodos químicos de pretratamiento

Los métodos químicos de pretratamiento de la biomasa lignocelulósica incluyen el uso de ácidos, álcalis, ozono y disolventes orgánicos (Mosier *et al.*, 2005a; Girio *et al.*, 2010).

Hidrólisis ácida

Consiste en un proceso químico que, mediante el empleo de ácidos (minerales u orgánicos), transforma las cadenas de polisacáridos que forman la biomasa en sus monosacáridos elementales (Sun y Cheng, 2005). Estos métodos de hidrólisis pueden realizarse mediante el empleo de diferentes ácidos como son: clorhídrico (Hernández *et al.*, 2009), sulfúrico (López *et al.*, 2010; Normah *et al.*, 2013; Sangyoka *et al.*, 2016; Martín *et al.*, 2017), fosfórico (Gámez *et al.*, 2006), nítrico (Rodríguez *et al.*, 2004) y acético

(Fraguela, 2009; Santana, 2013; Corrales, 2016). Estos métodos se pueden llevar a cabo con ácidos concentrados o con ácidos diluidos (Anexo 8) (Girio *et al.*, 2010).

Los procesos con ácidos concentrados se realizan a bajas temperaturas y dan rendimientos altos en la hidrólisis de la celulosa, pero las altas concentraciones crean problemas con la corrosión del equipamiento y la recuperación de los ácidos es costosa. Si se trabaja con ácido sulfúrico, la neutralización de los hidrolizados con hidróxido de calcio forma grandes cantidades de yeso, lo que provoca incrustaciones en tuberías y equipos (Palmqvist y Hahn-Hägerdal, 2000; Alvira *et al.*, 2010).

Los procesos catalizados por ácidos diluidos pueden utilizarse para la hidrólisis de todos los polisacáridos contenidos en los materiales lignocelulósicos. Las concentraciones de ácido sulfúrico suelen ser de hasta 1,5%, y las temperaturas alrededor de 200°C. Aunque tradicionalmente la hidrólisis con ácido diluido se realiza en modo discontinuo, los procesos se pueden modificar con la introducción de novedosos reactores que permitan configuraciones más eficientes desde los puntos de vista técnico y económico (Taherzadeh y Karimi, 2007).

Métodos organosolv

Los métodos con solventes orgánicos o pulpeo organosolv consisten en el calentamiento de la biomasa lignocelulósica con sistemas acuosos de dichos disolventes a temperaturas que pueden oscilar entre 50 y 200°C (Vila y Parajó 2003; Xu *et al.*, 2006) y permiten una buena recuperación de la lignina. Los disolventes usados deben ser reciclados para reducir el costo operacional y para evitar la inhibición de la hidrólisis enzimática y la fermentación (Sun y Cheng, 2002). Entre los disolventes estudiados están los de baja temperatura de ebullición (etanol, metanol y acetona) (Pan *et al.*, 2005; Zhao *et al.*, 2009) y los de alta temperatura de ebullición (etilenglicol, alcohol tetrahidrofurfurílico y glicerol), así como otras clases de compuestos orgánicos como ácido acético, dimetilsulfóxido o fenoles (Chum *et al.*, 1985).

La combinación de pretratamiento organosolv con prehidrólisis ácida permite separar las hemicelulosas y la lignina en un proceso de fraccionamiento en dos etapas (Fraguela, 2009).

Deslignificación alcalina

Estos métodos se pueden separar en dos grupos: cuando se emplean álcalis de metales alcalinos, como el sodio, potasio o calcio y otro grupo cuando se emplea el amoníaco o hidróxido de amonio, donde se logran resultados muy efectivos en la solubilización de la lignina (Girio *et al.*, 2010) pero menos efectivos en la solubilización de las hemicelulosas y la celulosa (Romaní, 2011).

La deslignificación alcalina o hidrólisis alcalina produce un hinchamiento de la biomasa, lo que conduce a un aumento del área superficial interna, un descenso del nivel de cristalización, una separación de las uniones estructurales entre la lignina y los carbohidratos y una rotura de la estructura de la lignina. Este método se basa en la saponificación (con hidróxido de sodio) de los enlaces ésteres intramoleculares que unen los xilanos de las hemicelulosas y la lignina (Vasconcelos, 2010).

El residuo sólido que se obtiene de estos tratamientos puede ser usado para producir papel u otros derivados de la celulosa. Las concentraciones más comunes de las sustancias alcalinas oscilan entre 1 – 5%, donde se han encontrado excelentes remociones de la lignina del material lignocelulósico (Parajó *et al.*, 1997; Mirahmadi *et al.*, 2010; Cruz, 2014).

Ozonólisis

Este método se ha utilizado para degradar fundamentalmente la lignina y las hemicelulosas de numerosos materiales lignocelulósicos (Vidal y Molinier, 1988) con resultados en el rendimiento de hidrólisis del 57% y sólidos con un contenido de lignina de 8%. Tiene una serie de ventajas: la eliminación efectiva de la lignina, no produce productos tóxicos que afecten los procesos posteriores y la reacción se produce a temperatura ambiente y presión atmosférica, sin embargo, la gran cantidad de ozono requerida para su utilización en pretratamientos químicos lo hace muy costoso (Caldwell, 2006).

1.5.3 Métodos físico - químicos de pretratamiento

Los métodos físico- químicos de pretratamiento más importantes son: la explosión con vapor y la explosión con amoníaco. Estos métodos son mucho más efectivos que los métodos físicos (Tahezadeh y Karimi, 2008).

Explosión con vapor

La explosión de vapor, también llamada autohidrólisis (Saddler *et al.*, 1993; Chandra *et al.*, 2007) es el método más comúnmente empleado para el pretratamiento de los materiales lignocelulósicos. El proceso está dirigido a la solubilización de las hemicelulosas y se basa en someter a la biomasa a alta presión durante unos pocos segundos con una temperatura que oscila entre 160 - 260°C (Sun y Cheng, 2002). Durante el tratamiento se rompen los enlaces lignina – carbohidrato y se obtiene un producto fibroso cuya celulosa es más accesible a las enzimas. La lignina prácticamente no se altera y puede ser extraída y utilizada para diferentes fines (Taherzadeh y Karimi, 2008).

Entre los factores que influyen en el tratamiento se encuentran: el tiempo, la temperatura, el tamaño de la fibra y el contenido de humedad del material lignocelulósico (Duff y Murray, 1996). Se ha comprobado que es un método efectivo para el tratamiento de maderas duras y residuos agroindustriales (Ramos, *et al.*, 1992; Ballesteros, *et al.*, 2002).

Según Mosier *et al.*, (2005b) las ventajas que presenta

- Requiere bajo consumo de energía, en comparación a los métodos físicos, con mayor optimización y eficiencia.
- Mínimo uso de sustancias químicas, lo que conlleva a bajo impacto ambiental.

Explosión con amoníaco

Es un método físico – químico alcalino, donde se somete la biomasa a un tratamiento con amoníaco a altas temperaturas durante unos 30 minutos y luego la presión es reducida bruscamente (Teymouri *et al.*, 2005). Se ha demostrado que es un método efectivo y económico para incrementar los rendimientos de azúcares fermentables de la biomasa lignocelulósica (Eggeman y Elander, 2005). Entre las ventajas se encuentran: la recuperación y reciclado del amoníaco y minimiza la formación de inhibidores de la fermentación (Sun y Cheng, 2002; Chundawat *et al.*, 2007).

1.5.4. Métodos biológicos de pretratamiento

Los métodos de pretratamiento biológicos se realizan mediante el uso de microorganismos capaces de destruir la pared celular de los materiales lignocelulósicos.

Los microorganismos que se emplean comúnmente son hongos de la podredumbre blanca, marrón o blanda y bacterias (Kumar *et al.*, 2009; Talebnia *et al.*, 2010).

Sun y Cheng (2002) y Sánchez (2009) afirman que las ventajas del pretratamiento biológico son el bajo requerimiento energético y las suaves condiciones ambientales en las que se produce el proceso. Como inconveniente, Romani (2011) plantea que la hidrólisis es demasiado lenta.

1.6 Bagazo de caña de azúcar como materia prima para la producción de resinas fenólicas.

La caña de azúcar (*Saccharum officinarum*) es una gramínea con una elevada eficiencia en la fotosíntesis, que le permite obtener hasta 85 toneladas de biomasa seca por hectárea de cultivo (Gálvez y Gálvez, 2000), por lo que constituye una fuente inagotable de alimentos, energía y materias primas para la industria y ha sido tradicionalmente la base de la economía de muchos países tropicales (Martín *et al.*, 2007).

El bagazo de caña de azúcar es un material lignocelulósico (MLC) constituido principalmente por celulosa (32 – 44%), hemicelulosas (27 – 32%) y lignina (19 – 24%) (Rowell, 1992). Sin embargo, Nsaful *et al* (2013) y Edreis *et al* (2014) reportan composiciones de 26,6- 54,3% de celulosa, 22,3 - 29,7% de hemicelulosas, 14,3 - 24,45% de lignina y de 2 - 4% de cenizas en base seca. Se obtiene como residuo en los centrales azucareros después de la extracción del jugo de caña de azúcar (Martín *et al.*, 2007; Edreis *et al.*, 2013; Nsaful *et al.*, 2013; Edreis *et al.*, 2014) y representa aproximadamente entre el 25 – 40% del total de la materia procesada (Neureiter *et al.*, 2002), en dependencia del contenido de fibra de la caña y la eficiencia de la extracción del jugo (Pernalet *et al.*, 2008).

La producción anual de caña de azúcar es de 1,6 billones de toneladas, las cuales generan 279 millones de toneladas de residuos lignocelulósicos (Hadar, 2013) y Suárez (1994) y Gálvez, (2000) plantean que por cada 100 toneladas de caña procesada para la producción de azúcar se obtienen aproximadamente 28 toneladas de bagazo y 20 toneladas de residuos agrícolas, y se afirma, además, que por cada millón de toneladas de azúcar producida se originan de 2,3 – 2,5 millones de toneladas de bagazo y residuos agrícolas (Valdés, 1999).

La mayor parte de este bagazo (aproximadamente el 75%) se utiliza como combustible interno para la generación de energía o como materia prima para la obtención de productos de bajo valor agregado. El 25% restante se considera como residuo que va al relleno sanitario o se le permite descomponer (Martín *et al.*, 2002). Este 25% se puede usar como materia prima para la producción de productos alto de valor agregado (Abo-State *et al.*, 2013).

Debido a su abundancia, bajo costo y la experiencia en la manipulación, transportación y almacenamiento del bagazo se disminuyen los riesgos inversionistas y lo hacen atractivo en comparación con otros materiales lignocelulósicos (Marcovich *et al.*, 2001), por lo que presenta varios usos potenciales como: la producción de bioetanol (Wahono *et al.*, 2015; Zumalacárregui *et al.*, 2015), pulpa y papel (Sjöström, 1993; Romero *et al.*, 2000), furfural (Singh *et al.*, 1984), electricidad (Walter y Ensinas, 2010; Mohlala *et al.*, 2016), tableros (Carvajal *et al.*, 2000), resinas fenol – formaldehído (Santana, 2013; Forteza, 2015; Corrales, 2016), medicamentos (Cruz *et al.*, 2000), metano (Antonopoulou *et al.*, 2008), alimento para el ganado (Villar *et al.*, 2000), xilitol (Felipe *et al.*, 1997) y enzimas (Cunha *et al.*, 2014).

1.7 Conclusiones parciales del capítulo

1. Los materiales lignocelulósicos constituyen una fuente de materia prima no alimenticia, rica en carbohidratos y lignina, con potencialidad para emplearse en la producción de resinas fenólicas y desempeñar un papel importante como base material de la industria química
2. El bagazo de caña de azúcar es un subproducto de la industria azucarera con potencial para varias aplicaciones, y debido a su disponibilidad, contenido de lignina y bajo costo, puede ser considerado una materia prima para la producción de baquelita en Cuba
3. La combinación de la hidrólisis ácida diluida y la deslignificación alcalina es una variante prometedora para el fraccionamiento del bagazo de caña de azúcar con vistas a la obtención de resinas fenólicas y otros productos.

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se aplica la metodología de síntesis para el proceso de producción de resinas fenólicas a partir de bagazo de caña de azúcar. Se propone el diagrama de flujo del proceso. Se describe el procedimiento para diseñar los equipos con que consta la planta, así como los pasos para obtener los principales indicadores de factibilidad económica.

2.1 Síntesis del proceso químico

La síntesis de procesos es una de las tareas más complejas y exigentes confrontada por el ingeniero químico (Scenna y Benz, 1999; Benz *et al.*, 2008). Un proceso químico está vinculado al tratamiento de materiales, mediante transformaciones físico - químicas, biológicas, y procesos de separación física. En forma genérica, se denomina proceso a la unidad o sistema estructural de transformación por medio del cual los materiales que ingresan se transforman en los productos deseados. Esta unidad o sistema estructural está compuesto por módulos (equipos u operaciones unitarias) encargados de realizar tareas específicas (separación, calentamiento, reacción química) (Scenna y Benz, 1999). Los módulos se interconectan para garantizar la transformación global y queda conformado el diagrama de flujo del proceso (Seider *et al.*, 1999). Cuando el diagrama de flujo se estructura, se debe llevar a cabo la simulación para predecir cómo el proceso se comportará si es desarrollado (Smith, 2005).

El primer paso que debe seguirse para el diseño es la definición del problema primitivo: En Cuba los centrales azucareros generan cantidades significativas de residuo leñoso, ricos en materiales lignocelulósicos que no son usados totalmente y su acumulación constituye un problema para la empresa y el medio ambiente. Las resinas fenólicas poseen una amplia gama de aplicaciones, y dada la similitud entre el fenol y la lignina que presenta el bagazo de caña, se considera de interés su producción y una vía de sustituir importaciones.

Actualmente el país no cuenta con una tecnología capaz de producir este material, por lo que se propone la creación de un nuevo proceso de producción de resina fenol – formaldehído (baquelita).

2.2 Metodología del proceso de síntesis

La secuencia de etapas a seguir son las planteadas por Seider *et al.*, (1999) y Turton *et al.*, (2013). En el presente trabajo se van a desarrollar la primera y segunda etapas: creación del nuevo proceso y desarrollo del caso base, respectivamente.

2.2.1 Creación del nuevo proceso

Creación de la base de datos preliminar

Generalmente el problema de diseño está sub-definido en sus orígenes y a menudo se basa en una cantidad de información mínima, que constituye el punto de partida para la tarea de diseño preliminar. Este paso permite recopilar abundante información del proceso, para facilitar el trabajo posterior de síntesis.

En muchos casos, los datos básicos del sistema reaccionante pueden obtenerse de la literatura especializada, tales como: reacciones primarias, rangos de temperatura y presión, catalizador, rendimiento máximo, estequiometría, fases del sistema de reacción y conversión.

Los datos que se requieren de las sustancias son los pesos moleculares, temperaturas de ebullición, presiones de vapor, densidades de líquidos, la cantidad de materia prima disponible, así como los costos de las mismas y de los productos y subproductos. En el anexo 10 se muestran especificaciones, propiedades físicas, precios y el porcentaje de humedad de sustancias involucradas en el proceso.

En la tabla 2.1 se muestran las toneladas producidas en los cuatro centrales azucareros en funcionamiento de la provincia de Matanzas.

Tabla 2.1: Producción de bagazo de caña en la provincia de Matanzas

Centrales Azucareros	Caña molida (t/d)	Bagazo Producido (t/h)	Bagazo sobrante (t/h)	Días de zafra
México	4 000	50	12,6	150
Jesús Rabí	4 000	50	15,2	160
Rene Fraga	3 000	37,5	6,6	150
Mario Muñoz	7 500	93,75	16,8	160

Fuente: AZCUBA, 2017.

Experimentos

Los experimentos se realizan con el objetivo de obtener la información necesaria para la síntesis. Permiten comprobar las hipótesis planteadas mediante la manipulación intencional de una acción para analizar sus posibles efectos, o sea, es un estudio de investigación en que se manipula una o más variables independientes para analizar las consecuencias de esa manipulación sobre una o más variables de una situación de control para el investigador. Las etapas de la experimentación según Santana (2013) son las siguientes:

1. Pretratamiento con ácido sulfúrico diluido.
2. Deslignificación alcalina con hidróxido de sodio diluido.
3. Precipitación química de la lignina soluble con ácido clorhídrico.
4. Obtención de las resinas lignina-fenol-formaldehído.

Las condiciones de trabajo que se emplearon para efectuar los experimentos anteriores se muestran en el anexo 11.

Síntesis preliminar del proceso

En la etapa de síntesis preliminar del proceso se definen los productos y las materias primas disponibles, así como sus propiedades, composición molar o másica, flujo másico, fase, temperatura y presión. También se deben tener en cuenta las operaciones del proceso: reacciones químicas, separación de compuestos químicos, separación de fases, cambios de temperatura, cambios de presión, cambios de fase y mezclado o división de corrientes (López, 2013).

Con las operaciones definidas se construye el diagrama de flujo en los primeros pasos de la síntesis. Posteriormente se precisan las operaciones unitarias y los equipos que se utilizarán y se seleccionan todas las operaciones necesarias para convertir las materias primas en productos. Cada operación juega un papel en la eliminación de una o más diferencias de propiedades. Para eliminar las diferencias se adicionan las operaciones según lo planteado por Seider *et al.* (1999) y Turton (2009).

- Definición del tipo de proceso

En este paso se selecciona el modo de procesamiento: continuo o discontinuo y se desarrollan los pasos para la síntesis.

Definición del estado químico del producto

En este paso, en la tabla 2.2 se precisan las especificaciones de la materia prima y del producto deseado, lo que permite realizar la definición específica del problema de síntesis.

Tabla 2.2: Especificaciones del bagazo de caña de azúcar, el agua y la baquelita

	Bagazo de caña de azúcar	Agua	Baquelita
Fase	Sólida	Líquida	Sólida
Forma	Amorfa	No procede	
Temperatura (°C)	30	30	30
Presión (kPa)	101,3	101,3	101,3
Composición molar		100%	

Operaciones del proceso

En este paso se definen las operaciones del proceso a medida que se completan los pasos para la síntesis (Tabla 2.3).

Tabla 2.3: Pasos para la síntesis de procesos

	Pasos de la síntesis	Operaciones del proceso
1	Eliminación de las diferencias en tipos moleculares	Reacciones químicas
2	Distribución de los compuestos químicos por correspondencia de las fuentes y los sumideros	Mezclado y división
3	Eliminación de las diferencias en composición	Separación
4	Eliminación de las diferencias en temperatura, presión y fase	Cambios de temperatura, presión y fase
5	Integración de tareas	Combinación de las operaciones en procesos unitarios

1. Eliminación de las diferencias de tipo molecular

Permite encontrar la mejor configuración del proceso, de forma tal que satisfaga los objetivos pre-establecidos. Se generan diversas alternativas de proceso que permiten en una forma sistemática, crear y evaluar diferentes métodos para el diseño, de forma de poder decidir entre ellas de una manera adecuada. A través de los precios unitarios de

cada de uno de los compuestos químicos involucrados (Tabla 2.4) es posible calcular el beneficio bruto donde se considera solo el precio del producto y las materias primas (Ecuación 2.1). Se rechaza la alternativa si el beneficio bruto es negativo, porque no incluyen los costos capitales y de operación. Se calculan los flujos externos de materias primas, productos y subproductos. Se considera 100% de conversión.

$$B = V_P - C_{MP} \quad (2.1)$$

Donde,

B: beneficio bruto, CUC/a

V_P: valor de la producción, CUC/a

C_{MP}: costo de materias primas, CUC/a

En este caso el problema es consumir el bagazo de la caña de azúcar sobrante de la provincia de Matanzas y se analiza la siguiente alternativa para obtener baquelita:

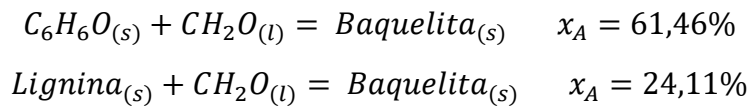


Tabla 2.4: Precios de materias primas y producto para determinar el beneficio bruto

Material	Unidad de medida	Precio, CUC
Fenol	t	1300 ^a
Formaldehído	t	450 ^b
Lignina	t	600 ^c
Baquelita	t	1850 ^d

Fuente: (a) Baotai, 2017; (b) Xinlongwei, 2017; (c) Lingyu, 2017; (d) Xinxiang, 2017.

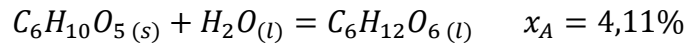
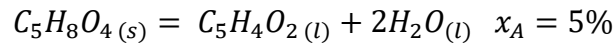
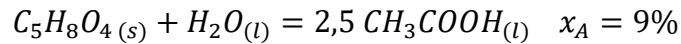
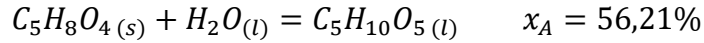
2. Distribución de los compuestos químicos

Se introducen las operaciones de mezclado y división para eliminar las diferencias en las razones de flujo. Los excesos de reactivos, la conversión y las recirculaciones son tomadas en consideración.

El proceso de obtención de resinas fenólicas a partir del bagazo de caña de azúcar consta de tres etapas básicas de reacción: hidrólisis ácida, deslignificación alcalina y la reacción de policondensación. Las reacciones involucradas en este proceso se muestran a continuación, donde se tiene en cuenta la conversión (x_A), no se considera la pureza de los productos y no se indican los calores de reacción.

Primera etapa: Hidrólisis ácida diluida

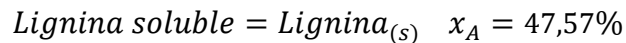
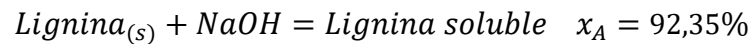
En esta etapa se pretrata el bagazo de caña de azúcar para someterla posteriormente a un proceso de deslignificación alcalina. Se solubilizan las hemicelulosas y se hidroliza la fracción fácilmente hidrolizable de la celulosa. Las reacciones involucradas en esta etapa según Galbe (1994) y Magnusson (2007) son:



Los polisacáridos de glucosa (celulosa) pueden ser representadas como $C_6H_{10}O_5$ y las hemicelulosas como $C_5H_8O_4$ para la simulación de procesos a partir de biomasa lignocelulósica (Galbe, 1994; Magnusson, 2007 y Palacios *et al.*, 2012).

Segunda etapa: Deslignificación alcalina

En esta etapa se solubiliza la lignina en una disolución de hidróxido de sodio al 2% (m/V). La lignina soluble es precipitada selectivamente por disminución del pH del licor negro. Las reacciones involucradas en esta etapa son:



Tercera etapa: Reacción de policondensación

La reacción de policondensación se lleva a cabo entre la mezcla de la lignina precipitada, el fenol y el formaldehído. La lignina que se utiliza representa el 30% de la mezcla fenólica. Las reacciones involucradas en esta etapa son:



3. Eliminación de las diferencias de composición

Este paso se emplea con el objetivo de eliminar las diferencias de composición entre las diferentes corrientes, para lo cual se introducen las operaciones de separación necesarias. Se aplican las reglas heurísticas de separación existentes (Douglas, 1998; Seider *et al.*, 1999; Turton, 2009). En el caso que se estudia no hay necesidad de eliminar diferencias de composición porque el producto final es sólido y se obtiene con las condiciones deseadas.

4. Eliminación de las diferencias de temperatura, presión y fase

Se introducen los bloques de operaciones que son necesarios para eliminar las diferencias de cambio de temperatura, presión y fase.

Diferencias de temperatura

- El agua utilizada en el reactor de la hidrólisis ácida de la materia prima debe alimentarse a 121°C y está disponible a 30°C.
- La disolución alcalina que se utiliza en el reactor de la deslignificación debe alimentarse a 121°C y está disponible a 30°C.
- El fenol que se utiliza en el reactor para la obtención de la baquelita debe alimentarse a 90°C y está disponible a 30°C.
- El formaldehído que se utiliza en el reactor para la obtención de la baquelita debe alimentarse a 90°C y está disponible a 30°C.
- El licor negro que se utiliza en el tanque para la precipitación de la lignina soluble debe alimentarse a 80°C y está disponible a 121°C.

Diferencias de presión

- El agua empleada en el reactor de hidrólisis ácida se encuentra a 101,3 kPa y la presión de saturación en el reactor es 204,9 kPa.
- La disolución alcalina que se emplea en el reactor de la deslignificación debe alimentarse a 101,3 kPa y está disponible a 204,9 kPa.

Diferencias de fase

- La corriente de salida del reactor del pretratamiento ácido es una mezcla de sólido y líquido. La fracción sólida se alimenta al reactor para la etapa de deslignificación alcalina.

- La corriente de salida del reactor de deslignificación es una mezcla de sólido y líquido. La fracción líquida se alimenta al reactor para la precipitación de la lignina soluble por cambio de pH.
- La corriente de salida del tanque para la precipitación de la lignina es una mezcla de sólido y líquido. La fracción sólida se alimenta al reactor para la obtención de la resina fenol formaldehído.

5. Integración de las tareas

La selección de las unidades de procesamiento, o sea, de las operaciones unitarias se conoce como integración de tareas. Una vez obtenido el diagrama de flujo donde se han eliminado las diferencias de temperatura, presión y fase entre las materias primas y los productos, se hace necesario mostrar los equipos.

Tanques de almacenamiento V-100, V-101, V-103, V-104, V-105: Donde se almacenan el ácido sulfúrico, el hidróxido de sodio, el fenol, el formaldehído y el ácido clorhídrico respectivamente.

Tanque V-102: Donde se produce la precipitación de la lignina soluble.

Reactor R-100: Es un reactor donde ocurre la reacción que comprende la hidrólisis ácida diluida.

Reactor R-101: Es un reactor empleado en la reacción que ocurre en la etapa de deslignificación alcalina.

Reactor R-103: Reactor donde se obtiene la baquelita.

Intercambiadores de calor E-100, E-101, E-102: Los dos primeros son los calentadores que utilizan vapor como medio de calentamiento y el último es un enfriador que emplea agua a temperatura ambiente. Son utilizados para eliminar las diferencias de temperaturas en el proceso.

Filtro X-100, X-101, X-102: Separadores sólido – líquido que permiten eliminar las diferencias de fases existentes.

2.2.2 Desarrollo del caso base

Cuando se culmina la etapa de creación del proceso se procede al desarrollo detallado del diagrama de flujo. Los valores resultantes de los balances de materiales y energía se determinan mediante la simulación de la planta, con el uso del simulador de procesos químicos Aspen Hysys v. 7.1.

Diagrama de flujo en bloques

Consiste en una serie de bloques que representan los diferentes equipos u operaciones unitarias, los cuales se encuentran conectados por corrientes de entrada y salida. En el diagrama de la planta de flujo en bloque (Anexo 12) cada bloque en el diagrama representa una función del proceso.

Construcción del Diagrama de Flujo de Información

Constituye el esquema donde los flujos de materia y energía del proceso son equivalentes a flujos de información (valores numéricos de las variables de las corrientes y parámetros necesarios para definir los módulos), y los equipos del proceso equivalentes a modificaciones de la información que fluye entre ellos (Turton *et al.*, 2013). Cada equipo tiene asignado un número único, un nombre descriptivo y se le introducen los parámetros de diseño u operación específicos para cada uno. Todas las corrientes del proceso se muestran e identifican con un número y los datos que se introducen, en caso de ser necesario, son: temperatura, fracción de vapor, presión, flujo y composición.

Determinación de la secuencia de cálculo

La determinación de la secuencia de cálculo está en dependencia de la presencia o no de corrientes de recirculación en el diagrama de flujo de información. Cuando no hay presencia de corrientes de recirculación, se puede determinar con facilidad a partir del análisis de orden de precedencia debido a que el flujo de información siempre avanza en una dirección. Desde el punto de vista computacional, la presencia de corrientes de recirculación es uno de los impedimentos para la resolución secuencial de un problema de simulación, por lo que es necesario identificar los ciclos que conforman el diagrama de flujo de información y seleccionar las corrientes que rompen estos ciclos.

Selección del modelo termodinámico

Martínez (2000) plantea que el diseño y simulación de procesos químicos necesita de datos de propiedades físicas, termodinámicas y de transporte, estos se calculan a partir de modelos de propiedades con base teórica o empírica. La representación precisa de las propiedades es fundamental para la simulación de procesos. La definición de la termodinámica se realiza de acuerdo con investigaciones anteriores (Galbe, 1994; Magnusson, 2007) donde se selecciona la ecuación de estado *Extended NRTL*, como el modelo apropiado para los bioprocesos.

2.3 Metodología para el diseño de los principales equipos

2.3.1 Diseño de los tanques involucrados en el proceso

Para el diseño de los tanques se toma un tiempo de cobertura de 7 días de capacidad, que depende del sistema de transportación de la materia prima y del producto según se recoge en la heurística 6 para tanques (Turton, 2009).

Se calcula el volumen de los tanques mediante la ecuación (2.2):

$$V = \frac{q t}{0,9} \quad (2.2)$$

Donde:

V: volumen de los tanques (m³)

q: flujo volumétrico (m³/h)

t: tiempo de cobertura de fluido para tanques de almacenamiento (h)

2.3.2 Diseño de los reactores

Un reactor discontinuo trabaja de modo que todos los reactantes se cargan al inicio, y no se alimenta ni extrae materia del sistema hasta que la reacción no alcanza la conversión deseada. Una vez que la reacción culmina el reactor se descarga, se limpia y el proceso puede comenzar nuevamente. La ecuación 2.3 permite el cálculo del volumen de los reactores:

$$V = q t \quad (2.3)$$

Donde:

V: volumen del reactor (m³)

q: Flujo volumétrico (m³/h)

t: tiempo de reacción (h)

Según Turton (2009), el volumen del líquido debe ser entre el 75%-80% del volumen real del reactor (Ecuación 2.4) por lo que se procede al cálculo de la forma siguiente:

$$V_{real} = (V_{calculado} / 0,8) \quad (2.4)$$

Con los resultados obtenidos se realiza un cambio de escala para alcanzar el nivel industrial. Para ello se estudia el comportamiento que tienen en un reactor a escala de banco morfológicamente y operacionalmente semejante al reactor industrial que se emplea.

Se utilizan reactores a escala de banco tipo Parr 4523 (*Parr Instruments Company*, Moline, Estados Unidos) de un litro de capacidad. Las especificaciones del reactor se muestran en el Anexo 13.

Se busca obtener a escala industrial un prototipo de reactor, donde se toma como modelo el reactor a escala de banco. Según Duncan y Reimer (1998), Coker (2001), Zlokarnik (2006) y Nauman (2008), se toma como referencia la semejanza de las características geométricas, el principio de operación y los materiales de construcción entre el reactor que sirve como modelo (banco) y el reactor industrial (prototipo) semejante al utilizado en la planta demostrativa de SEKAB, Suecia.

El escalado de reactores de tanque agitado se basa usualmente en la semejanza geométrica, donde se ignoran las posibles diferencias de densidades entre los reactores definidos como modelo y prototipo. Se define un factor de escala simple, S, para el volumen y la capacidad de producción, no obstante, el factor de escala referido a la relación entre los volúmenes (S) es muy grande, por lo que se debe obtener el factor de escala mediante el uso del criterio de una de sus dimensiones lineales.

Los tanques agitados mecánicamente poseen un factor de escala adicional denominado S_N (razón de las velocidades de agitación entre el prototipo y el modelo). En la mayoría de las ocasiones la velocidad de agitación del prototipo decrece con respecto a la del modelo por lo que $S_N < 1$ (Nauman, 2008).

El número de Reynolds para reactores agitados mecánicamente se define por la ecuación 2.5:

$$Re = \frac{\rho n_i d_a^2}{\mu} \quad (2.5)$$

Donde:

n_i : velocidad de agitación del impelente (rps)

d_a : diámetro del impelente (m)

μ : viscosidad (Pas)

ρ : densidad (kg/m^3)

El régimen de transición de laminar a turbulento tiene lugar cuando $Re \approx 100$ y el régimen turbulento ocurre cuando $Re \geq 1\,000$. Esto se cumple para agitadores de turbina y paletas (López, 2013).

La correlación de Nusselt que se ajusta para reactores con agitadores de turbina, paleta y propela es:

$$Nu = \frac{hd_a}{k} = C \left(\frac{d_a^2 n_i \rho}{\mu} \right)^{2/3} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0,14} \quad (2.6)$$

Donde:

k: conductividad térmica

h: coeficiente pelicular de transferencia de calor

C ≈ 0,5 para agitadores de turbina, paleta y propela

μ: viscosidad del fluido (Pas)

μ_w: viscosidad del agua (Pas)

La ecuación de Nusselt (2.7) para la relación entre prototipo y modelo empleada con las propiedades físicas constantes es:

$$\frac{(hd_a)_P}{(hd_a)_M} = \left[\frac{(d_a^2 n)_P}{(d_a^2 n)_M} \right]^{2/3} \quad (2.7)$$

Se determina el diámetro del reactor prototipo y se emplea como punto de partida el volumen del reactor industrial de la planta demostrativa. El factor de escala (S) para este proceso será entonces la relación entre los diámetros del prototipo y el modelo.

La ecuación 2.8, si se tiene en cuenta d_i escala como S y se asume similitud geométrica queda de la siguiente manera:

$$\frac{h_P}{h_M} = S^{1/3} S_N^{2/3} \quad (2.8)$$

Donde los subíndices M y P indican el modelo o reactor de banco y el prototipo o reactor a escala industrial, respectivamente.

Si se tiene en cuenta lo anterior y que la mayoría de los reactores agitados se escalan para que la relación entre la potencia y el volumen permanezca constante, en el anexo14 se define cómo se afectan los principales parámetros de operación y diseño con el cambio de escala (Nauman, 2008).

En el reactor que se toma como modelo se cumple que:

$$\frac{h}{d_t} = 1,67; \frac{d}{d_a} = 1,75; \frac{E}{d_a} = 0,6; \frac{L}{d_a} = 0,175; \frac{W}{d_a} = 0,12; \frac{h_o}{h} = 0,25; \frac{J}{d_t} = 0,03$$

Las dimensiones y los resultados del escalado de los reactores se muestran en el Anexo 15.

2.4.3 Diseño de los intercambiadores de calor

Cálculo del área de los intercambiadores de calor:

$$Q = UAF_T LMTD \quad (2.9)$$

$$LMTD = \frac{\Delta T_{mayor} - \Delta t_{menor}}{\ln\left(\frac{\Delta t_{menor}}{\Delta T_{mayor}}\right)} \quad (2.10)$$

Donde:

Q: calor intercambiado

U: coeficiente global de transferencia de calor (W/m²°C)

A: área del intercambio de calor (m²)

F_T: factor de corrección

LMTD: es la diferencia de la temperatura media logarítmica (°C)

2.4.4 Diseño de los filtros

Se utilizan filtros de tambor rotatorios a vacío. Para su diseño se emplea la metodología propuesta por Green y Perry (2008).

Antes de proceder al cálculo se seleccionan los factores físicos de equipamiento, se definen los factores de escala y datos a procesar (Anexo 16).

Procedimiento de cálculo.

1. Se elige el grosor de la torta = 0,75 cm, ligeramente más grueso que el mínimo en la tabla 18-8.
2. Se escoge el peso de la torta seca (W) de la figura 18.111
3. De la figura 18-112, se selecciona el tiempo
4. De la figura 18 - 115°C, td/W = 25% en peso de humedad residual.
5. Tiempo de secado, que es el resultado de la multiplicación de W y td /W
6. Se determina la cantidad de lavado requerido:

Concentración de sólidos totales disueltos (TDS) calculada en licor de la torta lavada:

$$\text{Líquido en la torta final} = \frac{W * \text{Contenido final de líquido en la torta}}{\text{Espesor de la torta}}$$

$$\text{TDS en el sólido lavado y seco} = \frac{W * \text{TDS sobre sólido seco de torta}}{(1 - \text{TDS sobre sólido seco de torta})}$$

$$\text{TDS en licor de la torta lavada final} = \frac{\text{TDS en el sólido lavado y seco}}{\text{Líquido en la torta final}}$$

$$\text{Porcentaje requerido restante, } R = \frac{\text{TDS en licor de la torta lavada final}}{\text{TDS en el líquido de alimentación}}$$

De la figura 18 - 116, relación de lavado requerida (Na).

$$\text{Sobrediseño 10\%} \rightarrow N = N_a * 1,1$$

$$\text{Volumen de lavado (} Wv) = \frac{N * \text{líquido en la torta final}}{\text{gravedad específica}}$$

7. Se determina el tiempo de lavado:

$$WV_w = W * Wv$$

De la figura 18-117, tiempo de lavado (tw)

8. Máximo arco de lavado

$$Mwa = \frac{100 * (0,5 - \text{Máxima sumergencia aparente})}{2}$$

9. Porcentaje máximo de ciclo para lavado y secado final, se calcula sustrayendo a la porción del ciclo bajo vacío (tabla 18.9), la máxima sumergencia aparente (tabla 18.9) y el máximo arco de lavado.

10. Determinar el tiempo de ciclo

$$\text{Tiempo de ciclo} = \frac{\text{Tiempo}}{\text{Máxima sumersión efectiva}}$$

$$\text{Tiempo de ciclo para lavado} = \frac{tw}{\text{Máximo arco de lavado}}$$

$$\text{Tiempo de ciclo para lavado + secado} = \frac{td + tw}{\text{Máximo de ciclo para lavado y secado}}$$

$$11. \text{ El arco de lavado requerido} = \frac{tw}{\text{Tiempo de ciclo para lavado + seco}} * 360$$

Se asume que comienza en la línea central horizontal.

12. El factor de escala global es igual a la multiplicación de todos los factores de escala.

13. Velocidad de filtración por diseño

$$V = \frac{W}{\text{Tiempo de ciclo para lavado + seco}} * 60 * \text{Factor de escala global}$$

14. Área de filtro total requerida:

$$A = \frac{\text{Flujo sólido seco} * 1000}{V} \quad (2.11)$$

Donde:

A: área del filtro (m²)

Flujo de sólido: 0,25 Flujo de sólido total (m³/s)

V: velocidad de filtración (m/s)

2.4.5 Diseño de las bombas

Se bombea el agua cruda y la disolución de hidróxido de sodio, cuya función es administrar estas disoluciones con la presión de saturación requerida en los intercambiadores de calor.

La carga de la bomba se calcula mediante la siguiente expresión:

$$Hb = \frac{P_{succión} - P_{descarga}}{\rho g} \quad (2.12)$$

El consumo de potencia se determina por:

$$N = \frac{Hb q \rho g}{\eta} \quad (2.13)$$

Donde:

Hb: carga de la bomba (m)

N: potencia de la bomba (kW)

η = eficiencia de la bomba $\approx 0,75$

q: flujo volumétrico (m³/h)

g: constante de aceleración de la gravedad (m/s²)

ρ : densidad del fluido (kg/m³)

P: presiones de succión y descarga respectivamente (Pa)

2.5 Cálculo de la inversión inicial

El costo de adquisición de los equipos (C_{bm}) ha sido estimado mediante el uso del método del costo del módulo simple (Turton, 2009):

$$C_{bm} = C_p F_{bm} \quad (2.14)$$

Donde:

C_{bm} : Módulo simple del equipamiento. Costos directos e indirectos para cada unidad (CUC).

C_p : Módulo simple: costos directos e indirectos (Anexo 17). Estimados generalmente para acero al carbono y presión de operación atmosférica.

F_{bm} : factor de costo, se encuentra en función del material de construcción y la presión de trabajo. Este factor es función del factor material (F_m) y el factor de presión (F_p).

Costo total del módulo (C_{tm})

Se conforma por los costos de contingencia que tienen en cuenta todas las pérdidas en el tiempo de instalación que pueden ser circunstancias imprevistas como pérdidas de tiempo por tormentas o accidentes, pequeños cambios en el diseño, incrementos de precios imprevistos, se estima en un 15% del C_{bm} .

Además incluye los servicios del contratista, varían en función del tipo de planta, se estima en un 3% del C_{bm} .

$$C_{tm} = 1,18 - \Sigma C_{bmi} \quad (2.15)$$

Costo de desmonte y construcción (C_{gr})

Se aplica cuando se comienza la construcción en un lugar sin desarrollo.

- Desarrollo del lugar (costo del terreno, excavación, agua, drenaje, viajes, parqueos, aceras, instalaciones eléctricas).
- Construcciones auxiliares (oficina de administración, taller de mantenimiento, sala de control, taquillas, cafeterías, consultorios).
- Exteriores y utilidades (almacenes de materia prima y de productos; los equipos que suministran las utilidades como: agua, vapor, electricidad; equipos de control ambiental y de protección contra incendios).

Incluye el costo de facilidades auxiliares el cual es un 35% del C_{bm} .

$$C_{gr} = C_{tm} + 0,35 \Sigma C_{bm} \quad (2.16)$$

$$C_{gr} = FCI \quad (2.17)$$

FCI: Capital fijo invertido o capital total inmovilizado.

$$\text{Capital circulante (IC)} = 15 - 20\% (FCI) \quad (2.18)$$

$$I_i = FCI + IC \quad (2.19)$$

2.6 Estimación de costos operacionales

El costo de operación (COM) puede ser estimado cuando los costos siguientes son conocidos o han sido estimados:

1. Capital Fijo Invertido (FCI)
2. Costo de Mano de Obra (C_{OL})

Se determina:

$$C_{OL} = Sal * OL \quad (2.20)$$

$$OL = 4,5 * N_{OP} \quad (2.21)$$

Donde:

Sal : salario anual, CUC/a

OL: número de operadores necesarios

N_{OP} : número de operadores por equipos

3. Costo de Utilidades (C_{UT}). Incluye costos de electricidad, vapor de calentamiento, agua de enfriamiento, hidróxido de sodio, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico.

4. Costo de Materia Prima (C_{RM}). Se encuentra el bagazo de caña de azúcar, el fenol, formaldehído.

En el anexo 18 se muestran los operadores requeridos para cada equipo y los factores para estimar el costo de operación.

El costo de operación se determina como:

$$COM = DMC + FMC + GE \quad (2.22)$$

Donde:

DMC: costos directos de operación (CUC)

FMC: costos fijos de operación (CUC)

GE: gastos generales de operación (CUC)

2.7 Principales indicadores económicos del proceso

2.7.1 Cálculo del Valor de la Producción

El Valor de la Producción es el valor económico de lo producido, conocido también como ingresos. Depende del volumen de producción y del valor unitario del producto.

$$Vp = pup N \quad (2.23)$$

Donde:

V_p : valor de la producción (CUC)

p_{up} : Precio unitario del producto (CUC/t)

N : Volumen de producción (t)

2.7.2 Cálculo de la Ganancia de la Producción

La ganancia o utilidad económica, es determinada como la diferencia existente entre el valor de la producción y el costo de producción total. Este debe tener signo positivo, pues de lo contrario indicaría pérdidas económicas.

$$G = V_p - COM \quad (2.24)$$

Donde:

G : ganancia de la producción (CUC)

2.7.2 Cálculo del costo unitario del producto

El costo unitario es el costo variable que se produce por cada unidad de producción. Su valor es siempre fijo para el mismo nivel de eficiencia.

$$CUP = \frac{COM}{N} \quad (2.25)$$

Donde:

CUP : costo unitario del producto (CUC/t)

2.7.3 Cálculo del punto de equilibrio o punto de ganancia nula

Es el punto donde los ingresos totales recibidos se igualan a los costos asociados con la venta de un producto. Un punto de equilibrio es usado comúnmente en las plantas industriales para determinar la posible rentabilidad de vender determinado producto.

$$N = \frac{COM}{p_{up}} \quad (2.26)$$

Donde:

N : punto de equilibrio (t)

2.8 Indicadores de la eficiencia económica de la inversión

2.8.1 Retorno de la inversión

Este indicador permite evaluar el beneficio o la utilidad obtenida en relación a la inversión realizada, expresándose en proporción o porcentaje.

Se puede obtener mediante la siguiente relación:

$$Rn = \frac{G}{I_i} \cdot 100 \quad (2.27)$$

Donde:

Rn: retorno de la inversión (%).

2.8.2 Plazo de recuperación de la inversión

El plazo de recuperación de la inversión, es el tiempo (años) que la planta se tarda en recuperar el desembolso inicial realizado en una inversión. Es considerado un indicador que refleja el riesgo relativo y constituye un instrumento financiero.

$$PRI = \frac{I}{G} \quad (2.28)$$

2.8.3 Valor actual neto

El valor actual neto permite calcular el valor presente de un determinado número de flujos de caja futuros, originados por una inversión. Consiste en descontar al momento actual todos los flujos de caja futuros del proyecto; a este valor se le resta la inversión inicial, de forma tal que el valor obtenido es el valor actual neto del proyecto.

Interpretación del valor actual neto en función de la creación de valor:

- VAN positivo, el proyecto crea valor.
- VAN negativo, el proyecto destruye valor.
- VAN es cero, el proyecto no crea ni destruye valor.

$$VAN(+)= S_0 + \frac{S_1}{(1+i_1)^1} + \frac{S_2}{(1+i_1)^2} + \dots + \frac{S_n}{(1+i_1)^n} \quad (2.29)$$

Donde:

VAN (+): valor actual neto positivo (CUC).

S: movimiento de fondos (CUC).

i_1 : interés (10%).

2.8.4 Tasa interna de rentabilidad

La tasa interna de retorno (TIR) de una inversión se define como, el promedio geométrico de los rendimientos futuros esperados de dicha inversión. Es la tasa de interés con la cual el valor actual neto o valor presente neto es igual a cero. El criterio general para saber si es conveniente realizar un proyecto es el siguiente:

Si $TIR \geq r$ se acepta el proyecto. La razón es que el proyecto da una rentabilidad mayor que la rentabilidad mínima requerida.

Si $TIR \leq r$ se rechaza el proyecto. La razón es que el proyecto da una rentabilidad menor que la rentabilidad mínima requerida.

r : representa el interés vigente.

La ecuación que permite calcular el TIR se muestra a continuación:

$$TIR = i_1 - \frac{VAN(+). (i_1 - i_2)}{VAN(+)-VAN(-)} \quad (2.30)$$

Donde:

$VAN (-)$: valor actual neto negativo (CUC).

i_2 : interés cuando el VAN se hace negativo

$$VAN(-) = S_0 + \frac{S_1}{(1+i_1)^1} + \frac{S_2}{(1+i_1)^2} + \dots + \frac{S_n}{(1+i_1)^n} \quad (2.31)$$

2.9 Indicadores de la eficiencia económica de la futura producción

2.9.1 Cálculo de la rentabilidad de la producción

La rentabilidad mide la relación entre los resultados monetarios de una actividad y los medios empleados para obtenerlos. Es el objetivo económico-financiero de una empresa

$$Rentabilidad = \frac{G}{COM} 100 \quad (2.32)$$

2.9.2 Costos por peso de producción

Es uno de los indicadores más empleados para definir la eficiencia económica de una gestión productiva; constituye la relación existente entre el costo de producción y el valor de la producción, es por tanto el costo de cada unidad de valor de la producción. Dicho resultado debe ser siempre menor que la unidad.

$$C/P = \frac{CP}{VP} \quad (2.33)$$

2.9.3 Estructura de Costos

Consiste en expresar cada elemento de costo en por ciento del costo total de producción y representarlos después en un gráfico, donde se observe la relación entre cada costo y el costo de producción total.

$$\% C_i = \frac{C_i}{CP} \cdot 100 \quad (2.34)$$

Donde:

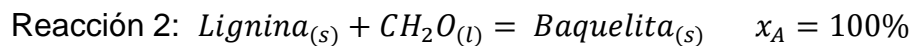
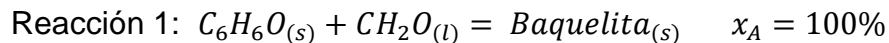
$\% C_i$: Porcentaje que representa cada costo respecto al costo de producción (%)

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En el presente capítulo se analizan los resultados obtenidos al desarrollar el caso base para la producción de resinas fenólicas con lignina sustituida presente de bagazo de caña de azúcar, se explica detalladamente el diagrama de flujo del proceso, se muestran los parámetros de diseño de los principales equipos, se determina el costo de inversión inicial de la planta y se calculan los principales indicadores económicos de producción (valor de la producción, punto de equilibrio y ganancia), de eficiencia económica de inversión (retorno de la inversión, plazo de recuperación de la inversión, valor actual neto y tasa interna de rentabilidad). Además, se tienen en cuenta los indicadores de eficiencia económica de la futura producción (rentabilidad, estructura de costo y costo por peso).

3.1 Determinación del beneficio bruto.

El beneficio bruto constituye un vehículo para la detección de procesos no rentables. Su resultado constituye la utilidad que se obtiene en una sociedad antes de haber deducido los impuestos. Las reacciones involucradas en el cálculo se muestran a continuación:



De acuerdo a lo planeado por Seider *et al.*, (1999), el valor del beneficio bruto debe ser positivo, y para la propuesta de la presente investigación posee un valor de 1,08CUC/kg de baquelita (Tabla 3.1), se considera factible económicamente, por lo que es posible proceder a su aplicación.

Tabla 3.1: Beneficio bruto para la obtención de baquelita a partir de bagazo de caña de azúcar.

	Fenol	Formaldehído	Lignina	Baquelita
n (kmol)	1	2	1	2
M (kg/kmol)	94,11	30,03	196,20	175,00
m (kg)	94,11	60,06	196,20	350,37
kg/kg de baquelita	0,27	0,17	0,56	1
Precio materia prima (CUC/kg)	1,3	0,45	0,60	
Valor del producto (CUC/kg de baquelita)				1,85
Costo materia prima (CUC/kg de baquelita)	0,34918	0,07713	0,335982	
Beneficio Bruto (CUC/kg de Baquelita)	1,08			

Fuente: Elaboración propia.

En el análisis de la Tabla 3.1 se considera comprar la lignina, y en el caso de estudio que se presenta en esta investigación la lignina será obtenida a partir de bagazo de caña de azúcar, mediante una etapa de deslignificación alcalina. La factibilidad económica de esta propuesta se analiza una vez obtenida la descripción del diagrama de flujo del proceso y el costo de los equipos correspondientes.

Las etapas de la reacción se pueden representar mediante la figura 3.1.

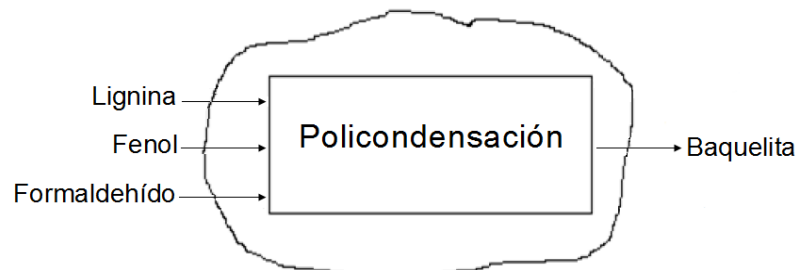


Figura 3.1: Esquema del consumo de las materias primas y la generación de productos

En la Tabla 3.2 se muestran los flujos externos de materias primas y la generación del producto de interés (baquelita) para un 100% de conversión a partir de 1 561 kg/h de lignina y 3 642 kg/h de fenol, obteniéndose 8 164,71 kg/h de baquelita. Este resultado es superior al valor que se logra a partir de la conversión experimental.

Tabla 3.2: Consumo de materias primas y generación de productos

Reacción 1		Reacción 2	
Datos		Datos	
Flujo másico de lignina(kg/h)	1 561	Flujo másico de fenol (kg/h)	3 642
Masa molar de lignina (kg/kmol)	196,2	Masa molar de fenol (kg/kmol)	94,11
Masa molar de formaldehído(kg/kmol)	30,03	Masa molar de formaldehído(kg/kmol)	30,03
Masa molar de baquelita(kg/kmol)	175	Masa molar de baquelita(kg/kmol)	175
Conversión	100	Conversión	100
Cálculos		Cálculos	
Flujo másico de formaldehído(kg/h)	238,92	Flujo másico de formaldehído(kg/h)	1 162,14
Flujo másico de baquelita (kg/h)	1 392,32	Flujo másico de baquelita(kg/h)	6 772,39

Fuente: Elaboración propia.

3.2 Descripción del proceso tecnológico

El proceso de producción de baquelita a partir de bagazo de caña de azúcar (Anexo 19) se divide en tres etapas: Aislamiento de la lignina, mediante reacciones de hidrólisis ácida y deslignificación alcalina (etapas 1 y 2) y la reacción de policondensación (etapa 3).

La primera etapa es la hidrólisis ácida de la materia prima, que entra al proceso por la corriente S₆ con un 50% de humedad. El agua que se adiciona para realizar la hidrólisis en presencia de ácido sulfúrico al 1% como catalizador (corriente S₁), se bombea (P-100) con el objetivo de aumentar la presión desde 101,3 kPa hasta 204,9 kPa (presión de saturación) y la corriente de salida S₂ se alimenta al intercambiador de calor E-100 donde se incrementa la temperatura hasta 121°C, con el empleo de vapor de agua como medio de calentamiento. La corriente de salida del intercambiador (S₅) entra al primer reactor (R-100), donde se logra solubilizar el 64,60% de las hemicelulosas que presenta el bagazo de caña de azúcar.

La corriente S₈ que sale del primer reactor (R-100) pasa a un filtro (X-100) que permite separar el hidrolizado ácido rico en xilosa (corriente S₁₀) del sólido pretratado (celulignina), el cual se descarga a un segundo reactor (R-101), corriente S₁₁, para llevar a cabo la deslignificación alcalina.

El hidróxido de sodio al 2%(m/v) que se emplea en el reactor R-101 se alimenta a 101,3 kPa, corriente S₁₂, a la bomba P-101, donde se incrementa la presión hasta la presión de saturación (204,9 kPa). La corriente de salida (S₁₃) de la bomba que posee una temperatura de 30°C pasa a un intercambiador de calor (E-101) con el fin de alcanzar la temperatura de trabajo (121°C). Alcanzadas las condiciones de operación esta corriente, S₁₆, entra al reactor R-101. Esta segunda etapa se emplea para separar la lignina que presenta el bagazo de caña de azúcar, que con el tratamiento alcalino se logra solubilizar el 91,82%.

La mezcla resultante (corriente S₁₈) pasa a un filtro (X-101) donde se separa, corriente S₂₁, la pulpa de celulosa (81,07% de pureza) del licor negro (corriente S₂₀), que pasa al intercambiador de calor E-102 a 121°C y se enfría con agua a 30°C, hasta una temperatura de 80°C. La corriente de salida (S₂₅) del intercambiador E- 102 se alimenta al reactor R-102 para la precipitación de la lignina soluble en el licor negro, mediante la adición de ácido clorhídrico (6 mol/L), para lograr un descenso del pH desde pH = 12 a pH = 2, donde se logra la precipitación del 43,29% de la lignina que presenta la materia prima inicial.

La corriente ácida (S₂₇) se descarga a un filtro (X-102), para separar la lignina precipitada, que se alimenta (94,79% de pureza) mediante de la corriente S₃₀ al reactor R-103, al que se le adiciona además fenol (corriente S₃₂), formaldehído (corriente S₃₁) e hidróxido de sodio al 40% que se emplea como catalizador. La lignina que se adiciona a este reactor representa el 30% de la mezcla fenólica (Santana, 2013) para la obtención de la resina fenol formaldehído, que sale del reactor por la corriente S₃₄.

3.2.1 Determinación del tipo de proceso

El caso de estudio se propone sea un proceso continuo, aunque puede ser que algunas operaciones específicas sean discontinuas, el conjunto de todas las operaciones del proceso en general conforma un proceso continuo. Según criterio de Márquez (2003), un sistema continuo debe tener flujos mayores que 5 000 t/a. En el proceso de estudio se manejan flujos de 24 380 t/a, lo que quiere decir que cumple con este criterio.

Además, según Turton (2013) los procesos continuos son dominantes en las industrias producen plásticos y están más cerca de trabajar de forma óptima cuando están diseñados continuamente.

3.2.2 Microlocalización de la planta de obtención de resinas fenólicas

Se propone ubicar la planta en las inmediaciones de la Empresa Azucarera "Jesús Rabí", ubicado el municipio de Calimete en la provincia de Matanzas.

Se hace necesario definir algunos factores, que dependen de cada empresa en particular, sus estrategias y objetivos y que influyen en la determinación de la localización.

En esta zona la mano de obra posee vasta experiencia en el cultivo de la caña de azúcar y el arroz. Por otra parte, el municipio de Calimete limita cerca de los municipios de Jagüey Grande, Los Arabos y Colón y estos son los municipios mayores productores de bagazo en la provincia. Además, antiguamente existían 23 centrales azucareros en la provincia y en la actualidad se encuentra operando cuatro de ellos, por lo que la existencia de personal calificado para trabajar en la planta que se propone es alta.

Según estudios para determinar las restricciones del proceso con vista a asumir nuevas inversiones en la Empresa Azucarera "Jesús Rabí" realizados por INGEMAT (2009) y Rodríguez (2012) por su condición de vitrina nacional en el sector azucarero, se puede confirmar que, a partir de las capacidades instaladas para la producción de vapor y sus necesidades tecnológicas, puede llegar a existir un excedente de vapor de 1 380t/d.

Las fuentes de materias primas son abundantes en la zona. A partir de 4 000 t/d de caña de azúcar se generan 50 t/h bagazo, con un exceso de bagazo de 15,2 t/h. Debido a la existencia de la empresa se cuentan con los medios de transporte (terrestre y ferroviario) y comunicación necesarios para el movimiento de la materia prima hacia la zona de procesamiento.

La empresa cuenta con un sistema de tres lagunas de oxidación con una capacidad total de 7 100m³. La destilería y el central azucarero aportan 4 008 m³/d (López, 2013). La capacidad de depuración remanente es de 3 902 m³ si se considera un tiempo de retención medio de cuatro días. Según los resultados de la simulación, la demanda de capacidad de depuración es aproximadamente 3 700m³, por lo que puede ser asumido por el sistema.

La disponibilidad de agua abunda en el territorio, según INGEMAT (2009) existe un excedente de 527t/h de agua del proceso de producción de azúcar que pueden ser utilizadas. Además, por ser una zona arrocera cuenta con un manto freático capaz de aportar grandes volúmenes de agua sin sufrir afección.

La nueva política económica de la República de Cuba incentiva a través de los lineamientos 212, 246 y 247 respectivamente:

212. Diversificar las producciones azucareras teniendo en cuenta las exigencias del mercado internacional e interno. Avanzar en la creación, recuperación y explotación acertada de las plantas de derivados y subproductos, priorizando las destinadas a la obtención de alcohol, alimento animal, bioproductos y otros.

246. Fomentar la cogeneración y trigeneración en todas las actividades con posibilidades. En particular, se elevará la generación de electricidad por la agroindustria azucarera a partir del aprovechamiento del bagazo y residuos agrícolas cañeros y

forestales, creándose condiciones para cogenerar en etapa inactiva, tanto en refinación como en destilación.

247. Potenciar el aprovechamiento de las distintas fuentes renovables de energía, fundamentalmente la utilización del biogás, la energía eólica, hidráulica, biomasa, solar y otras; priorizando aquellas que tengan el mayor efecto económico

3.3 Resultado del diseño de los principales equipos

El diseño preliminar se hace con el objetivo de obtener los parámetros que permitan estimar los costos de la planta. La selección del material se realiza atendiendo a la resistencia a la corrosión ácida. Según el criterio de López (2013) se escoge acero inoxidable 316, esto concuerda con Turton, (1997), que señala que los aceros inoxidables son resistentes ante el ácido sulfúrico en disolución para el rango de temperaturas que se maneja en el proceso. En caso específico del tanque de almacenamiento de la disolución de ácido clorhídrico, el acero inoxidable es inaceptable y se emplea acero níquel como material para su construcción (Turton, 1997)

3.3.1 Tanques empleados en el proceso

En la tabla 3.3 se muestra el volumen de los tanques para el almacenamiento de cada una de las materias primas sin presentar una dilución mayor que la que proporciona el proveedor, para un período de siete días.

Tabla 3.3: Especificaciones de los tanques utilizados en el proceso productivo

Tanques	Volumen unitario (m ³)	Cantidad de tanques
V-100	488	1
V-101	422	1
V-102	4 081	2
V-103	724	1
V-104	338	1
V-105	324	1

El tanque V-102, a diferencia de los restantes posee un gran volumen, esto se debe a que es donde ocurre la precipitación de la lignina, por lo que se propone ubicar dos tanques en paralelo. Este requiere un agitador y para su selección se sigue el criterio de Green y Perry (2008), que plantea que para tanques que oscilan entre los 4 000m³, se emplean impelentes de flujo axial. Según la heurística 3 para tanques de almacenamiento que ofrece Walas (2010), en tanques superiores a los 40 m³ se emplean tanques verticales.

3.3.2 Intercambiadores de calor

El proceso consta de tres intercambiadores de calor: E-100, E-101 con el propósito de aumentar hasta la temperatura necesaria (121°C) para que ocurra reacción química en cada uno de los reactores; E-102 disminuye hasta 80°C la lignina para que pueda ocurrir la precipitación.

Para la estimación del área de transferencia de calor se emplea un coeficiente global de transferencia de calor de 850 W/m²°C. Este valor fue tomado de la heurística 8 (Turton, 2009) para intercambiadores de calor, agua – líquido. Los resultados obtenidos después de realizar los cálculos correspondientes a su diseño se muestran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4: Especificaciones de los intercambiadores de calor

Intercambiadores de calor	E-100	E-101	E-102
Calor transferido (kW)	10749,08	4042,58	7962,29
Diferencia de temperaturas, LMTD (°C)	48,79	51,85	63,16
Factor de corrección, F _T	1	1	0,98
Coeficiente de transferencia de calor (kW/m ² °C)	0,85	0,85	0,85
Área(m ²)	259	92	151

Turton (2013) plantea que se emplean intercambiadores de tubos y coraza cuando el área se encuentra entre 10 y 1 500 m². La corriente principal del proceso irá siempre por el interior de los tubos, según Green y Perry (2008), la velocidad de corrosión puede determinar el uso de aleaciones costosas. La heurística 3 de Walas (2010) afirma que, para intercambiadores de calor, el fluido más corrosivo debe situarse por el interior de

los tubos para ahorrar el costo de una aleación en la coraza. El vapor de agua y el agua de enfriamiento pasan a través de la coraza.

Se utilizaron los catálogos de la *Tubular Exchanger Manufacturer Association* (TEMA), Estados Unidos (Green y Perry, 2008). Los datos correspondientes a estos intercambiadores se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.5: Selección de intercambiadores de calor (IC) según la norma TEMA

Alternativa base						
Intercambiadores de calor de coraza y tubos						
IC	Calculado		L tubos, m	D _{tubos} , m	P _T , m	Arreglo
	A, m ²	N tubos	A, m ²	N tubos	D _{coraza} , m	Tipo
E-101	259	533	260,59	536	0,899	AEP (1-2)
E-102	92	190	93,34	192	0,540	AEP (1-1)
E-103	151	311	153,63	316	0,635	AEM (1-6)

El tipo intercambiador que se muestra se encuentra identificado con tres letras y dos números, la letra A representa tipo de cabezal estacionario extremo frontal (canal y cubierta desmontables), la letra E el tipo de la coraza (de un solo paso) y las letras P (cabezal flotante con empaque exterior) y M (de espejo fijo) que constituyen los cabezales de extremo posterior. El primer número cantidad de pasos por la coraza y el segundo la cantidad de pasos por los tubos.

3.3.3 Reactores

En la tabla 3.5 se muestran las dimensiones y parámetros de operación de los reactores involucrados en el proceso. Se toma como reactor prototipo los utilizados en una planta demostrativa de SEKAB, Suecia.

Tabla 3.6: Parámetros de los reactores utilizados en el proceso propuesto

Reactores	R-100	R-101	R-102
Tiempo de reacción(h)	0,25	1,5	5
Volumen del reactor (m ³)	30,85	66,86	53,49
Velocidad del impelente, n(rpm)	26,98	22,72	23,87
Diámetro del impelente (m)	1,63	2,11	1,96
Potencia (W)	35,30	76,49	61,19
Área de transferencia de calor (m ²)	0,79	1,33	1,14
Coefficiente de transferencia de calor (W/m ²)	629,28	611,52	616,59
Re	5 225 974,8	7 369 443,9	6 673 688,1
Fr	0,03	0,03	0,03
E (m)	0,98	1,27	1,17
L (m)	0,28	0,37	0,34
W (m)	0,19	0,25	0,23
Ho (m)	1,19	1,54	1,43
J (m)	0,08	0,11	0,10
Factor de escala, S	28,20	36,49	33,88

Estos reactores operan de manera discontinua por lo que es necesario que operen continuamente. Para ello se fija el tiempo de llenado, descarga y limpieza, donde se utiliza como referencia el reactor a escala de banco tipo Parr 4523 (*Parr Instruments Company*, Moline, Estados Unidos). Luego mediante el tiempo se determina la cascada de reactores necesarios para lograr el proceso continuo.

En el caso de hidrólisis ácida (R-100), se emplean dos reactores en serie de 31m³ cada uno, de acero inoxidable 316L, enchaquetados y agitados. El análisis de continuidad se muestra en la figura 3.2.

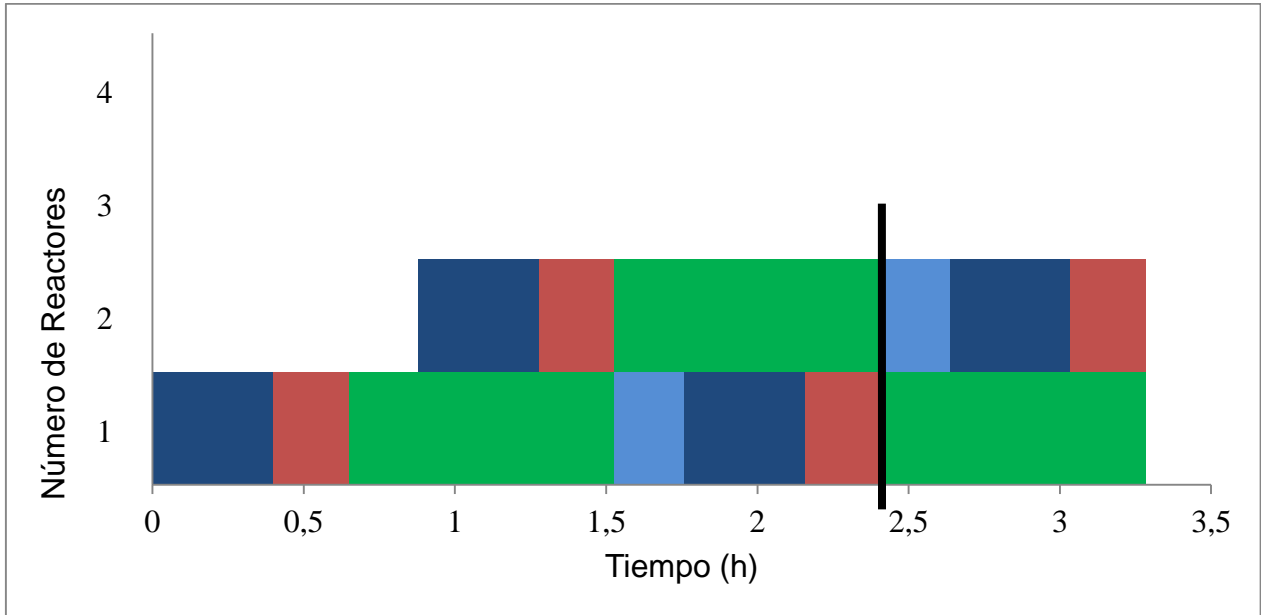


Figura 3.2: *Tiempos de espera en la operación de los reactores de hidrólisis ácida.*

La barra azul representa el tiempo de llenado, la roja el tiempo de reacción, la verde la descarga y la azul celeste el tiempo de limpieza, por lo que se puede observar que cuando en el primer reactor se termina la reacción y comienza la descarga, en el segundo culmina la descarga y empieza el proceso de limpieza.

En la deslignificación alcalina se utilizan cuatro reactores de 67m^3 y en la reacción de policondensación siete reactores de 54m^3 . El número de reactores en esta última reacción es elevado con respecto al resto, porque a pesar que el flujo que se trabaja es inferior al de los restantes reactores el tiempo de reacción es cinco horas. Los 11 reactores son de acero inoxidable 316L, enchaquetados con agitación. El análisis de su continuidad se muestra en el anexo 20.

3.3.4 Filtros

El proceso consta de tres filtros de tambor rotatorios a vacío similares a los existentes en una planta demostrativa de SEKAB, Suecia. En la tabla 3.7 se muestran datos correspondientes a estos equipos.

Tabla 3.7: Especificaciones de los filtros empleados en el proceso

Filtros	X-100	X-101	X-102
Volumen de lavado (L/m ² ciclo)	4,95	4,95	4,95
Tiempo de lavado (min)	0,225	0,225	0,225
Porcentaje máximo para lavado y secado (%)	37,5	37,5	37,5
Tiempo del ciclo para lavado y secado (mpr)	1,66	1,66	1,66
Arco de lavado requerido (°)	48,6	48,6	48,6
Factor de escala global	0,9	0,9	0,9
Velocidad máxima de filtración en condiciones diseño (kg/hm ²)	324	324	324
Área del filtro (m ²)	75	37	32

Todos los resultados luego de aplicar la metodología planteada en el capítulo 2 se muestran en el Anexo 21.

Luego de calcular el área de estos se procede a la selección (Tabla 3.8), con el empleo de los catálogos provistos por Metso Minerals AB, Suecia.

Tabla 3.8: Selección de los filtros de tambor rotatorios a vacío

Alternativa base		Metso Minerals AB		
Filtros	A calculada, m ²	A, m ²	D, m	L, m
X-100	74,90	75	3,6	8,16
X-101	36,68	40	3,0	5,68
X-102	31,45	32	4,2	5,56

3.3.5 Bombas

Las bombas P-100 y P-101 empleadas con el propósito de aumentar la presión desde la atmosférica hasta la de saturación tienen una potencia pequeña, esto se explica por la baja caída de presión existente en cada sistema y justifica el bajo costo de las mismas. El valor de la potencia se encuentra en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9: Especificaciones de las bombas empleadas en el proceso

Bomba	P-100	P-101
Presión de succión (Pa)	101325	101325
Presión de descarga (Pa)	204900	204900
Carga de la bomba (m)	10,6	10,6
Potencia (kW)	4,4	1,5

3.4 Resultados de la evaluación técnica – económica

Para determinar el capital fijo invertido (FCI) se estima el costo de adquisición de cada equipo involucrado en el proceso (Tabla 3.10) mediante el empleo de la metodología propuesta por Turton (2009).

Tabla3.10: Costo de adquisición de los equipos

Equipo	Costo equivalente (CUC)
V-100	103 629
V-101	98 197
V-102	616 044
V-103	121 552
V-104	90 907
V-105	89 645
E-100	349 568
E-101	250 509
E-102	198 522
R-100	332 296
R-101	1 000 144
R-103	1 561 098
X-100	658 959
X-101	486 162

X-102	457 743
P-100	14431
P-101	11933

En la tabla 3.11 se muestran el costo de adquisición de los equipos, el costo total del módulo (C_{TM}), el costo que incluye el desmonte y construcción (C_{GR}), el capital de trabajo o circulante (FC) y el capital fijo invertido, para el proceso.

Tabla 3.11: Costo de adquisición e inversión

Costos	CUC
Costo de adquisición o módulo simple (C_{BM})	6 441 339
Costo del módulo total (C_{TM})	7 600 780
Costo del campo de hiervas (C_{GR})	9 855 248
Capital fijo invertido (FCI)	9 855 248
Costo capital circulante (FC)	1 478 287
Inversión inicial (I)	11 333 535

Como se aprecia la inversión de la planta es en el orden de los millones de pesos por lo que se puede decir que posee un valor considerable, esto es provocado por los costos de adquisición de los equipos, destacando los reactores que representa el 45% del costo total (figura 3.3).

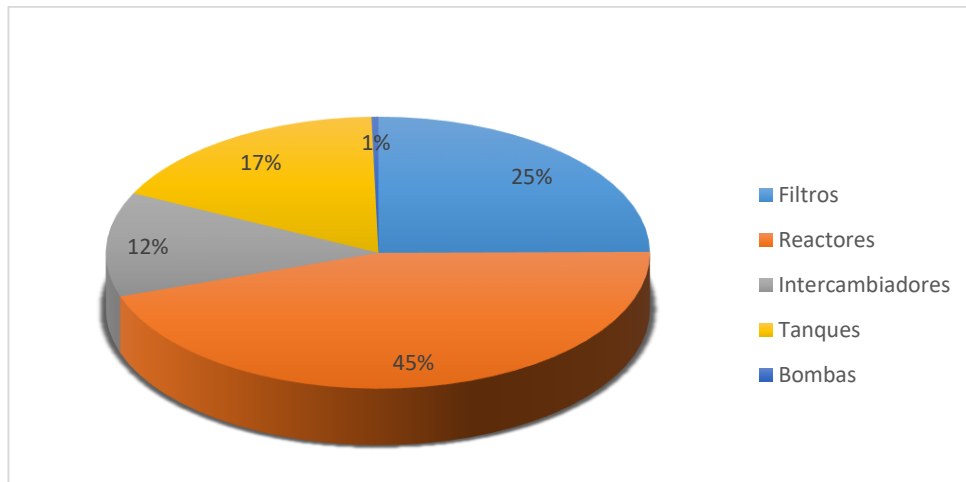


Figura 3.3: Porcentaje que representa cada costo de adquisición de los principales equipos con respecto al costo total.

En la tabla 3.12 se identifican los principales indicadores económicos del proceso a partir de un volumen de producción de 24 383,52 t/a. Se puede observar que es más costoso fabricar el producto que venderlo, es decir que el costo unitario es mayor que el precio unitario del producto. El costo total de producción es superior al valor de la producción lo que trae consigo que la ganancia sea negativa.

Tabla 3.12: Indicadores económicos del proceso

Indicadores económicos	Valor	Unidades
Volumen de producción	24 383,52	(t/a)
Precio unitario del producto	1 450,00	(CUC/t)
Costo unitario del producto	2 424,26	(CUC/t)
Valor de la producción	35 356 104,00	(CUC/a)
Costo total de producción	59 111 971, 53	(CUC/a)
Ganancia	-23 755 867,53	(CUC/a)

Además, los indicadores de eficiencia económica no son adecuados. El retorno es negativo porque la ganancia obtenida es menor que la inversión. Las cifras de valor actual neto y tasa interna de retorno, como es de esperar son números inferiores a cero. Además, se tiene que el costo por peso da una cifra mayor que la unidad lo que evidencia la ineficiencia económica de este proceso.

En la figura 3.4 se muestra la estructura de costo. Se observa que los costos de las materias primas con un 75,3% y las utilidades con 14,64%, son los que más influencia ejercen en el costo de producción.

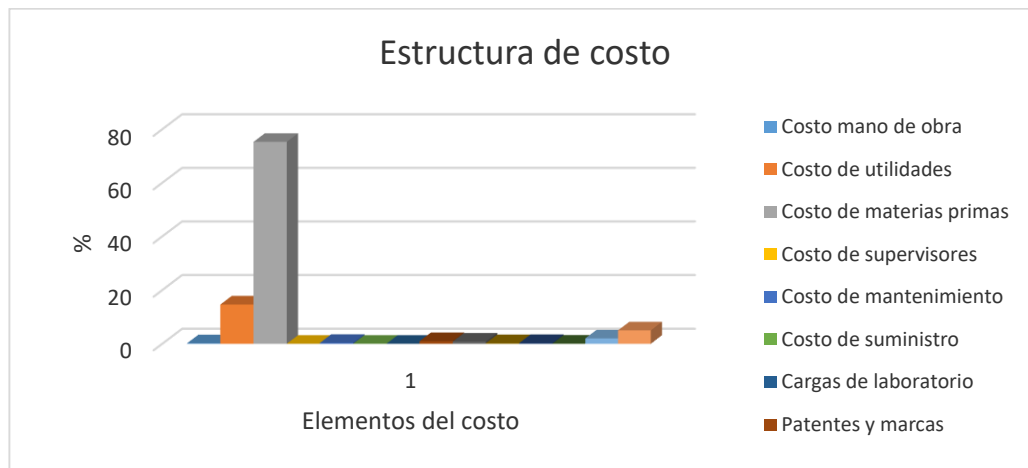


Figura 3.4: Estructura de costos.

El análisis efectuado indica que el proyecto de inversión en estas condiciones se debe rechazar. De acuerdo a los resultados obtenidos, se debe estudiar otra variante que disminuya el capital fijo invertido y/o los costos de producción para lograr que mejoren los indicadores de factibilidad del proceso propuesto.

El volumen de producción a partir del cual este proceso comienza a generar ganancia mediante el análisis del punto de equilibrio es 40 570 t/a baquelita, el cual es imposible de alcanzar según la disponibilidad real de la materia prima en la provincia, lo que demuestra que no es posible obtener ganancias en este proceso a expensas de incrementos en el volumen de producción. Por esta razón, se justifica la aplicación del principio de biorrefinería y la evaluación de los coproductos obtenidos para la venta.

3.5 Análisis de los coproductos de interés según el concepto de biorrefinería

Las biorrefinerías son instalaciones que de un modo sostenible transforman biomasa en una amplia gama de productos energéticos, alimentos, piensos, fertilizantes y bioproductos (Sadhukhana *et al.*, 2016; Murat *et al.*, 2017). La materia prima empleada en el caso base que se estudia es el bagazo de caña de azúcar, la cual pasa distintos procesos físicos y químicos que generan coproductos. Para incluir la producción de resinas fenólicas dentro del concepto de biorrefinería es necesario añadir en el análisis de factibilidad el valor agregado de los coproductos generados.

Según Mesa (2010), las hemicelulosas son una fuente de xilosa, que puede ser usada para obtener productos de alto valor agregado. De acuerdo con esto, la xilosa disponible en el hidrolizado ácido a la salida del primer filtro (X-100) mediante la corriente S₁₀ no debe ser desechada y podría ser utilizada, por ejemplo, para la producción de alimento animal. La xilosa posee un valor de 130 CUC/t (Canexpin, 2012) y el flujo de xilosa es 13 990 t/a, lo que representa un valor agregado de 1 818 648 CUC/a.

Además, se genera pulpa de celulosa que se puede vender para ser empleada en la industria papelera. La fabricación de pasta, papel y derivados del papel alcanza cifras que sitúan esta industria entre las más grandes del mundo (Rolón *et al.*, 2017). La tasa de consumo de pasta y papel se ha utilizado como indicador del desarrollo socioeconómico de una nación (Cerutti, 2013). Según lo planteado anteriormente la

celulosa que es separada en el filtro X-101 por la corriente S₂₁ se puede vender. Esta se evalúa en 1 CUC/t (Habio, 2017) y el flujo másico de celulosa es 35,640 t/a, esto significa un ingreso anual de 35 640 000 CUC, donde se fija para el cálculo una pureza del 90%.

Bajo estos preceptos se lleva a cabo un nuevo análisis económico. A partir del valor de la producción de la celulosa y la xilosa y del precio unitario de la baquelita se calcula un volumen equivalente de estos subproductos con respecto al producto principal. En la tabla 3.13 se identifican los principales indicadores económicos del proceso a partir de un volumen de producción de 50 217, 07 t/a.

Tabla 3.13: Indicadores económicos de la alternativa propuesta

Indicadores económicos	Valor	Unidades
Volumen de producción	50 217,07	(t/a)
Precio unitario del producto	1 450,00	(CUC/t)
Costo unitario del producto	1 176,74	(CUC/t)
Valor de la producción	72 814 752,00	(CUC/a)
Costo total de producción	59 092 466,38	(CUC/a)
Ganancia	13 722 285,62	(CUC/a)

Se observa como el volumen de producción garantiza una ganancia positiva y con un valor elevado del orden de la inversión. El precio unitario del producto supera en 273,29 CUC al costo unitario del producto.

El punto de equilibrio es 40 754 t/a, este representa el valor a partir del cual la planta comienza a obtener ganancia. Aunque es favorable el resultado obtenido, es válido resaltar que la diferencia entre el volumen que se procesa y el punto de equilibrio es de 9 463,65 t/a y mientras menor sea el punto de equilibrio en comparación con el volumen de producción mayor será la ganancia.

En la tabla 3.14 se muestran los indicadores de la eficiencia económica de la inversión para la alternativa propuesta.

Tabla 3.14: Indicadores de la eficiencia económica de la inversión

Indicadores	Valores	Unidad
Retorno	121,08	%
Plazo de recuperación de la inversión	0,80	a
Valor actual neto	85 523 421	CUC
Tasa de interés	125	%

Según *Dow Chemical Company* (2017) un retorno aceptable oscila de 33-34%. El retorno de la inversión rebasa el 100%, esto se debe a que la ganancia anual excede a la inversión inicial en 2 338 749,65 CUC, lo que causa que regrese a un ritmo muy superior al establecido.

Los proyectos de inversión serán efectuables siempre que su plazo de recuperación sea inferior a un plazo máximo establecido por la dirección de la empresa; y entre dichos proyectos efectuables serán preferibles aquellos cuyo plazo sea más bajo, esto es, los que tengan la recuperación del desembolso más rápida (Mascareñas, 2008). Además, Altuve (2004) plantea que las inversiones que se recuperan el período de 1 a 5 años son más prometedoras y mejores pagadas que las que requieren un tiempo superior. El plazo de recuperación de la inversión de 0,80 años y al ser el tiempo de vida útil de la planta de 15 años (Peters y Timmerhaus, 1999), el plazo de recuperación es beneficioso la obtención de ganancias.

De acuerdo con Márquez y Castro (2015) si el valor actual neto es mayor o igual que cero y está actualizado a la tasa de oportunidad del capital, indica que la inversión paga el costo de oportunidad de la inversión. En este caso el valor no solo es positivo, sino que se encuentra en el orden de la inversión (millones) lo que significa que después de cubierta la inversión y pagado el interés quedan 85 523 421 en utilidades.

Según Pascual y Emilio (2007) y Karellas *et al.*, (2010), la tasa interna de retorno constituye un indicador de la rentabilidad de un proyecto y mientras mayor sea, mayor rentabilidad se obtiene. Además, Márquez y Castro (2015) plantean que el valor de la tasa interna obtenido tiene que ser igual o mayor que el costo de oportunidad del capital (expresado como tasa de rendimiento) para que la inversión pague los costos y sea

rentable. La tasa interna de rentabilidad de este proyecto supera el 10% de interés recomendado por Turton (2009), y presenta un valor superior a 100%, esto minimiza los riesgos desde el punto inversionista ya que el interés puede variar en margen amplio, y el valor actual neto no va a disminuir lo suficiente como para encontrar un punto de coincidencia, en el cual el valor actual neto de la corriente de ingresos y el valor actual neto de la corriente de egresos se igualen, es decir es poco probable que no se obtengan utilidades.

El flujo de caja a partir del cual se calcularon el valor actual neto y la tasa interna de interés se encuentra en el anexo 22.

Los indicadores de la eficiencia económica de futura producción muestran buenos resultados en el caso del costo por peso de producción es inferior a la unidad y su valor es 0,81, el cual representa que la producción de cada unidad es inferior a lo que obtiene con su venta.

La rentabilidad de la planta es de 23, 22 %. Una rentabilidad adecuada permitirá retribuir, según mercado y riesgo, a los accionistas y atender al crecimiento interno necesario para mantener, consolidar o mejorar la posición competitiva de la empresa (González *et al.*, 2014).

Johnson y Melicher (2000) expresan que un proyecto de inversión de capital debería aceptarse si tiene un valor actual neto positivo y tasa interna superior a la normada. La afirmación anterior es válida desde el punto de vista inversionista si se logra incluir los ingresos por concepto de venta de los coproductos y la propuesta que se muestra en la presente investigación es factible. Sin embargo, es importante destacar que el análisis de los indicadores productivos muestra que el costo de producción posee un valor bastante elevado con respecto a la inversión inicial, esto representa un riesgo adicional porque la materia prima de mayor precio (fenol) es importada y debido a la incertidumbre que puede generar el suministro de esta se deja a consideración del inversionista la construcción de la planta.

CONCLUSIONES

1. Las condiciones operacionales identificadas permitieron proponer el caso base de un proceso factible técnica y económicamente para la producción de resinas fenólicas a partir de la sustitución parcial de fenol por la lignina de bagazo de caña de azúcar, lo que valida la hipótesis propuesta.
2. El bagazo de caña de azúcar es el material lignocelulósico con mayor potencial para la producción de resinas fenólicas en Cuba, para extraer la lignina que presenta se somete a dos etapas: hidrólisis ácida diluida y deslignificación alcalina,
3. Mediante el balance de materia realizado se determinaron los flujos y composiciones de todas las corrientes, de tal forma que en la reacción de policondensación, a partir de 3,64 t/h de fenol, 1,56 t/h de lignina y 5,46 t/h de formaldehído se logra producir 3,38 t/h de baquelita
4. Se propone una tecnología económicamente factible para la producción de resinas fenólicas, si se considera el valor agregado por concepto de venta de los coproductos generados en el proceso.
5. El caso base propuesto consta de donde se emplean 13 reactores discontinuos enchaquetados y agitados, tres intercambiadores de tubos y coraza y tres filtros rotatorios a vacío.
6. La inversión necesaria para poner en funcionamiento esta planta se ha estimado en 11 333 536 CUC, el costo de producción total es de 58 822 467 CUC/a, la eficiencia económica está dada por un costo por peso de 0,81 y un plazo de recuperación de la inversión de 0,80 años por lo que se recomienda acometer este proyecto de inversión.

RECOMENDACIONES

1. Valorar la propuesta de introducción del caso base en la Empresa Azucarera “Jesús Rabí”, como respuesta a la nueva política económica y estudiar la posibilidad de incluir estos resultados en otras provincias del país.
2. Investigar el proceso de obtención de resinas fenólicas catalizada por ácidos para aumentar el rendimiento de baquelita por kilogramo de fenol y lignina.

BIBLIOGRAFÍA

1. Abo-State, M. A; Ragab, A.M. E; El-Gendy, N.Sh; Farahat, L.A; Madian, H.R. (2013). Effect of different pretreatments on Egyptian sugar-cane bagasse saccharification and bioethanol production. *Egyptian Journal of Petroleum*. 22, 161–167.
2. Adler, E. (1977). Lignin Chemistry: Past, Present, and Futures. *Wood Science Technology*. 11, 169-218.
3. Afzal, M; Iqbal, S; Rauf, S; Khalid, Z.M. (2007). Characteristics of phenol biodegradation in saline solutions by monocultures of *Pseudomonas aeruginosa* and *Pseudomonas pseudomallei*. *Journal Hazard Mater*. 149, 60–66.
4. Alfonso, B.E. (2002). Propiedades básicas de los polímeros. Universidad de Matanzas. Matanzas, Cuba. ISBN: 959-16-0188-3.
5. Alonso, M.V. (2002). “Formulación y curado de resinas fenol – formaldehído tipo “resol” con sustitución parcial del fenol por lignosulfonatos modificados”. Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid. España.
6. Alonso, M.V; Oliet, M; Domínguez, J.C; Rojo, E; Rodríguez, F. (2011). Thermal degradation of lignin–phenol–formaldehyde and phenol–formaldehyde resol resins. *J. Therm. Anal. Calorim*. 105, 349–356.
7. Altuve, J.G (2004). El uso del valor actual neto y la tasa interna de retorno para la valoración de las decisiones de inversión. *Actualidad Contable*.9, 7-17.
8. Álvarez, A; Salgado, R; García, E; Domínguez, M.M; Granandos, J.M; Aguirre, A; Carmona, R; Morales, A; Herrera, P.J; Licea, A; Mendoza, A.M. (2012). Aprovechamiento integral de los materiales lignocelulósicos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 13, 140-150.
9. Álvarez, V.M. (2007). “Proceso de realización de un molde de inyección en colada caliente (Para regaton de 2do plano redondo C-20)”. Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. Instituto Politécnico Nacional. México.
10. Alvira, P; Tomás-Pejó, E; Ballesteros, M; Negro, M.J. (2010). Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. *Bioresourse Technology*. 101, 4851-4861.
11. Andriana, A; Tachibana, S. (2016). Lignocellulosic materials as solid support agents for Bjerkanderaadusta SM46 to enhance polycyclic aromatic hydrocarbon degradation on sea sand and sea water media. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. 8, 310–320.
12. Anglada, Á; Urtiaga, A; Ortiz, I. (2009). Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: Fundamentals and review of applications. *J. Chem. Technol. Biotechnol*. 84, 1747–1755.

13. Anglés, M.N; Reguant, J; Martínez, J.M; Farriol, X; Montané, D; Salvadó, J. (1997). Influence of the ash fraction on the mass balance during the summative analysis of high-ash content lignocellulosics. *Biorresource Technology*. 59, 185-193.
14. Antonopoulou, G; Gavala, H.N; Skiadas, I.V; Angelopoulos, K; Lyberatos, G. (2008). Biofuels generation from sweet sorghum: fermentative hydrogen production and anaerobic digestion of the remaining biomass. *Bioresour. Technol.* 99, 110–119.
15. Askeland, D.R; Phulé, PP. (2004). Ciencia e ingeniería de los materiales. Cuarta Edición. Editorial Thomson. México. ISBN: 970-686-361-3.
16. Asociación de Ciudades y Regiones para el Reciclaje (ACRR), Asociación de Fabricantes de Plásticos de Europa - APME, Consejo Europeo de Fabricantes de Vinilio (ECVM), Recicladores Europeos de Plásticos (EUPR), Transformadores Europeos de Plásticos (EUPC). (2004). *Guía de Buenas Prácticas para el Reciclaje de los Residuos Plásticos. Una guía por y para las autoridades locales y regionales*.
17. Association of Plastics Manufacturers, Plastics Europe. The Facts 2015 An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data. Disponible en: <http://www.plasticseurope.org>. (consultada el 17 de enero de 2017).
18. Avella, M; Bonadies E; Martuscelli E; Rimedio R. (2001). European current standardization for plastic packaging recoverable through composting and biodegradation. *Polymer Testing*. 20, 517–521.
19. AZCUBA. (2017). Contrato marco de suministros. AZCuba, Matanzas, noviembre de 2017.
20. Ballesteros, L; Oliva, J; Negro, M; Manzanares, P; Ballesteros, M. (2002). Enzymic Hydrolysis of steam exploded Herbaceous Agricultural Waste. (Breassica Carinata) at different particule sizes. *Process Biochemistry*. 38, 187-192.
21. Banerjee, R and Pandey, A. (2002). Bio-industrial applications of sugarcane bagasse: A technological perspective. *International Sugar journal*. 104, 64-67.
22. Baotai, D. Chemical Co, Ltd. Phenol. China. Disponible en: <http://www.alibaba.com/product-detail/phenol-best-price>. (consultada 17 de enero de 2017).
23. Bedin, L; Zeni, M; Nichele, R. (2016). Utilização de Elastômeros como Modificadores de Impacto em Poliamidas. *Scientia Cum Industria*. V.4. 3, 135-147.
24. Béguin, P; Aubert, J.P. (1994). The biological degradation of cellulose. *FEMS Microbiol.Rev.* 13, 25-58.
25. Benz, S; Santa Cruz, A; Scenna, N. (2008). Modelado, simulación y síntesis de procesos. Curso de postgrado de actualización. Centro de aplicaciones informáticas en el modelado de ingeniería. Facultad Regional Rosario. República de Argentina.
26. Biomass Research and Development Technical Advisory Committee. (2002). Roadmap for Biomass Technologies in the US. U.S. Department of

- Energy. Disponible en: <http://www1.eere.energy.gov/biomass/publications.html>. (consultada el 17 de enero de 2017).
27. Blanco, I; Redondo, D; Ribas, M; Queris, O. (2005). Estudio de los Compuestos Fenólicos en Extractos de Roble en el Proceso del Tratamiento Térmico De La Madera. *Brazilian Journal of Food Technology*. 5º SIPAL.
 28. Brienzo, M. (2008). Extração da hemicelulose do bagaço de cana-de-açúcar para obtenção de pentoses e xilooligossacarídeos, Exame de qualificação (Doutorado em Biotecnologia Industrial), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo. Brasil.
 29. Buruiana, C-T; Garrote, G; Vizireanu, C. (2013). Bioethanol production from residual lignocellulosic materials: A review-part 2. *Food Technology* 37, 25-38.
 30. Busca, G; Berardinelli, S; Resini, C; Arrighi, L. (2008). Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent development. *J. Hazard. Mater.* 160, 265–288.
 31. Caldwell, M.K (2006). Subcritical water and chemical pretreatments of cotton stalk for the production of ethanol. Faculty of North Carolina State, University. United State of America.
 32. Camacho, C. (2008). Propuesta del uso de biosensores enzimáticos en el monitoreo de compuestos fenólicos. Memoria presentada en opción al grado de Máster en Contaminación Ambiental. Universidad de Matanzas. Cuba.
 33. Canexpin (2012). Vinasse from Iran as organic fertilizer. Disponible en <http://www.alibaba.com/member/ca106157977.html> (consultada 17 enero 2017)
 34. Caparrós, S. (2009). Fraccionamiento integral de vegetales no alimentarios para la obtención de pasta celulósica y subproductos. Memoria para optar al grado de doctor. Universidad de Huelva. España.
 35. Cardona, C.A; Quintero, J.A; Paz, I.C. (2010). Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives. *Bioresource Technology* 101, 4754 – 4766.
 36. Carvajal, O; Serrantes, M; Martínez, M; Rodríguez, L. (2000). Bagasse particle boards. En *Handbook of sugarcane derivatives* (Ed. L.O. Gálvez). Third Edition. Havana, Cuba.
 37. Castañeda, T. (2013). Obtención y caracterización de lignina de bagazo de caña de azúcar, su oxidación y aprovechamiento en la remoción de metales pesados en aguas contaminadas. Tesis en opción al título de Ingeniero Químico. Universidad de Matanzas. Cuba.
 38. Cava, R.M. (2013). Efecto antimicrobiano de vainilla y de aceites esenciales de canela y clavo en leche de vaca pasteurizada. Tesis presentada para obtener el grado de Doctor. Universidad de Murcia. España.
 39. Cazacu, G; Pascu, C; Profire, L; Kowarskik, A.L; Mihaies, M; Vasile, C. (2004). Lignin role in a complex polyolefin blend. *Industrial Crops and Products*. 20, 261–273.

40. Changzhou, A. O. Food Grade Industrial. Hydrochloric acid. China. Disponible en: <http://www.alibaba.com/product-detail/hydrochloric-acid> (consultada 17 de enero de 2017).
41. Cerqueira, D.A; Rodrigues, G; Meireles, C.D. (2007). Optimization of sugarcane bagasse cellulose acetylation. *Carbohydr. Polym.* 69, 579–582.
42. Cetin, N; Özmen, N. (2002). Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production. II. Particleboard production and properties. *International Journal of Adhesion & Adhesives.* 22, 481–486.
43. Cerutti, Julia. (2013). Análisis de diagnóstico tecnológico sectorial. Celulosa y papel. Disponible en: www.mincyt.gov.ar/archivos/00/043/0000043767.pdf (consultada el 17 de enero de 2017)
44. Chandra, R.P; Bura, R; Mabee, W.E; Berlin, A; Pan, X; Saddler, J.N. (2007). Substrate pretreatment: the key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulosics? 108, 67-93.
45. Chávez-Sifontes, M; Domine, M.E. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en Ciencias e Ingeniería.* 4, 15-46.
46. Cheng, L; Jizhi, Z; Zhao, Y; Hua, Y; Bin, Z; Wei, Z. (2016). Preparation and characterization of a novel environmentally friendly phenol formaldehyde adhesive modified with tannin and urea. *International Journal of Adhesion and Adhesives.* 66, 26-32.
47. Cheng, S and Zhu, S. (2008). Use of lignocellulosic materials for a sustainable chemical industry. *Bioresource Technology.* 3, 666-667.
48. Chum, L.H; Douglas, J.L; Fernberg, A. D. (1985). "Evaluation of Pretreatments of Biomass for Enzymatic Hydrolysis of Cellulose". Solar Energy Research Institute. Colorado State University. No. DE-ACO2-83CH10093. p. 77.
49. Chundawat, S.P; Venkatesh, B; Dale, B.E. (2007). Effect of particle size based separation of milled corn stover on AFEX pretreatment and enzymatic digestibility. *Biotechnol. Bioeng.* 96, 219-231.
50. Cobaleda, M. (2016). La pared celular. Cusevi y Pemaco. Disponible en: www.fisicaquimicabioblog.blogspot.com/2016/01/la-pared-celular.html (consultada el 17 de enero de 2017).
51. Coker, A.K. 2001. Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design. Texas: Gulf Publishing Company.
52. Cook, P; Slessor, C. (1998). An illustrated guide to bakelite collectables. London: Quantum. England. ISBN: 9781861602121.
53. Corrales, A.B. (2016). Optimización del pretratamiento ácido diluido del bagazo de caña de azúcar para la producción de resinas fenólicas. Tesis en opción al título de Ingeniero Químico. Universidad de Matanzas. Cuba.

54. Couper, J.R; Roy, W; Fair, J.R; Walas, S.M. (2010). Chemical Process Equipment. Selection and Design. Second Edition. Elsevier. ISBN: 978-0-12-372506-6. Burlington, United States of America.
55. Covarrubias, H.E; Sáenz, A; Castañeda, A.O. (2016). Resinas termoestables de fenol–formaldehído. *Revista Iberoamericana de Polímeros*.17, 6-17.
56. Cruz, M. (2014). Evaluación de la deslignificación alcalina de la cáscara de arroz para su aprovechamiento en la obtención de resinas fenólicas. Tesis en opción al título de Ingeniero Químico. Universidad de Matanzas. Cuba.
57. Cruz, R; Dopico, D; Villamil, G; Reyes, M. (2000). Pharmaceuticals from bagasse lignin. En Handbook of sugarcane derivatives (Ed. L.O. Gálvez). Third Edition. Habana, Cuba.
58. Cuartas, P; Ramírez, I. (2004.) Producción de carbón activado a partir de lignina. Medellín. 100 p. Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniero Químico. Universidad Pontificia Bolivariana. Venezuela.
59. Cunha, F.M; Kreke, T; Badino, A.C; Farinas, C.S; Ximenes, E; Ladisch, M.R. (2014). Liquefaction of sugarcane bagasse for enzyme production. *Bioresource Technology*. 172, 249–252.
60. Davin, B.L; Lewis, G.N. (2005). Lignin primary structures as dirigents sites. *Current Opinion in Biotechnology*. 16, 407-415.
61. Deka, M; Saikia, C.N; Baruah, K.K. (2002). “Studies on thermal degradation and termite resistant properties of chemically modified wood”. *Bioresource Technology*. 84(2), 151-157.
62. Demirbas, A. (2008). Products from Lignocellulosic Materials via Degradation Processes. *Energy Sources*. 30, 27–37.
63. Dodiuk, H. (2013). Handbook of thermoset plastic. Third Edition. Elsevier. Estado de Israel. ISBN: 978-1-4557-3107-7.
64. Domínguez, J; Oliet, M; Alonso, M; Rojo, E; Rodríguez, F. (2013). Structural, thermal and rheological behavior of a bio-based phenolic resin in relation to a commercial resol resin. *Ind. Crops Prod*. 42, 308.
65. Donate, P.M. (2014). Green synthesis from biomass. *Chem. Biol. Technol. Agric*. 1, 4.
66. Douglas, J.M. (1998). Conceptual Design of Chemical Engineering Science. New York: McGraw – Hill.
67. Dow Chemical Company (2017). Finanzas Fichas Empresa. Disponible en: <http://www.dow%20chemical%20co%20cf%20acciones.html>. (consultada el 18 de junio de 2017)
68. Duff, S; Murray, W. (1996). Bioconversion of forest products industry waste cellulose to fuel ethanol: a review. *Bioresource Technology*. 55, 1-33.
69. Duncan, T.M y Reimer, J.A., 1998. Chemical Engineering Design and Analysis. An introduction. 1st Ed. Cambridge: Cambridge University Press.

70. Edreis, E; Luo, G; Li, A; Chao, C; Hu, H; Zhang, S. (2013). CO₂ co-gasification of lower sulphur petroleum coke and sugarcane bagasse via TG–FTIR analysis technique. *Bioresour Technol.* 136, 595–603.
71. Edreis, E; Luo, G; Li, A; Xu, C; Yao, H. (2014). Synergistic effects and kinetics thermal behaviour of petroleum coke/biomass blends during H₂O co-gasification. *Energy Convers Manag.* 79, 355–366.
72. Eggeman, T; Elander, R.T. (2005). Process and economic analysis of pretreatment technologies. *Bioresour Technol.* 96, 2019–2025.
73. El Mansouri, N-E. (2006). Despolimerización de lignina para su aprovechamiento en adhesivos para producir tableros de partículas. Memoria presentada para optar al Título de Doctor en Ingeniería Química y de Procesos. Universitat Rovirai Virgili. Tarragona. España.
74. El Mansouri, N.E; Salvadó, J. (2006). Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. *Industrial Crops and Products.* 24, 8-16.
75. Felipe, M.G.A; Vitolo, M; Mancilha, I.M; Silva, S.S. (1997). Fermentation of sugarcane hemicellulose hydrolysate for xylitol production. Effect of pH. *Biomass Bioenergy.* 13, 11-14.
76. Feng, S; Yuan, Z; Leitch, M; Shui, H; Xu, C.C (2016). Effects of bark extraction before liquefaction and liquid oil fractionation after liquefaction on bark-based phenol formaldehyde resoles. *Ind. Crops Prod.* 84, 330–336.
77. Fengel, D; Wegener, G. (1989). Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Berlín. Walter de Gruyter. 25, 274-276.
78. Ferreira, A.L, Fausta, K.Y; Vieira, L.C. (2011). Enzymatic saccharification of lignocellulosic materials after treatment with supercritical carbon dioxide. *J. of Supercritical Fluids.* 56, 277–282.
79. Ficha de Datos de Seguridad. (2012). Fenol cristalizado. Productos Químicos Manuel Riesgo, SA. Madrid. España.
80. Fierro, V; Torné-Fernandez, V; Celzard, A. (2006) Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterization. *Microporous and mesoporous materials.* 92, 243-250.
81. Forteza, A. (2015). Obtención de resinas fenólicas a partir de bagazo de caña de azúcar pretratado por explosión con vapor. Tesis en opción al título de Ingeniero Químico. Universidad de Matanzas. Cuba.
82. Foyer, G; Chanfi, B; Boutevin, B; Caillol, S; David, G. (2016). New method for the Synthesis of formaldehyde-free phenolic resins from lignin-based aldehyde precursors. *European Polymer Journal.* 74, 296-309.

83. Fraguera, H. (2009). Evaluación del pretratamiento con glicerol al bagazo de caña de azúcar. Tesis en opción al título de Ingeniero Químico. Universidad de Matanzas. Cuba.
84. Franklin, P; Dingle, P; Stick, S. (2000). Raised exhaled nitric oxide in healthy children is associated with domestic formaldehyde levels. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 161, 1757-1759.
85. Frollini, E; Castellan, A. (2012). Wiley Encyclopedia of Composites, Ed. Nicolais and A. Borzacchiello, 4. John Wiley Sons, Hoboken USA, pp. 2059.
86. Gálvez L.O. (2000). La producción diversificada de la agroindustria de la caña de azúcar. En Manual de los derivados de la caña de azúcar (Ed. L.O. Gálvez). Tercera Edición. La Habana, Cuba. pp. 3-17.
87. Gálvez, L.O; Gálvez, G. (2000). La caña de azúcar. En Manual de los derivados de la caña de azúcar (Ed. L.O. Gálvez). Tercera Edición. La Habana, Cuba. pp. 21-30.
88. Galbe, M. 1994. Ethanol from Wood. An Experimental Study of Pretreatment and Hydrolysis Process Simulation. Tesis en opción al título de Doctor en Ciencias Técnicas. Universidad de Lund, Suecia.
89. Gámez, S; González-Cabriales, J.J; Ramírez, J.A; Garrote, G. (2006). Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid. *J. Food Eng.* 74, 78–88.
90. Gani, A; Naruse, I. (2007). Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. *Renew Energy.* 32, 649–61.
91. García, E; LiceaClaverie, A; ZiZumbo, A; Álvarez, A; Herrera, P. (2004). Improvement of the interfacial compatibility between sugar cane bagasse fibers and polystyrene composites. *Polymer Composites.* 25, 134-136.
92. Ghamali, M; Chtita, S; Ousaa, A; Elidrissi, B; Bouachrine, M; Lakhlifi, Tahar. (2017). QSAR analysis of the toxicity of phenols and thiophenols using MLR and ANN. *Journal of Taibah University for Science.* 11, 1–10.
93. Girio, F.M; Fonseca, C; Carvalherio, F; Duarte, L; Marques, S; Bogel-Lukasik, R. (2010). Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. *Bioresource Technology.* 101, 4775-4800.
94. Goncalve, A.R; Benar, P. (2001). Hydroxymethylation and oxidation of organosolv lignin and utilization of the products. *Bioresour. Technol.* 79, 103–111.
95. González, A. L; Correa, A.R; Acosta, M. (2014). Factores Determinantes de la Rentabilidad Financiera de las Pymes. *Spanish Journal of Finance and Accounting.* 112, 395-429.
96. González, M. (2013). Propiedades químicas y físicas de los polímeros. Universidad Politécnica de Madrid. España. Disponible en: <http://www.buenastareas.com/materias/propiedades-físicas-y-químicas-de-los-polímeros>. (consultada el 17 de enero de 2017).

97. González, Y; Meza, J.C; González, O; Córdova, J.A. (2013). Síntesis y biodegradación de polihidroxialcanoatos: Plásticos de origen microbiano. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 29 (1), 77-115.
98. Gosselink, R.J.A; de Jong, E; Guran. B; Abächerli. A. (2004). Co-ordination network for lignin-standardization, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). *Industrial Crops and Products.* 20, 121-129.
99. Green, D.W; Perry, R.H (2008). Perry's Chemical Engineers. Handbook. 8th Ed. New York: McGraw-Hill
100. Gullón, P. (2011). Producción, caracterización y evaluación de propiedades de nuevos ingredientes alimentarios. Tesis en opción al Grado de Doctor. Universidad de Vigo. España.
101. Habio, S. B. Paper Chemicals, Textile Auxiliary Co., Ltd. Pulp refining specialized enzyme cellulase. China. Disponible en: <http://www.alibaba.com/product-detail/pulp-refining-specialized-enzyme-cellulase-papermaking> (consultada 17 de enero de 2017).
102. Hadar, Y. (2013). Sources for Lignocellulosic Raw Materials for the Production of Ethanol. Chapter 2. V. Faraco (ed.), Lignocellulose Conversion. Springer Verlag Berlin Heidelberg. Germany.
103. Hahn-Hägerdal, B; Zacchi, G; Gorton, L; Tjerneld, F. (1995) Ethanol from lignocellulose. Joint project supported by NUTEK and NFR. Lund Institute of Technology and University of Lund, Sweden.
104. Haq, F; Ali, H; Shuaib, M; Badshah, M; Waqas, S; Farooq, M; Jave, H. (2016). Recent Progresses in Bioethanol Production from Lignocellulosic Materials: A Review. *International Journal of Green Energy.* Disponible en: <http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=ljge20>. (consultada el 17 de enero de 2017).
105. Hartulistiyoso, E; Sigiro, F; Yulianto, M. (2015). Temperature distribution of the plastics Pyrolysis process to produce fuel at 450°C. *Procedia Environmental Sciences.* 28, 234 – 241.
106. Hendriks, A.T.W.M; Zeeman, G. (2009). Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 100, 10-18.
107. Hermida, E. (2011). Polímeros. Guía didáctica. Capítulo 9. Instituto Nacional de Educación Tecnológica. Ciudad Autónoma de Buenos Aires. República Argentina.
108. Hernández, E. (2012). Diseño de un caso base de una planta de producción de Glicol de Propileno. Tesis en opción al título de Ingeniero Químico. Universidad de Matanzas. Cuba.
109. Hernández, J.M; Villa, M.S; Veloz, J.S; Rivera, K.N; González, R.A; Plascencia, M.A; Trejo, S.R. (2009). Comparative hydrolysis and fermentation of sugarcane and agave bagasse. *Bioresource Technology.* 100, 1238–1245

110. Hill, K. (1999). Química para el nuevo milenio. 8ª edición. Ed: Prentice Hall. México.
111. Iraheta, S; Hua, K. (2012). Caracterización de los polímeros utilizados para envasar agua en presentación de bolsa que se comercializan en el interior y los alrededores de la universidad de El Salvador por espectrofotometría infrarroja. Trabajo presentado para optar por el título de Licenciado en Química y Farmacia. El Salvador.
112. Hirano, K; Asami, M. (2013). Phenolic resins—100 years of progress and their future. *Reactive & Functional Polymers*. 73, 256–269.
113. Hodgson, A.T; Beal, D; Mcllvaine, J.E.R. (2002). Sources of formaldehyde, other aldehydes and terpenes in a new manufactured house. *Indoor Air*. 12, 235-242.
114. Hu, G; Heitmann, J.A; Rojas, O.J. (2008). Feedstock pretreatment strategies for producing ethanol from wood, bark, and forest residues. *Bioresources*. 3, 270-294.
115. Hu, L.H; Pan, H; Zhou, Y.H; Zhang, M. (2011). Methods to improve lignin's reactivity as aphenol substitute and as replacement for other phenolic compounds: a brief review. *Bioresour*. 6, 3515–3525.
116. INGEMAT. 2009 Estudio integral participativo para la industria. Empresa azucarera "Jesús Rabí". Reporte.
117. Iraheta, S; Hua, K. (2012). Caracterización de los polímeros utilizados para envasar agua en presentación de bolsa que se comercializan en el interior y los alrededores de la universidad de El Salvador por espectrofotometría infrarroja. Trabajo presentado para optar por el título de Licenciado en Química y Farmacia. El Salvador.
118. Jeffries, T.W. (1994). Biodegradation of lignin and hemicelluloses. In: Biochemistry of microbial degradation. Ratledge C (ed.) Kluwer, Dordrecht, pp. 233–277.
119. Jiang, Z; Yang, Z; So, C; Hse, C. (2007). Rapid prediction of wood crystallinity in Pinuselliotii plantation wood by near-infrared spectroscopy. *The Japan wood research society*.53, 449 – 453.
120. Jiménez, A. (2003). Diseño de procesos en Ingeniería Química. Editorial Reverté S.A. ISBN: 84-29 1-7277-7. Barcelona, España.
121. Jin, Y.Q; Cheng, X.S; Zheng Z.B. (2010). Preparation and characterization of phenol–formaldehyde adhesives modified with enzymatic hydrolysis lignin. *Bioresource Technology*. 101, 2046–8.
122. Johnson, R; Melicher, R. (2000). Administración Financiera. Quinta Edición. Compañía Editorial Continental. México
123. Juárez, D; Balart, R; Ferrándiz, S; García, D. (2012). Estudio, análisis y clasificación de elastómeros termoplásticos. Revista de investigación Ciencias. Editada por Área de Innovación y Desarrollo, S.L.

124. Kamm, B; Kamm, M; Gruber, P.R; Kromus, S. (2006). Biorefinery systems. An overview in Biorefineries. Industrial Processes and Products. Status Quo and Future Directions, edited by B Kamm; P. R Gruber y M Kamm (Wiley VCH Verlag GmbH y Co. KGaA. Weinheim). 40 p.
125. Karellas, S; Boukis, I; Kontopoulos, G. (2010). Development of an investment decision tool for biogas production from agricultural waste. *Renew. Sustain. Energy. Rev.* 14, 1273-1282.
126. Keller, F.A; Hamilton, J.E; Nguyen, Q.A. (2003). Microbial pretreatment of biomass. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 105, 27–41.
127. Khan M.A, Ashraf S.M. (2006). Development and characterization of groundnut shell lignin modified phenol formaldehyde wood adhesive. *Indian J Chem Technol.* 13, 347.
128. Khan, M.A; Ashraf S.M. (2005). Development and characterization of a lignin–phenol–formaldehyde wood adhesive using coffee bean shell. *J AdhesSci Technol.* 19, 493–509.
129. Khanna, S; Srivastava, A.K. (2005). A simple structured mathematical model for biopolymer (P3HB) production. *Biotechnol. Prog.* 21, 830-838.
130. Klašnja, B; Kopitović, S. (1992). Lignin–Phenol–Formaldehyde resins as adhesives in the production of plywood. *HolzalsRoh-und Werkst.* 50, 282.
131. Kulma, A; Zuk, M; Long, S.H; Qiu, C.S; Wang, Y.F; Jankauskiene, S; Preisner, M; Kostyn, K; Szopa, J. (2015). Biotechnology of fibrous flax in Europe and China. *Ind. Crops Prod.* 68, 50–59.
132. Kumar, P; Barrett, M.D; Delwich, M.J; Stroeve, P. (2009). Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 48, 3713–3729.
133. Lang, I; Bruckner, T; Triebig, G. (2008). Formaldehyde and chemosensory irritation in humans: a controlled human exposure study. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 50, 23-36.
134. Laucericá, J.L. (2016). Caracterización físico química y tratamiento de residuales de laboratorios docentes de Química. Tesis presentada en opción al título académico de máster en gestión y control ambiental. Universidad de Matanzas. Cuba.
135. Lechner, A; Keckeis, H; Lumesberger-Loisl, F; Zens, B; Krush, R; TritthartM; Glas, M; Schludermann, E. (2014). The Danube so colorful: a potpourri of plastic litter outnumbers fish larvae in Europessecnd largest river. *Environ. Pollut.* 188,177 - 181.
136. Lee, W.J; Chang, K.C; Tseng, I.M. (2012). Properties of phenol–formaldehyde resins prepared from phenol-liquefied lignin. *J. Appl. Polym. Sci.* 124, 4782–4788.

137. Li, X; Wang, Z; Liu, H; Yu, H. (2012). Quantitative structure–activity relationship for prediction of the toxicity of phenols on *Photobacterium phosphoreum*, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 89, 27–31.
138. Li, Y. (2014). Studies on cellulose hydrolysis and hemicellulose monosaccharide degradation in concentrated hydrochloric acid. University of Ottawa. Canada.
139. Liang, B; Li, X; Hu, L; Bo, C; Zhou, J; Zhou, Y. (2016a). Foaming resin modified with polyhydroxylated cardanol and its application to phenolic foams. *Ind. Crops Prod.* 80, 194–196.
140. Liang, W; Ly, M; Yang, X. (2016b). The combined effects of temperature and humidity on initial emittable formaldehyde concentration of a medium-density fiberboard. *Building and Environment.* 98, 80-88.
141. Lingyu, J. Chemical Co. Ltd. Alkali Lignin. China. Disponible en: <http://www.alibaba.com/product-detail/alkali-lignin> (consultada 17 de enero de 2017).
142. Liu, H; Laborie, M.P.G. (2011). Bio-based nanocomposites by in situ cure of phenolic prepolymers with cellulose whiskers. *Cellulose.* 18, 619–630.
143. López, C. (2011). Xantanos biopoliméricos: Propiedades reológicas y aplicaciones. *CienciAcierta.* 7, 1-25.
144. López, Y. (2013). Propuesta y evaluación técnico – económica de un proceso de sacarificación de cascara de arroz para la producción de etanol. Tesis presentada en opción al Grado Científico de Doctor en Ciencias Técnicas. Universidad de Matanzas. Cuba.
145. López, Y; García, A; Karimi, K; Taherzadeh, M.J; Martín, C. (2010). Chemical characterization and dilute-acid hydrolysis of rice hulls from an artisan mill. *Bioresources.* 5, 2268-2277.
146. Ma, Y.J; Zhao, X; Chen, X; Wang, Z.C. (2011). An approach to improve the application of acid-insoluble lignin from rice hull in phenol–formaldehyde resin. *Colloids Surf.* 377, 284–289.
147. Maciel, R; Sant’Anna, G.L; Dezotti, M. (2004). Phenol removal from high salinity effluent using Fenton’s reagent and *Photo-Fenton* reaction. *Chemosphere.* 57, 711–719.
148. Magnusson, H. 2007. Process Simulation in Aspen Plus of an integrated ethanol and CHP plant. Master Thesis in Energy Engineering. Department of Applied Physics and Electronics. University of Umeå, Sweden.
149. Mahendran, A.R; Wuzella, G; Kandelbauer, A. (2011). Thermal characterization of kraft lignin phenol-formaldehyde resin for paper impregnation. *J. Adhes. Sci. Technol.* 24, 1553.
150. Main, D.M; Hogan, T.J. (1983). Health effects of low-level exposure to formaldehyde. *J. Occup. Environ. Med.* 25, 896-900.

151. Marcovich, N. E; Aranguren, M. I; Reboredo, M. M. (2001). Modified wood floor as thermoset fillers. Part I. effect of the chemical modification and percentage of filler on the mechanical properties. *Polymer*. 42, 815-825.
152. Márquez C. L; Castro J F. M. (2015) Use of Net Present Value, Internal Rate of Return, and Benefit-Cost Ratio in Financial Evaluation of a Vaccination Program Against Foot and Mouth Disease in Venezuela. Cátedra de Economía y Administración. Facultad de Ciencias Veterinarias. Universidad Central de Venezuela.
153. Márquez, F. (2003). Síntesis de procesos Químicos. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Concepción. Concepción, República de Chile.
154. Martín, C; Galbe, M; Wahlbom, C.F; Hahn-Hägerdal, B; Jönsson, L.J. (2002). Ethanol production from enzymatic hydrolysates of sugarcane bagasse using recombinant xylose-utilizing *Saccharomyces cerevisiae*. *Enzyme and Microbial Technology*. 31, 274–282.
155. Martín, C; Klinke, H.B; Thomsen, A.B. (2007). Wet oxidation as a pretreatment method for enhancing the enzymatic convertibility of sugarcane bagasse. *Enzyme Microb. Technol.* 40, 426–432.
156. Martín, C; Wei, M; Xiong, S; Jönsson, L.J. (2017). Enhancing saccharification of cassava stems by starch hydrolysis prior to pretreatment. *Industrial Crops and Products*. 97, 21–31.
157. Martínez, E.A; Silva, S.S; Silva, J.B.A; Solenzal, A.I.N; Felipe, M.G.A. (2003). The influence of pH and dilution rate on continuous production of xylitol from sugarcane bagasse hemicellulosic hydrolysate by *C-guilliermondii*. *Process Biochem*. 38, 1677–1683.
158. Martínez, N; Antonio, R del C; Álvarez, A; Mendoza, A.M; Morales, A.B. (2007). Cinética de hinchamiento de hidrogeles a partir de metil celulosa y poli (acrilamida). *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 6, 337.
159. Martínez, V.H. (2000). Simulación de Procesos en Ingeniería Química. Ciudad México: Plaza y Valdés. Estados Unidos Mexicanos.
160. Mascareñas. J. (2008). La valoración de proyectos de inversión productivos. Finanzas Corporativas. Universidad Complutense de Madrid. España. ISSN: 1988-1878
161. Massa, A; Hernández, S; Lamberti, A; Galletti, C; Russo, N; Fino, D. (2017). Electro-oxidation of phenol over electrodeposited MnOx nanostructures and the role of a TiO₂ nanotubes interlayer. *Applied Catalysis B: Environmental*. 203, 270–281.
162. Matsushita, Y; Wada, S; Fukushima, K; Yasuda, S. (2006). Surface characteristics of phenol–formaldehyde–lignin resin determined by contact angle measurement and inverse gas chromatography. *Industrial Crops and Products*. 23, 115–121.

163. Mesa, L. 2010. Estrategia investigativa para la tecnología de obtención de etanol y coproductos del bagazo de la caña de azúcar. Tesis en opción al título de Doctor en Ciencias Técnicas. Villa Clara, Cuba.
164. Mirahmadi, K; Kabir, M.M; Jeihanipoue, A; Karimi, K; Taherzadeh, M.J. (2010). Alkaline pretreatment of spruce and birch to improve bioethanol a biogas production. *Bioresources*. 5, 928-938.
165. Miravete, A. (2002). Los nuevos materiales en la construcción. 2ª edición. Editorial Reverte. Barcelona, España.
166. Mohamad, M.N; Zakaria, N; Sipaut, C.S; Sulaiman, O; Hashim, R. (2011). Chemical and thermal properties of lignins from oil palm biomass as a substitute for phenol in a phenol formaldehyde resin production. *Carbohydr. Polym.* 86, 112.
167. Mohammadi, S; Kargari, A; Sanaeepur, H; Abbassian, K; Najafi, A; Mofarrah, E. (2014). Phenol removal from industrial wastewaters: a short review. *Desalination and Water Treatment*. 53, 2215-2234.
168. Mohan, J; Prakash, R; Behari, J.R. (2004). Electrochemical detection and catalytic oxidation of phenolic compounds over nickel complex modified graphite electrode. *Applied Ecology and Environmental Research*. 2: 25 - 33.
169. Mohlala, L.M; Bodunrin, M.O; Awosusi, A.A; Daramola, M.O; Cele, N.P; Olubambi, P.A. (2016). Beneficiation of corncob and sugarcane bagasse for energy generation and materials development in Nigeria and South Africa: A short overview. *Alexandria Engineering Journal*. 55, 3025–3036.
170. Morrison, R.T; Boyd, R. (2006). Química Orgánica II. Editorial Félix Varela. La Habana, Cuba.
171. Mosier, N; Hendrickson, R; Brewer, M; Ho, N; Sedlak, M; Dreshel, R; Welch, G; Dien, B.S; Aden, A.M; Ladisch, M.R. (2005a) Industrial scale-up of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn fiber for fuel ethanol production. *Appl. Biochem. Biotech.* 125, 77-97.
172. Mosier, N; Wyman, C; Dale, B; Elander, R; Lee, Y.Y; Holtzapple, M. (2005b). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresour Technol.* 96, 673–86.
173. Mulakhudair, A; Hanotu, J; Zimmerman W. (2016). Exploiting microbubble-microbe synergy for biomass processing: Application in lignocellulosic biomass pretreatment. *Biomass and Bioenergy*. 93, 187-193.
174. Murat, D. Y; Mandras, G; Garau, G. (2017). Environmental and economic sustainability of integrated production in bio-refineries: The thistle case in Sardinia. *Renewable Energy*. 102, 349-360.
175. Nauman, E.B. (2008). Chemical Reactor Design, Optimization and Scale up. 2nd Ed. New Jersey: John Wiley and Sons.
176. Netsch, W. (2005). Tecnología de la madera y del mueble. Editorial Reverte, S.A. España.

177. Neureiter, M; Danner, H; Thomasser, C; Saidi, B; Braun, R. (2002). Dilute-acid hydrolysis of sugarcane bagasse at varying conditions. *Appl Biochem Biotechnol.* 98, 49-58.
178. Noorjahan, S.E; Sekar, S; Sastry, T.P. (2008). Preparation and characterization of cellulose triacetate from *Musa paradisiaca* and cellulose triacetate – polyvinyl chloride blends. *Current Science*, 95, 958.
179. Normah, B; Muhd, M.N; Musaa, M; Subaria, F; Idrisa, N; Mohd, N.S; Ku, K.H. (2013). Effect of dilute sulfuric acid hydrolysis of coconut dregs on chemical and thermal properties. *Procedia Engineering.* 68, 372 – 378.
180. Nsaful, F; Görgens, J; Knoetze, J. (2013). Comparison of combustion and pyrolysis for energy generation in a sugarcane mill. *Energy Convers Manag.* 74, 524–534.
181. Nyawanga, B. (2012). Desarrollo de un caso base para el proceso de producción del etanol combustible a partir de la cáscara de arroz. Tesis en opción al título de Ingeniero Químico. Universidad de Matanzas. Cuba.
182. Odair, J.M. (2013). Polímeros termoplásticos, termofixos e elastómeros. Minicursos. Conselho Regional de Química IV Região (SP). São Paulo, Brasil.
183. Oilvares, M; Guzman, J.A; Natho, A; Saavedra, A.(1988). Kraft lignin utilization in adhesives. *Wood Sci. Technol.* 22, 157–165.
184. Oliva, C.Y; Lopetry, M; González S.E; Pedraza, G.J. (2004). Posibilidades técnico-económicas de producir bioetanol de caña considerando el uso de residuos lignocelulósicos. Congreso Internacional de los Derivados de la Caña de Azúcar. Ciudad Habana. Cuba.
185. Ovando-Chacón, S.L; Waliszewski, K.N. (2005). Preparativos de celulasas comerciales y aplicaciones en procesos extractivos. *Universidad y Ciencia.* 21, 111-120.
186. OXIQUM, S. A (2007). Formalina estabilizada con metanol. Hoja de datos de seguridad de productos.HDS-0002
187. Palmarola-Adrados, B; Galbe, M; Sacchi, G. (2005). Pretreatment of barley husk for bioethanol production. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* 80, 85-91.
188. Palmqvist, E; Hahn-Hägerdal, B. (2000). Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. I: inhibition and detoxification. *Bioresource Technology.* 74, 17-24.
189. Palacios, R. et al. (2012). Ethanol production by enzymatic hydrolysis from sugarcane biomass – the integration with the conventional process. Proceedings of Ecos 2012 – The 25th International Conference on efficiency, cost, optimization, simulation and environmental impact of energy systems. June 26-29. Perugia, Italy.
190. Pan, X.J; Arato, C; Gilkes, N; Gregg, D; Mabee, W;Pye, K; Xiao, Z.Z; Zhang, X; Saddler, J.(2005). Biorefining of softwoods using ethanol organosolv pulping:

- Preliminary evaluation of process streams for manufacture of fuel-grade ethanol and co-products. *Biotechnol. Bioeng.* 90, 473–481.
191. Parajó, J. C; Domínguez, H; Domínguez, J. M. (1997). Improved xylitol production with *Debaryomyces hansenii* Y-7426 from raw or detoxified wood hydrolysates. *Enzyme and Microbial Technology.* 21, 18-24.
192. Parajó, J.C; Garrote, G; Cruz, J.M; Domínguez, H. (2004). Production of xylooligosaccharides by autohydrolysis of lignocellulosic materials. *Trends in food science and Technology.* 15, 115-120.
193. Pereira, A. (2013). Pretratamientos de materiales lignocelulósicos con el sistema la casa – mediador. Trabajo Fin de Máster Estudios Avanzados en Química. Universidad de Sevilla. España.
194. Pérez, J.M; Rodríguez, F; Alonso, M.V; Oliet, M; Echeverría, J. (2007). Characterization of a novolac resin substituting phenol by ammonium lignosulfonate as filler or extender. *Biol. Res.* 2, 270.
195. Pérez, J; Muñoz-Dorado, A; De la Rubia, T; Martínez, E. (2002). Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. *Int. Microbiol.* 5, 53–63.
196. Pernalet, Z; Piña, F; Suárez, M; Ferrer, A; Aiello, C. (2008). Fraccionamiento del bagazo de caña de azúcar mediante tratamiento amoniacal: efecto de la humedad del bagazo y la carga del amoníaco. *Bioagro.* 20, 3-10.
197. Peters, M; Timmerhaus, K. (1991). Plant design and economics for Chemical Engineers. Fourth Edition. McGraw-Hill International Editions. ISBN: 0-97-100871-3. Singapore, Republic of Singapore.
198. Predebón, L.I. (2005). Posibilidades plásticas del polímero acrílico paraloid b-72 utilizado como aglutinante pictórico. Memoria para optar al grado de Doctor. Universidad Complutense de Madrid. España.
199. Prinsen, P. (2010). Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas. Trabajo Fin de Máster Estudios Avanzados en Química. Universidad de Sevilla. España.
200. Qiao, W; Li, S; Guo, G; Han, S; Ren, S; Ma, Y. (2015). Synthesis and characterization of phenol–formaldehyde resin using enzymatic hydrolysis lignin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 21, 1417–1422.
201. Quintana, G.C; Rocha, G.J.M; Goncalves, A.R; Velásquez, J.A. (2008). Evaluation of heavy metal removal by oxidised lignins in acid media from various sources. *Bioresources.* 3(4), 1092 – 1102.
202. Rahman, S.H; Choudhury, J.P; Ahmad, A.L & Kamaruddin, A. (2007). Optimization studies on acid hydrolysis of oil palm empty fruit bunch fiber for production of xylose. *Bioresource Technology.* 98, 554–559.
203. Ramos, L; Breuil, C; Saddler, J. (1992). Comparison of steam pre-treatment of Eucalyptus, aspen, and spruce wood chips and their enzymatic hydrolysis. *Applied Biochemistry and biotechnology.* 34, 37-48.

204. Ratna, D. (2009). Handbook of thermoset resins. Smithers – A Smithers Group Company. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, United Kingdom. ISBN: 978-1-84735-410-5.
205. REN21 (2016). Renewable Energy Network for the 21st Century. Global Status Report. Paris: REN21 Secretariat and Washington, DC: Worldwatch Institute.
206. Rodríguez, A; Ramírez, J. A; Garrote, G; Vásquez, M. (2004). Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: a kinetic assessment. *Journal of Food Engineering*. 61, 143–152.
207. Rolón, Jazmín; Mués C.F; Rodríguez, M.E; Tucci, V; Rodríguez, M.A. (2017). Análisis de los costos de producción de pulpa de celulosa: métodos kraft y mecánico. Facultad Regional Santa Fe, Universidad Tecnológica Nacional. Argentina
208. Romaní, A. (2011). Contribución al estudio de procesos para la obtención de bioetanol de segunda generación. Tesis en opción al Grado de Doctor Universidad de Vigo. España.
209. Romero, N; Socarrás, A; Martínez, M. (2000). Dissolving pulp. En Handbook of sugarcane derivatives (Ed. L.O. Gálvez). Third Edition. Havana, Cuba.
210. Rowell, M. (2005). Handbook of Wood Chemistry and Wood composites. Editorial CRC Press. New York Washington, D. C. ISBN 0-8493-1588-3.
211. Rowell, M.R. (1992). Opportunities for lignocellulosic materials and composites. Emerging technologies for material and chemicals from biomass: Proceedings of symposium. Washington, DC. *American Chemical Society*. p. 26–31.
212. Rowell, M.R; Keany, F.M. (1991). Fiberboards made from acetylated bagasse fiber. *Wood Fiber Sci*. 23, 15–22.
213. Rozman, H.D; Ahmadiyah, K.R & Abubakar, A. (2004). Polyurethane (PU)-oil palm empty fruit bunch (EFB) composites: The effect of EFBG reinforcement in mat form and isocyanate treatment on the mechanical properties. *Polymer Testing*, 23, 559–565.
214. Rumchev, K.B; Spickett, J.T; Bulsara, M.K; Phillips, M.R; Stick, S.M. (2002). Domestic exposure to formaldehyde significantly increases the risk of asthma in young children. *Eur. Respir. J.* 20, 403-408.
215. Sadhukhana, S; Villab, R, Sarkara U. (2016) Microbial production of succinic acid using crude and purified glycerol from a *Crotalaria juncea* based biorefinery. *Biotechnology Reports*.10, 84-93
216. Saddler, J.N; Ramos, L.P; Breuil, C. (1993). Steam pretreatment of lignocellulosic residues [Chapter 3]. In: JN Saddler, editor. Bioconversion of forest and agricultural plant residues. Oxford, UK: CAB International. 73–92.

217. Salazar, V.L.P; Leão, A.L; Rosa, D.S; Gómez, J.G.C; Alli, R.C.P. (2011). Biodegradation of coir and sisal applied in the automotive industry. *J. Polym. Environ.* 19, 677–688.
218. Salgado, R; Vázquez, S.R; Álvarez, A; Licea, A; Castaño, V.M. (2005). Chemical modification of rice husk Surface through alkaline treatments. *Materials Technology.* 20,26-29.
219. Salthammer, T; Mentese, S; Marutzky, R. (2010). Formaldehyde in the indoor environment. *Chem. Rev.* 110, 2536-2572.
220. Sánchez, C. (2009). Lignocellulosic residues: biodegradation and bioconversion by fungi. *Biotechnol Adv.* 27, 185–194.
221. Sangyoka, S; Reungsang, A; Lin, C-Y. (2016). Optimization of biohydrogen production from sugarcane bagasse by mixed cultures using a statistical method. *Sustainable Environment Research.* 26, 235-242.
222. Santana, Y. (2013). Aislamiento de lignina de bagazo de caña de azúcar para su aprovechamiento en la obtención de resinas fenólicas. Tesis en opción al título de Ingeniero Químico. Universidad de Matanzas. Cuba.
223. Scarponi, C. (2015). Hemp fiber composites for the design of a Naca cowling for ultra-light aviation. *Compos. Part B Eng.* 81, 53–63.
224. Scenna, N.J; Benz, S.J. (1999). Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos. Capítulo II. Introducción al diseño de procesos químicos. Breves nociones. ISBN: 950-42-0022-2.
225. Seider, W; Seader. J; Lewin, D. (1999). Process design principles. Synthesis, analysis and Evaluation. J. Wiley & Sons. USA.
226. Semelsberger, T.A; Borup, R.L; Greene, H.L. (2007). Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. *J. Power Sources.* 156, 497- 511.
227. Singh, A; Kumudeswar, D; Durlubh, K.S. (1984). Integrated process for production of xylose, furfural and glucose from bagasse by two-step acid hydrolysis. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 23, 257-262.
228. Sjöström, E. (1993). Wood Chemistry. Fundamentals and applications. Academic Press, San Diego, EE.UU. (8) 47-52.
229. Smith, R. (2005). Chemical Process Design and Integration. New York: John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 0-471-48680-9. United States of America.
230. Smith, W. (1998). Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. Tercera Edición. España. Editorial McGraw-Hill. ISBN: 0-07-059241-1.
231. Solomons, T.W. (1994). Fundamentals of Organic Chemistry. Volumen III. Fourth Edition. John Wiley & Sons. ISBN: 0-47158987-x. New York, United States of America.
232. Solyman, W; Nagiub, H; Alian, N; Shaker, N; Kandil, U. (2017). Synthesis and characterization of phenol/formaldehyde nanocomposites: Studying the effect of incorporating reactive rubber nanoparticles or Cloisite-30B nanoclay on the

- mechanical properties, morphology and thermal stability. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*. 1-8.
233. Srivastava, N; Rawat, R; Singh Oberoi, H; Ramteke, P.W. (2014). A review on fuel ethanol production from Lignocellulosic biomass. *International Journal of Green Energy*. 12, 949 – 960.
234. Stewart, D; Azzini, A; Hall, A; Morrison, I.M. (1997). Sisal fibers and their constituent noncellulosic polymers. *Industrial Crops and Products*. 6, 17-26.
235. Stüber, F; Font, J; Eftaxias, A; Paradowska, M; Suarez, M.E; Fortuny, A; Bengoa, C; Fabregat, A. (2005). Chemical wet oxidation for the abatement of refractory non-biodegradable organic wastewater pollutants. *Process Safety and Environmental Protection*. 83, 371–380.
236. Stücker, A; Schütt, F; Saake, B; Lehnen, R. (2016). Lignins from enzymatic hydrolysis and alkaline extraction of steam refined poplar wood: Utilization in lignin-phenol-formaldehyde resins. *Industrial Crops and Products*. 85, 300–308.
237. Suárez, R. (1994). Caña de azúcar: medio ambiente y desarrollo. En *Memorias del Seminario Internacional Generación comercial de energía eléctrica en la agricultura cañera*. Guatemala. pp. 415-447.
238. Sudhagar, M; Tabil, L.G; Sokhansanj, S. (2004). Grinding performance and physical properties of wheat and barley straws, corn stover and switchgrass. *Biomass and Bioenergy*. 27, 339–352.
239. Sun, Y; Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*. 83, 1–11.
240. Sun, Y; Cheng, J.J. (2005). Dilute acid pretreatment of rye straw and bermudagrass for ethanol production. *Bioresource Technology*. 86, 1599-1606.
241. Taherzadeh, M. J; Karimi, K. (2007). Acid - based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review. *Bioresources* 2, 472-499.
242. Taherzadeh, M. J; Karimi, K. (2008). Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. *International Journal of Molecular Sciences*. 9, 1621-1651.
243. Talebnia, F; Karakashev, D; Angelidaki, I. (2010). Production of bioethanol from wheat straw: An overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. *Bioresource Technology*. 101, 4744–4753.
244. Tejado, A; Peña, C; Labidi, J; Echeverría, J.M; Mondragon, I. (2007). Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol–formaldehyde resin synthesis. *Bioresource Technology*. 98,1655–1663.
245. Teymouri, F; Laureano-Perez, L; Alizadeh, H; Dale, B.E. (2005). Optimization of the ammonia fiber explosion (AFEX) treatment parameters for enzymatic hydrolysis of corn stover. *Bioresour Technol*. 96, 2014–8.
246. Thakur, V.K; Thakur, M.K. (2014). Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites. *Carbohydr. Polym*. 109, 102–117.

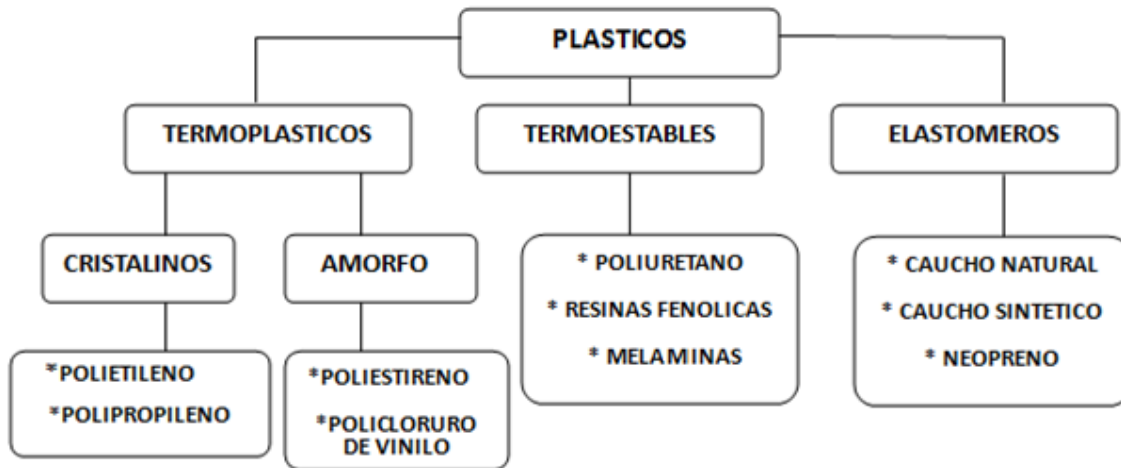
247. Thrasher, J; Kilburn, K. (2001). Embryo Toxicity and Teratogenicity of Formaldehyde. *Archives of Environmental Health: An International Journal*. 56, 300-311.
248. Trapero, Y.M. (2013). Farmacocinética y toxicología del 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (vainillina) en modelos in vivo. Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias de la Salud. Universidad de Oriente. Cuba.
249. Turhan, K; Uzman, S. (2008). Removal of phenol from water using ozone. *Desalination*. 229, 257–263.
250. Turton, R. (2009). *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*. New York: Prentice Hall.
251. Turton, R; Bailei, R.C; Whiting, W.B; Shaeiwitz, J.A; Bhattacharyya, D. (2013). *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*. Fourth Edition. Michigan: Prentice Hall. ISBN-13: 978-0-13-261812-0.
252. Turunen, M; Alcila, L; Pakkanen, T.T; Rainio, J. (2003). Modification of phenol formaldehyde resol resins by lignin, starch and urea. *J. Appl. Polym. Sci.* 88, 582–588.
253. Umi-Kalsom, M.S; Ariff, A.B & Zulkifli, H.S. (1997). The treatment of oil palm empty fruit bunch fibre for subsequent use as substrate for cellulase production by *Chaetomium globosum* Kunze. *Bioresource Technology*, 62, 1–9.
254. Valdés, A. (1999). Cogeneración de energía eléctrica en la industria azucarera cubana: Antecedentes y situación actual. Conferencia Mundial de Biomasa para Energía, el Desarrollo y el Medio Ambiente. La Habana . Cuba,
255. Vargas, D; Toro, A; Betancourt, S. (2013). Compuestos fenólicos reforzados con materiales carbonosos: efecto del tamaño de partícula sobre la fricción deslizante contra discos de fundición. *Revista Colombiana de Materiales*. 5, 87-92.
256. Vasconcelos, F.M. (2010). Avaliação de diferentes pré-tratamentos e deslignificação alcalina na sacarificação da celulose de palha de cana. Universidad de Sao Paulo. Brasil.
257. Vázquez, G; González, J; Freire, S; Antorrena, G. (1997). Effect of chemical modification of lignin on the glue bond performance of lignin-phenolic resin. *Bioresour. Technol.* 60, 191–198.
258. Vegas, R; Alonso, J.L; Domínguez, H; Parajó, J.C. (2005). Manufacture and refining of oligosaccharides from industrial solid wastes. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 44, 614-620.
259. Vidal, P.F; Molinier, J. (1988). Ozonolysis of lignin – improvement of in vitro digestibility of poplar sawdust. *Biomass*. 16, 1-17.
260. Vila, C.S; Parajó, J.C. (2003) Simulation of an organosolv pulping process: generalized material balances and design calculations. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 349-356.

261. Villar, J; Cañete, R; Manganelly, E. (2000). Bagazo hidrolizado: una planta industrial. *International Sugar Journal*. 102, 165-167.
262. Wahono, S.K; Rosyida, V.T; Darsih, C; Pratiwi, D; Frediansyah, A; Hernawan. (2015). Optimization of Simultaneous Saccharification and Fermentation Incubation Time Using Cellulose Enzyme for Sugarcane Bagasse on The Second-Generation Bioethanol Production Technology. *Energy Procedia*. 65, 331 – 336.
263. Walas, S.M (2010). Chemical Process Equipment. Butterworth-Heinemann, Heuristics in Chemical Engineering. Boston, Estados Unidos.
264. Walter, A; Ensinas, A.V. (2010). Combined production of second-generation biofuels and electricity from sugarcane residues. *Energy*. 35, 874–879.
265. Wang, M; Leitch, M; Xu, C. (2009a). Synthesis of phenol-formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins. *European Polymer Journal*. 45, 3380.
266. Wang, M; Leitch, M; Xu, C. (2009b). Synthesis of phenolic resol resins using cornstalk-derived bio-oil produced by direct liquefaction in hot-compressed phenol–water. *J. Ind. Eng. Chem*. 15, 870–875.
267. Wright, L; Boundy, B; Perlack, B; Davis, S and Saulsbury, B. (2006). Biomass Energy Data Book. U S Department of Energy (DOE), Oak Ridge, TN.
268. Xia, C; Zhang, S; Shi, S.Q; Cai, L; Huang, J. (2016). Property enhancement of kenaf fiber reinforced composites by in situ aluminum hydroxide impregnation. *Ind. CropsProd*. 79, 131–136.
269. Xinlongwei, S. Chemical Co. Ltd. Formaldehyde / Formalin solution 37%. China. Disponible en: <http://www.alibaba.com/product-detail/formaldehyde-formalin-solution-37-40> (consultada 17 de enero de 2017).
270. Xinxiang, H. Chemical Co. Ltd. Phenol Formaldehyde resin price. China. Disponible en: <http://www.alibaba.com/product-detail/phenol-formaldehyde-resinprice> (consultada 17 de enero de 2017).
271. Xu, F; Sun, J-X; Sun, R; Fowler, P; Baird, M. (2006). Comparative study of organosolv lignins from wheat straw. *Industrial Crops and Products*. 23, 180–193.
272. Yáñez, R. (2005). Procesos alternativos para la transformación de materiales lignocelulósicos de origen forestal y urbano en productos de interés. Tesis en opción al Grado de Doctor en Química. Universidad de Vigo. España.
273. Yang, X; Zhang, Y; Chen, D; Chen, W; Wang, R. (2001). Eye irritation caused by formaldehyde as an indoor air pollution-a controlled human exposure experiment. *Biomed. Environ. Sci*. 14, 229-236.
274. Yu, J; Paterson, N; Blamey, J; Millan, M. (2017). Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Fuel*. 191, 140–149.
275. Zamora, A. (2017). Carbohidratos o Glúcidos. Estructura Química. Scientificpsychic.com. Disponible en: www.scientificpsychic.com/fitness/carbohidrato2.html. (consultada 17 de enero de 2017).

276. Zhang, W; Ma, Y; Xu, Y; Wang, C; Chu, F. (2013). Lignocellulosic ethanol residue-based lignin-phenol-formaldehyde resin adhesive. *Int. J. Adhes. Adhes.* 40,11.
277. Zhang, Y; Yuan, Z; Mahmood, N; Huang, S; Xu, C.C. (2016). Sustainable bio-phenol-hydroxymethylfurfural resins using phenolated de-polymerized hydrolysis lignin and their application in bio-composites. *Ind. Crops Prod.* 79, 84–90.
278. Zhao, M; Jing, J; Zhu, Y; Yang, X; Wang, X; Wang, Z. (2016). Preparation and performance of lignin–phenol–formaldehyde adhesives. *Intern.J. Adhesion & Adhesives.* 64, 163.
279. Zhao, X.B; Cheng, K.K; Liu, D.H. (2009). Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 82, 815– 827.
280. Zlokarnik, M. 2006. Scale up in Chemical Engineering. 2nd Ed. Austria: Wiley-VCH.
281. Zumalacárregui, L.M; Pérez, O; Rodríguez, P.A; Zumalacárregui, B.M; Lombardi, G. (2015). Potencialidades del bagazo para la obtención de etanol frente a la generación de electricidad. *Ingeniería Investigación y Tecnología.* 3, 407-418.

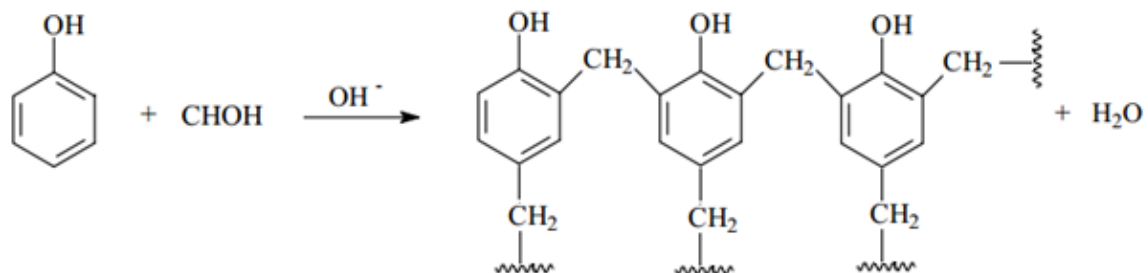
ANEXOS

Anexo 1. Clasificación de los plásticos



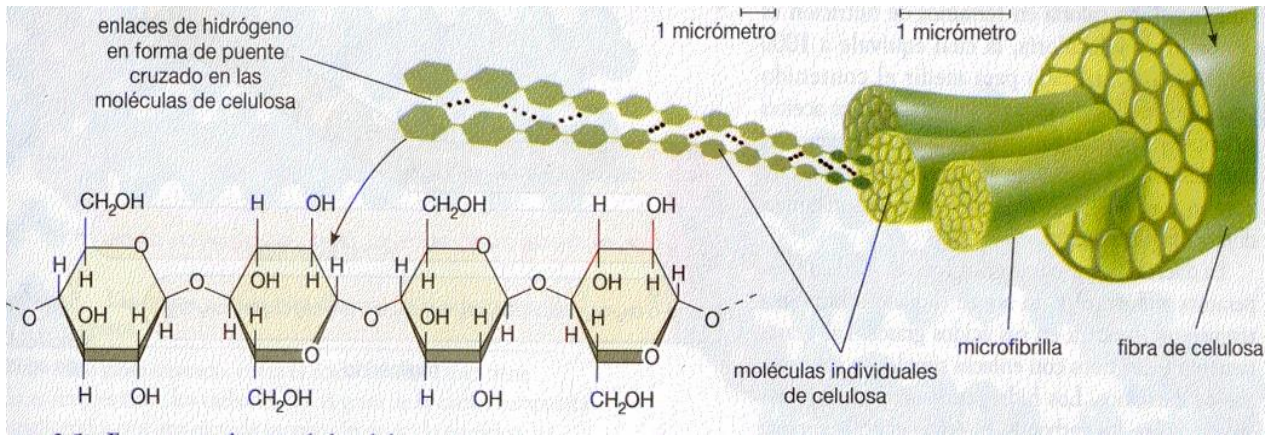
Fuente: Iraheta y Hua, 2012.

Anexo 2. Reacción general para la obtención de resinas fenólicas tipo resol



Fuente: Elaboración propia

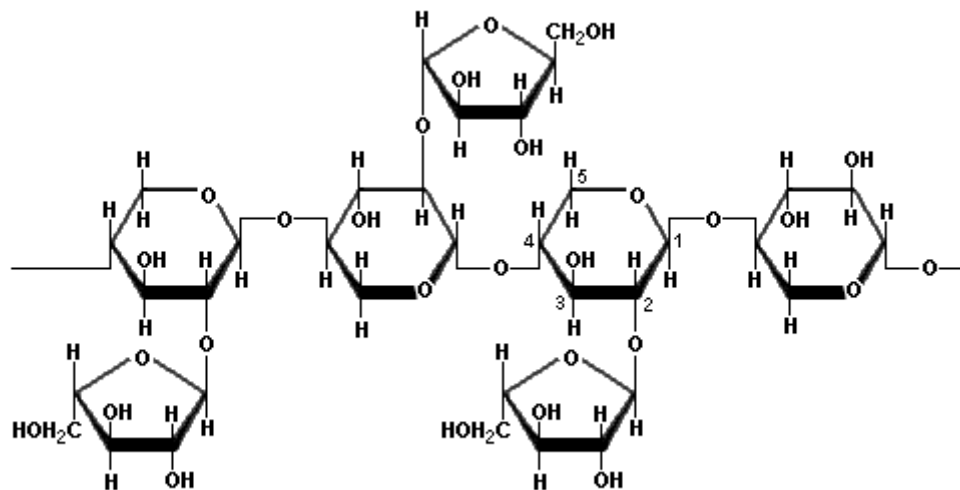
Anexo 3. Estructura de la celulosa



Fuente: Cobaleda, 2016.

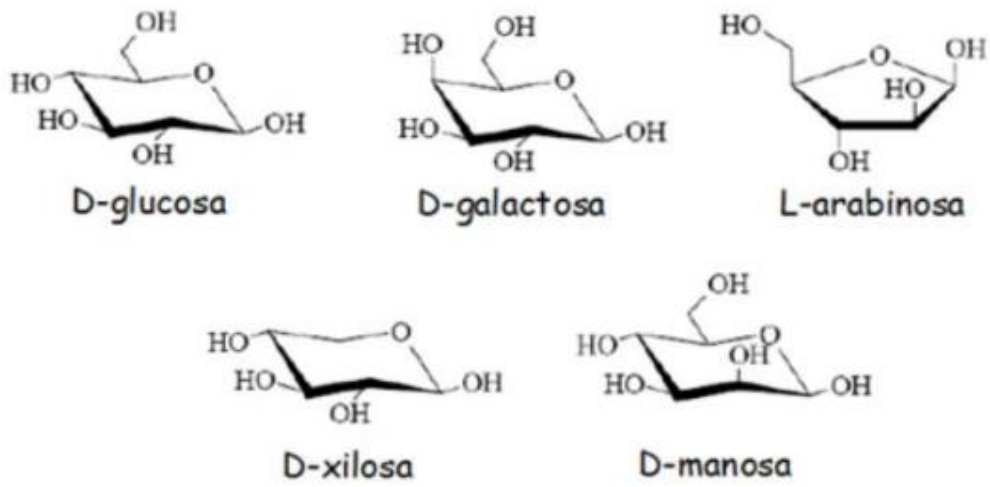
Anexos

Anexo 4. Representación de un fragmento de la estructura de las hemicelulosas



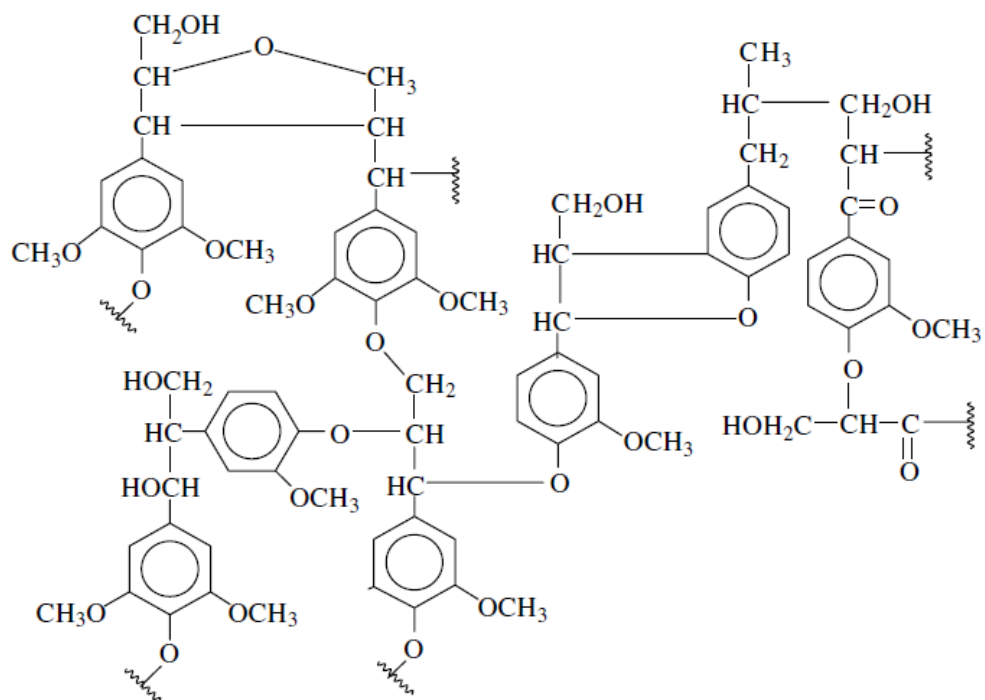
Fuente: Zamora, 2017.

Anexo 5. Azúcares que conforman las hemicelulosas



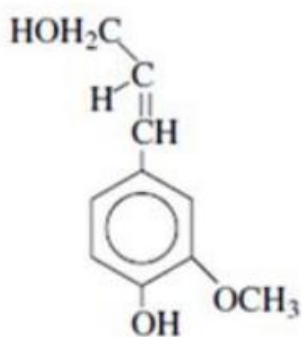
Fuente: Elaboración propia

Anexo 6. Representación de la estructura de la lignina

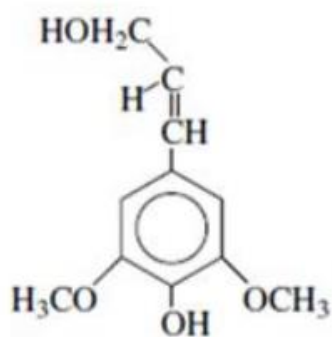


Fuente: Adler, 1977

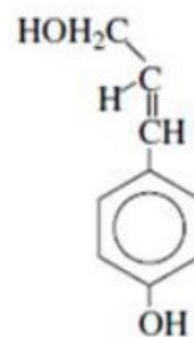
Anexo 7. Precursores de la lignina



Alcohol coniferílico
Unidad guayacilo



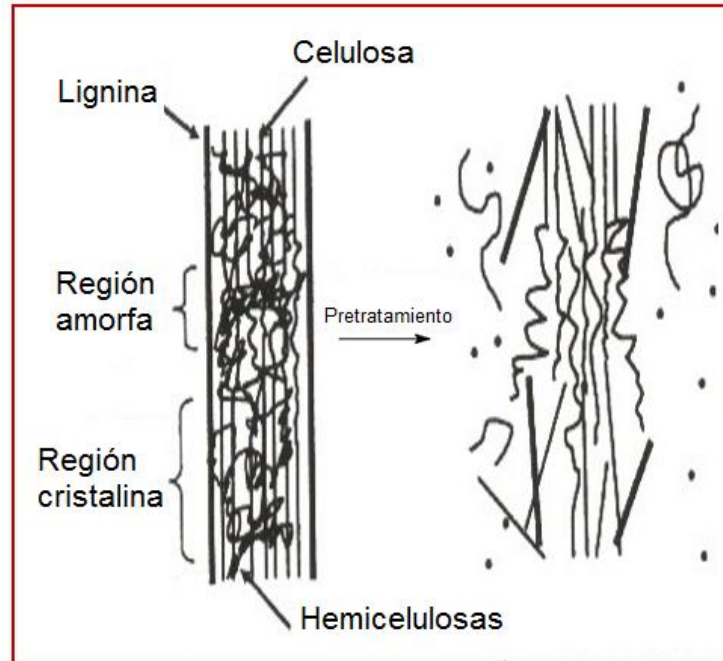
Alcohol sinapílico
Unidad siringilo



Alcohol p-cumarílico
Unidad p-hidroxifenilo

Fuente: Hendricks y Zeeman, 2009.

Anexo 8. Efecto de los pretratamientos a los materiales lignocelulósicos



Fuente: Sun y Cheng, 2002.

Anexo 9. Comparación entre la hidrólisis ácida diluida y la hidrólisis ácida concentrada

Métodos de hidrólisis	Ventajas	Desventajas
Hidrólisis ácida diluida	<ul style="list-style-type: none">➤ Bajo consumo de ácido,➤ Corto tiempo de reacción.	<ul style="list-style-type: none">➤ Altas temperaturas de operación,➤ Bajos rendimientos de azúcares,➤ Problemas de corrosión,➤ Formación de productos indeseables. (inhibidores)
Hidrólisis ácida concentrada	<ul style="list-style-type: none">➤ Bajas temperaturas de operación,➤ Altos rendimientos de azúcares.	<ul style="list-style-type: none">➤ Alto consumo de ácido,➤ Problemas de corrosión,➤ Alto consumo energético para la recuperación del ácido,➤ Largo tiempo de reacción.

Fuente: Taherzadeh y Karimi, 2007

Anexo 10. Datos para la creación del caso base

Tabla 10.1: Propiedades físicas de sustancias involucradas en el proceso

Componentes	Composición (% en peso seco)	Peso molecular	Temp. ebullición normal (°C)	Densidad (kg/m ³)
Celulosa	44,91 ^a	162,14 ^c		1440,00 ^c
Hemicelulosas	25,07 ^a	132,00 ^c		1209,00 ^c
Lignina	23,11 ^a	196,20 ^c		1400,00 ^b
Lignina S		236,20 ^c	150,00 ^c	2350,00 ^c
Xilosa		150,00 ^c	361,81 ^c	1530,00 ^c
Bakelita		124,00 ^c		1180,00 ^d
Fenol		94,11 ^f	181,9 ^f	1056 ^f
Formaldehído		101,00 ^e		1090 ^e

Fuente: (a) Santana, 2013; (b) Castañeda, 2013; (c) López, 2013; (d) Cetin y Özmen, 2002; (e) OXIQUM, 2007; (f) Ficha de Datos de Seguridad, 2012;

Tabla 10.2: Precios estimados para las materias primas, productos, coproductos y utilidades en el proceso de producción de etanol celulósico

Materiales y utilidades	Precio (CUC)	Fuente
Vapor	4 \$/1000 kg	AZCUBA, 2017
Agua	0,1 \$/m ³	AZCUBA, 2017
Ácido sulfúrico (98%)	51 \$/1000 kg	AZCUBA, 2017
Hidróxido de sodio (50%)	1,12 \$/m ³	AZCUBA, 2017
Ácido clorhídrico (37%)	3 – 6 \$/1 kg	Changzhou, 2017
Bagazo de caña de azúcar	21 \$/1000 kg	AZCUBA, 2017
Lignina	180 – 600 \$/1000 kg	Lingyu, 2017
Fenol	1000 – 1300 \$/1000 kg	Baotai, 2017
Formaldehído (37%)	350 - 450 \$/1000 kg	Xinlongwei, 2017
Baqelita	1450 - 1850 \$/1000 kg	Xinxiang, 2017

Tabla 10.3: Humedad de materiales involucrados en el proceso

Materiales	Humedad (%)	Fuente
Bagazo	50	AZCUBA, 2017
Bagazo pretatado	9,86	Santana, 2013
Pulpa celulosa	8,76	Santana, 2013
Lignina	8,88	Santana, 2013

Anexos

Anexo 11. Las condiciones de trabajo de las etapas de la experimentación según Santana, 2013

✓ Pretratamiento con ácido sulfúrico diluido (H_2SO_4).

- Temperatura = 121°C
- Concentración de Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) = 1%
- Contenido de la materia prima = 10%
- Tiempo de reacción = 15 minutos
- Conversión de hemicelulosas en la reacción 1 (Rnx 1) = 56,21%
- Conversión de hemicelulosas en la reacción 2 (Rnx 2) = 9%
- Conversión de hemicelulosas en la reacción 3 (Rnx 3) = 5%
- Conversión de celulosa en la reacción 4 (Rnx 4) = 4,11%

✓ Deslignificación alcalina con hidróxido de sodio (NaOH).

- Temperatura = 121°C
- Concentración de Hidróxido de sodio (NaOH) = 2%
- Contenido del sólido pretratado (celulignina) = 20%
- Tiempo de reacción = 90 minutos
- Conversión de lignina en la reacción 5 (Rnx 5) = 92,35%

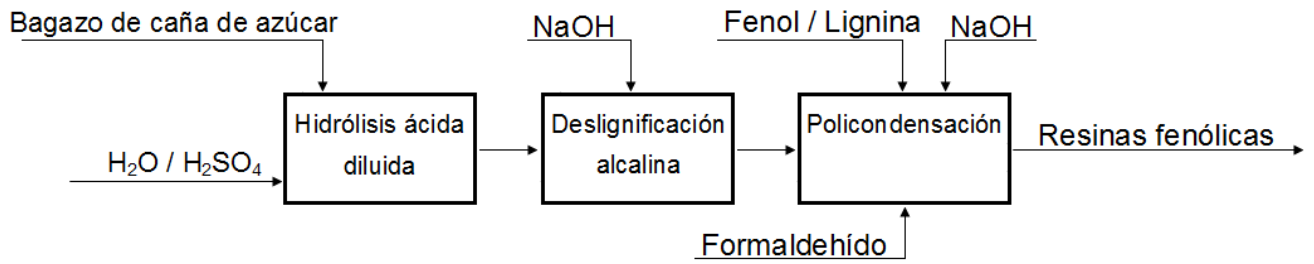
✓ Precipitación química de la lignina soluble con ácido clorhídrico (HCl).

- Temperatura = 30°C
- Concentración del Ácido Clorhídrico (HCl) = 2 mol/L
- pH (licor negro) = 12,93
- pH (final) = 2,0
- Conversión de lignina soluble en la reacción 6 (Rnx 6) = 47,57%

✓ Obtención de las resinas lignina-fenol-formaldehído.

- Temperatura = 90°C
- Concentración de Hidróxido de sodio (NaOH) = 40%
- Porcentaje de sustitución de fenol por lignina = 30%
- Relación fenol + lignina / formaldehído (m/V) = 1:2
- Tiempo de reacción: 300 minutos
- Conversión del fenol en la reacción 7 (Rnx 7) = 61,46%
- Conversión de lignina en la reacción 8 (Rnx 8) = 24,11%

Anexo 12. Diagrama del proceso de flujo en bloques



Fuente: Elaboración propia.

Anexo 13. Especificaciones del reactor de banco que se escoge como modelo para el escalado de los reactores del proceso propuesto

Series 4520 Pressure Reactor System Specifications				
Shaded bar indicates specifications that change within series.				
ModelNumber	4523	4524	4525	4526
Sizes, mL	1000	2000	1000	2000
MaximumPressure	1900 psi (131 bar)			
MaximumTemperature				
with FKM O-ring	225 °C			
with FFKM O-ring	275 °C			
with PTFE Flat Gasket	350 °C			
Vessel Style	Fixed Head		Moveable	
Reactor Mounting	Bench Top			
Closure	Split-Ring (6 CapScrews)			
High PressureClosure	Split-Ring (12 CapScrews)			
ValveConnections	1/8" Male NPT			
MagneticStirrer, Model No.	A1120HC6			
Maximum Torque	16 Inch-Pounds			
Impeller(s), 6 blades	2.28" dia.			
PressureGage, Size	4.5 inches			
Range	0-2000 psi (140 bar)			
Temperature Measurement	Thermowell			
CoolingCoil	Serpentineor Spiral			
Stirrer Motor	1/8 hp variable speed			
Vessel Dimensions				
InsideDiameter, inches	4.00			
InsideDepth, inches	6.6	10.5	6.6	10.5
Weight of Vessel, pounds	28	32	32	36
Reactor Dimensions				
Width, inches w/o Controller	17			
Depth, inches	24			
Height, inches	38*	48	38*	48
Weight, pounds	125	130	120	125

Anexo 14. Principales parámetros de operación y diseño con el cambio de escala

Tabla 14.1: Factor de escala para los principales parámetros de operación y diseño de los reactores a escala industrial

Parámetro	Factor de escala
Diámetro del tanque, d	S
Diámetro del impelente, d_a	S
Volumen, V	S^3
Número de Reynolds, Re	$S^{4/3}$
Número de Froude, Fr	$S^{-1/3}$
Velocidad del agitador, n	$S^{-2/3}$
Potencia por volumen, P	1
Área de transferencia de calor, A_{TC}	S^2
Coefficiente de transferencia de calor, h_i	$S^{-1/9}$

Fuente: Nauman, 2008.

Anexo 15. Principales parámetros de operación y diseño de los reactores a escala industrial

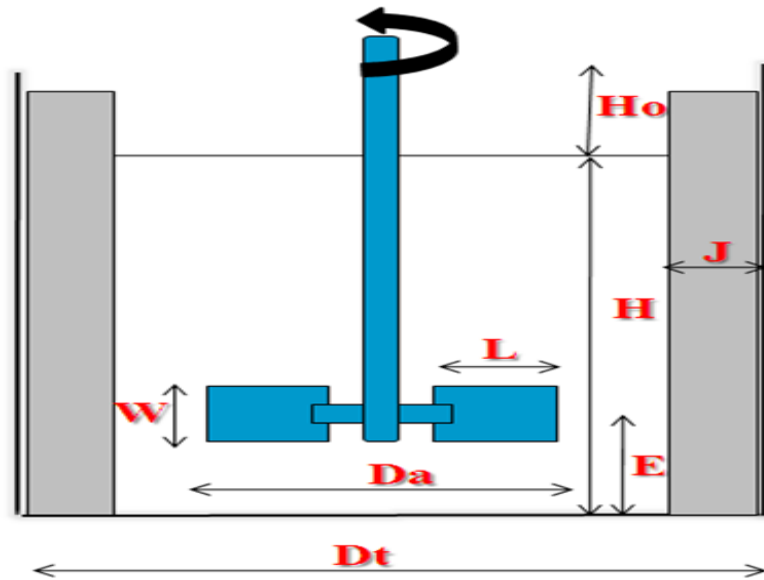


Figura 15.1: Dimensiones características del reactor de tanque agitado

Tabla 15.1: Dimensiones y parámetros de operación del reactor tomado como modelo y los prototipos de 50 m³ y 200m³

Parámetro	Modelo, 0,001 m ³
dt (m)	0,1016
H (m)	0,1692
V (m ³)	1,37E-3
n (rpm)	250
da, (m)	0,058
P (kW)	0,093
A _{TC} (m ²)	0,001
hi (W/m ² K)	912
Re (adim)	60 875
Fr (adim)	0,103
E, m	0,035
L, m	0,011
W, m	0,007
Ho, m	0,042
J, m	0,003

Anexos

Anexo 16. Factores físicos de equipamiento, se definen los factores de escala y datos a procesar

Factores físicos	Magnitud	Factores de escala	Magnitud	Datos a procesar	Magnitud
Máxima inmersión efectiva	0,3	Flujo	0,9	Gravedad específica	1
Máxima sumergencia aparente	0,35	Área	1	Sólidos totales disueltos (TDS) en el líquido de alimentación	0,04
Arco máximo de lavado	0,29	Descarga	1	TDS en la torta seca	0,001
Porción del ciclo bajo vacío	0,75			Presión de vacío (mmHg)	18
				Líquido final contenido en la torta	0,25

Anexo 17. Costos directos e indirectos del módulo simple

Costos directos

- Costo de adquisición del equipo en el lugar donde se fabrica.
- Materiales de instalación (tuberías, aislantes, protección al fuego cimientos y soportes, instrumentación, pintura del equipo y electricidad).
- Mano de obra para instalar el equipo.

Costos indirectos

- Transporte, seguros e impuestos. Incluye todos los costos de transportación de equipos y materiales hasta la planta, los seguros e impuestos aplicables.
- Sobrecargas de construcción. Proporciona beneficios como: seguridad social, salarios, seguro de desempleo, enfermedad vacaciones y sobrecargas del personal supervisor).
- Gasto del contratista de ingeniería. Incluye los salarios y sobrecargas para el personal de ingeniería, dibujo y proyectos.

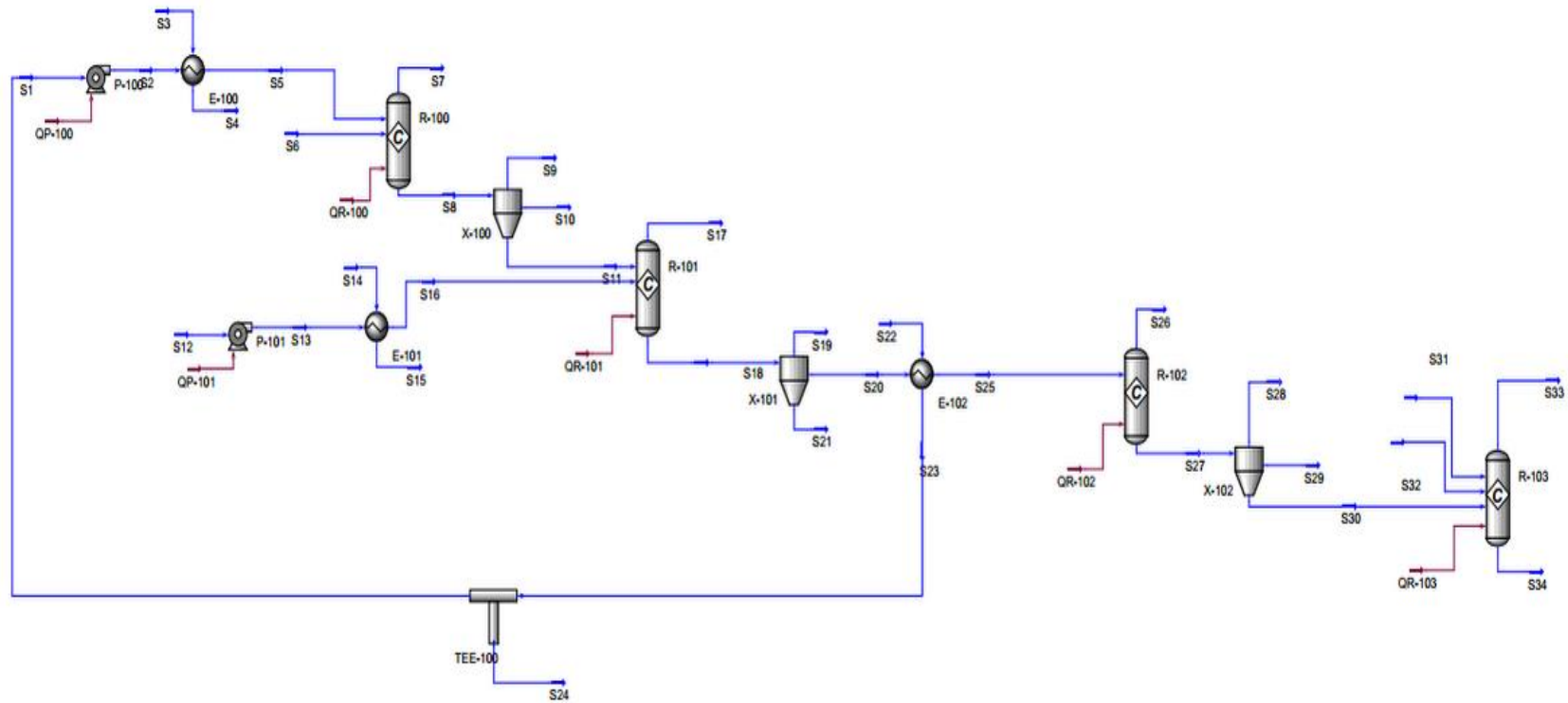
Anexo 18. Operadores requeridos por equipos y factores para estimar el costo de operación

Tabla 18.1: Operadores requeridos por equipos de procesos

Equipos	Operadores
Intercambiadores de calor	0,1
Filtros	0,13
Tanques	0,0
Bombas	0,0
Reactores	0,5

Tabla 18.2: Factores para estimar el costo de operación

Costos directos de operación (<i>DMC</i>)		
	Descripción	Costo
A	Materia prima	C_{RM}
B	Tratamiento de residuales	C_{WT}
C	Utilidades	C_{UT}
D	Mano de obra	C_{OL}
E	Supervisión	$(0,1 - 0,25)C_{OL}$
F	Mantenimiento	$(0,02 - 0,1)FCI$
G	Suplementos operacionales	$(0,1 - 0,2)(1E)$
H	Laboratorio	$(0,1 - 0,2)C_{OL}$
I	Patentes y marcas	$(0 - 0,06)COM$
Costos fijos de operación (<i>FMC</i>)		
A	Depreciación	$(0,05 - 0,1)FCI$
B	Impuestos y seguros	$(0,014 - 0,05)FCI$
C	Sobrecargos	$(0,5 - 0,7)(1D + 1E + 1F)$
Gastos generales de operación (<i>GE</i>)		
A	Administración	$0,15(1D + 1E + 1F)$
B	Distribución y ventas	$(0,02 - 0,2)COM$
C	Investigación y desarrollo	$0,05COM$

Anexo 19. Diagrama de flujo del proceso de producción de resinas fenólicas

Anexo 20. Análisis de continuidad en los reactores de acuerdo a los diferentes tiempos de espera

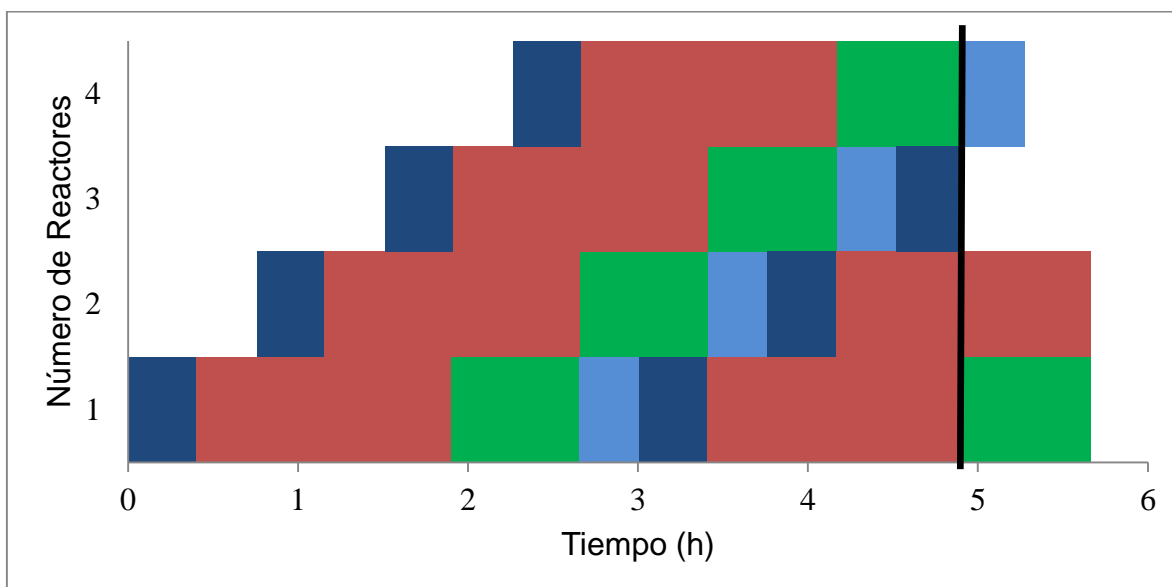


Figura 20.1: Tiempos de espera en la operación de los reactores deslignificación alcalina. Tiempo de llenado (Barra azul); tiempo de reacción (Barra roja); tiempo de descarga (barra verde) y tiempo de limpieza (Barra violeta)

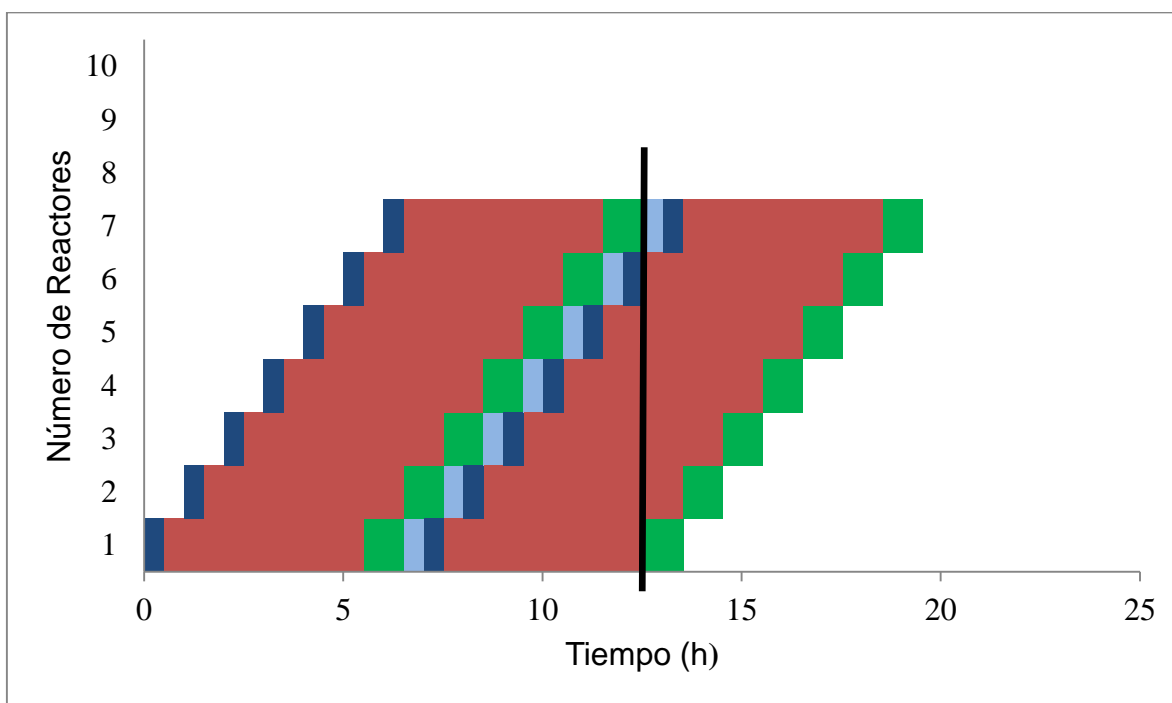


Figura 20.2: Tiempos de espera en la operación de los reactores de reacción de policondensación. Tiempo de llenado (Barra azul); tiempo de reacción (Barra roja); tiempo de descarga (barra verde) y tiempo de limpieza (Barra violeta)

Anexo 21. Parámetros de operación de los filtros de tambor rotatorios al vacío

Filtros	X-100	X-101	X-102
Grosor de la torta	0,75	0,75	0,75
W (kg/m ² de ciclo)	10	10	10
Tiempo (min)	0,3	0,3	0,3
Td / W	0,04	0,04	0,04
Td	0,4	0,4	0,4
Líquido en la torta final (kg/m ² de ciclo)	3,33	3,33	3,33
TDS en sólido lavado en seco (kg/m ² de ciclo)	0,01	0,01	0,01
TDS en licor de torta lavada final (%)	0,3	0,3	0,3
Porcentaje restante, R (%)	7,5	7,5	7,5
Relación de lavado requerida, N	1,35	1,35	1,35
Sobrediseño	1,485	1,485	1,485
WVw (kgL/m ⁴)	49,5	49,5	49,5
Tw (min)	0,22	0,22	0,22
Arco de lavado máximo (%)	7,5	7,5	7,5
Tiempo de ciclo (mpr)	1	1	1
Tiempo de ciclo para el lavado (mpr)	0,77	0,77	0,77
Flujo de sólido seco (t/h)	24,26	11,88	10,19

Anexo22. Flujo de caja para la alternativa donde se incluye la venta de coproductos

FLUJO DE CAJA	INTERÉS	0,1				
	0	1	2	3	4	5
Inversión	11 333 536	0	0	0	0	0
Pagos totales	11 333 536	58 599 704	58 599 704	58 599 704	58 599 704	58 599 704
Cobros totales	0	72 814 752	72 814 752	72 814 752	72 814 752	72 814 752
Mov. de fondos	-11 333 536	14 215 048	14 215 048	14 215 048	14 215 048	14 215 048
Mov. fondos acum	-11 333 536	2 881 512	17 096 560	31 311 608	45 526 656	59 741 704
Mov fondos act	-11 333 536	12 922 771	11 747 974	10 679 976	9 709 069	8 826 426
Años	6	7	8	9	10	11
Inversión	0	0	0	0	0	0
Pagos totales	58 599 704	58 599 704	58 599 704	58 599 704	58 599 704	58 599 704
Cobros Totales	72 814 752	72 814 752	72 814 752	72 814 752	72 814 752	72 814 752
Mov. de fondos	14 215 048	14 215 048	14 215 048	14 215 048	14 215 048	14 215 048
. Mov. Fondos Acu	73 956 752	88 171 800	102 386 848	116 601 897	130 816 945	145 031 993
Mov.Fondos Act	8 024 024	7 294 567	6 631 425	6 028 568	5 480 516	4 982 288
Años	12	13	14	15		
Inversión	0	0	0	0		
Pagos totales	58 599 704	58 599 704	58 599 704	58 599 704		
Cobros totales	72 814 752	72 814 752	72 814 752	72 814 752		
Mov de fondos	14 215 048	14 215 048	14 215 048	14 215 048		
Mov. fondos acum	159 247 041	173 462 089	187 677 137	201 892 185		
Mov fondos act	4 529 352	4 117 593	3 743 266	3 402 969		



Propuesta tecnológica de una planta para la producción de resinas fenólicas a partir de la lignina del bagazo de caña de azúcar

Trabajo de Diploma en opción al título de Ingeniera Química

Autor: Yiliet García García

Tutores: M.Sc. José Luis Laucerica Núñez

Dr.C. Yoney López Hervis

Matanzas, 2017

RESUMEN

En la presente investigación se desarrolla un caso base para la producción de resinas fenólicas partir de la sustitución parcial del fenol por la lignina presente en el bagazo de caña de azúcar, siguiendo el principio de biorrefinerías. El proceso se basa en una secuencia de operaciones que incluye: hidrólisis ácida diluida, deslignificación alcalina y policondensación. Se identificaron las condiciones necesarias para maximizar el contenido de lignina en la materia prima y a partir de estos resultados se propone el diagrama de flujo del proceso y se obtienen los balances de materia y energía mediante el simulador Aspen Hysys v7.1. Se realiza el diseño preliminar de los principales equipos y se determinan los indicadores de factibilidad económica. La planta opera con un flujo de bagazo seco de 306 t/d de manera continua 300 días al año para producir 81,27 t/d de baquelita. Consta de trece reactores discontinuos agitados y enchaquetados, tres intercambiadores de calor de coraza y tubos, dos bombas centrífugas, seis tanques de almacenamiento de materias primas y productos y tres filtros rotatorios a vacío. Se demuestra la factibilidad económica de la propuesta tecnológica, si se incluye el valor agregado de los coproductos generados, donde se obtiene una ganancia de 13 722 285,62 (CUC). El valor actual neto posee un valor de 85 523 421 (CUC), la tasa interna de retorno es mayor que el valor de interés fijado, la rentabilidad es de 23,22%, el costo por peso es 0,81 y se puede recuperar la inversión en un plazo de 0,8 años.

