

Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos”

Facultad de Ciencias Técnicas

Departamento de Química e Ingeniería Química



Trabajo de Diploma

*Obtención de resinas fenólicas a partir de
bagazo de caña de azúcar pretratado por
explosión con vapor.*

Autor: Arianna Forteza Monzón

Tutor: Ing. José Luis Laucerica Núñez

Cotutor: M.Sc. Arley Pérez Rojas

Consultante: Dr.C. Yoney López Hervis

Matanzas, Junio, 2015.

NOTA DE ACEPTACIÓN

Nombre y apellidos.

Firma.

Nombre y apellidos.

Firma.

Nombre y apellidos.

Firma.

DECLARACIÓN DE AUTORIDAD

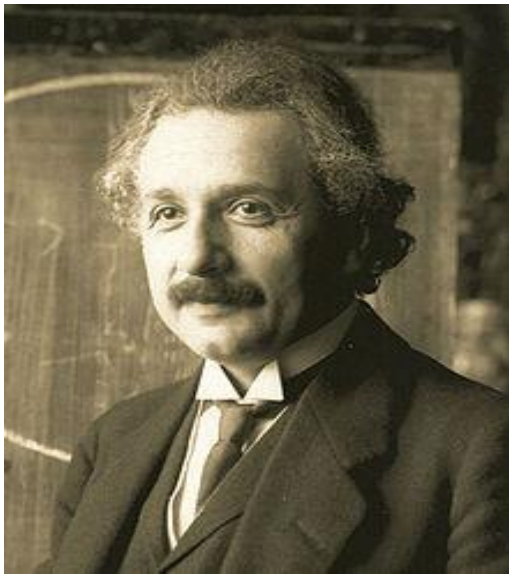
Declaro ser el único autor de este trabajo de diploma que lleva como título: “Obtención de resinas fenólicas a partir de bagazo de caña de azúcar pretratado por explosión con vapor”, que pertenece íntegramente a la Facultad de Ingenierías de la Universidad de Matanzas sede “Camilo Cienfuegos”. Autorizo 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

“No creo en la inmoralidad del individuo, y considero la ética una preocupación exclusivamente humana sobre la que no hay ninguna autoridad sobrehumana”.

A. Einstein



DEDICATORIA

Dedico este trabajo a la memoria de mi madre por ser mi más grande ejemplo, mi guía y mi motor impulsor y a la memoria de mi abuela.

A mi padre y mi hermano, mis abuelos, mis tías, tíos, primos, en fin a toda mi familia, y a mi novio y compañero de todos estos años, a todos ellos doy gracias por su apoyo incondicional y los consejos que siempre me han brindado, por su dedicación del día a día, por su amor, paciencia, comprensión y por el esfuerzo en lograr lo que soy hoy en día.

A mis amigos y mis tutores por su apoyo y su confianza en mí.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a todas aquellas personas que me han apoyado o ayudado durante esta etapa tan importante y durante los cinco años de la carrera. Este trabajo ha sido posible gracias al apoyo de ellos, por eso quisiera ofrecerles mi más sincera gratitud.

Al Ing. José Luis LaucERICA, por aceptar tutorear mi tesis, por ofrecerme su ayuda y conocimientos y experiencia, por brindarme de manera incondicional su apoyo, su paciencia, su amistad, por dedicar su tiempo libre para la realización de este trabajo y ayudarme a realizar mi sueño.

Al M.Sc. Arley Pérez Rojas por ser mi cotutor, por su ayuda y su tiempo brindado, su experiencia y sus conocimientos, por su paciencia y apoyo.

Al Dr.C. Yoney López Hervis, por supervisar este trabajo de diploma y por brindarme sus conocimientos y su experiencia incondicionalmente.

A mi familia a quien se lo debo todo, por brindarme siempre su amor y su comprensión.

A mi padre, mi hermano y mi hermoso sobrino. A mis cuatro tías que han sido para mí como mi madre y nunca podre agradecerles todo lo que han hecho. A mi abuela y mis abuelos a los cuales amo. A mis primas y primos. A mi tío Ignacio y mi padrino Yosvani quienes han sido como padres para mí. A toda mi familia la cual es muy amplia y siempre han estado ahí para mí, en las buenas y en las malas. A todos ellos gracias por confiar en mí y por estar siempre a mi lado brindándome su apoyo absoluto. A la Gallega quien es para mí como una de mis tías.

A mi novio quien ha sido durante toda la carrera mi pareja, mi amigo y compañero. Por confiar en mí, brindarme su amor, apoyo y estar conmigo en las buenas y en las malas, por todos esos momentos que compartimos juntos te doy las gracias.

A mis suegros, a mi cuñada, a Nancy, Ana Laura y María Karla. A la familia de mi novio por acogerme como parte de ella.

Agradecimientos

A mis amistades, a las hermanas que gané durante la carrera Elaine, Mirita, Greta, Claudia, Dainerys y Yiri que aunque te fuiste para nosotras siempre serás otra del grupo no te olvides. A Lele y Rachel que se nos unieron al grupo de amigas. A Jesús J y Yisel mis grandes amigos.

A Jorge Luis (Bony), Juan A, Dairo y Dairón, a mis compañeros de aula con los cual tuve el placer de compartir estos cinco años, de los tengo muy gratos recuerdos.

A los técnicos del laboratorio por su apoyo durante este tiempo y por estar siempre a mi disposición (Carmen, Daililys, Anita, Ivani, Loretta y la muchachita de la escuela Ernest Thaelman).

A todos aquellos profesores que me brindaron su conocimiento durante la carrera. Al profesor Ariel García, a la profesora Irina y el profesor Orozco por su colaboración para la realización de este trabajo.

Al profesor Osmar Calderón, Jefe de departamento de Química Orgánica de la Facultad de Química de la Universidad de la Habana. Sin su ayuda este trabajo no se hubiera hecho realidad.

A la profesora e investigadora Dra.C Maykelis Días Solares, de la Estación Experimental Indio Hatuey y a Mariela (Laboratorio de Monitoreo Costero), sin su aporte no hubiese sido posible la realización de este trabajo.

A los Ingenieros Rubén, Elieser y Jorge Rapado, por su apoyo y atenciones en el Central y Destilería Jesús Rabí.

A todos los que de una forma u otra han formado parte de mi vida o han tenido que ver en la realización de este trabajo.

A todos, muchas gracias.

RESUMEN

El bagazo de caña de azúcar es un residuo lignocelulósico generado en la industria azucarera, a partir del cual se pueden originar productos de alto valor agregado tales como: etanol, baquelitas, carbón activado, tableros de bagazo, entre otros. Se desea aislar la lignina presente en su estructura y utilizarla como sustituyente del fenol para la producción de resinas fenólicas. Con tal fin se realizó un análisis para determinar la composición química del bagazo de caña de azúcar y cuantificar sus componentes: lignina (24,19%), hemicelulosas (24,70%), celulosa (44,35%), minerales (5,93%) y sustancias extractivas (4,04%). Para el fraccionamiento del bagazo se realizan dos etapas de pretratamiento: explosión con vapor y se demuestra que no fue eficiente, debido a que no se solubilizan las hemicelulosas y el material sólido permanece inalterable y un proceso de deslignificación alcalina con hidróxido de sodio, donde se evalúan las condiciones óptimas para obtener los mejores resultados y se alcanza un valor de 16,51% de rendimiento de lignina, para un 3,28% de error. Se obtienen tres resinas fenólicas y se logra sustituir hasta un 50% del fenol por la lignina, con buenas características estructurales, evidenciándose las potencialidades de la lignina alcalina para la obtención de resinas fenólicas.

ABSTRACT

The sugarcane bagasse is a lignocellulosic waste generated in the sugar industry, from which can lead to high value-added products such as ethanol, bakelite, activated charcoal, bagasse boards, among others. It is desired to isolate the lignin present in its structure and use as a phenol substituent for the production of phenolic resins. For this purpose an analysis was performed to determine the chemical composition of sugarcane bagasse and quantify its components: lignin (24.19%), hemicellulose (24.70%), cellulose (44.35%), minerals (5.93%) and extractives (4.04%). For bagasse fractionation two pretreatment steps were carried out: steam explosion, which shows that it was not efficient, because the hemicellulose is not solubilized and solid material remains unchanged and alkaline delignification process with sodium hydroxide where optimum conditions are evaluated for best results, where a value of 16.51% yield of lignin, for a 3.28% error is reached. Three phenolic resins are obtained and achieved substitute up to 50% of the phenol by lignin with good structural characteristics, demonstrating the potential of the alkali lignin for producing phenolic resins.

ÍNDICE

CONTENIDO	PÁGINA
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1	4
1.1. Los plásticos.	4
1.1.1. Clasificación.	5
1.1.2. Propiedades de los plásticos.	6
1.1.3. Proceso de fabricación.	7
1.2. Proceso de fabricación de las resinas fenólicas.	8
1.3. Impacto del uso del fenol en el medio ambiente.	9
1.4. Materiales lignocelulósicos. Características generales.	10
1.4.1. Celulosa.	11
1.4.2. Hemicelulosas.	11
1.4.3. Lignina.	12
1.4.4. Grupos funcionales de la lignina.	12
1.4.5. Usos de la lignina.	13
1.4.6. Otros componentes.	15
1.5. El bagazo de caña de azúcar como materia prima para la producción de resinas fenólicas.	15
CAPÍTULO 2	20
2.1. Etapas de la investigación.	20
2.2. Muestreo, preparación y conservación de la muestra.	20
2.3. Parámetros de caracterización físico – química para bagazo de caña de azúcar.	21
2.3.1. Determinación del % de Humedad y masa seca.	21
2.3.2. Determinación del % de Cenizas.	22
2.3.3. Determinación del % de Extractivos.	22
2.3.4. Determinación de polisacáridos fácilmente hidrolizables (PFH).	23
2.3.5. Determinación de polisacáridos difícilmente hidrolizables (PDH).	24
2.3.6. Determinación de la hidrólisis ácida analítica y lignina de Klason.	25

2.4. Pretratamiento por explosión con vapor del bagazo de caña de azúcar.	26
2.4.1. Parámetros de caracterización físico – química para el material sólido obtenido en el pretratamiento por explosión con vapor.	27
2.5. Diseño experimental en la etapa de la deslignificación alcalina.	27
2.6. Precipitación química de los licores obtenidos en el diseño de experimentos en la etapa de deslignificación alcalina.	28
2.7. Deslignificación alcalina del material sólido obtenido en el pretratamiento por explosión con vapor.	29
2.8. Precipitación química del licor procedente de la deslignificación alcalina.	30
2.9. Parámetros de caracterización físico - química para la lignina alcalina obtenida experimentalmente.	31
2.9.1. Determinación del % de Humedad.	31
2.9.2. Determinación de los espectros IR.	32
2.9.3. Determinación de lignina de Klason	32
2.10. Obtención de la resina fenólica utilizando la lignina alcalina obtenida.	32
2.11. Análisis de los espectros IR para las resinas fenólicas obtenidas.	34
2.12. Análisis estadístico para la caracterización del bagazo de caña de azúcar.	34
CAPÍTULO 3	35
3.1. Resultados de la caracterización físico - química de la cáscara de arroz.	35
3.1.1. Resultados de la determinación del contenido de humedad y masa seca.	35
3.1.2. Resultados de las determinaciones de cenizas, extractivos, celulosa, hemicelulosas y lignina.	35
3.2. Pretratamiento por explosión con vapor del bagazo de caña de azúcar.	37
3.2.1. Análisis de los resultados de la caracterización del sólido obtenido en la explosión con vapor.	37
3.2.2. Resultados de la determinación de los PDH, PFH y la lignina de Klason.	37
3.3. Resultados del diseño de experimentos.	40
3.4. Resultados de la deslignificación alcalina del material pretratado con	

ácido diluido.	42
3.4.1. Precipitación química del licor negro obtenido en la deslignificación alcalina.	43
3.5. Análisis de los parámetros de la caracterización de la lignina alcalina obtenida.	43
3.5.1. Resultados de la determinación del contenido de lignina de Klason.	43
3.5.2. Resultados de la determinación del espectro infrarrojo (IR) de la lignina alcalina obtenida.	44
3.6. Obtención de la resina fenólica utilizando la lignina alcalina obtenida y resultados del espectro IR para las resinas fenólicas obtenidas.	45
3.6.1. Resultados del espectro IR para la resina fenólica BK-0.	47
CONCLUSIONES	49
RECOMENDACIONES	50
BIBLIOGRAFÍA	51
ANEXOS	

INTRODUCCIÓN

En el proceso de fabricación de azúcar se obtiene como principal residuo el bagazo de caña. En Cuba la mayor parte del bagazo producido en estas industrias es utilizado como combustible natural en la generación de vapor para obtener la energía requerida para estas fábricas, lo que representa un ahorro energético considerable. El bagazo constituye la parte fibrosa de la caña de azúcar, es heterogéneo en cuanto a su composición granulométrica y estructural, que presenta relativamente baja densidad y un alto contenido de humedad en las condiciones en que se obtiene del proceso de molienda de la caña.

En la actualidad solamente el 8% - 10% del bagazo producido en Cuba se emplea como materia prima (Valdés, *et al.*, 2000). De ello, el 41% se emplea en la industria de la pulpa y el papel, el 40% como alimento animal y el 19% en la producción de tableros (Noa, *et al.*, 1991). No obstante, se ha demostrado que el bagazo puede ser empleado en más de 40 aplicaciones diferentes (Triana *et al.*, 1990). Una de las aplicaciones que se han estudiado, por su importancia social y ambiental es en la obtención de resinas fenólicas, para reemplazar el fenol por la lignina presente en este material (Santana, 2013; Cruz, 2014). Esta alternativa de sustitución de fenol en las resinas fenólicas está dada por la evidencia de que la lignina es un producto natural que resulta adecuado por su similitud entre grupos funcionales, gran disponibilidad y bajo costo.

El interés de la sociedad científica en estas investigaciones se debe al precio del fenol y además, es una materia prima muy tóxica que se deriva de la industria petrolera. Los fenoles son corrosivos cutáneos y son fácilmente absorbidos por los animales y el hombre a través de la piel y las membranas mucosas. Su toxicidad afecta directamente a gran variedad de tejidos, órganos (pulmones, hígado, riñones, sistema genito - urinario), sistemas de órganos e incluso a los cromosomas. Sus efectos provocan un cuadro general caracterizado por fallo hepático y renal, así como edema pulmonar y cerebral (Martínez, *et al.*, 2009; Laucerica, 2007).

Las resinas fenólicas son polímeros termorrígidos, que se obtienen por una reacción de policondensación entre el fenol y el formaldehído. Estas resinas por su bajo costo, estabilidad dimensional, resistencia al envejecimiento, a la alta tensión y al fuego, presenta una variedad de usos en los sectores industriales, alimenticios y otros, especialmente en recubrimientos (pinturas), adhesivos, compuestos de moldeo, abrasivos, laminados, aislantes, carcasas de motores, bolas de billar, etc. (Zhang, *et al.*, 1997; Cetin y Ozmen, 2002).

Los métodos que se pueden emplear para el fraccionamiento de los principales componentes de los materiales lignocelulósicos y procesar cada uno de ellos para la obtención de productos de alto valor agregado son: explosión con vapor y deslignificación alcalina, con hidróxido de sodio (Gullón, 2011; Romaní, 2011; Aguilar, *et al.*, 2002; Dehnavi, *et al.*, 2011).

Por los argumentos planteados anteriormente y los daños que provoca el fenol sobre el medio ambiente y a la salud del hombre, se puede plantear el siguiente **problema científico**:

¿Será posible sustituir parcialmente el fenol por la lignina de bagazo de caña de azúcar para la obtención de resinas fenólicas y así disminuir los efectos tóxicos del fenol para la salud y el medio ambiente?

Como vía de solución se plantea la siguiente **hipótesis**:

Al sustituir parcialmente el fenol por la lignina obtenida del bagazo de caña pretratado por explosión con vapor para la obtención de resinas fenólicas se podría minimizar el impacto que genera los residuos fenólicos sobre el medio ambiente.

Por lo que se plantea el siguiente **objetivo general**:

Obtener resinas fenólicas a partir de bagazo de caña de azúcar pretratado por explosión con vapor.

Para dar cumplimiento al objetivo general se formulan los siguientes **objetivos específicos**:

- Determinar la composición del bagazo de caña de azúcar del central azucarero Jesús Rabí.
- Realizar un pretratamiento de explosión con vapor al bagazo de caña de azúcar del central Jesús Rabí.
- Evaluar la deslignificación alcalina a la pulpa obtenida en el pretratamiento por explosión con vapor.
- Obtener resinas fenólicas sustituyendo parcialmente fenol por la lignina del bagazo de caña de azúcar.

CAPÍTULO 1

ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO

El análisis bibliográfico estuvo enfocado principalmente a la producción de las resinas fenólicas, los materiales lignocelulósicos (ML) y el bagazo de caña de azúcar, por ser este último una de las materias primas utilizadas para la obtención de la baquelita. También se analiza la información sobre los métodos de pretratamiento como vía para el fraccionamiento de los ML en sus componentes celulosa, hemicelulosas y la lignina, así como el efecto que provoca el fenol sobre el medio ambiente.

1.1. Los plásticos.

La palabra plástico viene del vocablo griego "*plastikos*", que significa moldeable. Las moléculas básicas de los plásticos son los polímeros, y se hallan en estado natural en algunas sustancias vegetales y animales como la madera, el caucho y el cuero. Estos materiales no presentan un punto fijo de ebullición y poseen propiedades de flexibilidad y elasticidad durante un intervalo de temperatura, lo cual permite moldearlas, adaptarlas a diferentes formas y aplicaciones. Las propiedades fundamentales de los plásticos se determinan por su estructura interna. Sus enlaces son por pares de electrones, y no disponen de ningún electrón libre, esto los hace ser malos conductores del calor y la electricidad, por lo que son aislantes (Iraheta y Hua, 2012).

Los plásticos también están compuestos por rellenos, plastificadores, estabilizadores, colorantes, solidificadores (endurecedores) y otras adiciones especiales (ingredientes) (Alfonso, 2002).

Entre las mayores aportaciones al desarrollo social, económico y tecnológico de la última mitad del siglo XX son los plásticos. Su ligereza, flexibilidad, durabilidad, versatilidad y otras propiedades ofrecen un rango tan amplio de posibilidades de utilización que los hacen aplicables prácticamente a cualquier sector de la sociedad actual (Aracil, 2008).

1.1.1. Clasificación.

Los plásticos se clasifican, según la procedencia de la materia prima en: plásticos naturales (de procedencia natural, vegetal y animal) y plásticos sintéticos (hidrocarburos, petróleo, gas natural y carbón) (Alfonso, 2002).

Los plásticos además se caracterizan por su estructura interna en: termoplásticos, termoestables y elastómeros (Iraheta y Hua, 2012).

Los termoplásticos: Son plásticos que se ablandan con el calor por lo que se pueden moldear con nuevas formas que se conservan al enfriarse. Esto ocurre debido a que las macromoléculas están unidas por débiles fuerzas que se rompen con el calor y a determinadas temperaturas (entre 50°C y 200°C) vuelven a un estado de plasticidad que les permite ser moldeados. Esto permite recuperar todos los plásticos de desechos (que pertenezcan a este grupo), para ser remodelados y formar nuevos objetos, ya que pueden ser moldeados un número de veces ilimitado. Generalmente, estos plásticos son flexibles y resistentes a los golpes. No existe ningún termoplástico que sea 100% cristalino ni, a la inversa, 100% amorfo. Siempre coexiste una parte cristalina y otra amorfa, aunque haya siempre una mayoritaria que define la clasificación del material. Ejemplo de ellos: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC), metacrilato, teflón, celofán, nailon o poliamida (PA) (Santana, 2013).

Los termoestables: Estos plásticos, una vez que se han endurecidos, ya no se reblandecen nuevamente, por mucho que se calientes, a no ser que se le apliquen algún tipo de disolvente. Por ello, los desperdicios producidos al trabajarlos carecen de valor ya que no pueden volver a fundirse. El endurecimiento de estos plásticos también puede obtenerse por reacción química (mediante catalizadores) sin necesidad de calentamiento alguno. Generalmente, arden mal y son difícilmente soldables. Durante el proceso de moldeo se aplica calor para activar la racionabilidad de los monómeros de las cadenas, algunos de los cuáles logran enlazarse con monómeros de otras cadenas. Estos materiales presentan respecto al resto de los plásticos una mayor resistencia térmica por cuanto al aportar más calor no logra romperse la estructura de cadenas (Cruz, 2014). Estos materiales no son reciclables, esto se debe a la reacción

entre cadenas durante el proceso de moldeado que dan lugar a un material muy resistente a la temperatura una vez transformado y que, por tanto, difícilmente se puede volver a fundir para su reutilización. Ejemplo de ellos: poliuretano, melanina y resinas fenólicas (Santana, 2013).

Los Elastómeros: Se caracterizan por una fácil degradación frente al calor y una irreversibilidad del proceso de moldeado, por lo que una vez moldeados no se pueden volver a utilizar como materia prima. Sus características microscópicas basadas en una organización espacial de las cadenas del tipo "muelles de colchón" influyen en el comportamiento macroscópico del mismo caracterizado por una gran flexibilidad (entendida como la capacidad de un sólido de recuperar su forma original tras finalizar un esfuerzo de compresión o de flexión) (Iraheta y Hua, 2012).

De hecho, con frecuencia se mezclan con algún termoplástico para conferirle unas mayores propiedades de flexibilidad e impacto. En cuanto a su procesabilidad se moldean con técnicas similares a las de la industria del caucho, aunque existe una variedad denominada termoplásticos elastómeros que pueden procesarse como termoplásticos. Ejemplo de ellos: caucho natural, caucho sintético y neopreno (Alfonso, 2002).

1.1.2. Propiedades de los plásticos (Iraheta y Hua, 2012).

Tabla 1.1 Propiedades de los plásticos.

Propiedades	
Mecánicas	La resistencia mecánica en los plásticos es relativamente baja, debido a que tienen estructura molecular y contienen poca elasticidad, esto depende de las propiedades mecánicas con respecto al tiempo y la temperatura.
Térmicas	El comportamiento térmico de los plásticos también es función de su estructura. Algunos plásticos se vuelven quebradizos a bajas temperaturas que son específicas para cada uno de ellos. Si las temperaturas aumentan, se disminuye la rigidez. Los electrones de los plásticos no se mueven, son materiales con conductividad térmica baja,

	por lo que se consideran aislantes térmicos.
Eléctricas	Los plásticos no disponen de electrones libres móviles, tienen un buen comportamiento como aislantes, es frecuente utilizarlos en la industria eléctrica y electrónica, por ejemplo, para carcazas, aislantes; enchufes, recubrimiento de cable y alambre, entre otros.
Químicas	Por ser materiales inertes (no reactivos) frente a la mayoría de las sustancias líquidas, sólidas y gaseosas comunes, muestran mejores propiedades químicas que los materiales tradicionales como papel, madera, cartón y metales, superados únicamente por el vidrio.
Absorción de humedad:	Es distinta para los diferentes tipos de plásticos, consiste en la absorción de humedad presente en el aire o por la inmersión en agua, dependiente del grado de polaridad de cada plástico. Por ejemplo los plásticos polares como los Poliamidas o los Poliésteres termoplásticos, absorben gran cantidad de ella.
Permeabilidad	Tiene gran importancia en la utilización de los plásticos del sector envase, por ejemplo, en láminas, películas y botellas. La permeabilidad frente a gases y vapor de agua es un criterio esencial para la selección del tipo de material, según el producto a envasar. La permeabilidad también depende del grosor y de la temperatura.
Fricción y desgaste	El comportamiento de los plásticos ante la fricción es muy complejo, se caracteriza por la interacción de los materiales involucrados en el fenómeno, la estructura superficial, el lubricante, la carga específica y la velocidad de desplazamiento.

1.1.3. Proceso de fabricación.

El primer paso en la fabricación de un plástico es la polimerización. Los polímeros se preparan a partir de compuestos simples (monómeros), que producen reacciones de polimerización por condensación y por adición, que forman largas cadenas lineales o entrecruzadas, lo que determina las propiedades físicas del compuesto resultante, obteniéndose infinitas variaciones que dan productos de muy alto peso molecular. Las reacciones de polimerización por condensación, producen varias longitudes de polímeros, así mismo estas reacciones generan subproductos en pequeñas cantidades, como agua, amoníaco y etilenglicol. Mientras que las reacciones de polimerización por

adición producen longitudes específicas, sin generar ningún subproducto. Los materiales plásticos como polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo y poliestireno, utilizados en la producción de envases primarios se obtienen por reacciones de polimerización por adición (Iraheta y Hua, 2012).

1.2. Proceso de fabricación de las resinas fenólicas.

Las resinas a base de fenol y formaldehídos fueron obtenidas inicialmente en 1872 por von Baeyer, pero en ese momento este producto no poseía aplicación técnica alguna ni interés comercial para la época. En 1907, Baekeland desarrolló un método económico para convertir estas resinas a formulaciones moldeables, las cuales fueron transformadas mediante la aplicación de calor y presión a piezas moldeadas duras y resistentes. Al mismo tiempo, divulgó numerosas patentes y una cantidad considerable de aplicaciones para este nuevo material. La primera planta comercial de resinas fenólicas, Bakelite GmbH, inició en el 25 de mayo de 1910 por Rutgerswerke AG en Erkner cerca de Berlín. Esta fue la primera compañía en el mundo en producir una total gama de resinas sintéticas. El mismo año el 10 de octubre Baekeland fundó en Estados Unidos la *General Bakelite Company* (Knop y Pilato, 1985).

Las resinas fenólicas fueron las primeras resinas termorrígidas comercialmente sintetizadas a partir de sustancias de bajo peso molecular y fueron producidas por primera vez hace más de cien años por el científico Leo Baekeland, sin embargo solo se empezó a utilizar comercialmente mucho después (Martínez, *et al.*, 2009).

Su síntesis se realiza a partir de moléculas de fenol y formaldehído (Anexo 1) (Proceso de Baekeland): el formaldehído sirve de puente entre moléculas de fenol y pierde su oxígeno por sufrir dos condensaciones sucesivas, mientras que las moléculas de fenol pierden dos o tres de sus átomos de hidrógeno, en orto y para, de forma que cada formaldehído conecta con dos moléculas de fenol y cada uno de ellos con dos o tres moléculas de formaldehído, dando lugar a entrecruzamientos. En exceso de fenol, la misma reacción de condensación da lugar a polímeros lineales en los que cada fenol sólo conecta con dos moléculas de formaldehído (Askeland y Phulé, 2004; Morrison y Boyd, 2006).

Las resinas fenólicas se producen a nivel industrial hace un centenar de años y se sabe que sus propiedades finales dependen de diversos factores tales como la relación molar del fenol y el formaldehído, el pH de la solución reaccionante, la temperatura y tiempo en los cuales se presenta dicha transformación. En los procesos de reacción de resinas fenol – formaldehído con catalizador ácido, como es el caso de las novolacas, la lignina se incorpora al reaccionar principalmente en sus posiciones libres orto del anillo aromático y raramente lo hace desde la cadena alifática. La lignina puede ser modificada por desmetilación o fenolación, con el objetivo de aumentar los sitios reactivos libres del anillo, de modo que pueda aumentar su reactividad en la reacción con la resina fenólica (Turunem, *et al.*, 2003).

1.3. Impacto del uso del fenol en el medio ambiente.

Las oscilaciones en el precio del petróleo hacen que estas resinas pueden llegar a ser productos muy costosos, por el uso del fenol, el cual es un compuesto aromático altamente tóxico, derivado del petróleo. Debido al costo económico del fenol y su daño a la salud humana y el medio ambiente es necesario utilizar productos naturales como sustitutos parciales del fenol. Los fenoles son compuestos aromáticos que se caracterizan por tener uno o varios grupos hidroxilo unidos directamente al anillo aromático (Martínez, *et al.*, 2009).

Los miembros de esta familia tienen propiedades desinfectantes, plaguicidas, antisépticas, edulcorantes, oxidantes, colorantes y detonantes que han despertado el interés industrial por su diversidad de aplicaciones, por lo cual aumenta el riesgo de dispersión en el medio ambiente. Su presencia en el medio ambiente es consecuencia tanto de acciones naturales como del aporte antropogénico, fundamentalmente de carácter agrícola e industrial (Santana, 2013; Cruz, 2014).

Los fenoles, como los alcoholes, contienen el grupo –OH, lo que les confiere algunas semejanzas. Sin embargo, tanto en la preparación, como en las propiedades estos compuestos son bastantes diferentes. Los fenoles son mucho más ácidos que los alcoholes y en consecuencia son solubles en disolución diluida de hidróxido de sodio (Martínez, *et al.*, 2009).

Los procesos de producción de industrias como son: farmacéutica, perfumería, explosivos, resinas fenólicas, plásticos, textiles, petróleo, colorantes, cuero, papel, coquerías, destilerías de alquitrán, pesticidas y plaguicidas 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 (Santana, 2013; Cruz, 2014).

Los fenoles son corrosivos cutáneos y son fácilmente absorbidos por los animales y el hombre a través de la piel y las membranas mucosas. Su toxicidad afecta directamente a gran variedad de tejidos, órganos, sistemas de órganos e incluso a los cromosomas. 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 (Martínez, *et al.*, 2009).

1.4. Materiales lignocelulósicos. Características generales.

El término “materiales lignocelulósicos” hace referencia a la parte de la biomasa vegetal que está compuesta fundamentalmente por polisacáridos (celulosa y hemicelulosas) y lignina (polímero de naturaleza fenólica). Los ML son unas de las materias primas de interés industrial más importante que existen en el mundo, debido a su composición y propiedades (que los hacen aptos para ser utilizados en multitud de procesos), así como su carácter renovable, su abundancia y su bajo costo (Gullón, 2011).

Existen diferentes clasificaciones de los ML, según su procedencia (Romaní, 2011).

- Materiales de origen forestal. Representan el 70% del total y están generados en los bosques.
- Materiales de origen agrícola. Proceden de los residuos de las cosechas, tales como: tallos y hojas de maíz, paja de cereales, podas de frutales, etc.
- Materiales de origen industrial. Se obtienen de desechos de algunas industrias alimentarias como es el caso de las cáscaras de semillas y cereales durante la limpieza, serrines, bagazo y paja de caña de azúcar, entre otros.

- Materiales de origen urbano. Más de la mitad del peso de las basuras están formadas por materiales como papeles o cartones de composición celulósica.

1.4.1 Celulosa.

La celulosa (ver anexo 2), es el principal componente de las paredes celulares de las plantas superiores. El contenido de celulosa varía entre 36%-51% de la masa seca. Es el polímero biosintético más abundante en la naturaleza, y presenta una gran importancia económica, debido al aprovechamiento tecnológico que se hace de ella. Las moléculas de celulosa, de fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$, son polímeros lineales constituidos por unidades estructurales de D-glucosa (Figura 1.1), unidas mediante enlaces glicosídicos $-(1-4)$. La unión $-(1-4)$ hace que cada unidad de D-glucosa se encuentre girado a 180° , en relación a la unidad precedente (Klemm., *et al*, 2002; Sjöström, 1993; Katzen., *et al*, 1995).

Debido a la formación de enlaces de hidrógeno entre macromoléculas vecinas de celulosa, estas se encuentran empacadas en unidades mayores llamadas microfibrillas, que forman una configuración muy estable, con un grado de cristalinidad muy alto y una gran resistencia a la hidrólisis. Cada microfibrilla está formada por 30-50 cadenas de celulosa y está rodeada por hemicelulosas y lignina (Leononzh y Obolenskaia, 1988; Sjöström, 1993).

1.4.2. Hemicelulosas.

Las hemicelulosas (ver anexo 3) son un grupo heterogéneo de polisacáridos, representan entre 10%–45% en peso seco de los ML y su contenido varía entre 15%-30% de la masa seca para las maderas (Sjöström, 1993; Girio. *et al.*, 2010). Están constituidos por cadenas cortas y ramificadas de azúcares (Figura 1.2), entre los que destacan: pentosas (generalmente D-xilosa y L-arabinosa), hexosas (como D-galactosa, D-glucosa y D-manosa), así como ácidos urónicos (ácido glucurónico, 4-o-metilgalacturónico y galacturónico) y desoxihexosas (ramnosa) (Pérez *et al.*, 2002; Girio. *et al.*, 2010). Además, las hemicelulosas de las maderas duras contienen un mayor número de grupos acetilo que las de las maderas blandas (Sjöström, 1993). Las hemicelulosas de los desechos agrícolas son cercanas por su contenido a las

hemicelulosas de las maderas duras (Leonozh y Obolenskaia, 1988). Por hidrólisis de la fracción hemicelulósica de las maderas duras y de los materiales agrícolas, se obtienen principalmente compuestos de xilosa, mientras que de las hemicelulosas de las maderas blandas se obtienen principalmente compuestos de hexosas (Romaní, 2011).

1.4.3. Lignina.

La lignina (ver anexo 4), supone habitualmente entre el 15%– 25% del peso seco de los ML nativos, después de la celulosa y hemicelulosas, es el polímero natural más abundante en la tierra (Pérez, *et al.*, 2002).

La propiedad física más importante de esta macromolécula orgánica es su capacidad de actuar como aglomerante en la planta, confiriéndole también impermeabilidad y resistencia a ataques externos (tanto ambientales como microbiológicos), así como capacidad para prevenir el envejecimiento de las estructuras que conduce el agua en el interior de las plantas (Pérez, *et al.*, 2002).

La lignina está formada por tres polímeros condensados, alcoholes p-cumaril, coniferil y sinapil (ver anexo 5), que se entrecruzan en una malla compleja, resistente a la hidrólisis ácida y alcalina y a varios complejos enzimáticos, inclusive a enzimas microbianas y del tracto gastrointestinal de animales superiores (Romaní, 2011; Gullón, 2011).

1.4.4. Grupos funcionales de la lignina.

La determinación de los grupos funcionales en la lignina se realizan por medio de métodos espectroscópicos (UV, IR, ¹H NMR y ¹³C NMR) y determinan su reactividad.

Los grupos funcionales de la lignina son más variados que los de la celulosa y las hemicelulosas. Al igual que sus precursores, los polímeros de lignina contienen grupos metoxilo, hidroxilo y algunos grupos carbonilo terminal (aldehído) en las cadenas laterales. El contenido de grupos metoxilo en una preparación de lignina sirve de criterio sobre la transformación ocurrida durante su aislamiento (Cruz, 2014).

Los grupos hidroxilos son los más importantes en las reacciones químicas de la lignina (condensación y oxidación) y se dividen en grupos fenólicos y alcohólicos. Los grupos hidroxilos alcohólicos aparecen con frecuencia esterificados con ácido p-hidroxibenzoico y con ácido p-hidroxicinámico. La mayoría de los hidroxilos fenólicos no están libres, sino combinados a través de alguno de los enlaces característicos con la unidad de fenilpropano vecina (Rowell, 2005).

1.4.5. Usos de la lignina.

La lignina se presenta como una alternativa muy atractiva para la sustitución de fenol, debido a la similitud estructural existente entre este compuesto natural de carácter fenólico con las resinas fenol-formaldehído (Hattallia, *et al.*, 2002). La lignina es, después de la celulosa, el polímero más abundante en el mundo vegetal y se encuentra en la pared celular de las plantas. Es un polímero natural tridimensional, dispuesto al azar, compuesto por unidades de fenilpropano con grupos hidróxilos y metóxilos, agrupados en moléculas de hidroxifenilo, guayacilo y siringilo (Fengel y Wegener, 2003). A nivel industrial, la lignina se obtiene como un subproducto de las pastas celulósicas, pues forma parte del licor negro proveniente de los procesos de pulpeo, en este caso del bagazo de caña de azúcar, debido a que representa una materia prima barata y abundante. Además, para la industria papelera puede ser una alternativa de reducción de la DQO de sus efluentes y permite también la revalorización de este subproducto. En dependencia de la fuente y los métodos de extracción son las características físico-químicas de las ligninas y por ende su adecuado uso en formulaciones de polímeros puede variar notablemente.

Otro de sus usos se encuentran en el sector de la salud, donde se tiene referencia fue la utilización de la lignina hidrolítica en la producción de un preparado para el tratamiento de trastornos agudos del estómago y el intestino basado en su gran poder de absorción. Un procedimiento similar fue usado en la producción de un preparado de lignina medicinal nombrado Polifepan, el cual se usó para el tratamiento de trastornos digestivos (Cruz, *et al* 1997).

Se han reportado múltiples actividades biológicas de la lignina. Inhibe el crecimiento del mosaico del tabaco, suprime la proliferación del hepatoma AH414 y su hepatocarcinógenesis, así como un efecto protector de las células del hígado contra las lesiones producidas por los antibióticos. Se han verificado que fracciones solubles de lignina presentan actividad antiviral sobre el virus del Herpes Simplex 1 y 2, la encefalitis equina y el VIH (Cruz, *et al* 1997). Además se ha demostrado influencias positivas en el desarrollo de enfermedades como el cáncer de mama, próstata y colon, conjuntamente se comercializa como medicamentos o pseudomedicamentos (Santana, 2013).

Las ligninas sin modificar, libres de azufre, han encontrado un importante campo de aplicación para la fabricación de las resinas fenol-formaldehído, de aplicación en la fabricación de tableros de aglomerado y otros materiales rígidos. También en la fabricación de polímeros con dominios alifáticos y aromáticos, surfactantes poliméricos y como emulsionantes en mezclas de betunes y asfaltos (López, *et al.* 2010).

En Cuba se ha desarrollado un derivado de la lignina de bagazo el LIGMED-A registrado para el tratamiento de las diarreas en el cerdo cría y otras especies animales. El LIGMED-A no es tóxico, presenta una efectividad terapéutica comparable con la de otros fármacos usados en el tratamiento anti-diarreico, no se requieren condiciones para su conservación, presenta actividad germicida frente a un número de microorganismos y capacidad atrapadora de radicales superóxido. Actualmente se complementan los estudios con vistas a la introducción en el tratamiento del síndrome diarreico en humanos y se diversifican los usos de este (Cruz, *et al.*, 1997).

La lignina puede ser utilizada también para la remoción de metales pesados (Quintana, *et al.*, 2009; Castañeda, 2013) aditivos para morteros, cementos y hormigón (Marko, 2002; Nadif, *et al.*, 2002), dispersantes (Gargulak y Lebo, 2002), surfactantes y agentes emulsionantes (Liu, 1997).

1.4.6. Otros componentes.

- **Agua:** Proviene de los fluidos biológicos de las plantas, del carácter higroscópico de los ML y de las condiciones climáticas. Representa de un 8% – 10% del peso seco del material lignocelulósico (Gullón, 2011).
- **Cenizas:** Representan entre 0%–15%, se definen como el residuo obtenido en la combustión de una muestra a 575 °C (Romaní, 2011). Están constituidas por sales inorgánicas (silicatos, carbonatos, sulfatos y cloruros de sodio, potasio, calcio y magnesio).
- **Extractos:** Se corresponden con restos de los fluidos biológicos de la planta y se extraen fácilmente con distintos disolventes, su composición es muy heterogénea. Sus funciones en la célula vegetal son de reserva de nutrientes y protección frente a agentes externos (Romaní, 2011).
- **Proteínas:** Suelen estar presentes en pequeñas cantidades y son inherentes al origen biológico de los ML. Están unidas covalentemente a la lignina y a los polisacáridos, la cual procede como puente de unión entre ellos. La proteína más abundante es la extensina, una glicoproteína rica en hidroxiprolina (Gullón, 2011).

1.5. El bagazo de caña de azúcar como materia prima para la producción de resinas fenólicas.

El principal material lignocelulósico a ser considerado en los países tropicales es el bagazo de caña de azúcar, ya que se encuentra disponible en las industrias azucareras, como residuo de esta planta después de extraerse el jugo. Los costos de cultivo, transportación y almacenamiento son cubiertos por las empresas productoras de azúcar (Martín, 2002).

El bagazo y los residuos de la cosecha de la caña de azúcar contienen alrededor de un 70% de carbohidratos, con un contenido de un 41%-52% de celulosa, 25%-30% de pentosas y 18%-25% de lignina (Santana, 2013; Fraguera, 2009), por lo que su composición química es más cercana a la de las maderas duras que a la de las

maderas blandas (Martín y Obolenskaja, 1988; Noa *et al.*, 1991; Gastón *et al.*, 2000; Banerjee y Pandey, 2002).

Los residuos de la cosecha de la caña de azúcar en su mayor parte quedan en el campo o se queman, en dependencia del método de recolección que se emplee y sólo tienen un uso muy limitado como alimento para ganado y como combustible del propio central. En Cuba se usan como combustible solamente 130 000 toneladas de residuos agrícolas de la caña anualmente, lo que representa apenas el 5%-6% del potencial disponible (Rubio y Pérez, 2000).

1.6. Métodos de pretratamientos de los ML.

Los métodos de pretratamiento se utilizan para romper la estructura celular, incrementar la superficie accesible para las enzimas y eliminar la lignina (Hahn-Hägerdal, *et al.*, 1995). Han sido clasificados en cuatro grupos principales: físicos, químicos, físico-químicos y biológicos (Sun y Cheng, 2002).

➤ Métodos físicos de pretratamiento.

Consiste en la reducción del tamaño de partículas de ML con el fin de aumentar la superficie y reducir el grado de polimerización. Con este tratamiento se conseguiría una alteración de la estructura del material sin la solubilización de ninguno de sus componentes químicos. El gasto energético de este tipo de proceso es relativamente alto, en dependencia del tamaño de partícula final (Sun y Cheng, 2002; Romaní, 2011).

➤ Métodos químicos de pretratamiento.

Entre los métodos químicos más usados para el fraccionamiento de los ML para mejorar la accesibilidad de las enzimas a la celulosa se encuentran:

- Hidrólisis ácida: Su principal característica es solubilizar las hemicelulosas en forma de monómeros y por otra parte la fracción celulósica se ve alterada por ser más fácil su conversión a glucosa por vía enzimática. Se ha estudiado el empleo de los ácidos sulfúrico, clorhídrico y fosfórico. Las principales desventajas que presenta este método para la obtención de etanol es que se

- producen compuestos de degradación tóxicos, como grupos fenólicos, ácido acético, furfural e hidroximetilfurfural. El uso de ácidos implica problemas de corrosión de equipos, además la necesidad de neutralizar el ácido provoca el manejo de los lodos de neutralización resultante (Alvira, *et al.*, 2010).
- Procesos organosolv: Se emplean solventes orgánicos, acuosos o mezclas de ambos, con la adición de un catalizador ácido, básico, o sin el empleo de este, para romper los enlaces internos de la lignina y las hemicelulosas. Entre los solventes orgánicos empleados se encuentran: metanol, etanol, acetona, glicerol, ácido acético, etilenglicol, entre otros (Fraguela, 2009).
 - Deslignificación alcalina: los tratamientos alcalinos incrementan la digestibilidad de la celulosa. Se cree que el mecanismo de acción de este tratamiento se basa en la saponificación de los enlaces éster que unen las hemicelulosas y la lignina. La porosidad del material aumenta al romperse estas uniones (Sun y Cheng, 2002). A diferencia de los tratamientos ácidos o hidrotérmicos, los pretratamientos alcalinos son mucho más efectivos en la solubilización de la lignina, pero menos efectivos en la solubilización de las hemicelulosas y la celulosa. El material lignocelulósico tratado con hidróxido de sodio diluido causa un incremento que provoca el aumento de la superficie interna y una disminución del grado de polimerización y de la cristalinidad y una separación entre la lignina y los polisacáridos (Romaní, 2011).
- Métodos físico - químicos de pretratamiento.

Los principales métodos físico-químicos son: explosión por vapor, explosión con amoníaco AFEX), explosión con dióxido de carbono. Estos métodos son mucho más efectivos que los métodos físicos (Tahezadeh y Karimi, 2008).

- Explosión por vapor: Se basa en someter al material lignocelulósico a una inyección directa de vapor saturado a altas temperaturas, típicamente entre 190 - 250 °C, durante un período de tiempo corto, entre 0,5 y 30 minutos. Transcurrido este tiempo se somete el material a una rápida

despresurización. Tiene lugar una combinación de alteraciones químicas (despolimerización y roturas de enlaces) durante el tiempo que está en el reactor y alteraciones físicas (degradación y ruptura de las fibras) que se produce al abrir el reactor. Durante el tratamiento se rompen los enlaces lignina – carbohidratos 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 (Tahezadeh y Karimi, 2008).

Entre los factores que influyen en el tratamiento se encuentran: el tiempo, la temperatura, el tamaño 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.*, 1998; Ballesteros, *et al.*, 2002).

Explosión con amoníaco: El material se expone a amoníaco a altas temperaturas y alta presión durante un período de tiempo. Cuando la presión es liberada, provoca una rápida expansión del amoníaco que causa el hinchamiento y alteración física de las fibras del material o su decristalinización parcial. Este tratamiento modifica las características estructurales de la lignina y despolimeriza las hemicelulosas (Sun y Cheng, 2002).

Explosión con dióxido de carbono: Este método se basa en el uso del dióxido de carbono como fluido supercrítico. Puede eliminar la lignina y aumentar la digestibilidad del sustrato. Se pueden añadir co-solventes como el etanol, el agua y el ácido acético, lo que hace que se mejore la deslignificación del material. Las principales ventajas que presenta este tratamiento son: disponibilidad de la tecnología a un costo relativamente bajo, no produce productos de degradación tóxicos y se considera un proceso amistoso con el medio ambiente (Tahezadeh y Karimi, 2008). El inconveniente más importante es que el dióxido de carbono supercrítico podría ser demasiado caro para un uso industrial.

➤ Métodos biológicos.

Los métodos biológicos de pretratamiento se basan en el empleo de hongos y enzimas, mediante los cuales se logra fraccionar la lignina, las hemicelulosas y parcialmente a la celulosa, por lo que mejora la digestibilidad de la misma (Kumar, *et al.*, 2009). Los microorganismos empleados en estos procesos son los hongos de la podredumbre blanca y parda. Los hongos de la podredumbre parda atacan principalmente a la celulosa y los de la podredumbre blanca actúan sobre la celulosa y la lignina.

Estos microorganismos son productores de celulosa, hemicelulosas y enzimas degradativas de la lignina, como ligninasas, lignina peroxidasas, polifenoloxidasas, lacasas y enzimas reductoras de quinonas (Tengerdy y Szakacs, 2003). Entre las principales ventajas que presentan los pretratamientos biológicos se destacan los bajos requerimientos energéticos y las condiciones de operación suaves (Sun y Cheng, 2002). Entre los inconvenientes el más importante es el tiempo que requiere este proceso que oscila entre varios días y semanas (Romani, 2011).

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Etapas de la Investigación.

El trabajo experimental se desarrolló en el central Jesús Rabí y en los laboratorios de Química del departamento de Química e Ingeniería Química de la Universidad de Matanzas.

En la primera etapa de la investigación se realizó la caracterización físico - química del bagazo de caña de azúcar perteneciente al central azucarero Jesús Rabí. Todas las determinaciones fueron realizadas según los Procedimientos de Laboratorios Analíticos (LAP) y sus métodos de análisis normalizados de la biomasa, establecidos por el Laboratorio Nacional de Energía Renovable del Departamento de Energía de los Estados Unidos (NREL) por sus siglas en inglés. Disponible en: http://www.nrel.gov/biomass/analytical_procedures.html.

La segunda etapa consiste en el pretratamiento por explosión con vapor del bagazo de caña de azúcar, así como la caracterización físico-química del material sólido obtenido.

La tercera etapa del trabajo experimental consistió en un diseño experimental para seleccionar las mejores condiciones de la deslignificación alcalina del bagazo de caña de azúcar obtenido en el pretratamiento por explosión con vapor.

En la cuarta etapa de la investigación se realiza la obtención de la resina fenólica, donde se emplea la lignina alcalina obtenida en sustitución del fenol.

2.2. Muestreo, preparación y conservación de la muestra.

El bagazo de caña de azúcar fue obtenido en el central azucarero Jesús Rabí, del municipio Calimete, provincia de Matanzas. La muestra fue secada al aire 72 h, y en estufa durante 48 h a una temperatura de a 50°C. Posteriormente, el material seco fue tamizado en zaranda vibratoria (VEB MLW Labortechnik ILMENAU IHVR-2, Alemania) para obtener una fracción con un tamaño de partícula de 1 mm, la cual fue utilizada en los análisis de la composición físico-química y otra fracción de 2 mm, que fue utilizada

en los tratamientos. Ambas fracciones fueron homogenizadas para garantizar una composición similar. Se conservaron en bolsas plásticas de polietileno.

2.3. Parámetros de caracterización físico-química para el bagazo de caña de azúcar.

Para la caracterización físico-química de la muestra se determinó el % humedad, el contenido de cenizas, extractos y sus principales componentes: celulosa, hemicelulosas (reportadas como polisacáridos difícilmente hidrolizables y polisacáridos fácilmente hidrolizables, respectivamente) y la lignina (reportada como lignina de Klason).

2.3.1. Determinación del % de humedad y masa seca.

Para la determinación de la humedad fue utilizado el procedimiento planteado en el (NREL) (LAP). *Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples*, de los laboratorios de energía renovable de los Estados Unidos (Sluiter, *et al.*, 2008). Este método se basa en el análisis gravimétrico por volatilización indirecta.

Materiales utilizados:

- Crisoles de porcelana, 50 mL.
- Estufa – incubadora digital con control térmico AASET YLD-6000, Alemania.
- Balanza analítica digital Sartorius BS 124 S, máx. 120 g, con una precisión de 0.1mg, China.
- Desecadora.

Procedimiento:

Se pesa 1g de la muestra, se coloca en la estufa a 105 °C, hasta obtener peso constante (dos pesadas consecutivas deben diferenciarse de no más de 0.2 mg).

2.3.2. Determinación del % de Cenizas.

La determinación de la ceniza fue realizada a partir del procedimiento planteado por el (NREL) (LAP). *Determination of Ash in Biomass*, de los laboratorios de energía renovable de los Estados Unidos (Sluiter, *et al.*, 2005). Este método se basa en el análisis gravimétrico.

Materiales utilizados:

- Crisoles de porcelana, 50 mL.
- Horno mufla analógico con control térmico AASET YLD-6000, Alemania.
- Balanza analítica digital Sartorius BS 124 S, máx 120 g, con una precisión de 0.1mg, China.
- Desecadora.

Procedimiento:

Se pesa 1g de la muestra, se coloca en la mufla a 750 °C por un tiempo mínimo de 24 ± 6 h, se pesa nuevamente y se repite la operación hasta obtener peso constante (dos pesadas consecutivas deben diferenciarse de no más de 0.2 mg).

2.3.3. Determinación del % de Extractos.

La determinación del contenido de extractos fue realizada a partir del procedimiento planteado por el (NREL) (LAP). *Determination of Extractives in Biomass*, de los laboratorios de energía renovable de los Estados Unidos (Sluiter, *et al.*, 2005a). Este método se basa en el análisis gravimétrico, por extracción sólido - líquido.

Materiales utilizados:

- Balanza analítica digital Sartorius BS 124 S, máx. 120 g, con una precisión de 0.1mg, China.
- Dedales de extracción.
- Baño termostataado, Midingen / Sitz Freital, Alemania.
- Aparato de extracción Soxhlet.

- Estufa – incubadora digital con control térmico AASET YLD-6000, Alemania.
- Evaporador rotatorio analógico, IKA RV 05 Basic. Baño de agua, IKA HB4 Basic. Alemania.
- Desecadora.

Reactivos químicos:

- Etanol 95 %, PA.

Procedimiento:

Se pesan de 5 g de muestra y se coloca en el dedal de extracción. Se coloca el mismo en un aparato Soxhlet y se realiza la extracción durante 24 h utilizando 160 mL de etanol 95 % como disolvente. Finalizado el tiempo de extracción, se retira el dedal y se lava la muestra con etanol 95 %. El balón, que contiene el etanol y los extractos, se lleva a un evaporador rotatorio recuperándose el etanol por evaporación a vacío, a $45 \pm 5^\circ\text{C}$. Se enfría en desecadora y se pesa.

2.3.4. Determinación de polisacáridos fácilmente hidrolizables (PFH).

La determinación de los polisacáridos fácilmente hidrolizables (PFH) se realiza según lo planteado por Leononzh y Obolenskaia, 1988. Este método se basa en el análisis gravimétrico por solubilización de las hemicelulosas.

Materiales utilizados:

- Equipo de reflujo.
- Pipeta aforada, 15 mL.
- Vaso de precipitado, 100 mL.
- Probeta, 250 mL.
- Baño de María, Midingen / Sitz Freital, Alemania.
- Balanza analítica digital Sartorius BS 124 S. Máx 120g, con una precisión de 0.1 mg. China.
- Estufa – incubadora digital con control térmico AASET YLD-6000, Alemania.

- Equipo de filtración a vacío.
- Vasos filtrantes.
- Bomba de vacío, ILMVAC 400171, Alemania.
- Desecadora.

Reactivos químicos:

- Ácido clorhídrico 5%, PA.

Procedimiento:

Se pesan 2 g de biomasa lignocelulósica libre de extractos. Se añade en un balón esmerilado de 100 mL, y se mezcla con 20 mL de ácido clorhídrico al 5%. Se agita cuidadosamente por un tiempo de 30 minutos. Se refluja la mezcla durante 3 h en baño de María. Transcurrido el tiempo se filtra a vacío, el residuo sólido se seca y se pesa.

2.3.5. Determinación de polisacáridos difícilmente hidrolizables (PDH).

La determinación de los polisacáridos difícilmente hidrolizables (PDH) se realiza según lo planteado por Leononzh y Obolenskaia, 1988. Este método se basa en el análisis gravimétrico por solubilización de la celulosa.

Materiales utilizados:

- Equipo de reflujo.
- Pipeta aforada, 15 mL.
- Vaso de precipitado, 100 mL.
- Probeta, 250 mL.
- Baño de María, Midingen / Sitz Freital, Alemania.
- Balanza analítica digital Sartorius BS 124 S. Máx. 120g, con una precisión de 0.1 mg. China
- Estufa – incubadora digital con control térmico AASET YLD-6000, Alemania.
- Equipo de filtración a vacío.

- Vasos filtrantes.
- Bomba de vacío, ILMVAC 400171, Alemania.
- Desecadora.

Reactivos químicos:

- Ácido sulfúrico 72%, PA.

Procedimiento:

Se pesa el residuo obtenido en la determinación de polisacáridos fácilmente hidrolizables (PFH) en un vaso de precipitado de 100 mL. Se mezcla con 15 mL de ácido sulfúrico al 72% y se agita periódicamente durante 2 h a temperatura ambiente. Cumplido este tiempo se transfiere la mezcla cuantitativamente a un balón esmerilado de 500 mL. Se agrega 135 mL de agua destilada y se calienta a reflujo durante 2 h en baño de María. Transcurrido el tiempo se filtra a vacío. El residuo sólido se seca y se pesa.

2.3.6. Determinación de la hidrólisis ácida analítica y lignina de Klason.

La determinación de la hidrólisis ácida analítica y la lignina de Klason fue realizada a partir del procedimiento planteado por el (NREL) (LAP). *Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass*, de los laboratorios de energía renovable de los Estados Unidos (Sluiter, *et al.*, 2008a).

Materiales utilizados:

- Tubos de ensayo 16 x 100 mm.
- Pipeta de 5 mL.
- Agitadores de vidrio.
- Frascos roscados de 250 mL.
- Baño termostataado, Midingen / Sitz Freital, Alemania.
- Balanza analítica digital Sartorius BS 124 S, máx 120 g, con una precisión de 0.1mg, China.

- Estufa – incubadora digital con control térmico AASET YLD-6000, Alemania.
- Autoclave, Advantage AL02-03-100, China.
- Equipo de filtración a vacío.
- Vasos filtrantes.
- Bomba de vacío, ILMVAC 400171, Alemania.
- Desecadora.

Reactivos químicos:

- Acido sulfúrico 72 %, PA.

Procedimiento:

Muestras de 0.3 g de bagazo de caña de azúcar libre de extractos se añaden en un tubo de ensayo con 3 mL de ácido sulfúrico al 72 %, y se hidrolizan 1 h en baño termostático a 30 °C. Finalizado el tiempo, la mezcla se transfiere a un frasco roscado de 250 mL, y el ácido sulfúrico se diluye hasta 4 % por la adición de 84 mL agua destilada. Los frascos se colocan en autoclave a 121 °C por 1 h.

Posteriormente, el contenido de los frascos se filtra a vacío utilizando vasos filtrantes. El residuo sólido de los filtros, se secan a 105 °C por un tiempo de 24 h, se enfrían en desecadora, y se pesan en balanza analítica. La lignina de Klason se determina como el residuo sólido de la hidrólisis ácida analítica a las muestras de biomasa.

2.4. Pretratamiento por explosión con vapor del bagazo de caña de azúcar.

El pretratamiento por explosión con vapor del bagazo de caña de azúcar se realizó en un reactor industrial (hidrolizador) perteneciente a la planta de alimento animal, ubicada en el poblado de Jesús Rabí, en el municipio Calimete, en la provincia de Matanzas.

Materiales utilizados:

- Reactor Caldema, Brasil.

Procedimiento:

La muestra de 1 ton de biomasa lignocelulósica se añade al reactor, el cual ocupa un volumen de 5 m³. Se inyecta vapor sobrecalentado a una temperatura de 216°C – 300°C. La mezcla se trata por un tiempo de 7 minutos y se descomprime, donde pasa el material a un tanque para estabilizar a la temperatura ambiente.

2.4.1. Parámetros de caracterización físico - química para el material sólido obtenido en el pretratamiento por explosión con vapor.

En la caracterización físico-química del material sólido de la explosión con vapor, se consideró el % de humedad, cenizas y el contenido de celulosa, hemicelulosas y lignina. Estos métodos fueron descritos en el epígrafe 2.3.

2.5. Diseño experimental en la etapa de la deslignificación alcalina.

La deslignificación alcalina con hidróxido de sodio al material obtenido en el pretratamiento por explosión con vapor fue realizada al aplicar un diseño de experimentos de superficie de respuesta compuesto central y se ajustó un modelo de para la obtención de los parámetros óptimos de operación. Se planificó un total de 16 corridas experimentales (Anexo 6) siguiendo un diseño 2³ con dos réplicas en el centro y seis puntos en estrella. Los factores con sus niveles corresponden a la concentración de hidróxido de sodio (1, 3, 5 %), la concentración de sólido (5, 12,5, 20 %) y el tiempo (60, 90 y 120 minutos). La temperatura de trabajo es de 100°C y se fija esta variable por resultados de investigaciones previas con la misma materia prima (Rocha, *et al.*, 2011). La variable de respuesta que se utiliza es la lignina recuperada.

Todos los experimentos fueron realizados por triplicado. Los resultados experimentales fueron procesados estadísticamente usando el software Statgraphics versión 5.0. Para cada resultado se calculó la media, la desviación estándar y el coeficiente de variación.

Materiales utilizados:

- Baño de agua termostataado. Marca MLW, Alemania.
- Agitador de hélice digital IKA, modelo RW 20, Alemania.

- Reactores tubulares de acero inoxidable, 60 mL.
- Vasos filtrantes.
- Equipo de filtración a vacío.
- Bomba de vacío, ILMVAC 400171, Alemania.
- Balanza analítica digital Sartorius BS 124 S, máx 120 g, con una precisión de 0.1mg, China.
- Estufa – incubadora digital con control térmico AASET YLD-6000, Alemania.
- Desecadora

Reactivos químicos:

- Hidróxido de sodio, PA.

Procedimiento:

Se realizan los 16 experimentos en reactores tubulares de acero inoxidable, a las condiciones experimentales. Se colocan en baño de agua termostatado, para mantener constante la temperatura en 100°C. Todos los tratamientos se realizan con agitación, al emplear un agitador de paleta con una velocidad de 230 rpm. Transcurrido el tiempo del tratamiento se filtra a vacío. El material sólido obtenido se lava con abundante agua, hasta alcanzar pH neutro, se seca, se pesa y se conserva en bolsas de polietileno para posteriores análisis. El licor negro obtenido durante el tratamiento alcalino se conserva para efectuar la precipitación de la lignina solubilizada.

2.6. Precipitación química de los licores obtenidos en el diseño de experimentos en la etapa de deslignificación alcalina.

La precipitación química de los licores negros obtenidos en el diseño de experimentos en la etapa de deslignificación alcalina se realizó al utilizar el procedimiento planteado en investigaciones anteriores (Tejado, *et al.* 2007; Cruz, 2014).

Materiales utilizados:

- Vaso de precipitado, 100 mL.

- Bureta de llave de vidrio, 50 mL
- pH metro HANNA, modelo HI 2210, Rumanía.
- Agitador magnético IKA, Alemania.
- Baño termostataado, Midingen / Sitz Freital, Alemania.
- Vasos filtrantes.
- Equipo de filtración a vacío.
- Bomba de vacío, ILMVAC 400171, Alemania.
- Estufa – incubadora digital con control térmico AISET YLD-6000, Alemania.
- Balanza analítica digital Sartorius BS 124 S, máx 120 g, con una precisión de 0.1mg, China.

Reactivos químicos:

- HCl, 2 mol/L
- HCl, 6 mol/L

Procedimiento:

Los licores procedentes de cada experimento de la deslignificación alcalina alcanzaron valores de pH básicos. Para lograr la precipitación de la lignina se ajusta el pH hasta alcanzar un valor de 2 (ácido) a temperatura ambiente. Seguidamente se coloca en baño termostataado a 80 °C durante 1h. Transcurrido el tiempo, se deja enfriar, se filtra y se lava la lignina precipitada con abundante agua, hasta alcanzar pH neutro. Se seca y se pesa para calcular el rendimiento del tratamiento efectuado.

2.7. Deslignificación alcalina del material sólido, obtenido en el pretratamiento por explosión con vapor.

Al tener en cuenta los resultados obtenidos en el diseño experimental, se realiza la deslignificación con los valores óptimos de operación del bagazo de caña de azúcar después de ser pretratado por explosión con vapor.

Materiales utilizados:

- Vaso de precipitado, 3 L.
- Equipo de filtración a vacío.
- Embudo Buchner.
- Bomba de vacío, ILMVAC 400171, Alemania.
- Estufa – incubadora digital con control térmico AISET YLD-6000, Alemania.
- Balanza técnica digital Sartorius BS 2202 S, máx 2,2 kg, con una precisión de 0,01 g, China.

Reactivos químicos:

- Hidróxido de sodio, PA.

Procedimiento:

El material sólido obtenido en el pretratamiento por explosión con vapor se mezcla con una disolución de hidróxido de sodio de concentración 5,57%, con un porcentaje de sólido de 22,2. La mezcla se trata a 100 °C durante un tiempo de 52 minutos en un reactor de 3L. Transcurrido el tiempo del tratamiento se filtra a vacío. El material sólido obtenido se lava con abundante agua hasta alcanzar pH neutro, se seca y pesa. El licor negro logrado durante el tratamiento alcalino se conserva para efectuar la precipitación de la lignina solubilizada.

2.8. Precipitación química del licor procedente de la deslignificación alcalina.

La precipitación química del licor obtenido de la deslignificación alcalina se realizó según el procedimiento de los resultados de investigaciones anteriores (Tejado, *et al.* 2007; Cruz, 2014).

Materiales utilizados:

- Vaso de precipitado, 3 L.
- Bureta de llave de vidrio, 50 mL

- pH metro HANNA, modelo HI 2210, Rumanía.
- Agitador de hélice digital IKA, modelo RW 20, Alemania.
- Baño termostataado, Midingen / Sitz Freital, Alemania.
- Equipo de filtración a vacío.
- Vasos filtrantes.
- Bomba de vacío, ILMVAC 400171, Alemania.
- Estufa – incubadora digital con control térmico AASET YLD-6000, Alemania.
- Balanza técnica digital Sartorius BS 2202 S, máx 2,2 kg, con una precisión de 0,01 g, China.

Reactivos químicos:

- HCl, 2 mol/L
- HCl, 6 mol/L

Procedimiento:

El licor negro procedente de la deslignificación alcalina alcanzó un valor de pH básico. Para lograr la precipitación de la misma se ajusta el pH hasta alcanzar el valor de 2 (ácido) a temperatura ambiente. A continuación se coloca en baño termostataado a 80°C durante 1h. Transcurrido el tiempo, se deja enfriar hasta temperatura ambiente, se filtra y la lignina es lavada con abundante agua, hasta alcanzar pH neutro. Luego se seca, pesa y guarda en bolsas de polietileno para posteriores análisis.

2.9. Parámetros de caracterización físico - química para la lignina alcalina obtenida experimentalmente.

En la caracterización físico - química de la lignina alcalina obtenida experimentalmente se consideró el % de humedad, el análisis del espectro IR y el contenido de lignina de Klason.

2.9.1. Determinación del % Humedad.

Este método se detalló en el epígrafe 2.3.1.

2.9.2. Determinación de los espectros IR.

La determinación se realizó según el procedimiento planteado por Quintana *et al.* 2009.

Materiales utilizados:

- Espectrofotómetro IR, marca RAY LEIGH, modelo WUF-510 FTIR, tensor 27 con transformada de Fourier, China.
- Balanza analítica digital Sartorius BS 124 S, máx 120 g, con una precisión de 0.1mg, China.
- Estufa – incubadora digital con control térmico AASET YLD-6000, Alemania.

Reactivos químicos:

- Bromuro de potasio (KBr), PA.

Procedimiento:

Para la determinación se pesaron 2 mg de la muestra seca, se mezclan con 100 mg de KBr y se comprime en un molde de presión a vacío, el cual produce como resultado una pastilla transparente, la cual se analiza en el equipo en el rango de 4000 – 400 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} .

2.9.3. Determinación de lignina de Klason.

Este método se detalló en el epígrafe 2.3.6.

2.10. Obtención de la resina fenólica utilizando la lignina alcalina obtenida.

La obtención de la resina fenólica se realizó según los procedimientos que se reportan en trabajos anteriores (Tejado, *et al.* 2007; Matsushita, *et al.* 2006; Wang, *et al.* 2009.; Cetin y Ozmen, 2002).

Materiales utilizados:

- Equipo de reflujo (balón y condensador)
- Baño termostataado, Midingen / Sitz Freital, Alemania.
- Cápsula de porcelana, 100 mL

- Pipeta graduada, 10 mL
- Vaso de precipitado, 100 mL
- Agitador de vidrio.
- Probeta, 100 mL.
- Estufa – incubadora digital con control térmico AASET YLD-6000, Alemania.
- Balanza técnica digital Sartorius BS 2202 S, máx 2,2 kg, con una precisión de 0,01 g, China.
- Desecadora.

Reactivos químicos:

- Fenol cristalizado, PA.
- Formaldehído, PA.
- NaOH, 40 %.
- Lignina alcalina.

Procedimiento:

Para la formación de la resina fenólica se evalúa la sustitución del fenol por la lignina alcalina, donde se obtienen 3 resinas: BK-10 (10% de sustitución de fenol por lignina), BK-30 (30% de sustitución de fenol por lignina) y BK-50 (50% de sustitución de fenol por lignina). También se realizó la síntesis de una resina obtenida por el método tradicional, BK-0 (libre de lignina).

En un balón de 250 mL, provisto de condensador de reflujo, se introduce 25 g de mezcla fenol/lignina, 50 mL de formaldehído y 3 mL de NaOH 40 % y se calienta en baño termostático hasta una temperatura 80–90 °C, hasta que la mezcla adquiera alto grado de viscosidad, en un tiempo de 4 h. Transcurrido el tiempo, se transfiere el contenido del balón a una cápsula de porcelana y se termina el proceso con un tratamiento en estufa a 100 °C por 6 h. El sólido se enfría a temperatura ambiente, se pesa y se guarda en bolsas de polietileno para posteriores análisis.

2.11. Análisis de los espectros IR para las resinas fenólicas obtenidas.

Este método se detalló en el epígrafe 2.9.2.

2.12. Análisis estadístico para la caracterización del bagazo de caña de azúcar.

Los resultados obtenidos para los parámetros de caracterización físico-química de la materia prima fueron procesados estadísticamente mediante los estadígrafos paramétricos media, desviación estándar, varianza y los valores de máximo y mínimo para cada determinación. También se utilizó el coeficiente de variación para dar una medida de precisión existente en las poblaciones de datos obtenidos. Para esto se utilizó el software Statgraphics versión 5.0.

CAPÍTULO 3

ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. Resultados de la caracterización físico-química del bagazo de caña de azúcar.

En la caracterización físico-química de la muestra de bagazo de caña de azúcar se determinó el contenido de humedad y sus componentes: cenizas, extractivos, celulosa (determinado como polisacáridos difícilmente hidrolizables), hemicelulosas (determinado como polisacáridos fácilmente hidrolizables) y lignina de Klason.

3.1.1. Resultados de la determinación del contenido de humedad y masa seca.

El contenido de humedad y de masa seca para la muestra de la muestra analizada fue 10,06 y 89,93 %, respectivamente.

Los valores de desviación estándar y coeficiente de variación para la determinación del % de humedad son 0,31 y 3,09 %, respectivamente. Hay que resaltar que ambos valores presentan una gran importancia, pues son la base de cálculo de otros experimentos realizados, tomándose la muestra en función de la masa seca (Anexo 7).

3.1.2. Resultados de las determinaciones de cenizas, extractivos, celulosa, hemicelulosas y lignina.

Como se muestra en la figura 3.1 los resultados de la caracterización del bagazo de caña de azúcar muestra un alto contenido de carbohidratos en porcentaje másico (69,05%), por lo que es un material lignocelulósico a considerar para la producción de etanol, papel y otros productos derivados de la celulosa y las hemicelulosas, que presentan mucha demanda y un alto valor agregado.

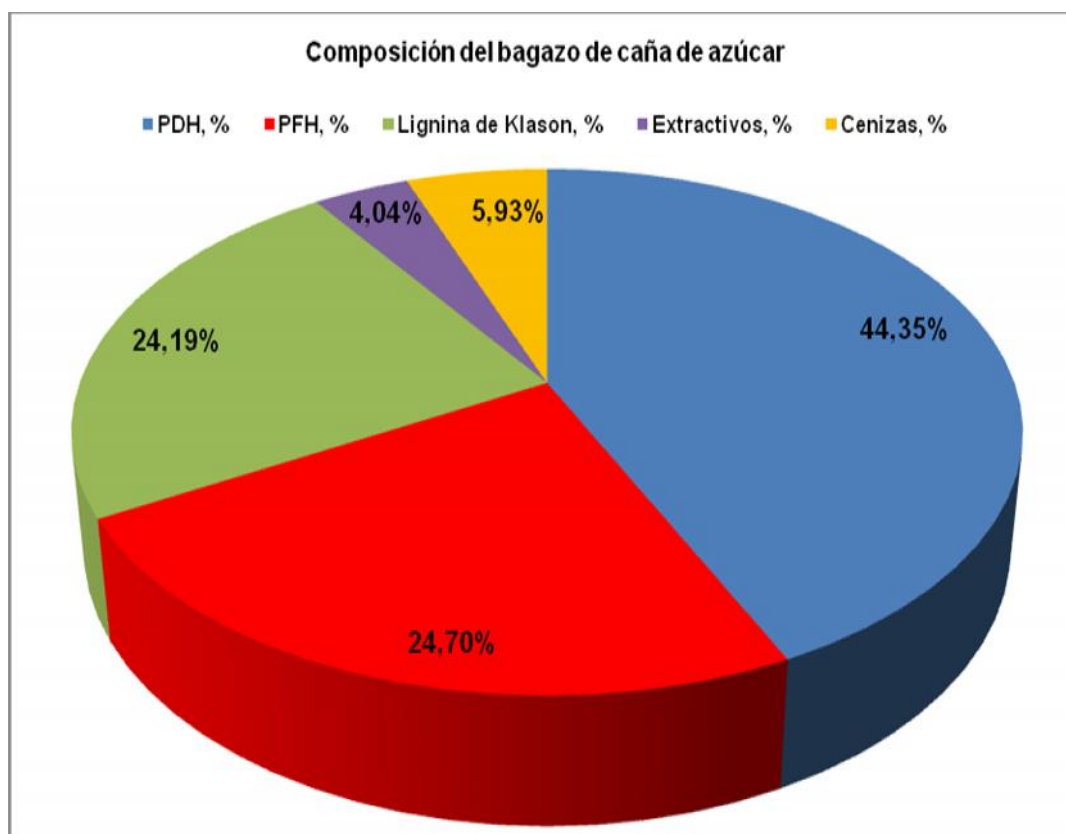


Figura 3.1. Resultados de la caracterización físico – química del bagazo de caña de azúcar. Fuente: Elaboración propia.

Otro componente importante de los materiales lignocelulósicos (MLC) es la lignina, con un contenido de un 24,19 %. El % lignina en el bagazo de caña de azúcar muestra que es un material prometedor para la obtención de productos de naturaleza fenólica, como la vainillina y las resinas fenólicas, que presentan una alta demanda en el mercado por las aplicaciones que presentan (Moya, 1995; Vega, 1993).

El porcentaje de sustancias extractivas obtenido en la caracterización de la materia prima es comparable con el de otros materiales lignocelulósicos y aunque aparentemente su contenido es bajo, estos se caracterizan por la diversidad de componentes químicos en su composición, los cuales pueden ser una fuente de materias primas de interés para la industria química (Rodríguez, 2011).

Los resultados obtenidos en esta caracterización son comparables a resultados similares (Anexo 8) donde se utiliza la misma materia prima y otros materiales lignocelulósicos de origen forestal e industrial (Martín., *et al*, 2006; Saha., *et al*, 2005; López, 2013; Petersen., *et al*, 2009; Parajó., *et al*, 2004; Santana, 2013; Sánchez, 2009; Fraguera, 2009; Prabhakar, 2009).

Los resultados del análisis estadístico que aparece en el Anexo 3 nos muestran un buen nivel de precisión en las poblaciones de datos experimentales, con valores de coeficiente de variación que oscilan entre 3,09 – 14,64 % y los resultados de la desviación estándar se encuentran en el rango de 0,16 – 3,62 %.

3.2. Pretratamiento por explosión con vapor del bagazo de caña de azúcar.

En el pretratamiento por explosión con vapor que se realiza en un reactor de 5 m³, se obtiene una fracción sólida (formada por los componentes: celulosa (polisacáridos difícilmente hidrolizables), hemicelulosas (polisacáridos fácilmente hidrolizables) y lignina (reportada como lignina de Klason)).

3.2.1. Análisis de los resultados de la caracterización del material obtenido en la explosión con vapor.

Los resultados obtenidos en la determinación del contenido de humedad y masa seca para la muestra sólida obtenida en la explosión con vapor son de 4,02% y 95,98%, respectivamente.

3.2.2. Resultados de la determinación de los PDH, PFH y la lignina de Klason.

En la figura 3.2 se muestra la composición del material después del pretratamiento por explosión con vapor que se realizó en el hidrolizador del Central Jesús Rabí. El contenido de carbohidratos en el material es de 63,88% y el contenido de lignina de Klason es de 22,31%. En el tratamiento no se solubilizan las hemicelulosas y se demuestra que este procedimiento no es efectivo, por lo que se mantiene similar la composición del material pretratado a la materia prima. Este hecho se debe a las condiciones de trabajo a las que opera el hidrolizador.

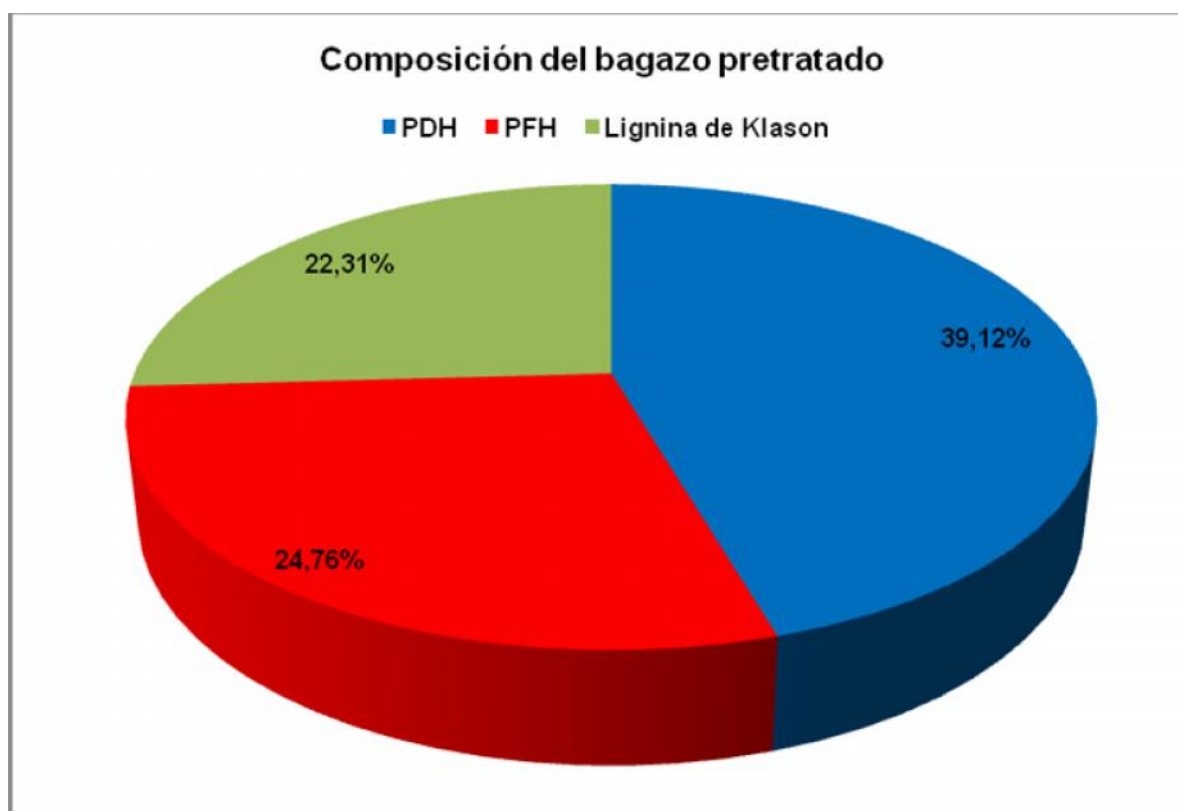


Figura 3.2. Resultados de la caracterización de la fracción sólida de la prehidrólisis ácida diluida a 140°C. Fuente: Elaboración propia.

Para demostrar la poca eficiencia de la explosión con vapor al bagazo de caña de azúcar que se realizó en el reactor del central Jesús Rabí, se comparan los resultados con otras bibliografías, donde se utilizan: el mismo pretratamiento con la misma materia prima (Rocha, *et al.*, 2011), un pretratamiento ácido con la misma materia prima (Santana, 2013) y con cáscara de arroz (Cruz, 2014).

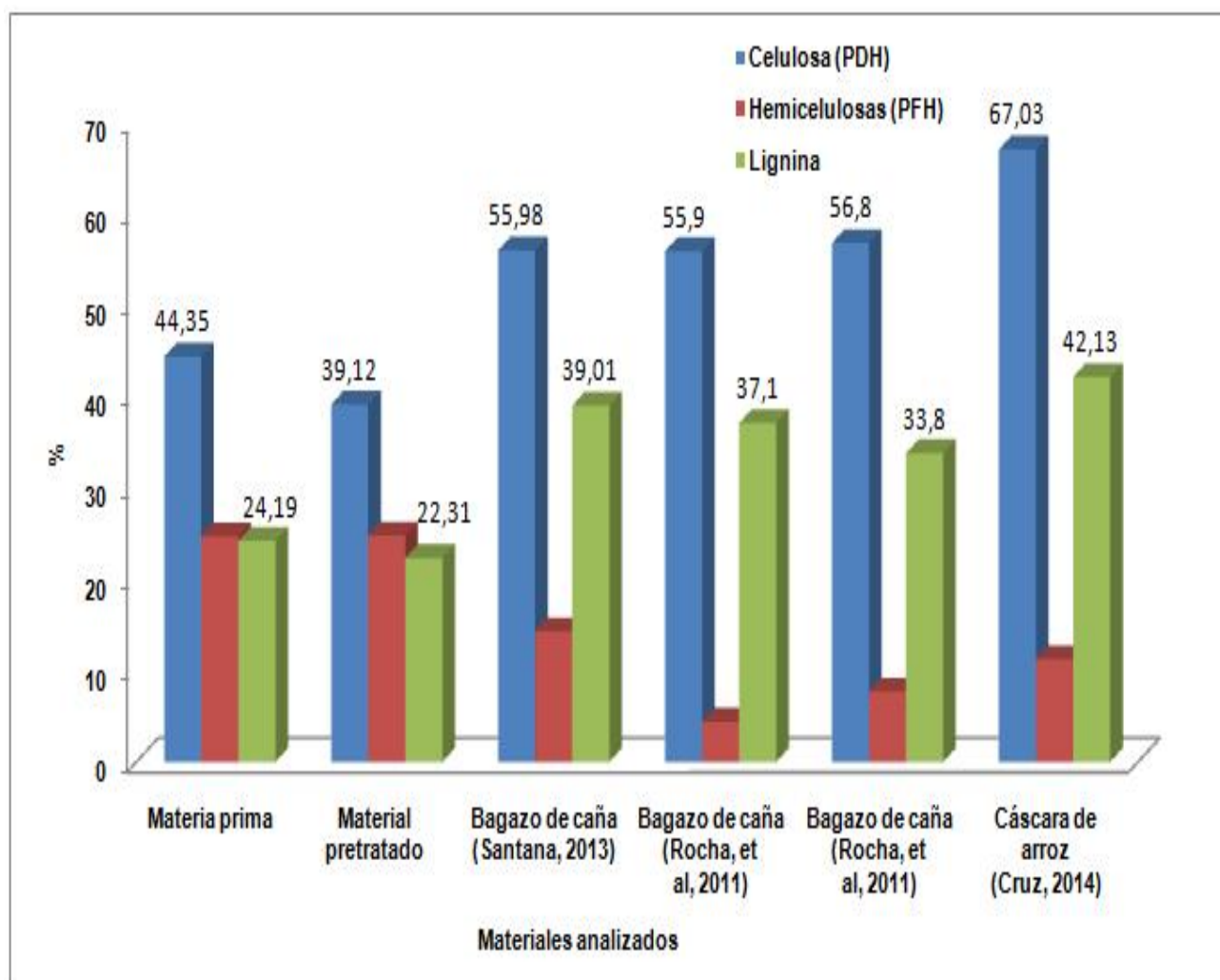


Figura 3.3. Resultados de la comparación de diferentes métodos de pretratamiento y materias primas. Fuente: Elaboración propia.

Como se muestra en la figura 3.3 en todos los materiales disminuye considerablemente el contenido de hemicelulosas (PFH) por la solubilización de las mismas, incrementándose así el porcentaje másico de celulosa (PDH) y la lignina, lo que demuestra que los métodos empleados fueron eficientes. Del análisis realizado entre resultados se observa que el pretratamiento utilizado en esta investigación no resultó eficiente, ya la materia prima y el material pretratado presentan aproximadamente la misma composición.

Es de destacar que los mejores resultados de solubilización de hemicelulosas (PFH) que se observan en la figura corresponden a la misma materia prima y pretratado por explosión con vapor, similares a la investigación que se realiza. Este análisis indica que la eficiencia de este método está demostrado experimental y científicamente, siempre que se trabaje cabalmente y se respeten las condiciones de operación de este pretratamiento.

3.3. Resultados del diseño de experimentos.

Mediante el uso de software Statgraphics versión 5.0 se lograron las condiciones óptimas de la deslignificación alcalina de la materia prima pretratada por explosión con vapor (Anexo 9), para la obtención de la lignina empleada en la elaboración de la resina fenólica.

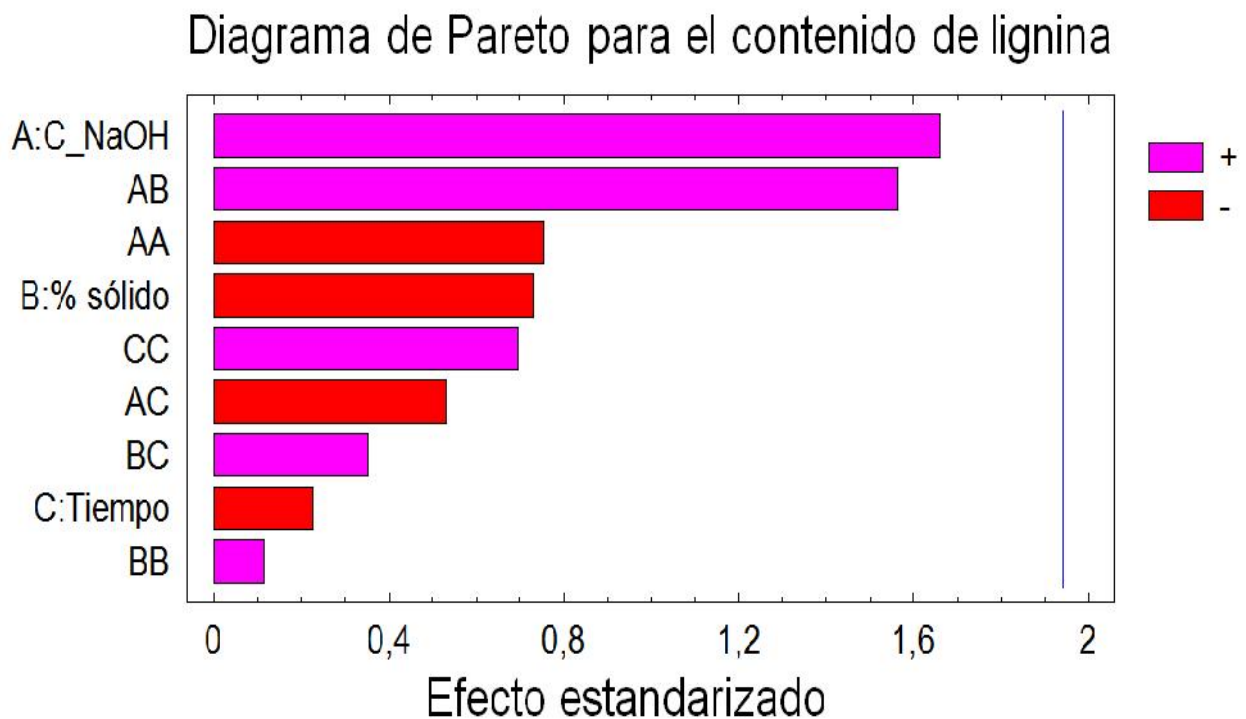


Figura 3.4. Diagrama de Pareto del diseño de experimentos de la etapa de deslignificación. Fuente: Elaboración propia.

Como se muestra en el diagrama de Pareto (Figura 3.4) sobre la variable respuesta (rendimiento de lignina precipitada) no influye ningún factor, por lo que se decide excluir los de menor influencia y así aumenta esta sobre la concentración de hidróxido de sodio (NaOH) y la interacción entra la concentración de hidróxido de sodio (NaOH) y el porcentaje másico de sólido (Figura 3.5).

Este resultado se puede corroborar en la tabla de Anova (Anexo 10) donde se observa que el P-value es $0,06 < 0,1$ para un 90% de confianza.

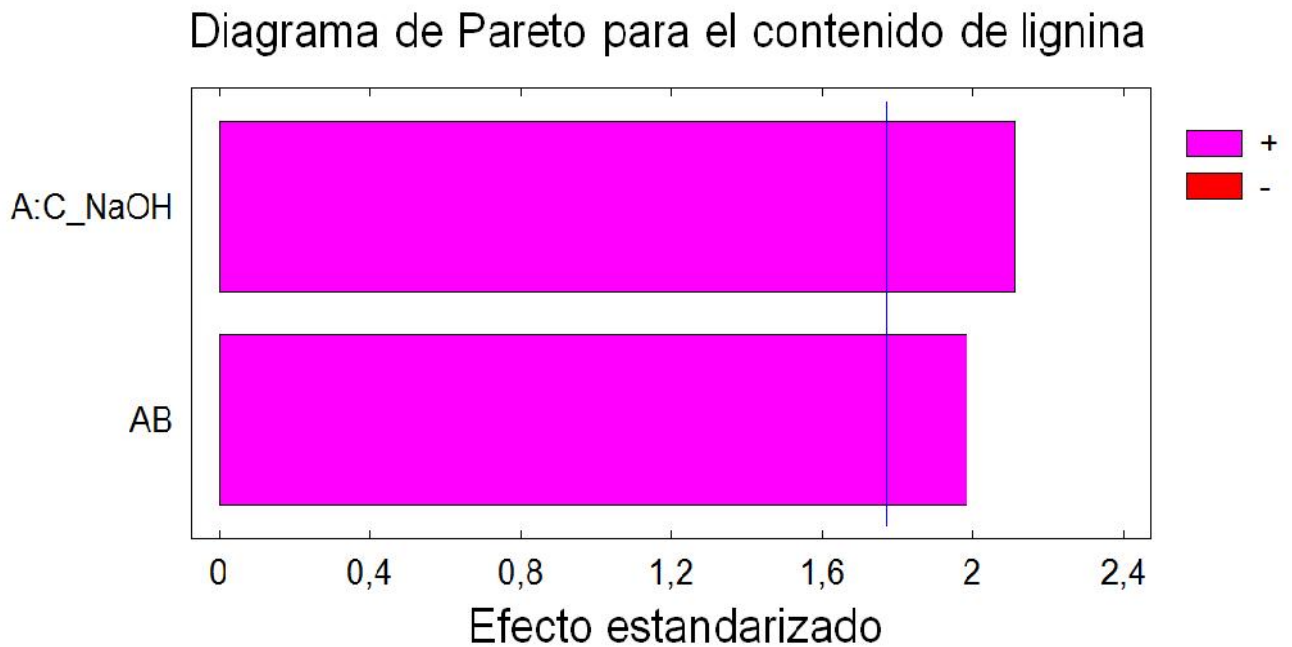


Figura 3.5. Diagrama de Pareto del diseño de experimentos de la etapa de deslignificación. Fuente: Elaboración propia.

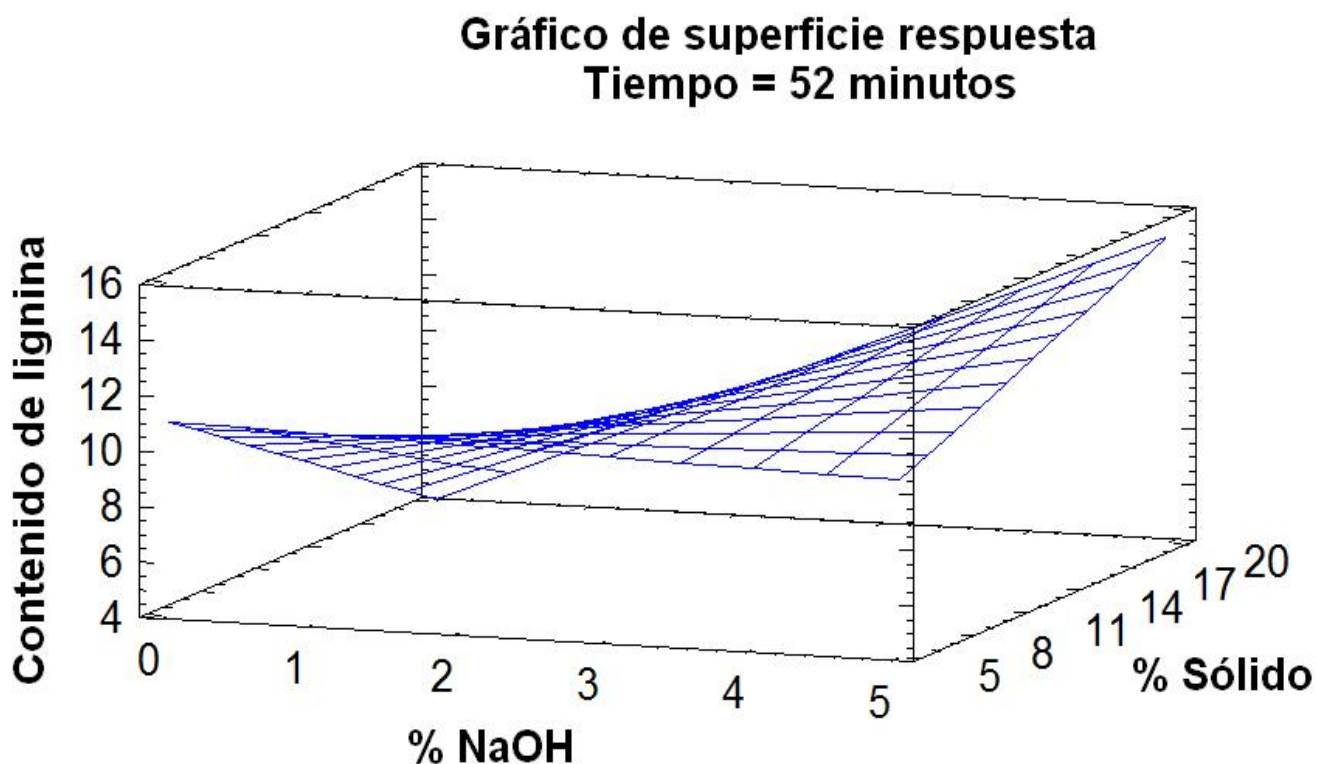


Figura 3.6. Gráfico de superficie de respuesta del diseño de experimentos. Fuente: Elaboración propia.

Al considerar las condiciones óptimas (Anexo 11) que se obtienen mediante el software Statgraphics versión 5.0, se comprueban las mismas para validar los resultados, y se obtiene un rendimiento de lignina experimental de 16,51%, obteniéndose un % error de 3,28%.

3.4. Resultados de la deslignificación alcalina del material pretratado con ácido diluido.

La deslignificación alcalina del material pretratado, de acuerdo a las condiciones óptimas del diseño de experimentos, se realiza en un vaso de precipitados de 3L y 111,02 g de material, para obtener la lignina necesaria en el licor negro y utilizarla en la reacción para la formación de las resinas fenólicas (baquelitas), donde se

solubiliza una parte de la lignina y se obtiene una fracción sólida compuesta principalmente por celulosa.

3.4.1. Precipitación química del licor negro obtenido en la deslignificación alcalina.

Para la precipitación de la lignina presente en el licor negro obtenido en el proceso de deslignificación, con hidróxido de sodio, se adiciona ácido clorhídrico, hasta alcanzar un valor de pH = 2 (ácido) y precipita la lignina solubilizada a pH básico, obteniéndose 18,33 g.

El rendimiento de lignina precipitada a partir del material obtenido con el tratamiento por explosión con vapor es de 16,51%, o sea, por cada tonelada de bagazo de caña de azúcar pretratado en el central Jesús Rabí se pueden obtener 0,16 toneladas (165,1 kg) de lignina, que podría ser dirigida a la producción de resinas. Según Rocha, *et al.*, 2011, una vez realizado el pretratamiento por explosión con vapor y una deslignificación alcalina con hidróxido de sodio (NaOH) se alcanza aproximadamente un 50,1% de lignina precipitada.

3.5. Análisis de los parámetros de la caracterización de la lignina alcalina obtenida.

En la caracterización de la lignina alcalina obtenida se consideró el contenido de lignina de Klason y espectroscopía infrarroja (IR).

3.5.1. Resultados de la determinación del contenido de lignina de Klason.

A la lignina obtenida se le determinó el contenido de lignina de Klason, mediante hidrólisis ácida analítica, para valorar la pureza que presenta la misma, y se obtuvo un resultado de 93,26 %, comparable a resultados que se reporta en investigaciones donde se emplean otros materiales lignocelulósicos: maderas blandas, paja de arroz (Fox y McDonald, 2010) y bagazo de caña de azúcar (El Mansouri y Salvadó, 2007; Quintana, *et al.*, 2008; Santana, 2013).

3.5.2. Resultados de la determinación del espectro infrarrojo (IR) de la lignina alcalina obtenida.

El espectro IR obtenido (Anexo 12) es típico de ligninas. Como se observa en la tabla 3.1 la lignina analizada presenta una señal pronunciada cerca de la región de 3400 cm^{-1} , correspondiente a los grupos hidroxilo alifático y/o fenólicos, característicos de las ligninas. Una señal importante es la de las agrupaciones C-H, principalmente de los grupos metilos y metilenos de las estructuras guayacílica y siringílica.

Las bandas mostradas en el rango de 1700 cm^{-1} son atribuidas al grupo carbonilo presente en la estructura. Las sustituciones en el carbono por un carbonilo se conjugarían con el anillo aromático y por tanto poco propenso a sustituciones (Abarca y Blanco, 2005). Las bandas 1506 cm^{-1} y 1598 cm^{-1} para anillos aromáticos confirman la presencia de los mismos.

Otras bandas de mucha importancia son las emitidas por las vibraciones de las unidades guayacílica y siringílica, observándose en la región de 1328 y 1266 cm^{-1} .

Tabla 3.1. Bandas de absorción en el infrarrojo encontradas en la lignina.

Bandas, cm^{-1}	Asignación estructural
3457	Elongaciones –OH alifáticos y aromáticos
2940 - 2820	Vibraciones del enlace C-H en los grupos –CH ₃ y –CH ₂
1641	Elongaciones C=O no conjugados al anillo aromático
1384	Vibraciones del anillo siringilo y guayacilo
1087	Deformaciones C-H, C-O
966	Vibraciones C-H de anillo aromático
796	Vibraciones C-H de anillo aromático
474	Vibraciones C-H de anillo aromático

Fuente: Elaboración propia.

3.6. Obtención de la resina fenólica utilizando la lignina alcalina obtenida y resultados del espectro IR para las resinas fenólicas obtenidas.

En la obtención de la resina fenólica, se sustituye parcialmente el componente fenol en la reacción de condensación por la lignina alcalina, obteniéndose tres resinas: BK-10 (10% de sustitución de fenol por lignina), BK-30 (30% de sustitución de fenol por lignina) y BK-50 (50% de sustitución de fenol por lignina), además se realizó la síntesis de una resina sin adición de lignina, BK-0. El equipo que se empleó para la obtención de las baquelitas se muestra en el Anexo 13.

Para valorar la efectividad de la reacción de formación de la resina fenólica mediante el proceso de condensación (polimerización) se analizaron los resultados de los espectros infrarrojos (IR) para cada baquelita obtenida (Figura 3.7).

Tabla 3.2. Bandas de absorción más importantes en el infrarrojo de las resinas fenólicas.

BK-10	BK-30	BK-50	Asignación estructural
3407,6	3315,14	3447,13	Elongaciones –OH alifáticos y aromáticos
2921,63	2899,38	2892,7	Vibraciones del enlace C-H en los grupos CH ₃ y CH ₂
1598,70	1593,45	1602,56	Vibraciones del anillo siringilo y guayacilo
1072,23	1036,04	1025,94	Deformaciones C-H, C-O

Fuente: Elaboración propia.

En la tabla 3.2, se muestran las bandas de absorción más importantes para las resinas fenólicas obtenidas. La intensa banda de absorción que aparece en la lignina alcalina en la zona de 1600 cm⁻¹ relacionada a las vibraciones del grupo carbonilo (C=O) que está presente en la lignina, no existe en las resinas fenólicas obtenidas (Anexos 12, 14 y Figura 3.7). Este hecho indica el nivel de oxidación ocurrido por el calentamiento a que es sometida la mezcla para la reacción de condensación.

Se observa en los Anexos 14 y 15, la disminución de la intensidad de la absorción para las bandas espectroscópicas correspondientes a la región de 3400 cm⁻¹ (Elongaciones de los grupos hidroxilos alifáticos y aromáticos) por la formación de

los nuevos enlaces en el polímero baquelita. Esto se debe a que el grupo hidroxilo por su carácter dador de electrones, se combina con el formaldehído, para la formación del polímero, disminuyendo la posibilidad de vibración.

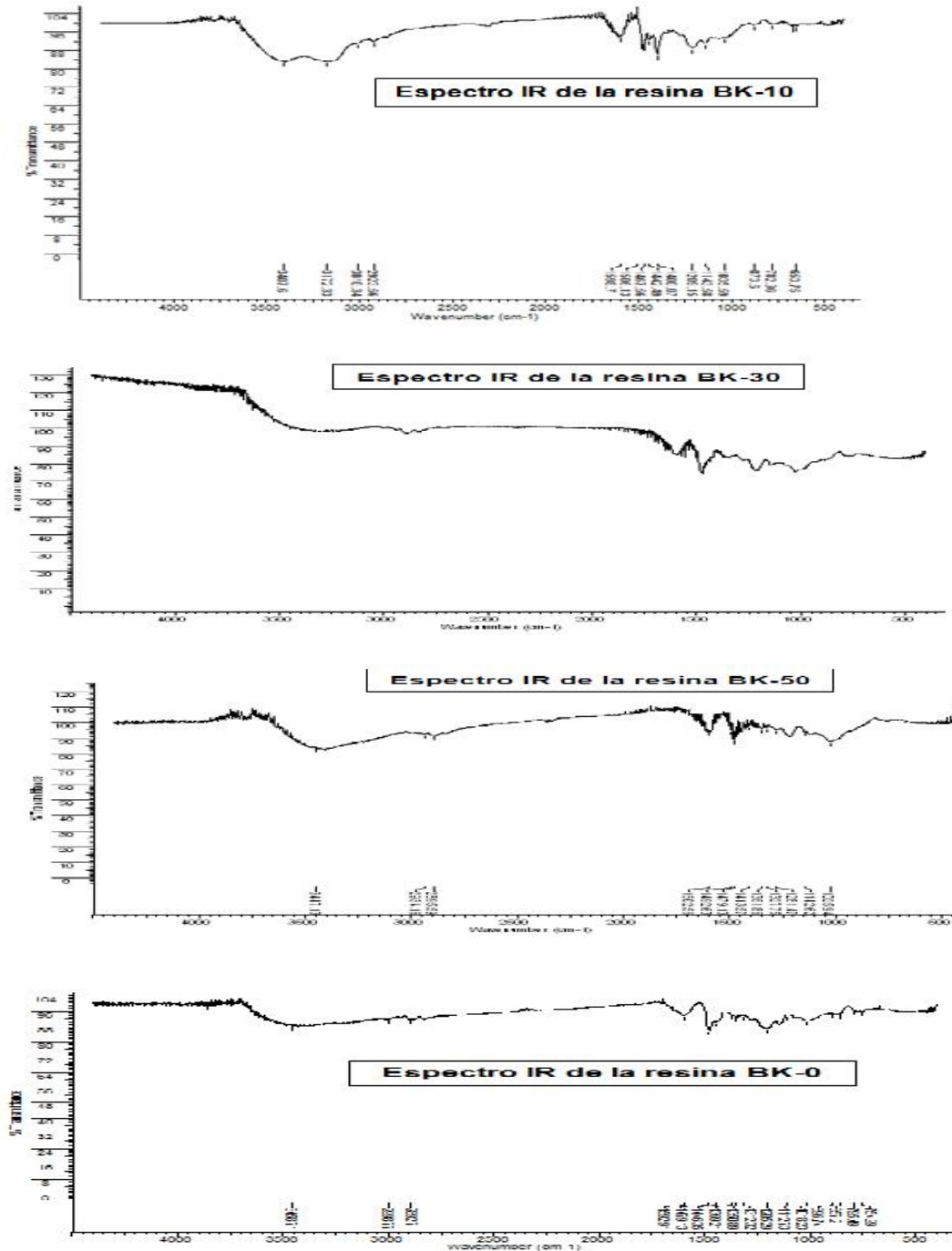


Figura 3.7. Espectro IR de las resinas fenólicas. Fuente: Elaboración propia.

3.6.1. Resultados del espectro IR para la resina fenólica BK-0.

Para comprobar la efectividad de la reacción de condensación en la formación de las resinas fenólicas (Anexo 1) se analizaron los espectros infrarrojos (IR) para cada resina fenólica formada. También se realizó la síntesis de una baquelita obtenida por el método tradicional, empleando únicamente fenol (BK-0), para ser usada como referencia. En el Anexo 15, se realiza una comparación de las principales bandas de absorción, donde se observa la similitud de los productos logrados.

En la tabla 3.3 se realiza una comparación de las principales bandas de absorción, evaluando la similitud de los productos logrados, y demostrar la efectividad del proceso de obtención.

Tabla 3.3. Comparación entre los diferentes tipos de resinas fenólicas.

BK-0	BK-10	BK-30	BK-50	Asignación estructural
3458 cm ⁻¹	3407 cm ⁻¹	3315 cm ⁻¹	3447 cm ⁻¹	Elongaciones –OH alifáticos y aromáticos
2892 cm ⁻¹	2921 cm ⁻¹	2923 cm ⁻¹	2921 cm ⁻¹	Vibraciones del enlace C-H en los grupos CH ₃ y CH ₂
1446 cm ⁻¹	1472 cm ⁻¹	1353 cm ⁻¹	1413 cm ⁻¹	Vibraciones del anillo siringilo y guayacilo
1018 cm ⁻¹	1072 cm ⁻¹	1036 cm ⁻¹	1025 cm ⁻¹	Deformaciones C-H, C-O

Fuente: Elaboración propia.

Los espectros infrarrojo (IR) para todas las resinas fenólicas obtenidas son similares (Anexos 15 y Figura 3.7) y comparables a la resina obtenida sin adición de lignina (BK-0). Es de destacar que a pesar de presentar las mismas bandas en el infrarrojo, la resina BK-0 presenta menor intensidad de absorción. Este fenómeno se puede explicar por la adición de la lignina a las resinas formadas (BK-10, BK-30 y BK-50), que presenta una estructura compleja con grupos hidroxilo (incrementando la intensidad en la región de 3400 cm⁻¹) y anillos aromáticos por las unidades

siringílicas y guayacílicas, anteriormente mencionadas (incrementando la intensidad en la región de 1400 cm^{-1}).

La banda de absorción en la región de 1700 cm^{-1} (vibraciones del enlace C=O en aldehídos, cetonas, esteres y ácidos carboxílico) prácticamente no existe en la resina BK-0, al igual que en el resto de las resinas, como se había explicado anteriormente.

CONCLUSIONES

- El tratamiento por explosión con vapor realizado en el central Jesús Rabí, seguido de una deslignificación alcalina no permite separar suficiente contenido de lignina del bagazo de caña de azúcar, por lo que no admite el aprovechamiento del mismo para la obtención de resinas fenólicas, por tanto se refuta la validez de la hipótesis.
- Mediante el pretratamiento por explosión con vapor se obtuvo un sólido con 44,35% de polisacáridos difícilmente hidrolizables, 24,70% de polisacáridos fácilmente hidrolizables y 24,19% de lignina de Klason, por lo que no se solubilizan las hemicelulosas.
- En el diseño de experimentos se obtienen las condiciones óptimas de la etapa de deslignificación alcalina: 5,57% de hidróxido de sodio; 22,15% de materia prima para un tiempo de 52 minutos y así obtener un rendimiento del 17,07%.
- La concentración del NaOH y la interacción entre la concentración del NaOH y el porcentaje de sólido influye sobre la variable respuesta: rendimiento de lignina, demostrado mediante el diagrama de Pareto y la tabla de Anova, donde el P-value es $0,06 < 0,1$ para un 90% de confianza.
- En la deslignificación alcalina se logra precipitar 18,33 g de lignina, a partir de 111g del material pretratado, para un rendimiento de 16,51%, obteniéndose un 3,28% de error.
- Mediante espectroscopía IR se demostró la pureza de la lignina alcalina, por la presencia de bandas de absorción características de ligninas, y un % de lignina de Klason de 93,91%.
- Se obtuvieron tres resinas fenólicas al sustituir el 10%, 30% y 50% del fenol por la lignina alcalina, con un alto grado de efectividad en la reacción y así lograr cambios significativos en la estructura.

RECOMENDACIONES

- Cambiar las condiciones de operación del hidrolizador instalado en el central Jesús Rabí.
- Utilizar la celulosa obtenida en el pretratamiento alcalino para la obtención de papel u otros compuestos de alto valor agregado.

BIBLIOGRAFÍA

1. Abarca, R; Blanco, M. (2005). Obtención y caracterización de lignina y de vainillina (3-metoxi-4-hidroxibenzaldehído) a partir de *Tectona grandis* L. f. Universidad de Costa Rica.
2. Adler, E., (1977). Lignin chemistry: past, present and futures. *Wood Sci. Technol.*11, 169-218.
3. Aguilar, R; Ramírez, J.A; Garrote, G; Vázquez, M. 2002. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. *Journal of Food Engineering* 55, 309–318.
4. Alfonso, B.E. (2002). Propiedades básicas de los polímeros. Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos”, 45p. ISBN 959-16-0188-3.
5. Alvira, P; Tomás Pejó, E, Ballesteros, M., and Negro, M.J. (2010). Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. *Bioresource Technology*, 101 (13), 4851-4861.
6. Aracil, I. (2008). Formación de contaminantes y estudio cinético en la pirólisis y combustión de plásticos (PE, PVC y PCP). Tesis en opción al Grado de Doctor. Universidad de Alicante. España.
7. Askeland, D.R; Phulé, P.P. (2004). Ciencia e ingeniería de los materiales. Editorial Thomson. México.
8. Ballesteros, L; Oliva, J. M; Carrasco, J; Cabañas, A. A; Ballesteros, M. (1998). Effect of surfactants and zeolites on simultaneous saccharification and fermentation of steam-exploded poplar biomass to ethanol. *Applied Biochemistry and Biotechnology-Part A Enzyme Engineering and Biotechnology*, 70-72, 369-381.
9. Ballesteros, L; Oliva, J; Negro, M; Manzanares, P; Ballesteros, M. (2002). Enzymic Hydrolysis of steam exploded Herbaceous Agricultural Waste. (*BreassicaCarinata*) at different particule sizes. *Process Biochemistry*, 38(2): 187-192.
10. Banerjee, R., Pandey, A. (2002) Bio-industrial applications of sugarcane bagasse: A technological perspective. *Int. Sugar J.*, 104, 64-68.
11. 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.
12. Cetin, N; Ozmen, N. (2002). Use of organosolv lignin in phenol–formaldehyde resins for particleboard production. *Organosolv lignin modified resins. International Journal of Adhesion & Adhesives*. 22, 477–480.
 13. 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.
 14. Cruz, R; Dopico D; Figueredo J; Rodríguez M; Martínez G. (1997). Uso de la lignina de bagazo con fines medicinales. *Med. Exp. INS* 14(1): 67- 71.
 15. Dehnavi, G; Laucerica, J. Rodríguez, D. (2011). Fractionation of the main components of barley spent grains from a microbrewery. *Cellulose Chem. Technol.*, 45 (5-6), 339-345.
 16. Duff, S y Murray, W. (1996). Bioconversion of forest products industry waste cellulose to fuel ethanol: a review. *Bioresource Technology*, 55(1) 1-33.
 17. El Mansouri, N; Salvadó, J. (2007). Técnicas de caracterización de lignina. Aplicación a ligninas técnicas de 5 orígenes distintos.
 18. Fengel. D; Wegener. G. (2003) *Wood: Chemistry, ultrastructure and reactions*, Munich: Kessel Verlag, p. 613.
 19. Fox, S.C; McDonald, A.G. (2010). Chemical and thermal characterization of three industrial lignins and their corresponding lignin esters. *Bioresources* 5(2), 990-1009.
 20. 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.
 21. Gargulak, JD; Lebo, SE (2002). Commercial use of lignin-based materials. *ACS Symp. Series*, 304-320.
 22. Gastón, C., Bambanaste, R., Correa, J., Alfonso, G., Herryman, M. (2000) Bagazo. En *Manual de los derivados de la caña de azúcar* (Ed. L.O. Gálvez). Tercera Edición. La Habana, Cuba. pp.31- 44.
 23. Girio, F; Fonseca, C; Calvalherio, F; Duarte, L; Marquez, S; Bogel-Lukasik, R. (2010). Hemicellulose for fuel ethanol: A review. *BioresourceTechnology*, 101, 4775-4800.

24. Gullón, P. (2011). "Producción, caracterización y evaluación de propiedades de nuevos ingredientes alimentarios". Tesis en opción al Grado de Doctor. Universidad de Vigo. España.
25. 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.
26. Hattallia. S; Benabouraa. A; Ham-Pichavantb. F; Nourmamodeb. A; Castellanb. A. (2002), "Adding value to Alfa grass (*Stipatenacissima L.*) soda lignin as phenolic resins 1. Lignin characterization," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 75, pp. 259-264.
27. Hendricks, A; Zeeman, G. (2009). Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 100, 10–18.
28. 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.
29. Katzen, R; Madson, P.W; Monceaux, D.A. (1995). Use of cellulosic feed stocks for ethanol production. En *The Alcohol Textbook* (Eds. Lyons, T; Kelsall, D; Murtagh, J.). Nottingham University Press, 37-46.
30. Klemm, D; Schmauder, H; Heinze, T. (2002). Biopolymers, tomo IV. Polysaccharides II: Polysaccharides from Eukaryotes, cap. Cellulose, 275-319. Wiley-VCH, Germany.
31. Knop, A; Pilato, L. (1985). Phenolic Resins: chemistry, applications and performance. Springer-Verlag. Segunda edición. New York.
32. Kumar P; Barrett D; Delwiche M; Stroeve B. (2009). Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hidrolisis and biofuel production. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(8), 3713-3729.
33. Laucerica, J.L. (2007). Caracterización físico - química y tratamiento de residuales de laboratorios químicos académicos. Tesis en opción al título de Ingeniero Químico. Universidad de Matanzas. Cuba.
34. Leononzh, A. I; Obolenskaia, A. V. 1988. "Khimija Drevesiny y polimerov. Lesnaja Promyshlemnost". Editorial Leningraud. Pág. 10.
35. Leononzh, A. I; Obolenskaia, A. V. 1988. "Khimija Drevesiny y polimerov. Lesnaja Promyshlemnost". Editorial Leningraud. Pág. 10.

36. Liu, D. (1997). Process for manufacturing a surfactant from paper-making black liquorres in for explotation of petroleum. Patente US 5686512.
37. López, F., *et al.* (2010). Biorrefinería de materiales lignocelulósicos. *Eucalyptus globulus*. Boletíndel CIDEU 8-9: 75-82. ISSN 1885-5237.
38. López, Y. (2013). Propuesta y evaluación técnico – económica de un proceso de sacarificación de cáscara de arroz para la producción de etanol. Tesis en opción al Grado de Doctor en Ciencias Técnicas. Universidad de Matanzas. Cuba.
39. Marko, OW. (2002). Process aid for preparing a flow able slurry. Patente US 2002033121.
40. Martín, C. (2002). “Estudio de la inhibición de la fermentación de hidrolizados de bagazo de caña de azúcar para la producción de etanol”. Tesis en opción al Grado de Doctor en Química. Universidad de Matanzas. Cuba.
41. Martín, C., Obolenskaja, A.V. (1988) Khimitches kijanaliz bagassy sakharnogotrostrnika y polutchenjedioksan-lignina. Report. Kafedra Khimii Drevesiny. Leso-tekhniticheskaja Akademija. Leningrad, SSSR.
42. Martín, C; López, Y; Plasencia, Y; Hernández, E. (2006). Characterisation of agricultural and agro-industrial residues as raw materials for ethanol production. *Chemical and Biochemical Engineering Quaterly*. 20 (4) 443–447.
43. Martínez J.D; Gómez, C; Restrepo D; Gañán P. (2009). Evaluación del curado de resinas fenólicas tipo novolaca modificadas con lignina por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier. *Metalurgia y Materiales* (3): 1173-1179.
44. 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.
45. Morrison, R.T; Boyd, R (2006). *Química Orgánica III*. Editorial Félix Varela. La Habana.
46. Moya, M. 1995. Obtención de vainillina de desechos agroindustriales. *Indotécnica* 7(2) agosto. Costa Rica.
47. Nadif, A. *et al.*, (2002). Sulfur-free lignin from alkaline pulping tested in mortar for use as mortar additives. *Bioresource. Technol.* 84(1), 49-55.
48. Noa, H; Zegarra, J; Zavala, A; Monegro, J.T. (1991) La diversificación de la agroindustria de la caña de azúcar. Serie Diversificación. GEPLACEA. México.

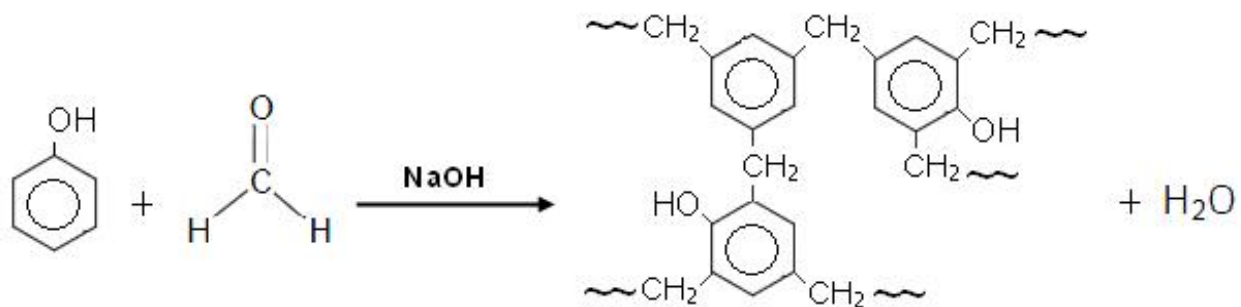
49. Parajó, J.C; Garrote, G; Cruz, J.M; Domínguez, H. (2004). Production of xylooligosaccharides by autohydrolysis of lignocellulosic materials. *Food Science & Technology* 15, 115–120.
50. Pérez, J; Muñoz-Dorado, J; De la Rubia, T; Martínez, J. (2002). Biodegradation and Biological treatment of Cellulose, Hemicellulose and Lignin: An overview. *International Microbiology* 5(2), 53-63.
51. Petersen, M.Ø; Larsen, J; Thomsen, M.H. (2009). Optimization of hydrothermal pretreatment of wheat straw for production of bioethanol at low water consumption without addition of chemicals. *Biomass and Bioenergy*. 30, 1 – 7.
52. Prabhakar, V. (2009). Acetosolv delignification of *Dichrostachys cinerea*. Master thesis. Sustainable technology resources recovery. University of Borås. Sweden.
53. Quintana, G., *et al.* (2008). Evaluation of heavy metal removal by oxidized lignins in acid media from various sources. *Bioresources* 3(4).p.1092-1102.
54. Quintana, G; Rocha, G.J.M; Goncalvez, A.R; Velásquez, J.A. (2009). Influencia de factores de la reacción de oxidación de lignina sobre la adsorción de metales. *Revista Investigaciones aplicadas*. Universidad Medellín. Colombia.
55. 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*, 34-35: 37-48.
56. Rocha, G.J.M; Gonçalves, A.R; Oliveira, B.R; Olivares, E.G; Rossell, C.E.V. (2011). Steam explosion pretreatment reproduction and alkaline delignification reactions performed on a pilot scale with sugarcane bagasse for bioethanol production. *Industrial Crops and Products*. 35(1): 274-279.
57. Rodríguez, D. (2011). Fraccionamiento de la biomasa de marabú (*Dichrostachys cinerea*) mediante el proceso acetosolv para la producción de etanol. Tesis en opción al Grado de Máster en Ingeniería Química. Universidad de Matanzas. Cuba.
58. 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.

59. Rowell, MR. (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. Chap 2.
60. Rowell. M.R. (2005). "Handbook of Wood Chemistry and Wood composites . Editorial CRC Press. New York Washington, D.C. ISBN 0-8493-1588-3. Capítulo2 Pág. 27 y Capítulo 14, Pág. 47.
61. Rubio, A., Pérez, F. (2000) Actualidad del empleo como combustible de los residuos agrícolas cañeros en Cuba. *Int. Sugar J.*, 102, 551-555.
62. Saha, B.C; Iten, L; Cotta, A; Wu, Y. (2005). Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification, and fermentation of rice hulls to ethanol. *Biotechnology Progress*. 21, 816-822.
63. Sánchez, C. (2009). Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi. *Biotechnology Advances* 27. 185 – 194.
64. 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.
65. Sjöström, E. (1993) *Wood Chemistry. Fundamentals and applications*. Academic Press, San Diego, EE.UU.
66. Sluiter, A; Hames, B; Hyman, D; Payne, C; Ruiz, R; Scarlata, C; Sluiter, J; Templeton, D and Wolfe, J. (2008). "Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples". Chemical Analysis and Testing Task. Laboratory Analytical Procedure. Disponible en: http://www.nrel.gov/biomass/analytical_procedures.html.
67. Sluiter, A; Hames, B; Ruiz, R; Scarlata, C; Sluiter, J and Templeton, D. (2005). "Determination of Ash in Biomass ". Chemical Analysis and Testing Task. Laboratory Analytical Procedure. Disponible en: http://www.nrel.gov/biomass/analytical_procedures.html.
68. Sluiter, A; Hames, B; Ruiz, R; Scarlata, C; Sluiter, J; Templeton, D and Crocker, D. (2008a). "Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass". Chemical Analysis and Testing Task. Laboratory Analytical Procedure. Disponible en: http://www.nrel.gov/biomass/analytical_procedures.html.

69. Sluiter, A; Ruiz, R; Scarlata, C; Sluiter, J and Templeton, D. (2005a). "Determination of Extractives in Biomass". Chemical Analysis and Testing Task. Laboratory Analytical Procedure. Disponible en: http://www.nrel.gov/biomass/analytical_procedures.html.
70. Sun, Y; Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology* 83 (2002) 1–11.
71. Taherzadeh, M. J; Karimi, K. (2008) Pretreatment of lignocellulosic was test o improve ethanol and biogas production: A review. *International Journal of Molecular Sciences*9, 1621-1651.
72. Tejado, A; Peña, C; Labidi, J; Echeverria, J.M; Mondragon, I. (2007). Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol–formaldehyde resin synthesis. *Bioresource Technology* 98 (8), 1655–1663.
73. Tengerdy R; Szakacs G. (2003). Bioconversion of lignocellulose in solid substrate fermentation. *Biochemical Engineering Journal*, 13(2-3), 169-179.
74. Triana, O; Leonard, M; Saavedra, F; Fernández, N; Gálvez, G; Peña, E. (1990) Atlas del bagazo de la caña de azúcar. GEPLACEA. México.
75. Turunem. M; Avila. L; Pakkanen. T; Raino.J. (2003). "Modification of phenol – formaldehyde Resol Resins by Lignin, Starch, and Urea," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 88, pp. 582-588.
76. Valdés, A; Almazán, O; Fiandor, H. (2000) Contribución de la biomasa cañera al incremento del valor agregado de la producción azucarera. *Int. Sugar J.*, **102**, 551-555.
77. Vega, J. 1993. Transformación de materiales lígnicos a compuestos de alto valor agregado. Seminario de Licenciatura, San José, CR, Laboratorio de Polímeros, Universidad de Costa Rica.
78. Wang, M; Leitch, M; Xu, C. (2009). Synthesis of phenol-formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins. *European Polymer Journal*. S0014-3057 (09) 00413-3.
79. Zhang, X; Looney, M; Solomon, D. (1997) *Polymer* 38 (23): 5835–5848.

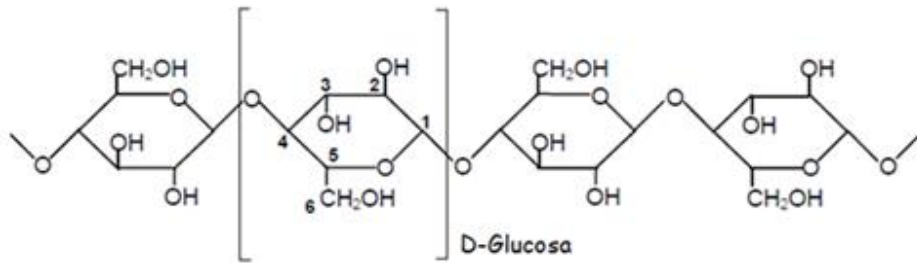
ANEXOS

Anexo 1: Reacción general para la formación del polímero baquelita (Proceso de Baekeland).



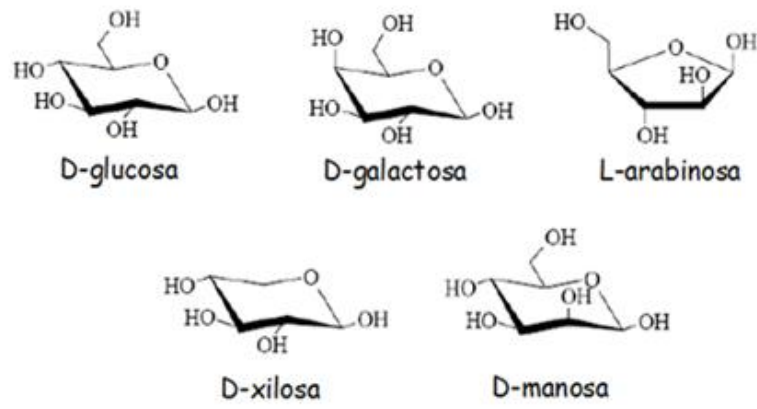
Fuente: Elaboración propia.

Anexo 2: Estructura de la cadena lineal de la celulosa.



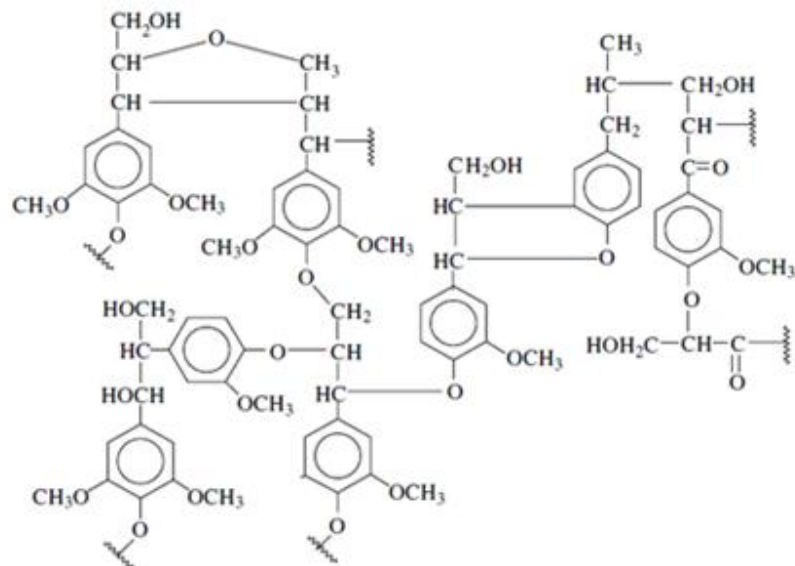
Fuente: Elaboración propia.

Anexo 3: Azúcares constituyentes de las hemicelulosas.



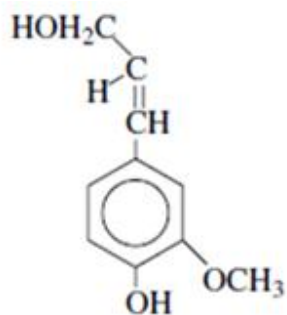
Fuente: Elaboración propia.

Anexo 4: Representación de la estructura de la lignina.

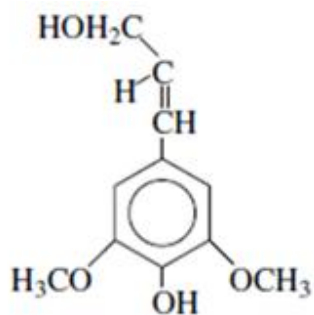


Fuente: Adler, 1977.

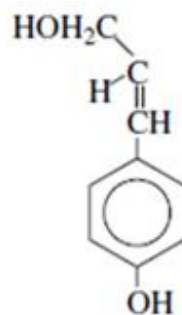
Anexo 5: Precursores de la lignina.



Alcohol coniferílico
Unidad guayacilo



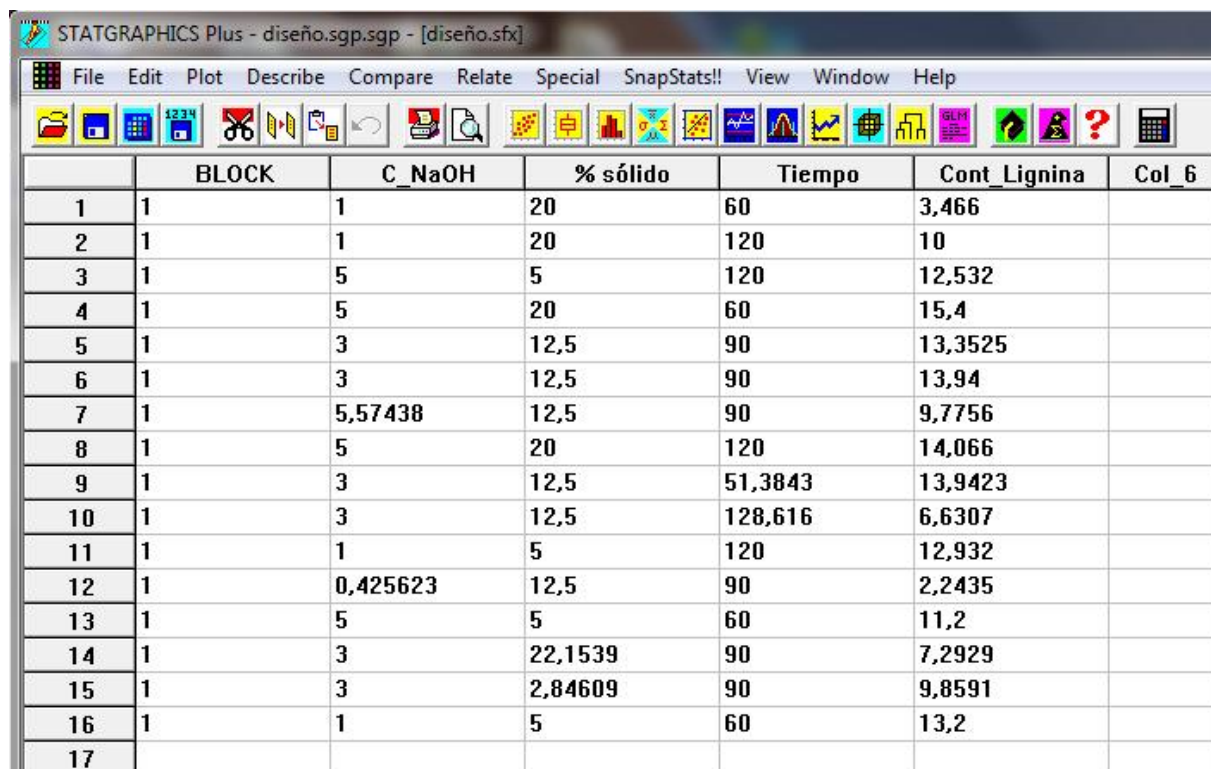
Alcohol sinapílico
Unidad siringilo



Alcohol p-cumarílico
Unidad p-hidroxifenilo

Fuente: Hendricks y Zeeman, 2009.

Anexo 6: Diseño experimental en la etapa de la deslignificación alcalina.



	BLOCK	C_NaOH	% sólido	Tiempo	Cont_Lignina	Col_6
1	1	1	20	60	3,466	
2	1	1	20	120	10	
3	1	5	5	120	12,532	
4	1	5	20	60	15,4	
5	1	3	12,5	90	13,3525	
6	1	3	12,5	90	13,94	
7	1	5,57438	12,5	90	9,7756	
8	1	5	20	120	14,066	
9	1	3	12,5	51,3843	13,9423	
10	1	3	12,5	128,616	6,6307	
11	1	1	5	120	12,932	
12	1	0,425623	12,5	90	2,2435	
13	1	5	5	60	11,2	
14	1	3	22,1539	90	7,2929	
15	1	3	2,84609	90	9,8591	
16	1	1	5	60	13,2	
17						

Fuente: Elaboración propia.

Anexo 7: Análisis estadístico de la caracterización de la materia prima.

Parámetros	Número de muestras	Average	Varianza	Desviación standard	Mínimo	Máximo	Coficiente de Variación
Humedad	3	10,06	0,0970	0,3115	9,8131	10,4148	3,0941%
Cenizas	3	5,93	0,0927	0,3045	5,7282	6,2814	5,1347%
Extractivos	3	4,048	0,0283	0,1682	3,8802	4,2156	4,1613%
PDH	3	44,3598	2,7692	1,6641	42,5312	45,7854	3,7513%
PFH	3	24,7063	13,0818	3,6168	22,1772	28,8491	14,6395%
Lignina de Klason	3	24,1917	3,7657	1,9405	22,0266	25,7743	8,0216%

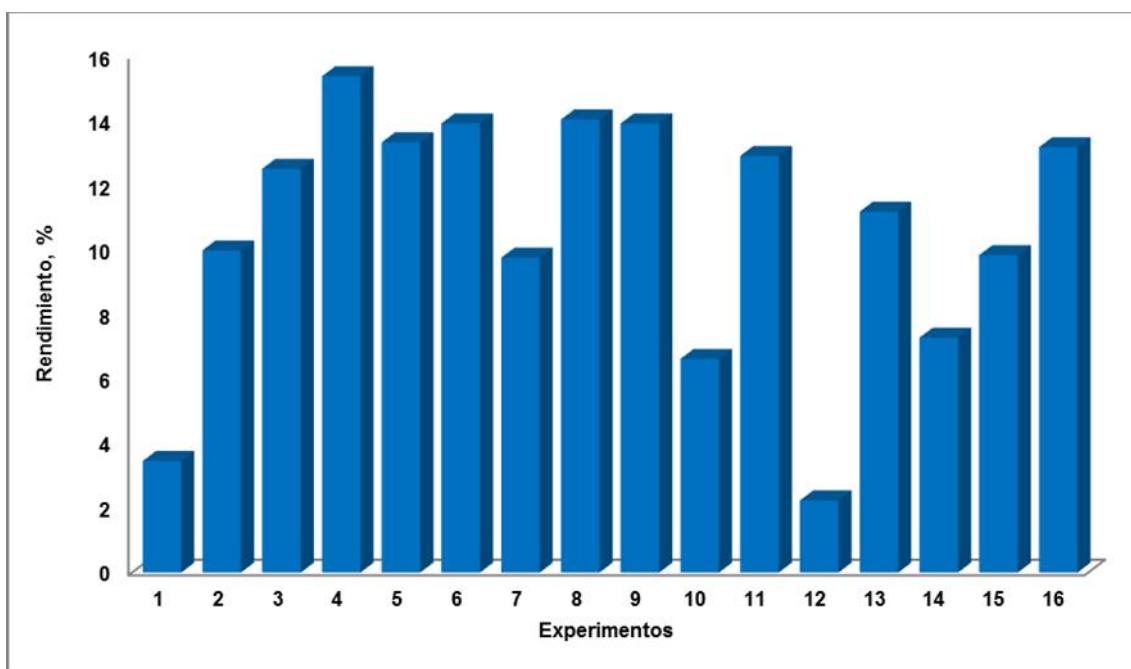
Fuente: Elaboración propia.

Anexo 8: Composición reportada (%) del bagazo de caña de azúcar y otros residuos agrícolas.

Material	Celulosa	Hemicelulosas	Lignina	Cenizas	Referencia
Cáscara de arroz Artesanal	49,7	No reportado	13,5	15,7	Martín., <i>et al</i> , 2006
Cáscara de arroz Industrial	39,8	No reportado	20,8	17,6	Martín., <i>et al</i> , 2006
Bagazo de caña de azúcar	44,91	25,07	23,11	3,8	Santana, 2013
Bagazo de caña de azúcar	43,1	25,2	22,9	2,8	Rocha., <i>et al</i> , 2011
Bagazo de caña de azúcar	44,73	38,03	18,53	3,00	Fraguela, 2009
Bagazo de caña de azúcar	32 - 44	27 - 32	19 - 24	4,5 - 9	Rowell, 1992
Marabú	37,6	30,1	23,4	2,7	Prabhakar, 2009
Paja de arroz	39,0	27,0	12,0	11,0	Karimi., <i>et al</i> , 2006
Paja de trigo	35,0	22,3	15,6	6,5	Petersen., <i>et al</i> , 2009
Cáscara de cebada	21,4	No reportado	19,2	15,5	Parajó., <i>et al</i> , 2004

Fuente: Elaboración propia.

Anexo 9: Resultados de las 16 corridas experimentales para la selección de las condiciones óptimas de la etapa de deslignificación.



Fuente: Elaboración propia.

Anexo 10: Tabla Anova del diseño de experimentos de la etapa de deslignificación alcalina.

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:C_NaOH	47,9655	1	47,9655	2,76	0,1476
B:% sólido	9,25946	1	9,25946	0,53	0,4928
C:Tiempo	0,87565	1	0,87565	0,05	0,8298
AA	9,9197	1	9,9197	0,57	0,4784
AB	42,32	1	42,32	2,44	0,1696
AC	4,91098	1	4,91098	0,28	0,6140
BB	0,230363	1	0,230363	0,01	0,9121
BC	2,13831	1	2,13831	0,12	0,7377
CC	8,40355	1	8,40355	0,48	0,5127
Total error	104,226	6	17,371		

Tabla Anova para un 90 % de confianza.

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:C_NaOH	47,9655	1	47,9655	4,46	0,0547
AB	42,32	1	42,32	3,93	0,0690
Total error	139,964	13	10,7664		

Fuente: Elaboración propia.

Anexo 11: Condiciones óptimas de la etapa de deslignificación alcalina.

Optimize Response

Goal: maximize Cont_Lignina

Optimum value = 17,0757

Factor	Low	High	Optimum
C_NaOH	0,425623	5,57438	5,57438
% sólido	2,84609	22,1539	22,1539
Tiempo	51,3843	128,616	52,234

Donde:

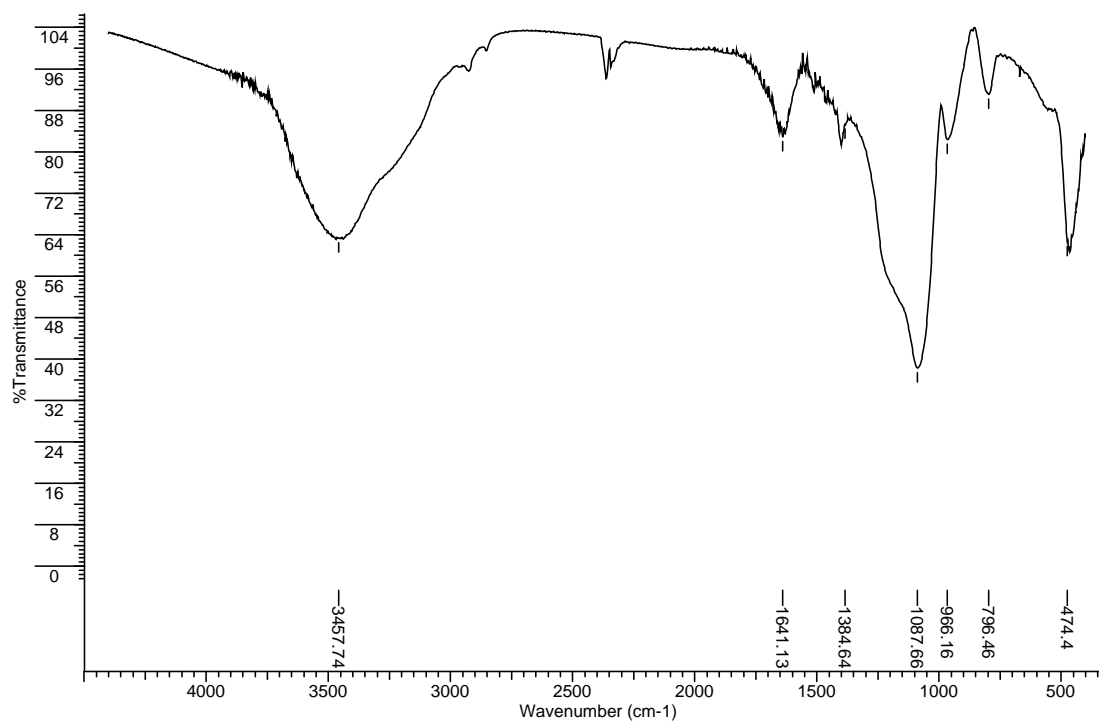
C.NaOH = concentración de hidróxido de sodio, %.

% sólido = concentración de la materia prima, %.

Tiempo = tiempo de la deslignificación, minutos.

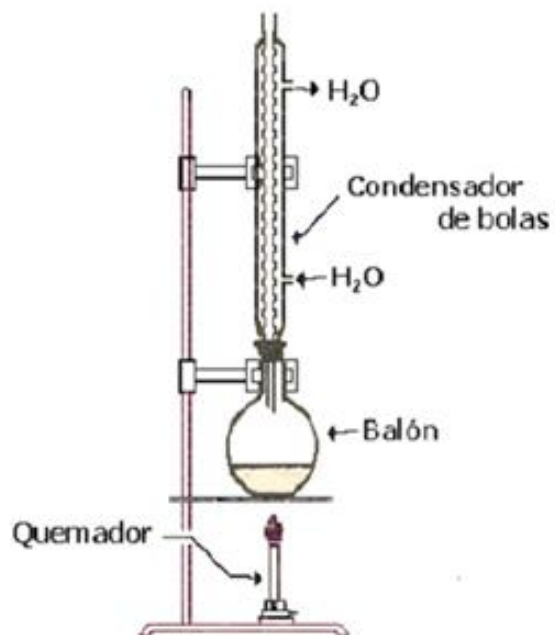
Fuente: Elaboración propia.

Anexo 12: Espectro IR de la lignina alcalina obtenida.



Fuente: Elaboración propia.

Anexo 13: Equipo de reflujo que se emplea para la obtención de baquelita a escala de laboratorio.



Fuente: Elaboración propia.

Anexo 14: Comparación de los resultados del espectro IR de las resinas fenólicas con la lignina alcalina.

Lignina	A	BK-10	A	BK-30	A	BK-50	A
3457,74	0,29	3407,6	0,11	3315,14	0,16	3447,13	0,09
1641,13	0,22	1598,7	0,08	1593,45	0,07	1602,56	0,04
1384,64	0,29	1400,07	0,14	1353,32	0,08	1351,86	0,03

Donde:

A: Absorbancia

~ 3400 cm^{-1} Elongaciones del grupo hidroxilo (OH) alifático y aromático.

1600 – 1700 cm^{-1} Elongaciones del grupo carbonilo (C=O).

~ 1400 cm^{-1} Vibraciones del anillo siringilo y guayacilo.

Fuente: Elaboración propia.

Anexo 15: Comparación de los resultados del espectro IR de las resinas fenólicas.

Bk-0	A	BK-10	A	BK-30	A	BK-50	A
3458,71	0,05	3407,6	0,11	3315,14	0,16	3447,13	0,09
1592,91	0,03	1598,7	0,08	1593,45	0,07	1602,56	0,04
1350,89	0,03	1400,07	0,14	1353,32	0,08	1351,86	0,03

Donde:

A: Absorbancia

~ 3400 cm^{-1} Elongaciones del grupo hidroxilo (OH) alifático y aromático.

~ 1600 cm^{-1} Elongaciones del grupo carbonilo (C=O).

1300 - 1400 cm^{-1} Vibraciones del anillo siringilo y guayacilo.

Fuente: Elaboración propia.