

Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos”

Facultad de Ingenierías

Departamento de Química e Ingeniería Química



Trabajo de Diploma

*Evaluación de la deslignificación alcalina de
la cáscara de arroz para su aprovechamiento
en la obtención de resinas fenólicas*

Autor: Maday Cruz Barros

Tutores: Ing. José Luis Laucerica Núñez

Dr. Yoney López Hervis

Matanzas, Junio, 2014.

DECLARACIÓN DE AUTORIDAD

Declaro ser el único autor de este trabajo de diploma que lleva como título: “Evaluación de la deslignificación alcalina de la cáscara de arroz para su aprovechamiento en la obtención de resinas fenólicas”, que pertenece íntegramente a la Facultad de Ingenierías de la Universidad de Matanzas “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

“Para el logro del triunfo siempre ha sido indispensable pasar por la senda de los sacrificios”

A handwritten signature in black ink, likely belonging to Simón Bolívar, written in a cursive style.

DEDICATORIA

A la memoria de mi abuela.

A mis padres.

A mi hermana y a mi abuelo.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a todas aquellas personas que me han apoyado en esta etapa tan importante.

Al Dr. Yoney López Hervis, por supervisar este trabajo de diploma y por la experiencia que posee sobre el uso y aprovechamiento de la materia prima que utilicé.

Al Ing. José Luis LaucERICA, por haber aceptado tutorear mi tesis, por ofrecerme de manera incondicional su apoyo, por brindarme sus conocimientos y experiencia, por compartir su tiempo libre para el cumplimiento de este trabajo, por su paciencia y por su gran amistad, ayudándome así a cumplir mi más grande sueño.

A mi familia por brindarme siempre su amor y comprensión. A mi mamá por cuidar siempre de mí y por estar conmigo en los momentos más difíciles. A mi papá porque ha sido mi más grande apoyo, porque gracias a él se lo que es el cariño de un papá, gracias por confiar en mí y por estar siempre a mi lado.

A mi abuelo, hermana, prima y todos los demás que de una manera u otra contribuyeron a la culminación de este trabajo.

A mi novio por estar conmigo durante toda mi carrera, por confiar en mí y por brindarme todo su apoyo.

A Lisandra, Yessenia, Adelmis y Yumerkis, porque sin su apoyo y amistad yo nunca hubiera pensado en estudiar una carrera. Gracias por todos los momentos que hemos pasado juntas, por estar siempre cuando las he necesitado, porque ustedes forman una parte importante de mi familia. Lisandra, gracias por compartir conmigo una parte de la carrera y por guiarme en los momentos de desesperación.

A mis compañeras y amigas, Tania, Lisnelys y Heidi, por ayudarme en el transcurso de mi carrera, por compartir conmigo esta etapa tan importante de mi vida. Porque a pesar de los tropiezos, las angustias y de los malos ratos siempre nos mantuvimos juntas.

A Jorge Luis (el bony), Adrian (titi) y Clara, por su compañía y ayuda en los laboratorios.

A todos mis compañeros de aula pero en especial a Katerin, Siulin, Tailuma, Cinthia y Yeniset, porque siempre estuvieron para socorrerme.

A los profesores: Ariel García, Malú Villalonga y Yordanis Martínez Dávalos.

A las trabajadoras del laboratorio de monitoreo costero, ubicado en la universidad: Mariela y Yohandra.

Las técnicas de laboratorio de Química, que sin su ayuda no habría terminado esta investigación: Carmen Tarifa, Daililys Malpica, Loreta Brito y las muchachitas de la escuela Ernest Thaelman.

A la profesora Yamila y al jefe de laboratorio Kino, de la Universidad de la Habana, por su ayuda con los espectros IR.

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 Irina, por su ayuda incondicional y asesoría en los temas estadísticos del trabajo y al Ing Yoel Luis Hernández, que gracias a él terminamos a tiempo.

A todos, aunque no mencione, por su ayuda y comprensión en los momentos difíciles en estos 5 años.

A todos, muchas gracias.

RESUMEN

La obtención de productos de alto valor agregado a partir de la lignina de los materiales lignocelulósicos (MLC) es una importante alternativa, teniendo en cuenta que se emplean residuos agrícolas. Entre las materias primas que encontramos en Cuba, una de mucho interés es la cáscara de arroz, cultivo que cubre grandes extensiones del área cultivable de la Isla, ya que es un alimento básico y genera cantidades de biomasa lignocelulósica que podría ser considerada para la producción de resinas y otros productos. Para esto se realiza un análisis completo de la composición química de la cáscara de arroz, determinando sus componentes: lignina (29,39%), hemicelulosas (21,67%), celulosa (32,39%), minerales (19,32%) y sustancias extractivas (6,11).

En el trabajo se realizan dos métodos de pretratamiento químico: una prehidrólisis con ácido sulfúrico en dos etapas, y el segundo pretratamiento consiste en un proceso de deslignificación alcalina con hidróxido de sodio, donde se evalúan las condiciones óptimas teniendo en cuenta el rendimiento de lignina, donde se obtiene un resultado de 67,29%, para un 0,26 % de error.

Se valoran las potencialidades de la lignina alcalina para ser utilizada como materia prima para la obtención resinas fenólicas, obteniendo tres resinas fenólicas logrando sustituir hasta el 50% del fenol por la lignina y con buenas características estructurales.

ABSTRACT

The obtaining of products of high value added from the lignin of the material lignocelulósicos (MLC) it is an important alternative, keeping in mind that are using agricultural residuals. Among the raw materials that we find in Cuba, one of a lot of interest is the rice hulls, cultivate that covers big extensions of the arable area of the Island, since it is a basic food that generates quantities of lignocellulosic biomass that could be considered for the production of resins and other products. A complete chemical analysis was performed to know the chemical composition of the rice hulls, determining the components: lignin (29,39%), hemicelluloses (21,67%), cellulose (32,39%), minerals (19,32%) and extractive substances (6,11).

In the research work they are carried out two chemical pretreatment: a prehydrolysis with sulfuric acid in two steps, and the second pretreatment consists on a process of alkaline deslignificación with sodium hydroxide, where the optimal conditions was evaluated analyzing the lignin yield obtaining 67,29% for 0,26 % of error.

The potentialities of the alkaline lignin was evaluated to be used as raw material for producing phenolic resins, obtaining three phenolic resins achieving to substitute until 50% of phenol for the lignin and with good characteristic structural.

ÍNDICE

| CONTENIDO | PÁGINA |
|--|--------|
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| CAPÍTULO 1 | 3 |
| 1.1. Los plásticos. | 3 |
| 1.1.1. Clasificación. | 3 |
| 1.1.2. Proceso de fabricación. | 5 |
| 1.2. Proceso de fabricación de las resinas fenólicas. | 5 |
| 1.3. Impacto del uso del fenol en el medio ambiente. | 6 |
| 1.4. Materiales lignocelulósicos. Características generales. | 6 |
| 1.4.1. Celulosa. | 7 |
| 1.4.2. Hemicelulosas. | 8 |
| 1.4.3. Lignina. | 9 |
| 1.4.3.1. Grupos funcionales de la lignina. | 10 |
| 1.4.3.2. Reacciones de la lignina. | 11 |
| 1.4.3.3. Usos de la lignina. | 11 |
| 1.4.4. Otros componentes. | 12 |
| 1.5. La cáscara de arroz como materia prima para la producción de resinas fenólicas. | 13 |
| 1.6. Métodos de pretratamientos de los materiales lignocelulósicos. | 13 |
| 1.6.1. Métodos físicos de pretratamientos. | 14 |
| 1.6.2. Métodos biológicos de pretratamientos. | 14 |
| 1.6.3. Métodos físico - químicos de pretratamientos. | 14 |
| 1.6.4. Métodos químicos de pretratamientos. | 14 |
| 1.6.4.1. Hidrólisis ácida. | 15 |
| 1.6.4.2. Métodos organosolv. | 15 |
| 1.6.4.3. Métodos alcalinos. | 16 |
| CAPÍTULO 2 | 17 |
| 2.1. Etapas de la investigación. | 17 |
| 2.2. Muestreo, preparación y conservación de la muestra. | 18 |
| 2.3. Parámetros de caracterización físico – química para la cáscara de arroz. | 18 |

| | |
|--|-----------|
| 2.3.1. Determinación del % de Humedad y masa seca. | 18 |
| 2.3.2. Determinación del % de Cenizas. | 19 |
| 2.3.3. Determinación del % de Extractivos. | 19 |
| 2.3.4. Determinación de polisacáridos fácilmente hidrolizables (PFH). | 20 |
| 2.3.5. Determinación de polisacáridos difícilmente hidrolizables (PDH). | 21 |
| 2.3.6. Determinación de la lignina de Klason. | 22 |
| 2.4. Pretratamiento ácido diluido de la cáscara de arroz. | 23 |
| 2.4.1. Parámetros de caracterización físico – química para el material sólido obtenido en el pretratamiento ácido diluido. | 24 |
| 2.4.2. Determinación de azúcares reductores totales (ART). | 25 |
| 2.5. Diseño experimental en la etapa de la deslignificación alcalina. | 25 |
| 2.6. Precipitación química de los licores obtenidos en el diseño de experimentos en la etapa de deslignificación alcalina. | 26 |
| 2.7. Deslignificación alcalina del material sólido obtenido en el pretratamiento ácido diluido. | 27 |
| 2.8. Precipitación química del licor procedente de la deslignificación alcalina. | 28 |
| 2.9. Parámetros de caracterización físico - química para la lignina alcalina obtenida experimentalmente. | 29 |
| 2.9.1. Determinación de lignina de Klason. | 29 |
| 2.9.2. Determinación de los espectros IR. | 29 |
| 2.10. Obtención de la resina fenólica utilizando la lignina alcalina obtenida. | 29 |
| 2.11. Análisis de los espectros IR para las resinas fenólicas obtenidas. | 31 |
| 2.12. Análisis estadístico para la caracterización de la cáscara de arroz. | 31 |
| CAPÍTULO 3 | 32 |
| 3.1. Resultados de la caracterización físico - química de la cáscara de arroz. | 32 |
| 3.1.1. Resultados de la determinación del contenido de humedad y masa seca. | 32 |
| 3.1.2. Resultados de las determinaciones de cenizas, extractivos, celulosa, hemicelulosas y lignina. | 32 |
| 3.2. Pretratamiento ácido diluido de la materia prima. | 34 |
| 3.2.1. Análisis de los resultados de la caracterización del sólido obtenido en | |

| | |
|--|-----------|
| la PHAD-1. | 34 |
| 3.2.1.1. Resultados de la determinación del contenido de humedad y masa seca. | 35 |
| 3.2.1.2. Resultados de la determinación de los PDH, PFH y la lignina de Klason. | 35 |
| 3.2.2. Análisis de los resultados de la caracterización del sólido obtenido en la PHAD-2. | 36 |
| 3.2.2.1. Resultados de la determinación del contenido de humedad y masa seca. | 36 |
| 3.2.2.2. Resultados de la determinación de los PDH, PFH y la lignina de Klason. | 36 |
| 3.2.3. Análisis del contenido de azúcares reductores totales del licor obtenido en los pretratamientos ácidos. | 37 |
| 3.3. Resultados del diseño de experimentos. | 38 |
| 3.4. Resultados de la deslignificación alcalina del material pretratado con ácido diluido. | 40 |
| 3.4.1. Precipitación química del licor negro obtenido en la deslignificación alcalina. | 41 |
| 3.5. Análisis de los parámetros de la caracterización de la lignina alcalina obtenida. | 41 |
| 3.5.1. Resultados de la determinación del contenido de lignina de Klason. | 41 |
| 3.5.2. Resultados de la determinación del espectro infrarrojo (IR) de la lignina alcalina obtenida. | 41 |
| 3.6. Obtención de la resina fenólica utilizando la lignina alcalina obtenida. | 42 |
| 3.6.1. Resultados del espectro IR para las resinas fenólicas obtenidas. | 43 |
| 3.6.2. Resultados del espectro IR para la resina fenólica BK-0. | 45 |
| CONCLUSIONES | 47 |
| RECOMENDACIONES | 48 |
| BIBLIOGRAFÍA | 49 |
| ANEXOS | 56 |

INTRODUCCIÓN

En Cuba, la agricultura y la agroindustria generan cantidades significativas de residuos lignocelulósicos, los cuales no son usados totalmente y su acumulación constituye un problema para el medio ambiente.

Existen varios tipos de materiales lignocelulósicos como las biomásas de madera, cosechas herbáceas y residuales agrícolas, como las cáscaras de arroz, pajas de trigo, tallos de maíz, etc., que son materias primas potenciales para la producción de resinas fenólicas y otros productos de alto valor agregado.

El uso de las resinas fenólicas ha experimentado un gran crecimiento debido a las innumerables aplicaciones que estos materiales tienen en la actualidad, en los sectores industriales, alimentos, y otros (Cetin y Omen, 2002). La cáscara de arroz es un material lignocelulósico que por el contenido de lignina (compuestos fenólicos), su bajo costo y su disponibilidad en la mayoría de las provincias del país, podría ser una opción para la obtención de resinas fenólicas y otros productos de importancia en nuestro archipiélago. La mayor parte de la cáscara de arroz obtenida proviene de molinos artesanales y de algunos molinos industriales y es utilizada principalmente para la alimentación de los animales y el resto es desechado.

Entre los métodos utilizados con el fin de lograr la separación de los principales componentes de los materiales lignocelulósicos, y procesar cada uno de ellos para la obtención de derivados específicos, se encuentran la prehidrólisis con ácido sulfúrico diluido y los pretratamientos alcalinos, utilizando hidróxido de sodio. (Aguilar., *et al*, 2002); (Dehnavi., *et al*, 2011)

Según lo argumentado anteriormente y teniendo en cuenta los daños que provoca el fenol a la salud humana y el medio ambiente (Laucerica, 2007), se puede plantear el siguiente **problema científico**:

¿Será posible sustituir parcialmente el fenol por la lignina de la cáscara de arroz y obtener resinas fenólicas y así disminuir los efectos tóxicos del fenol para la salud y el medio ambiente?

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

Se pueden obtener resinas fenólicas sustituyendo una parte del fenol por la lignina obtenida por pretratamiento ácido y deslignificación alcalina de cáscara de arroz.

Teniendo en consideración los aspectos anteriores el presente trabajo tiene como **objetivo general:**

Evaluar la sustitución parcial del fenol por la lignina de la cáscara de arroz, en la obtención de resinas fenólicas.

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

- Determinar la composición de la cáscara de arroz obtenida por vía industrial.
- Realizar un pretratamiento ácido diluido a la materia prima.
- Evaluar la etapa de deslignificación alcalina a la pulpa obtenida en la prehidrólisis ácida diluida.
- Obtener la resina fenólica, sustituyendo parcialmente fenol por la lignina alcalina obtenida.

CAPÍTULO 1

ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO

En este capítulo se realizó un análisis de la información existente relacionada con el tema de la tesis. El análisis bibliográfico estuvo dirigido fundamentalmente a la producción de resinas fenólicas, los materiales lignocelulósicos y haciendo especial énfasis en la cáscara de arroz como materia prima para la obtención del polímero baquelita. También se analiza la información sobre los métodos de pretratamiento como vía para el fraccionamiento de los materiales lignocelulósicos en sus componentes principales: celulosa, hemicelulosas y lignina.

1.1. Los plásticos.

Son materiales artificiales, orgánicos o inorgánicos, obtenidos sobre la base de sustancias altamente moleculares (macromoléculas), naturales (hidrocarburos, productos de hidratos de celulosa, lana, albúminas, etc.) o artificiales, mediante reacciones de polimerización. (Alfonso, 2002); (Askeland y Phulé, 2004)

1.1.1. Clasificación.

Los plásticos se clasifican de varias formas distintas: según la síntesis de sus moléculas, según su estructura molecular, de acuerdo con la familia química a la que pertenecen; aunque una mejor manera de clasificarlos es en función de su comportamiento mecánico y térmico. (Askeland y Phulé, 2004)

1. Termoplásticos. Están formados de largas cadenas producidas al unir los monómeros. Comúnmente se comportan de una manera plástica y dúctil. Las cadenas pueden o no estar ramificadas y se pueden desenlazar mediante la aplicación de un esfuerzo a la tensión. Pueden ser amorfos o cristalinos y al calentarse se ablandan y se funden, por lo que pueden reciclarse fácilmente.

2. Plásticos elastómeros. Conocidos también como hules. Tienen una deformación elástica mayor del 200%. Es posible que se trate de termoplásticos o de termoestables ligeramente entrelazados. Las cadenas poliméricas tienen forma de moléculas en espiral que se pueden estirar de manera reversible al aplicarse una fuerza.
3. Plásticos termoestables. Están constituidos por largas cadenas (lineales o ramificadas) de moléculas que están fácilmente unidas por enlaces cruzados para formar estructuras de redes tridimensionales. Por lo general son más resistentes, aunque más frágiles que los termoplásticos. No se funden al calentarse, sino que empiezan a desintegrarse, por lo que no son fáciles de reprocesar después de que las reacciones de enlaces cruzados han tenido lugar, y por tanto su reciclaje es difícil. Dentro de los plásticos termoestables se encuentran:
 - Poliuretano.
 - Melaminas.
 - Resinas fenólicas.

Las resinas fenólicas es el primer polímero totalmente sintético. Se obtiene a partir del fenol y del formaldehído. La más importante es la baquelita, la cual fue descubierta por Baekeland en 1907. Normalmente se le añaden cargas o materiales para aumentar su resistencia (láminas de papel, chapas de madera, serrín, fibras textiles, entre otros), para mejorar su resistencia (Rego., *et al*, 2004). Las aplicaciones de las resinas fenólicas son muy variadas (Iraheta y Hua, 2012); (Aniq, 2011); (Matsushita., *et al*, 2006), destacándose el uso de las mismas en:

- Carcasas de motores.
- Manivelas.
- Teléfonos.
- Interruptores.
- Estilográficas.
- Fabricación de materiales de fricción.

- Producción de bolas de billar.
- Aislantes térmicos.

1.1.2. Proceso de fabricación.

Por vía sintética los plásticos se obtienen fundamentalmente como resultado de la polimerización y la policondensación.

La polimerización es el proceso de formación de compuestos macromoleculares a partir de monómeros, como resultado de su interacción a través de enlaces dobles no saturados o mediante la interacción de heterociclos con apertura de los enlaces. El proceso se realiza sin desprendimiento de productos marginales (secundarios). Al realizar la polimerización se emplean catalizadores e iniciadores, que son sustancias destinadas a acelerar la polimerización. La polimerización conjunta de dos o varios monómeros se denomina copolimerización (por ejemplo el copolímero de etileno con propileno, se diferencia en propiedades del polietileno y del polipropileno).

La policondensación consiste en la formación de compuestos macromoleculares polifuncionales como resultado de la condensación. A diferencia de la polimerización aquí tiene lugar el desprendimiento de moléculas componentes simples en forma de agua, amoníaco, ácido clorhídrico y otras (el desprendimiento de productos colaterales de la reacción). Durante la policondensación de compuestos bifuncionales se obtienen polímeros lineales (poliamidas, poliéteres, policarbonatos). Los polímeros espaciales se obtienen por la policondensación de sustancias con tres y mayor número de grupos funcionales (aminoplásticos y fenoplásticos). La policondensación puede ser acelerada con la introducción de catalizadores. (Askeland y Phulé, 2004); (Alfonso, 2002)

1.2. Proceso de fabricación de las resinas fenólicas.

Las etapas para la formación de la baquelita son: la reacción de condensación entre la molécula de fenol y formaldehído para generar el orto o el para-hidroximetilfenol que reacciona con otra molécula de fenol y se libera agua como

subproducto, resultando un compuesto con dos anillos unidos por un eslabón – CH₂-. (Anexo 1)

Este proceso continúa, resultando un producto de alto peso molecular, por la formación de una cadena lineal de fenol – formaldehído. Sin embargo, el fenol es trifuncional, por lo que hay tres posiciones susceptibles al ataque en cada molécula del fenol y continua la reacción obteniéndose un producto final que contiene muchas uniones transversales mediante enlaces cruzados con cadenas adyacentes, por lo que presenta una estructura rígida. (Askeland y Phulé, 2004); (Morrison y Boyd, 2006)

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

A pesar de ser un compuesto orgánico de mucha aplicación, afecta la salud humana y provoca afectaciones al medio ambiente, debido a sus características corrosivas y de persistencia medioambiental, por la presencia del anillo aromático (Laucerica, 2007). Los residuales de los procesos donde se emplea el fenol son clasificados como de alta demanda de oxígeno, lo que provoca la muerte de la fauna del cuerpo receptor donde sea vertido. (Sánchez, 2013)

De ser ingerida una solución de fenol en altas concentraciones, puede causar envenenamiento, quemaduras, vómitos, decoloración de la piel e irritación respiratoria, con una tolerancia de 5 mg/L en el aire (Zumalacárregui, 1988); (Brewster., *et al*, 1981). Era la sustancia utilizada en los campos de concentración nazis desde agosto de 1941 para disponer de las llamadas "inyecciones letales" (inyección de fenol de 10 cm³).

1.4. Materiales lignocelulósicos. Características generales.

El término materiales lignocelulósicos (MLC) hace referencia a aquella parte de la biomasa vegetal que tiene como característica común el estar compuesta fundamentalmente por polisacáridos (celulosa y hemicelulosas) y lignina (polímero de naturaleza fenólica). (Wheeler., *et al*, 1991); (Gullón, 2011); (Martín, 2002)

Los materiales lignocelulósicos son una de las materias primas de interés industrial más importantes que existen en el mundo, debido a su composición y

propiedades, haciéndolos aptos para ser utilizados en múltiples procesos, así como a su carácter renovable, su abundancia y su bajo costo. (Liu, 2010)

Existen diferentes clasificaciones de los MLC, atendiendo a su origen se pueden separar (Menéndez, 1999); (Balat, 2011) en:

- 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, pajas 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, etc.
- Materiales de origen urbano, más de la mitad del peso de las basuras están formadas por materiales como papel y cartón de composición celulósica.

1.4.1. Celulosa.

Es el componente mayoritario de los materiales lignocelulósicos (MLC) y es la base estructural de las celulosas vegetales. 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, unidas mediante enlaces glicosídicos β -(1-4). La unión β -(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).

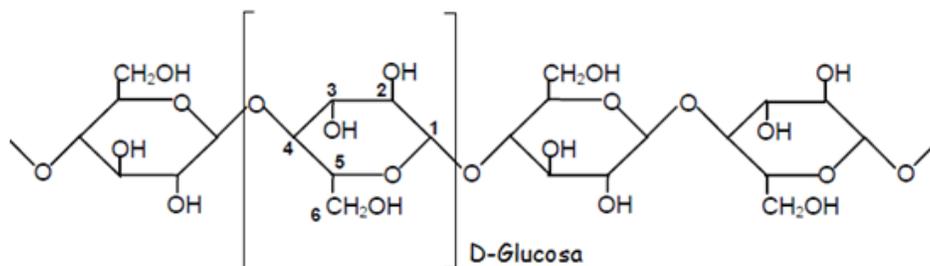


Figura 1.1 Estructura de la cadena lineal de la celulosa.

Las moléculas de celulosa se asocian formando subunidades denominadas microfibrillas, que pueden alcanzar varias micras de grosor. La formación de puentes de hidrógeno entre moléculas adyacentes de celulosa (a través de los grupos hidroxilo libres de las unidades de D-glucosa) da a la microfibrilla propiedades cristalinas.

Estas microfibrillas se agrupan en haces mayores denominadas fibrillas, que representan las unidades básicas de las fibras de celulosa en la pared celular. Las fibrillas contienen secuencias alternadas de zonas con estructura cristalina y zonas amorfas. (Kadla y Gilbert, 2000); (Thonart., *et al*; 1983)

1.4.2. Hemicelulosas.

Las hemicelulosas son un grupo de heteropolisacáridos constituidos por cadenas cortas y ramificadas de azúcares, entre los que se destacan: pentosas (generalmente D-xilosa y L-arabinosa), hexosas (D-galactosa, D-glucosa y D-manosa), así como ácidos urónicos (ácido glucurónico, 4-O-metilgalacturónico y galacturónico) y desoxihexosas (ramnosa).

Los grupos hidroxilo (OH) de los azúcares pueden estar parcialmente sustituidos por grupos acetilo. Su naturaleza ramificada hace que la fracción hemicelulósica sea amorfa, y relativamente fácil de hidrolizar a sus azúcares componentes. Por hidrólisis de la fracción hemicelulósica de los residuos agrícolas, se obtienen principalmente compuestos de xilosa. (Sjöström, 1993); (Pérez., *et al*, 2002); (Girio., *et al*, 2010)

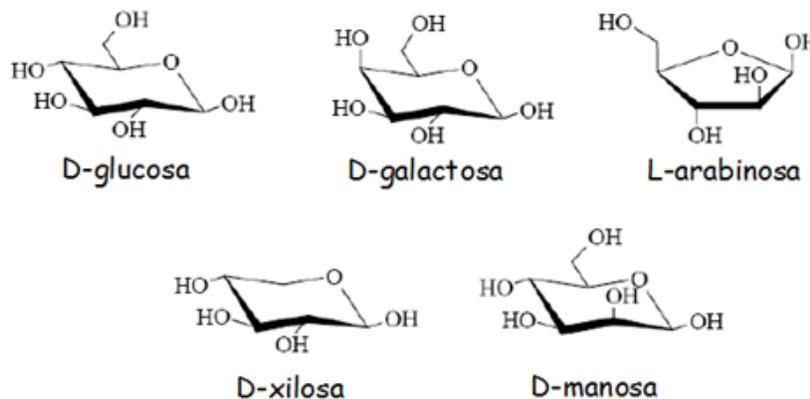


Figura 1.2. Azúcares constituyentes de las hemicelulosas.

Las hemicelulosas representan entre 10 – 45 % en peso seco de los materiales lignocelulósicos (MLC). En estado natural se encuentra en forma amorfa con un grado de polimerización entre 200 – 300. (Girio., *et al*, 2010)

1.4.3. Lignina.

La lignina es el tercer componente estructural de los MLC, y representa típicamente entre 10 – 25 % en peso seco de los mismos. Se trata de un polímero tridimensional amorfo formado por la polimerización deshidrogenante de unidades de fenilpropano, ligadas por diferentes tipos de enlaces, que se alteran de manera desordenada y de la que no se conoce con exactitud su estructura. (Jung y Fahey, 1983)

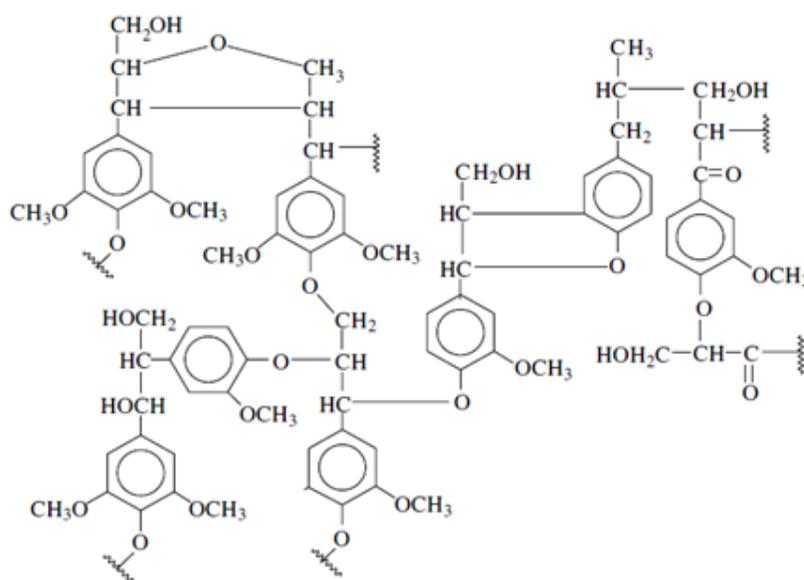


Figura 1.3. Representación de la estructura de la lignina, propuesta por Adler (1977).

Los monómeros que forman la lignina son los denominados alcoholes cinamílicos, diferenciados entre sí por las diferentes sustituciones que presenta el anillo aromático. Así el alcohol p-cumarílico que da lugar a las unidades de p-hidroxifenilo (unidades H) no presenta ningún sustituyente; el alcohol coniferílico que da lugar a las unidades guayacilo (unidades G) presenta un grupo metoxilo en la posición meta del anillo aromático, y el alcohol sinapílico que da lugar a las

unidades siringilo (unidades S), presenta dos grupos metoxilo en posición 3 y 5 del dicho anillo. (Hendricks y Zeeman, 2009)

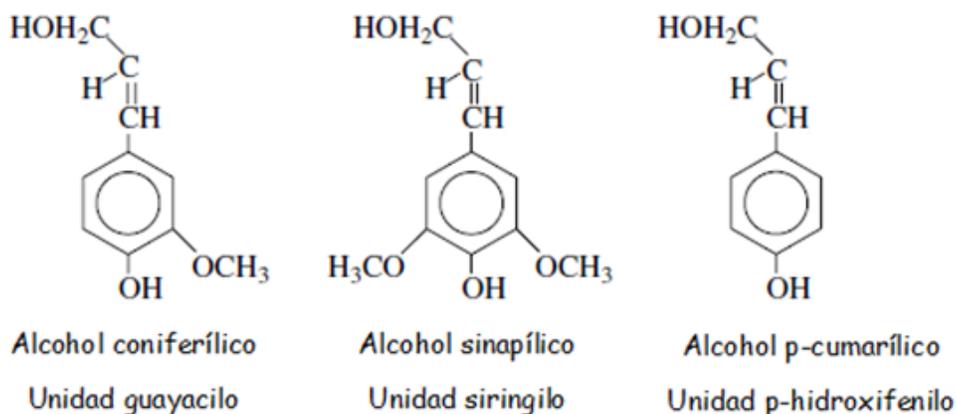


Figura 1.4. Precursores de la lignina.

1.4.3.1. Grupos funcionales de la lignina.

Como la reactividad de la lignina depende de los grupos funcionales presentes, se requiere de información confiable sobre estos. Aunque los métodos químicos continúan siendo importantes, la determinación de los grupos funcionales en la lignina se realizan por medio de métodos espectroscópicos (UV, IR, ¹H NMR y ¹³C NMR).

A diferencia de los polisacáridos, los grupos funcionales de la lignina son más variados. 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.

Los grupos hidroxilos son los más importantes en las reacciones químicas de la lignina y se dividen en fenólicos y alcohólicos. 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. Los grupos hidroxilos alcohólicos aparecen con frecuencia esterificados con ácido p-hidroxibenzoico y con ácido p-hidroxicinámico. (Rowell, 2005)

1.4.3.2. Reacciones de la lignina.

La variedad de grupos funcionales existentes en la lignina hace que esta sea muy reactiva. Las reacciones siguen las generalidades de las reacciones de los compuestos orgánicos. No obstante, en la lignina, al igual que en otros polímeros, es posible la ocurrencia simultánea de varias reacciones de diferentes tipos. Las reacciones macromoleculares de destrucción y de condensación son competitivas, la destrucción hidrolítica tiene lugar solamente en enlaces de tipo éter, pero no ocurren en enlaces de tipo C - C, cuya ruptura es posible solamente durante la destrucción térmica de la lignina. (Yúfera, 2002)

1.4.3.3. Usos de la lignina.

Los compuestos fenólicos derivados de la lignina tienen actividad antibacteriana, antiviral, antimutagénica, antialérgica, anticarcinogénica, antiulcerosa e inhiben el incremento de la presión arterial. Además se ha demostrado influencias positivas en el desarrollo de enfermedades como el cáncer de mama, próstata y colon y se están comercializando 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, 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)

La utilización de la lignina en el tratamiento de diferentes patologías es una tendencia mundial que se ha consolidado en la última década. 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*, 2013)

La lignina puede ser utilizada también para la remoción de metales pesados (Castañeda, 2013) aditivos para morteros, cementos y hormigón (Marko, 2002), (Nadif., *et al*, 2002), dispersantes (Gargulak y Lebo, 2000), surfactantes y agentes emulsionantes. (Liu, 1997)

La lignina sulfonada puede precipitarse en forma de sulfonatos de lignina y utilizarse como productos tánicos, adhesivos, aglutinantes, dispersantes, etc. Los sacáridos contenidos en el licor de sulfito agotado se fermentan con levadura para producir alcohol etílico y suplementos de forrajes y piensos. Mediante la oxidación alcalina suave de los sulfonatos de lignina, se obtiene vainillina para aromatizantes y odorantes. (Abarca y Blanco, 2003)

1.4.4. Otros componentes.

- Extractos. Corresponden a fluidos biológicos de las plantas (savia, resinas, etc.). Son fácilmente separables de los materiales por tratamientos con distintos disolventes, sin necesidad de reacciones químicas. Su composición es muy heterogénea (Yáñez, 2005). Los extractivos representan sólo entre 3 – 4 % en masa de los materiales lignocelulósicos, y su contenido es superior en las maderas blandas que en las duras y varía según la especie, la zona geográfica y la estación del año. (Rowell, 2005)
- Cenizas. Representan entre 0 – 15 % de los materiales lignocelulósicos. Se define como el residuo obtenido en la combustión de una muestra a 575 °C. Es la fracción constituida por sales inorgánicas como cloruros, sulfatos, silicatos, compuestos de calcio, potasio, magnesio, y en menor medida de fósforo, manganeso, hierro, cobre, zinc, sodio y cloro. (Romaní, 2011)
- Proteínas. Están presentes en pequeñas cantidades. Las principales proteínas que componen la pared celular son: extensinas (Barceló., *et al*, 2000), lectinas (no se conoce su función), proteínas ricas en glicina (tienen importantes funciones relacionadas con el sistema vascular y con la cicatrización de heridas) y proteínas ricas en prolina (se relacionan con el desarrollo normal y la formación de nódulos). (Romaní, 2011)

1.5. La cáscara de arroz como materia prima para la producción de resinas fenólicas.

El arroz provee el 20 % de la energía nutricional mundial y su producción global anual es alrededor de 650 millones de toneladas, el 90 % del cual se cultiva en Asia. Teniendo en cuenta la producción mundial de arroz (FAO Food Outlook, 2009), el potencial global de cáscara de arroz es de 139 millones de toneladas al año, y la mayoría de los países productores de arroz lo desecha como un subproducto que tendrá indudablemente influencia negativa en el medio ambiente. (Wei., *et al*, 2009)

Entre los usos que actualmente se le da a la cáscara de arroz es la alimentación animal y para producir energía, y en otros países simplemente se quema (De Souza., *et al*, 2000); (Wei., *et al*, 2009); (Saha., *et al*, 2005), por lo que considerando que es un material lignocelulósico que tiene entre 16 % y poco más 20 % de lignina (Saha., *et al*, 2005), puede ser empleado como materia prima para la obtención de materiales de naturaleza fenólica, como las resinas fenólicas.

En Cuba después del bagazo de caña de azúcar la cáscara de arroz es el segundo residuo agrícola que más se produce (Santana, 2013), que puede ser aprovechado, y se puede aplicar tratamientos ácidos en dos etapas (Saha., *et al*, 2005) seguido de una deslignificación alcalina (Santana, 2013), para lograr un mejor fraccionamiento de los componentes principales: celulosa, hemicelulosas, y lignina, y puede ser una estrategia prometedora para la obtención de productos de alto valor agregado.

1.6. Métodos de pretratamientos de los materiales lignocelulósicos.

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, biológicos, físico - químicos y químicos. (Sun y Cheng, 2002)

1.6.1. Métodos físicos de pretratamiento.

Se emplean para aumentar el área de superficie de contacto, reducir el grado de polimerización y disminuir la cristalinidad de las fibras, para la celulosa de 0,2 – 2 mm. Para alcanzar estos objetivos se utilizan las operaciones mecánicas de cortado, molienda y triturado, generalmente son usados molinos de bolas y vibratorios (Jiang., *et al*, 2007). Los métodos mecánicos no son muy atractivos por su alto consumo energético y costos capitales. Las exigencias energéticas para estas operaciones dependen del tamaño de partícula necesario y de las características de la biomasa (Sun y Cheng, 2002). Otra limitación de estos métodos es que no eliminan la lignina ni las hemicelulosas, y como consecuencia de esto se producen inhibidores para los procesos subsiguientes. (Jiang., *et al*, 2007); (Bak., *et al*, 2009)

1.6.2. Métodos biológicos de pretratamiento.

Los pretratamientos biológicos incluyen hongos y enzimas. Ciertos tipos de hongos producen enzimas que pueden fraccionar la lignina y las hemicelulosas y mejorar la digestibilidad de la celulosa. (Yu., *et al*, 2009)

Las ventajas de estos pretratamientos biológicos son que requieren de poca energía y el medio es ambientalmente factible. Sin embargo, la proporción separada de lignina y de hemicelulosas sucede muy lenta en la mayoría de los procesos y todavía necesita ser perfeccionado para ser un método eficaz. (Fraguela, 2009)

1.6.3. Métodos físico - químicos de pretratamiento.

Los principales métodos físico - químicos de pretratamiento son: explosión con vapor, agua caliente en estado líquido (LHW), explosión con amoníaco (AFEX) y explosión con dióxido de carbono. Estos métodos son mucho más efectivos que los métodos físicos. (Taherzadeh y Karimi, 2008)

1.6.4. Métodos químicos de pretratamiento.

Existen diversos métodos químicos para el tratamiento de los materiales lignocelulósicos, entre ellos se encuentran la hidrólisis ácida, hidrólisis básica y la

utilización de disolventes orgánicos. Los métodos de pretratamiento han sido desarrollados para mejorar la accesibilidad de las enzimas a la celulosa. (Moiser., *et al*, 2005)

1.6.4.1. Hidrólisis ácida: La hidrólisis ácida de los componentes celulosa y hemicelulosas de los materiales lignocelulósicos provoca la formación de sus monómeros. La hidrólisis completa de la celulosa origina glucosa, mientras que las hemicelulosas producen varias pentosas y hexosas, fundamentalmente manosa y xilosa. (Tahezadeh y Karimi, 2007)

Los ácidos que se utilizan son: el ácido sulfúrico, el más investigado, y el ácido clorhídrico. La hidrólisis ácida puede dividirse en dos grupos: la hidrólisis con ácidos concentrados y la hidrólisis con ácidos diluidos. (Karimi., *et al*, 2006)

La hidrólisis de los materiales lignocelulósicos por el uso de ácidos concentrados es un proceso relativamente viejo, donde se obtienen altas concentraciones de azúcares. La hidrólisis con ácidos diluidos es el método que más comúnmente se aplica y puede ser usado como método precedente a la hidrólisis enzimática y se obtienen bajos rendimientos de azúcares. (Anexo 2)

1.6.4.2. Métodos organosolv.

Los métodos con el uso de solventes orgánicos, conocidos como métodos organosolv son procesos de deslignificación, tiene como objetivo la solubilización de la lignina contenida en la materia prima, para separarla de la celulosa (que permanece en fase sólida). Durante estos tratamientos, las hemicelulosas pueden degradarse total o parcialmente. (Yáñez, 2005)

Entre los disolventes utilizados están los de baja temperatura de ebullición (etanol y metanol) y los de alta temperatura de ebullición (etilenglicol, alcohol tetrahidrofurfurílico y glicerol), así como otras clases de compuestos orgánicos como ácido acético, dimetilsulfóxido y fenoles (Chum., *et al*, 1985). En este método, además de la lignina, también las hemicelulosas se solubilizan en cierto grado, con lo que la fracción sólida se enriquece en celulosa. La combinación de pretratamientos organosolv con prehidrólisis ácida permite separar las

hemicelulosas y la lignina en un proceso de fraccionamiento en dos etapas. (Chum., *et al*, 1985); (Fraguela, 2009)

1.6.4.3. Métodos alcalinos.

Los pretratamientos alcalinos son operados generalmente a bajas temperaturas y presión en cortos tiempos de reacción. El método se basa en la saponificación de los enlaces éster de los xilanos de las hemicelulosas. El mejor efecto del pretratamiento alcalino es la delignificación de la biomasa lignocelulósica y remueve también los grupos acetilo y diferentes tipos de ácidos urónicos en las hemicelulosas, lo que aumenta la posibilidad de la hidrólisis enzimática de la celulosa. (Wang, 2009)

- Proceso a la sosa: Es el más antiguo, el más simple y uno de los más efectivos de los procesos químicos y continúa utilizándose a escala reducida. Produce fibras cortas y fácilmente blanqueables, pero abundantes en pentosas. También se emplea el método a la sosa tradicional en especies fácilmente delignificables como en el caso de las pajas de cereales (Jiménez., *et al*, 1993). La efectividad del proceso depende de las condiciones: concentración del hidróxido de sodio, la temperatura y el tiempo de reacción. (Mirahmadi., *et al*, 2010)
- Proceso con carbonato de sodio: Es un método muy empleado, donde se obtienen buenos resultados de recuperación de la celulosa para su posterior hidrólisis enzimática y conversión a glucosa. Generalmente se opera a bajas temperaturas y largos tiempos de reacción. (Kim y Holtzaple, 2005)

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Etapas de la Investigación.

El trabajo experimental se desarrolló en los laboratorios de Química del departamento de Química e Ingeniería Química de la Universidad de Matanzas.

En la primera fase de la investigación se realizó la caracterización físico - química de la cáscara de arroz. Todas las determinaciones fueron realizadas basándose en lo recomendado por los Métodos Standard para el Análisis de Biomasa, perteneciente a los Laboratorios Nacionales de energía renovable (NREL), y referencias de trabajos publicados. Todos los experimentos fueron realizados por triplicado. Los resultados experimentales fueron procesados estadísticamente, usando el software Statgraphics versión 5.0, donde se analiza la media, la desviación estándar y el coeficiente de variación.

La segunda fase consistió en el pretratamiento ácido diluido en dos etapas de la cáscara de arroz, empleando ácido sulfúrico, y la caracterización físico - química de los productos obtenidos.

La tercera fase del trabajo experimental consistió en un diseño experimental para seleccionar las mejores condiciones de la deslignificación alcalina de la cáscara de arroz obtenida en la prehidrólisis ácida diluida, y la precipitación de la lignina a partir del licor negro obtenido.

En la última fase de la investigación se realizó la síntesis de la resina fenólica, evaluando la sustitución parcial del fenol por la lignina alcalina obtenida.

2.2. Muestreo, preparación y conservación de la muestra.

La cáscara de arroz fue donada por la UEB Molino Bisaron, del municipio de Güines, provincia de Mayabeque. 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 una 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 la cáscara de arroz.

En la caracterización físico – química de la muestra se tuvo en cuenta el % humedad, el contenido de cenizas, extractos y sus principales componentes: celulosa (reportada como polisacáridos difícilmente hidrolizables), hemicelulosas (reportada como polisacáridos fácilmente hidrolizables) y la lignina (reportada como lignina de Klason).

2.3.1. Determinación del % de Humedad y masa seca.

La determinación de la humedad fue realizada a partir del procedimiento planteado en el *Standard Method for 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, Alemana.
- 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 en el *Standard Method for 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, Alemán.
- 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 575°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 en el *Standard Method for 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 termostatado, Midingen / Sitz Freital, Alemán.
- Aparato de extracción Soxhlet.
- Estufa – incubadora digital con control térmico AASET YLD-6000, Alemana.
- Evaporador rotatorio analógico, IKA RV 05 Basic. Baño de agua, IKA HB4 Basic. Alemán.
- Desecadora.

Reactivos químicos:

- Etanol 95 %, PA.

Procedimiento:

Se pesan 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, conteniendo 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, 20 mL.

- Baño de María, Midingen / Sitz Freital, Alemán.
- Balanza analítica digital Sartorius BS 124 S. Máx 120g, con una precisión de 0.1 mg.
- Estufa – incubadora digital con control térmico AASET YLD-6000, Alemana.
- Equipo de filtración a vacío.
- Vasos filtrantes.
- Bomba de vacío, ILMVAC 400171, Alemana.
- 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 Leonozh 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, Alemán.
- Balanza analítica digital Sartorius BS 124 S. Máx 120g, con una precisión de 0.1 mg.

- Estufa – incubadora digital con control térmico AASET YLD-6000, Alemana.
- Equipo de filtración a vacío.
- Vasos filtrantes.
- Bomba de vacío, ILMVAC 400171, Alemana.
- 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 lignina de Klason.

La determinación de la lignina de Klason fue realizada a partir del procedimiento planteado en el *Standard Method for 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 aforada, 5 mL.
- Probeta, 100 mL.
- Agitadores de vidrio.
- Frascos roscados, 250 mL.
- Baño termostataado, Midingen / Sitz Freital, Alemán.

- 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, Alemana.
- Autoclave, Advantage AL02-03-100, China.
- Equipo de filtración a vacío.
- Vasos filtrantes.
- Bomba de vacío, ILMVAC 400171, Alemana.
- Desecadora.

Reactivos químicos:

- Ácido sulfúrico 72 %, PA.
- Carbonato de calcio, PA.

Procedimiento:

Muestras de 0.3 g de cáscara de arroz 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 filtrado se neutraliza con carbonato de calcio para la determinación de los azúcares reductores totales. Los vasos filtrantes, con el residuo sólido, 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 ácido diluido de la cáscara de arroz.

El pretratamiento ácido diluido de la cáscara de arroz se realizó en dos etapas, empleando ácido sulfúrico. El procedimiento fue realizado según se plantea en investigaciones anteriores, donde se trabajó con la misma materia prima. (Saha., *et al*, 2005); (López., *et al*, 2010)

Materiales utilizados:

- Reactor REGMED HB-51, Brasil.
- Equipo de filtración a vacío.
- Embudo Buchner.
- Bomba de vacío, ILMVAC 400171, Alemana.
- Estufa – incubadora digital con control térmico AASET YLD-6000, Alemana.
- Balanza técnica digital Sartorius BS 2202 S, máx 2,2 kg, con una precisión de 0,01 g, China.

Reactivos químicos:

- Ácido sulfúrico 1 %, PA.

Procedimiento:

La muestra de biomasa lignocelulósica se mezcla con ácido sulfúrico 1% y se completa con agua hasta alcanzar 5000 gramos de mezcla, con una concentración de sólido de 10%. Se deja impregnar a temperatura ambiente por 30 minutos. La mezcla se trata a 140 °C por un tiempo de 15 minutos empleando un reactor de 9 L. Terminado el tratamiento se filtra a vacío.

El material sólido se lava con abundante agua, hasta alcanzar pH neutro; se seca; se pesa y se toma una muestra para posteriores análisis. A continuación se trata nuevamente en el reactor, a 170 °C por un tiempo de 10 minutos. Se toma una muestra del filtrado (licor) para la determinación de los azúcares reductores totales.

2.4.1. Parámetros de caracterización físico - química para el material sólido obtenido en el pretratamiento ácido diluido.

En la caracterización físico - química del material sólido de la prehidrólisis ácida diluida, realizada en dos etapas, se consideró el % de humedad, y el contenido de celulosa (reportado como polisacáridos difícilmente hidrolizables), hemicelulosas (reportado como polisacáridos fácilmente hidrolizables) y lignina de Klason. Estos métodos fueron descritos en el epígrafe 2.3.

2.4.2. Determinación de azúcares reductores totales (ART).

Al licor producido en la prehidrólisis ácida diluida se le determina el contenido de azúcares reductores totales y se realiza empleando el método basado en el análisis colorimétrico. (Miller, 1959); (Agu., *et al*, 1997)

Materiales utilizados:

- Micropipetas de 10, 250, 500 y 1000 microlitros.
- Tubos de ensayo.
- Baño de María, Midingen / Sitz Freital, Alemania.
- Espectrofotómetro UV, marca RAY LEIGH, modelo UV-2601, China.

Reactivos químicos:

- Ácido 3,5-dinitrosalicílico, PA.
- Xilosa, PA.

Procedimiento:

La determinación se realiza utilizando ácido 3,5 dinitrosalicílico como desarrollador de color. Se preparan patrones de xilosa de 0,1; 0,25; 0,4; 0,6; 0,75 y 1,0 mg/mL de concentración y se realizan las lecturas de absorbancia a 546 nm. El contenido de ART se determina por curva de calibración y los resultados son expresados en g/L. (Anexo 3)

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

La deslignificación alcalina con hidróxido de sodio del material obtenido en el pretratamiento con ácido sulfúrico fue realizada aplicando un diseño compuesto central y se ajustó un modelo de superficie respuesta para la obtención de los parámetros óptimos de operación. Se planificó un total de 28 corridas experimentales (Anexo 4) siguiendo un diseño 2^4 con cuatro réplicas en el centro y ocho puntos en estrella. (Mussatto., *et al*, 2008), (Parajó., *et al*, 1997), (Mirahmadi., *et al*, 2010)

Materiales utilizados:

- Baño de aceite termostatado. marca
- 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, Alemana.
- 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, Alemana.
- Desecadora.

Reactivos químicos:

- Hidróxido de sodio, PA.

Procedimiento:

Se realizan los 28 experimentos en reactores tubulares de acero inoxidable, teniendo en cuenta las condiciones experimentales. Se colocan en baño de aceite termostatado, para mantener constante la temperatura de trabajo deseada. Todos los tratamientos se realizan con agitación, empleando agitador de paleta, a una velocidad de 230 rpm. Transcurrido el tiempo del tratamiento se filtra a vacío. El material sólido se lava con abundante agua, hasta alcanzar pH neutro. El licor negro obtenido en 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 empleando el procedimiento planteado en investigaciones anteriores (Tejado, *et al.*, 2007).

Materiales utilizados:

- Vaso de precipitado, 250 mL.
- Bureta de llave de vidrio, 50 mL
- pH metro HANNA, modelo HI 2210, Rumanía.
- Agitador magnético IKA, Alemania
- Baño termostatado, Midingen / Sitz Freital, Alemana.
- Vasos filtrantes.
- Equipo de filtración a vacío.
- Bomba de vacío, ILMVAC 400171, Alemana.
- Estufa – incubadora digital con control térmico AASET YLD-6000, Alemana.
- 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 igual a 2 (ácido) a temperatura ambiente. Posteriormente se coloca en baño termostatado a 80 °C durante 1h. Cumplido 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 ácido diluido.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el diseño experimental, se procede a realizar la deslignificación de la cáscara de arroz, después de ser tratada con ácido sulfúrico.

Materiales utilizados:

- Baño de aceite termostático. marca
- Agitador de hélice digital IKA, modelo RW 20, Alemania.
- Vaso de precipitado, 3 L.
- Embudo Buchner.
- Equipo de filtración a vacío.
- Bomba de vacío, ILMVAC 400171, Alemana.
- 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, Alemana.
- Desecadora.

Reactivos químicos:

- Hidróxido de sodio, PA.

Procedimiento:

El material sólido obtenido en el pretratamiento ácido diluido se mezcla con una disolución de hidróxido de sodio 3,81%, con una concentración de sólido de 11,22%. La mezcla se trata a 120 °C durante un tiempo de 60 minutos, empleando un reactor de 9L. 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 se 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.

Este método se detalló en el epígrafe 2.6.

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 contenido de lignina de Klason y espectroscopía infrarroja (IR).

2.9.1. Determinación de lignina de Klason.

Este método se detalló en el epígrafe 2.3.6.

2.9.2. Determinación de los espectros IR.

La determinación se realizó empleando 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, Alemana.

Reactivos químicos:

- Bromuro de potasio, 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 $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ con una resolución de 2 cm^{-1} .

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

La obtención de la resina fenólica se realizó empleando 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 termostático, Midingen / Sitz Freital, Alemán.
- 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 AISET YLD-6000, Alemana.
- 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 %, PA.
- Lignina alcalina.

Procedimiento:

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

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 2.9.4.

2.12. Análisis estadístico para la caracterización de la cáscara de arroz.

Los resultados obtenidos para los parámetros de caracterización físico – química de la cáscara de arroz, 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 de la cáscara de arroz.

En la caracterización físico – química de la muestra de cáscara de arroz 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 cáscara de arroz analizada fue 11,03 y 88,96 %, respectivamente. Los valores de desviación estándar y coeficiente de variación para la determinación del % de humedad son 0,23 y 2,16 %, 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 5).

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 de la cáscara de arroz muestra un alto contenido de carbohidratos en porcentaje másico (54,06%), por lo que es un material lignocelulósico a considerar para la producción de etanol y otros productos derivados de la celulosa y las hemicelulosas, que presentan alto valor agregado.

Otro componente importante de los materiales lignocelulósicos (MLC) es la lignina, con un contenido de un 29,39 %. El % lignina en la muestra indica que la cáscara de arroz es un material que se debe tener en cuenta 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 contenido de extractivos obtenido en la caracterización 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)

En el análisis del contenido de cenizas se obtiene un valor alto (19,32%), una característica conocida de la cáscara de arroz (López, 2013) y que puede aprovecharse como aditivo en la fabricación de cemento. (De Souza., *et al*, 2000)

Los resultados obtenidos en esta caracterización son comparables a resultados similares (Anexo 6) 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); (Karimi., *et al*, 2006); (Petersen., *et al*, 2009); (Parajó., *et al*, 2004); (Santana, 2013); (Sánchez, 2009); (Fraguela, 2009); (Prabhakar, 2009)

Los resultados del análisis estadístico que aparece en el Anexo 5 nos muestran un buen nivel de precisión en las poblaciones de datos experimentales, con valores de coeficiente de variación que oscilan entre 1,31 – 6,32 % y los resultados de la desviación estándar se encuentran en el rango de 0,13 – 1,85 %.

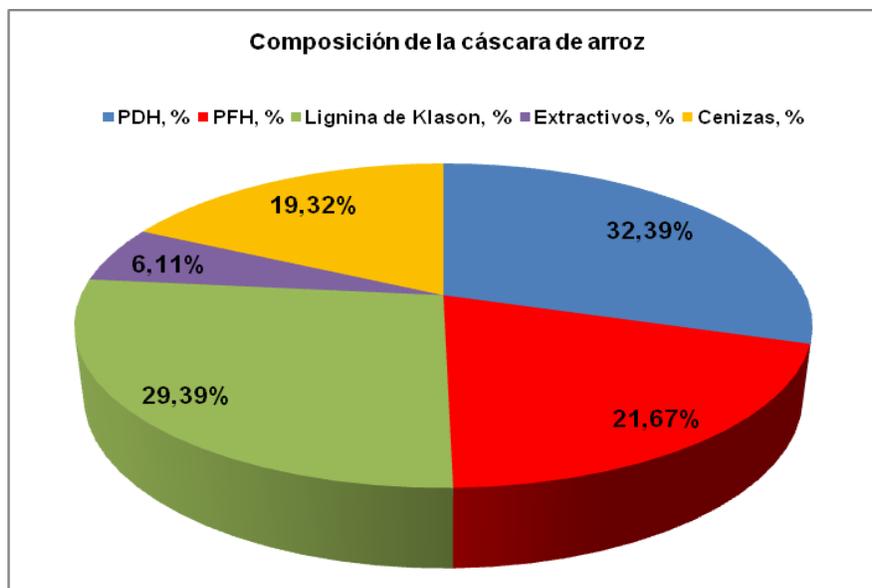


Figura 3.1. Resultados de la caracterización físico – química de la cáscara de arroz.

Fuente: Elaboración propia.

3.2. Pretratamiento ácido diluido de la materia prima.

La prehidrólisis ácida diluida (PHAD) en dos etapas, realizada en un reactor de 9 L. Se obtiene a 140°C (PHAD-1) un rendimiento de sólido en el primer tratamiento de 59,78% y se solubilizó el 40,21%, mientras que a 170°C (PHAD-2) el rendimiento de sólido es de 70,98% y se solubiliza el 29,01%. La solubilización en el tratamiento ácido se debe a la hidrólisis de las hemicelulosas y parte de la celulosa. En cada tratamiento se obtiene una fracción sólida (formada principalmente por celulosa y lignina) y una fracción líquida (fundamentalmente los azúcares de las hemicelulosas).

3.2.1. Análisis de los resultados de la caracterización del sólido obtenido en la PHAD-1.

Para el análisis del material sólido de la prehidrólisis ácida diluida a 140°C se consideró el contenido de humedad, celulosa (expresada como polisacáridos difícilmente hidrolizables), hemicelulosas (expresada como polisacáridos fácilmente hidrolizables) y lignina de Klason.

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

Los resultados obtenidos en la determinación del contenido de humedad y masa seca para la muestra sólida obtenida en el primer pretratamiento ácido diluido son de 8,61% y 91,38%, respectivamente.

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

En la figura 3.2 se muestra que después de realizado el primer tratamiento ácido diluido a la cáscara de arroz se obtuvo un contenido de celulosa (PDH) y de lignina de Klason de 67,03% y 42,13%, respectivamente. El incremento de estos componentes con relación a la materia prima inicial se debe a la efectividad del tratamiento, donde se solubiliza el 48,22% de las hemicelulosas (PFH), a partir del contenido de hemicelulosas de la materia prima inicial, quedando un remanente de 11,22%. Anexo 7

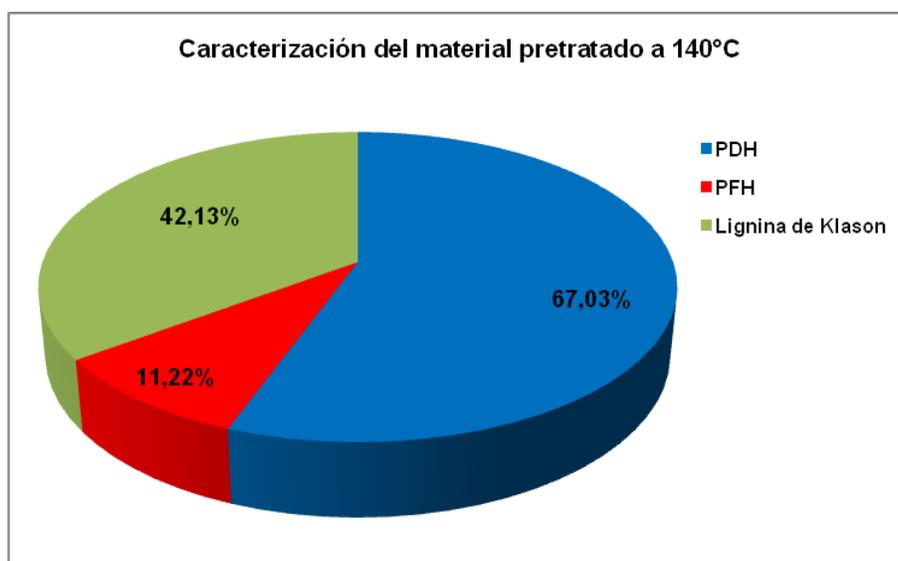


Figura 3.2. Resultados de la caracterización de la fracción sólida de la prehidrólisis ácida diluida a 140°C.

Fuente: Elaboración propia.

3.2.2. Análisis de los resultados de la caracterización del sólido obtenido en la PHAD-2.

Para el análisis del material sólido de la prehidrólisis ácida diluida a 170°C se consideró el contenido de humedad, celulosa (PDH), hemicelulosas (PFH) y lignina de Klason.

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

Los resultados obtenidos en la determinación del contenido de humedad y masa seca para la muestra sólida obtenida en el segundo pretratamiento ácido diluido son de 6,92% y 93,07%, respectivamente.

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

En la figura 3.3 se muestra que después de realizado el segundo tratamiento ácido diluido a la cáscara de arroz se obtiene un material con un contenido de celulosa (PDH) y de lignina de Klason de 36,70% y 63,30%, respectivamente. El aumento del contenido de lignina de Klason en la cáscara de arroz pretratada a 170°C se debe a que se solubilizan parte de las hemicelulosas que no se habían hidrolizado en la primera etapa del pretratamiento ácido diluido y también se solubiliza la fracción amorfa de la celulosa y parte de la fracción cristalina (López., *et al*, 2010), solubilizando en los tratamientos ácidos el 65,02 % de las hemicelulosas del material inicial. (Anexo 7)

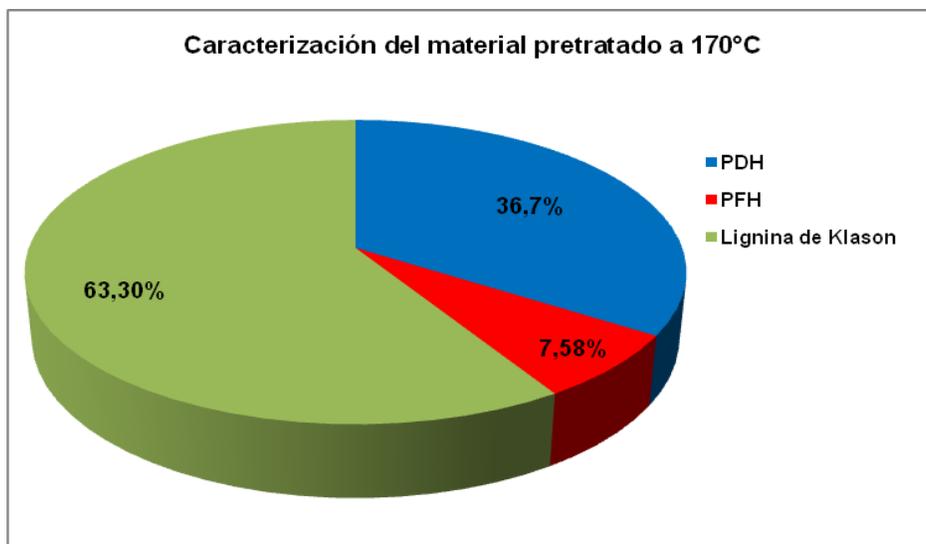


Figura 3.3. Resultados de la caracterización de la fracción sólida de la prehidrólisis ácida diluida a 170°C.

Fuente: Elaboración propia.

3.2.3. Análisis del contenido de azúcares reductores totales del licor obtenido en los pretratamientos ácidos.

En la figura 3.4 se muestran los resultados de la determinación de azúcares reductores totales (ART) de la fracción líquida obtenida en los dos pretratamientos ácidos diluidos. Se puede observar que a 140°C se forman mayor cantidad de azúcares reductores, por la hidrólisis de las hemicelulosas y alguna parte de la celulosa, que también se hidroliza, aunque estos tratamientos están dirigidos solamente a la hidrólisis de las hemicelulosas. (Santana, 2013)

En el tratamiento a 170°C el contenido de azúcares reductores disminuye. Este comportamiento se debe a que en los pretratamientos ácidos a medida que se aumenta la temperatura, se incrementa la degradación de los azúcares, y por consiguiente la formación de productos inhibidores como furfural, hidroximetilfurfural y ácido acético. (Tahezadeh y Karimi, 2007); (Sun y Cheng, 2002); (López., *et al*, 2010)

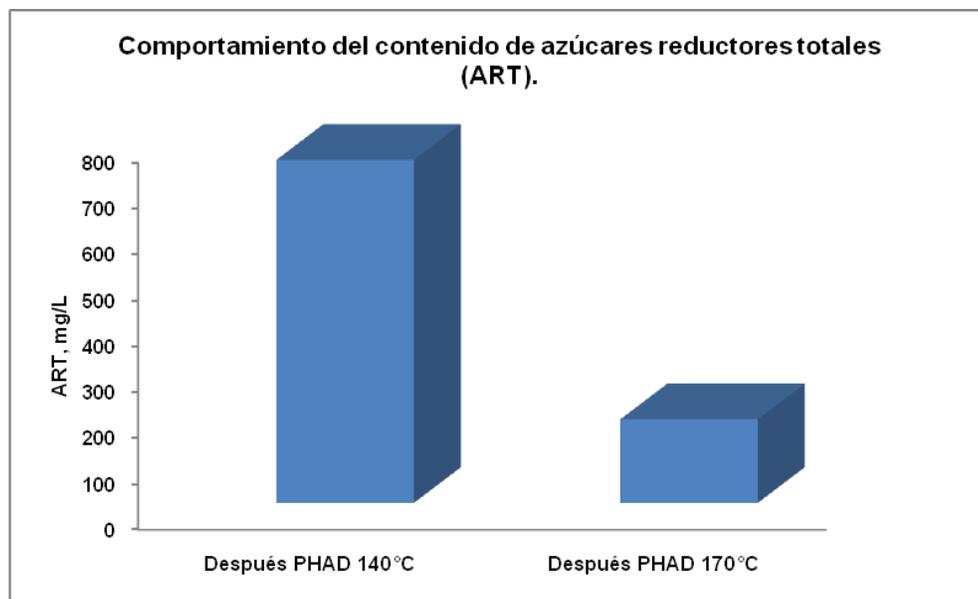


Figura 3.4. Resultados del análisis de azúcares reductores totales a los licores de los pretratamientos ácidos.

Fuente: Elaboración propia.

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 con ácido diluido (Anexo 12), para la obtención de la lignina empleada en la elaboración de la resina fenólica.

Como se muestra en el diagrama de pareto (Figura 3.5) sobre la variable respuesta (rendimiento de lignina precipitada) solo influye, de manera negativa, el efecto cuadrático de la variable: concentración de la cáscara de arroz. Este resultado se puede corroborar en la tabla de Anova (Anexo 11) donde se observa que para el efecto cuadrático de la concentración de la materia prima el P-value es $0,019 < 0,05$ para un 95% de confianza.

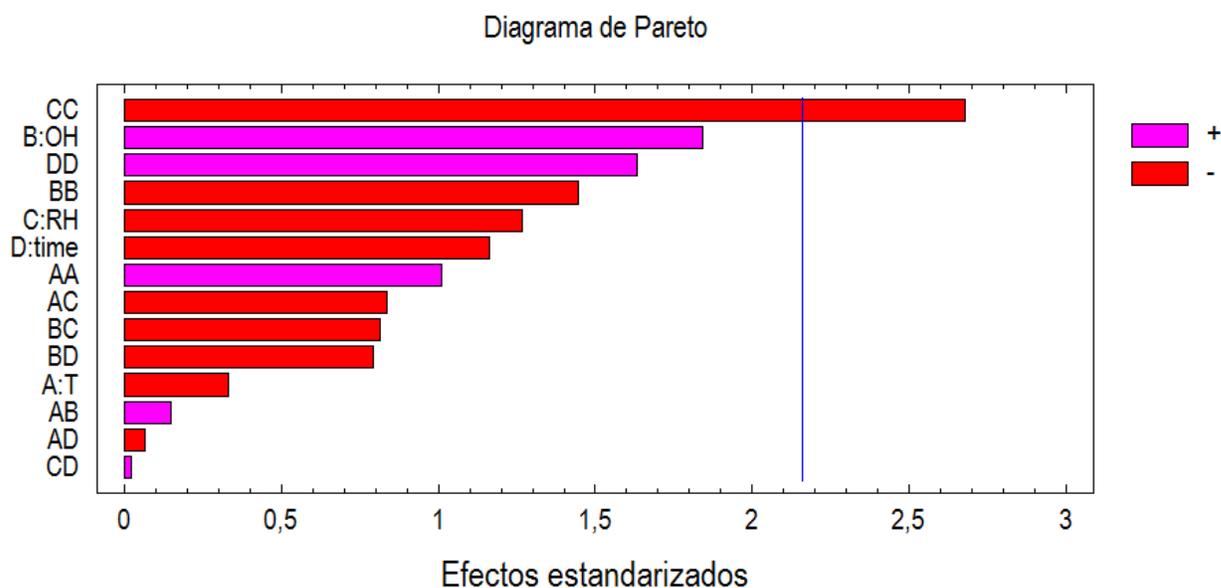


Figura 3.5. Diagrama de Pareto del diseño de experimentos de la etapa de deslignificación.

Fuente: Elaboración propia.

A partir de los resultados experimentales se obtuvo un modelo matemático que correlaciona el rendimiento de lignina y el efecto cuadrático de la concentración de la cáscara de arroz (Ecuación 3.1). El modelo permite predecir un contenido de lignina (67,47%). El comportamiento descrito por la variable respuesta para las condiciones óptimas de operación se muestra en el diagrama de superficie de respuesta y se puede apreciar en la figura 3.6.

$$Y \text{ lignina} = - 0,483845 * c (\text{materia prima})^2 \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Considerando las condiciones óptimas (Anexo 12) que se obtuvo mediante el software Statgraphics versión 5.0, se comprueban las mismas para validar los resultados, y se obtiene un rendimiento de lignina experimental de 67,29%, obteniéndose un % error de 0,26%.

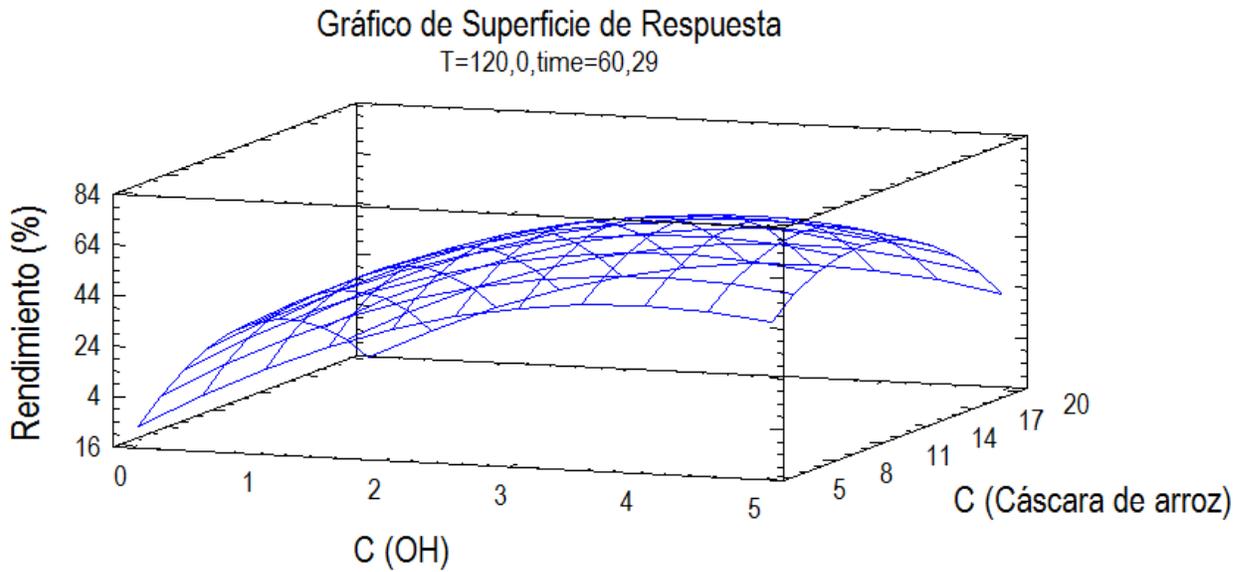


Figura 3.6. Gráfico de superficie de respuesta del diseño de experimentos.

Fuente: Elaboración propia.

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

La deslignificación, teniendo en cuenta las condiciones óptimas del diseño de experimentos, se realiza utilizando vasos de precipitado de 3L y 200 g de material lignocelulósico, para obtener la lignina necesaria y emplearla en la reacción de condensación alcalina en la formación de las resinas fenólicas, donde se solubiliza gran parte de la lignina y se obtiene una fracción sólida que se conoce como pulpa celulósica por estar compuesta principalmente por celulosa. Por su parte, la corriente líquida, conocida como licor negro, está compuesta fundamentalmente por la lignina solubilizada.

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

El licor obtenido en el proceso de deslignificación (empleando hidróxido de sodio) se acidifica con ácido clorhídrico, hasta un valor de pH = 2, precipitando la lignina solubilizada a pH básico, obteniéndose 79,28 g. El rendimiento de lignina precipitada a partir del material obtenido en la prehidrólisis ácida diluida es de 67,29%, o sea, por cada tonelada de cáscara de arroz se pueden obtener 135,4 kg de lignina, que podría ser dirigida a la producción de resinas.

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 alcalina obtenida se le cuantificó el contenido de lignina de Klason para determinar la pureza que presenta la misma, mediante hidrólisis ácida analítica, obteniendo un resultado de 95,51 %, comparable a resultados que se reporta en investigaciones donde se emplean otros materiales lignocelulósicos: maderas blandas, paja de arroz (Fox y McDonald, 2010), 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 obtenido (anexo 9) es típico de lignina, mostrándose los principales grupos funcionales mencionados anteriormente, con bandas de absorción alrededor de los 3400 cm^{-1} correspondiente a los grupos hidroxilo ($-\text{OH}$) fenólicos, alcohólicos, carbohidratos, incluso debido a la presencia de humedad. En la región de $2940 - 2820\text{ cm}^{-1}$ aparecen las vibraciones de valencia del enlace C-H en los grupos metilo ($-\text{CH}_3$) y metileno ($-\text{CH}_2$) de las estructuras guayacílica y siringílica. Absorciones no tan intensas alrededor de 1700 cm^{-1} del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) no

conjugado al anillo o más bajas (1675-1690 cm^{-1}) en conjugación con el anillo aromático de las ligninas, en 1500 - 1600 cm^{-1} y 1470 – 1370 cm^{-1} las deformaciones del enlace C-H asimétrico y simétrico. Las bandas 474 cm^{-1} , 796 cm^{-1} y 966 cm^{-1} son características de las vibraciones C-H de los anillos aromáticos, por lo que se confirma la presencia de los mismos. (Abarca y Blanco, 2005); (Castañeda, 2013); (Santana, 2013)

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.

En la obtención de la resina fenólica, se evaluó la sustitución parcial del componente fenol en la reacción de condensación por la lignina alcalina obtenida, 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) y también se realizó la síntesis de una resina sin adición de lignina, BK-0. Las masas obtenidas de las diferentes resinas fenólicas se muestran en la figura 3.5. Se puede observar un aumento de la masa de producto formado a medida que aumenta la masa de lignina empleada (sustituyendo al fenol) en cada experimento. En la síntesis de la resina fenólica empleando fenol sin adicionar lignina (BK-0), se obtiene una masa de 48,86g. A pesar de que el rendimiento es mayor en comparación con las que se obtienen por sustitución de fenol, la producción de la resina a partir de la lignina presenta un costo de producción menor, teniendo en cuenta que se está aprovechando un residuo agrícola.

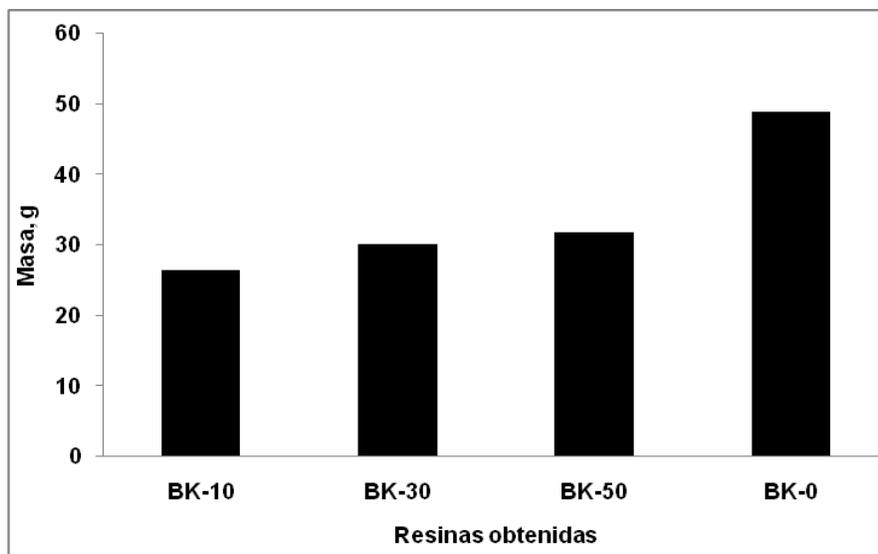


Figura 3.5. Obtención de resinas fenólicas, por sustitución parcial de fenol.

Fuente: Elaboración propia.

3.6.1. Resultados del espectro IR para las resinas fenólicas obtenidas.

Para evaluar la efectividad de la reacción de condensación (polimerización) se analizaron los espectros infrarrojos (IR) para cada resina fenólica formada, mostrándose en el Anexo 10.

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

| BK-10 | BK-30 | BK-50 | Asignación estructural |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--|
| 3407 cm^{-1} | 3415 cm^{-1} | 3444 cm^{-1} | Elongaciones –OH alifáticos y aromáticos |
| 2923 cm^{-1} | 2923 cm^{-1} | 2921 cm^{-1} | Vibraciones del enlace C-H en los grupos CH_3 y CH_2 |
| 1400 cm^{-1} | 1400 cm^{-1} | 1388 cm^{-1} | Vibraciones del anillo siringilo y guayacilo |
| 1035 cm^{-1} | 1068 cm^{-1} | 1076 cm^{-1} | 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 1640 cm^{-1} relacionada a las vibraciones del grupo carbonilo (C=O) que está presente en la lignina, no existe en las resinas fenólicas obtenidas (Anexo 13). Este hecho indica el nivel de oxidación ocurrido por el calentamiento a que es sometida la mezcla para la reacción de condensación.

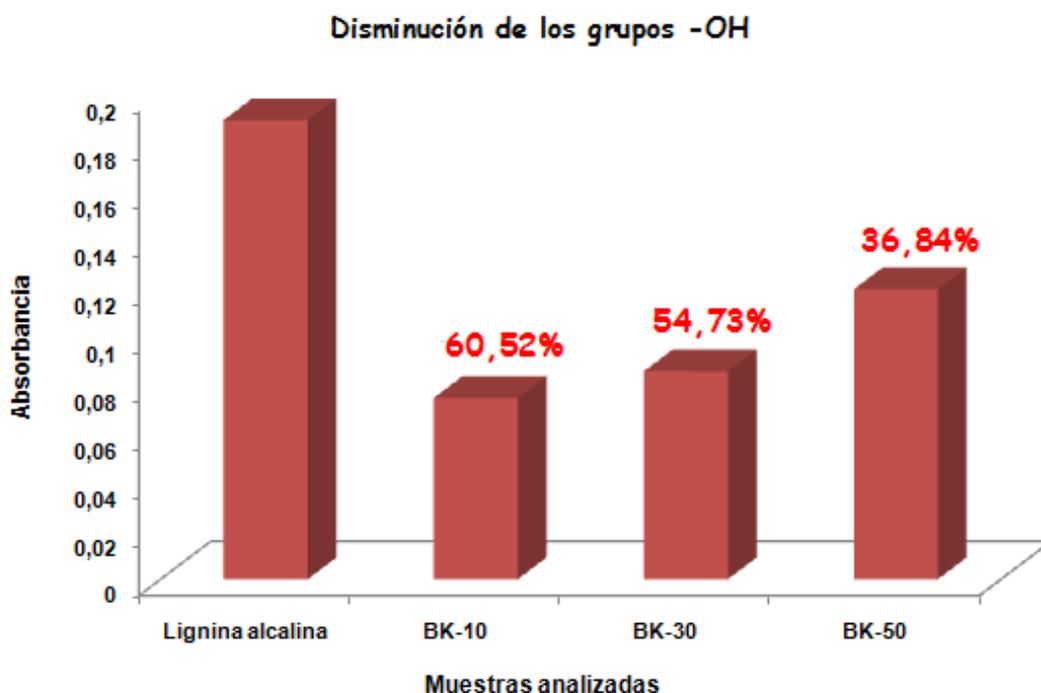


Figura 3.6. Disminución de la intensidad de absorción para los grupos -OH

Fuente: Elaboración propia.

En la figura 3.6. se muestra un ejemplo de la disminución de la intensidad de la absorción para las bandas espectroscópicas para las resinas fenólicas, correspondiente a la región de 3400 cm^{-1} , por la formación de los nuevos enlaces en el polímero baquelita (Anexo 13), donde disminuye la intensidad de absorción hasta un 60,52%. 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.

3.6.2. 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 se analizaron los espectros infrarrojos (IR) para cada resina fenólica formada, mostrándose en el Anexo 10. También se realizó la síntesis de una baquelita obtenida por el método tradicional, empleando únicamente fenol (BK-0), para ser usada como referencia.

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 | 3415 cm ⁻¹ | 3444 cm ⁻¹ | Elongaciones –OH alifáticos y aromáticos |
| 2892 cm ⁻¹ | 2923 cm ⁻¹ | 2923 cm ⁻¹ | 2921 cm ⁻¹ | Vibraciones del enlace C-H en los grupos CH ₃ y CH ₂ |
| 1446 cm ⁻¹ | 1400 cm ⁻¹ | 1400 cm ⁻¹ | 1388 cm ⁻¹ | Vibraciones del anillo siringilo y guayacilo |
| 1018 cm ⁻¹ | 1035 cm ⁻¹ | 1068 cm ⁻¹ | 1076 cm ⁻¹ | Deformaciones C-H, C-O |

Fuente: Elaboración propia.

Los espectros infrarrojo (IR) para todas las resinas fenólicas obtenidas son similares (Anexo 14) 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) no existe en la resina BK-0, al igual que en el resto de las resinas, como se había explicado anteriormente.

CONCLUSIONES

- El tratamiento ácido en dos etapas seguido de una deslignificación alcalina permite separar el contenido de lignina de la cáscara de arroz, permitiendo el aprovechamiento del mismo para la obtención de resinas fenólicas, lo que confirma la total validez de la hipótesis.
- El empleo de un pretratamiento ácido garantiza la solubilización de las hemicelulosas, obteniéndose un sólido con 36,7% de polisacáridos difícilmente hidrolizables, 7,58% de polisacáridos fácilmente hidrolizables y 63,30% de lignina de Klason.
- Mediante el diseño de experimentos se obtienen las condiciones óptimas de la etapa de deslignificación alcalina: 120°C de temperatura; 3,81% de hidróxido de sodio; 11,22% de materia prima para un tiempo de 60,29 minutos para obtener 67,47% de rendimiento.
- Sobre la variable respuesta: rendimiento de lignina influye el efecto cuadrático de la variable: concentración de la materia prima, demostrado mediante el diagrama de Pareto y la tabla de Anova, donde el P-value es $0,019 < 0,05$ para un 95% de confianza.
- En la deslignificación alcalina se logra precipitar 79,28 g de lignina, a partir de 200 g de materia prima, para un rendimiento de 67,29%, obteniéndose un % error de 0,26%.
- La pureza de la lignina alcalina se demostró mediante espectroscopía IR, por la presencia de bandas de absorción características de ligninas, y un % de lignina de Klason de 95,51%.
- Se obtuvieron tres resinas fenólicas, sustituyendo el 10%, 30% y 50% del fenol por la lignina alcalina, alcanzando de 26,44 – 31,9 g de baquelita, con un alto grado de efectividad en la reacción, logrando cambios significativos en la estructura.

RECOMENDACIONES

- Utilizar la celulosa obtenida en el pretratamiento alcalino, para la obtención de papel u otros compuestos de alto valor agregado.
- Evaluar la etapa de deslignificación de la cáscara de arroz sin pretratamiento ácido.

BIBLIOGRAFÍA

1. Abarca, R. y Blanco, M. (2003). Obtención y caracterización de lignina y vainillina a partir de Tectona Grandis L.f. Universidad de Costa Rica.
2. Agu, R.C; Amadife, A.E; Ude, C.M; Onyia, A; Ogu, E.O; Okafor, M; Ezejiolor, E. (1997). Combined heat treatment and acid hydrolysis of cassava grate waste (CGW) biomass for ethanol production. Waste management. Vol 17, No 1, 91-96.
3. Alfonso, B.E. Propiedades básicas de los polímeros. Universidad de Matanzas "Camilo Cienfuegos", 2002. 45p. ISBN 959-16-0188-3
4. Aniq, Angel Urraza; Clasificación de los plásticos; México; [Acceso: 12 de mayo de 2011]; Disponible en: <http://www.aniq.org.mx/cipres/clasificacion.asp>
5. Askeland, D.R; Phulé, PP. Ciencia e ingeniería de los materiales. Editorial Thomson. México, 2004.
6. Bak, J., Ko, J., Han, H., Lee, C., Choi, I., Kim, H. (2009) Improved enzymatic hydrolysis yield of rice straw using electron beam irradiation pretreatment. *Bioresource Technology* 100, 1285 – 1290.
7. Balat, M. (2011). Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: review. *Energy Conversion and Management*, 52(2), 858-875.
8. Barceló, J; Rodríguez, G; Sabater, B. (2000). Fisiología vegetal. Ed. Pirámide, Madrid.
9. Brewster, R.Q; Vanderwert, C.A; McEwen, W.E. Curso práctico de Química Orgánica. Editorial Pueblo y Educación. La Habana. 1981.
10. 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.
11. 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.
12. Chum, L.H, Douglas, J.L., Fernberg, A. D. (1985). "Evaluation of Pretreatments of Biomass for Enzymatic Hydrolysis of Cellulose". Solar Energy Research Institute. Colorado State University. No. DE-ACO2-83CH10093. p. 77.

13. Cruz, R. *et al.* Uso de la lignina de bagazo con fines medicinales. [Acceso: 5 de mayo de 2013]; Disponible en: http://sisbib.unmsm.edu.pe/bvrevistas/medicina_experimental/v14_n1/lignina_bagazo.html
14. De Souza, M.F; Batista, P; Regiani, I; Liborio, J; de Souza, D. (2000). Rice Hull-Derived Silica: Applications in Portland Cement and Mullite Whiskers. *Materials Research*, Vol. 3, No. 2, 25-30.
15. El Mansouri, N; Salvadó, J. (2007). Técnicas de caracterización de lignina. Aplicación a ligninas técnicas de 5 orígenes distintos.
16. FAO Food Outlook. (2009). Global Market Analysis, June issue, 22-26.
17. 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.
18. 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.
19. Gargulak, JD; Lebo, SE. Commercial use of lignin-based materials. *ACS Symp. Series*, 304-320 (2002).
20. Girio, F; Fonseca, C; Calvalherio, F; Duarte, L; Marquez, S; Bogel-Lukasik, R. (2010). Hemicellulose for fuel ethanol: A review. *Bioresource Technology*, 101, 4775-4800.
21. Gullón, P. (2011). "Producción, caracterización y evaluación de propiedades de nuevos ingredientes alimentarios". Tesis en opción al Grado de Doctor. Universidad de Vigo. España.
22. 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.
23. Hendricks, A y Zeeman, G. (2009). Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 100, 10–18.
24. Iraheta, Susana; Hua, Kuei. (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.

25. Jiang, Z., Yang, Z., So, C., Hse, C. (2007) Rapid prediction of wood crystallinity in *Pinus elliotii* plantation wood by near-infrared spectroscopy. *The Japan wood research society* 53, 449 – 453.
26. Jimenez, L., Lopez, F., Martinez, C., 1993. Paper from sorghum stalks. *Holzforschung* 47, 529–533.
27. Jung, H y Fahey Jr, G. (1983). Effects of phenolic monomers on rat performance and metabolism. *Journal of Nutrition*, 113(3), 546-556.
28. Kadla, JF; Gilbert, RD. (2000). Cellulose Structure: A review. *Cellulose Chemical Technology*, 34: 197.
29. Karimi, K; Emtiazi, G; Taherzadeh, M. J. (2006). Production of ethanol and myceleal biomass from rice straw hemicellulose hydrolyzates by *mucor indicus*. *Process Biochem.* 41 (3), 653-658.
30. Karimi, K; Kheradmandinia, S; Taherzadeh, M.J. (2006). Conversion of rice straw to sugars by dilute-acid hydrolysis. *Biomass and Bioenergy*. 30, 247–253.
31. Katzen, R., Madson, P.W.y Monceaux, D.A. (1995). Use of cellulosic feedstocks for etanol production. En *The Alcohol Textbook* (Eds. Lyons, T., Kelsall, D., Murtagh, J.). Nottingham University Press, 37-46.
32. Kim, S; Holtzapple, M.T. (2005). Lime pretreatment and enzymatic hydrolysis of corn stover. *Bioresource Technology* 96, 1994–2006.
33. Klemm, D; Schmauder, H; Heinze, T. (2002). *Biopolymers*, tomo IV. Polysaccarides II: Polysaccarides from Eukaryotes, cap. Cellulose, 275-319. Wiley-VCH, Germany.
34. Lauceric, 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.
35. Leononzh, A. I; Obolenskaia, A. V. 1988. "Khimija Drevesiny y polimerov. Lesnaja Promyshlemnost". Editorial Leningraud. Pág. 10.
36. Liu, D. Process for manufacturing a surfactant from paper-making black liquor resin for exploitation of petroleum. Patente US 5686512 (1997).
37. Liu, S. (2010). Woody Biomass: Niche position as a source of suitable renewable Chemicals and energy and kinetics of hot-water extraction/hydrolysis. *Biotechnology advances*, 28, 563-582.
38. López, F., *et al.* 2010. Biorrefinería de materiales lignocelulósicos. *Eucalyptus globulus*. *Boletín del CIDEU* 8-9: 75-82. ISSN 1885-5237.

39. 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.
40. López, Y; García, A; Karimi, K; Taherzadeh, M; Martín, C. (2010) Chemical characterization and dilute acid hydrolysis of rice hull from an artisan mill. *Bioresources* 5 (4), 2268-2277.
41. Marko, OW. Process aid for preparing a flowable slurry. Patente US 2002033121. (2002).
42. 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.
43. 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 Quarterly*. 20 (4) 443–447.
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. Menéndez, E. (1999). Posibilidades de uso energético de la biomasa. *Ingeniería Química*, 31, 252-256.
46. Miller, G. L. 1959. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Anal. Chem*, 31, p.420 - 428.
47. Mirahmadi, K; Kabir, M.M; Jaihanipoue, A; Karimi, K; Taherzadeh, M.J. (2010). Alkaline pretreatment of spruce and birch to improve bioethanol and biogas production. *Bioresources* 5 (2), 928-938.
48. Morrison, R.T y Boyd, R. *Química Orgánica III*. Editorial Félix Varela. La Habana, 2006
49. Mosier, N., Hendrickson, R., Brewer, M., Ho, N., Sedlak, M., Dreshel, R., Welch, G., Dien, B.S., Aden, A.M., Ladisch, M.R. (2005) Industrial scale-up of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn fiber for fuel ethanol production. *Appl. Biochem. Biotech.*, 125, 77-97
50. Moya, M. 1995. Obtención de vainillina de desechos agroindustriales. *Indotécnica* 7(2) agosto. Costa Rica.

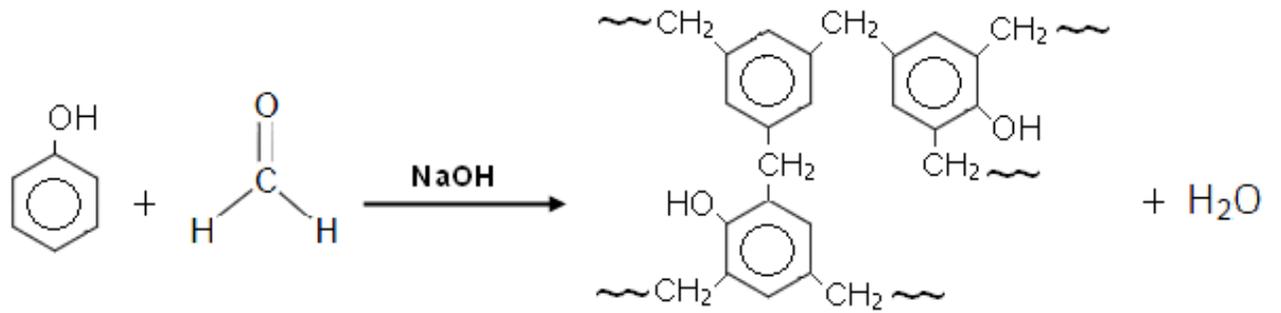
51. Mussatto, S; Rocha G. J. M; Roberto I. C. (2008). Hydrogen peroxide bleaching of cellulose pulps obtained from brewer's spent grain. *Cellulose* 15, 339-345.
52. Nadif, A. *et al.* Sulfur-free lignin from alkaline pulping tested in mortar for use as mortar additives. *Bioresour. Technol.* 84(1), 49-55 (2002).
53. Parajó, J.C; Alonso, J.L; Santos, V. (1996). Development of a generalized phenomenological model describing the kinetics of the enzymatic hydrolysis of NaOH-treated pine wood. *Biochemistry and Biotechnology*. Vol 56, 289-299.
54. 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.
55. 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.
56. 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.
57. Prabhakar, V. (2009). Acetosolv delignification of *Dichrostachys cinerea*. Master thesis. Sustainable technology resources recovery. University of Borås. Sweden.
58. 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.
59. Rego, R; Adriaenssens, P. J; Carleer, R. A; Gelan, J. M. (2004). Fully quantitative carbon-13 NMR characterization of resol phenol–formaldehyde prepolymer resins. *Polymer* 45, 33–38
60. 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.
61. 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.

62. Rowell, M.R. (2005). "Handbook of Wood Chemistry and Wood composites". Editorial CRC Press. New York Washington, D.C. ISBN 0-8493-1588-3. Capítulo 2 Pág. 27 y Capítulo 14, Pág. 47.
63. 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.
64. Sánchez, Y.B. (2013). Tratamiento de residuales líquidos generados en laboratorios docentes de química. Tesis en opción al título de Ingeniero Químico. Universidad de Matanzas. Cuba.
65. 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.
66. Sjöström, E. (1993) *Wood Chemistry. Fundamentals and applications*. Academic Press, San Diego, EE.UU.
67. 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.
68. 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.
69. 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.
70. 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.
71. Sun, Y; Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology* 83 (2002) 1–11.
72. Taherzadeh, M. J., Karimi, K. (2008) Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. *International Journal of Molecular Sciences* 9, 1621-1651.
73. Taherzadeh, M. J; Karimi, K. (2007). Acid - based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review. *Bioresources* 2(3), 472-499.

74. 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.
75. Thonart, P; Marcoen, J; Desmons, P; Fourcart, M; Paquot, M. (1983). Comparative study on enzymic and acidic hydrolysis of cellulose. Part I. Morphology of substrate during enzymic hydrolysis. *Holzforschung*, 37: 173-178.
76. Vega, J. 1993. Transformación de materiales lignicos a compuestos de alto valor agregado. Seminario de Licenciatura, San José, CR, Laboratorio de Polímeros, Universidad de Costa Rica.
77. 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.
78. Wang, Z. (2009). Alkaline Pretreatment of Coastal Bermudagrass for Bioethanol Production. A thesis submitted to the Graduate Faculty of North Carolina State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science. Biological and Agricultural Engineering. Raleigh, North Carolina.
79. Wei, G; Gao, W; Jin, H; Yoo, S; Lee, J-H; Chaung, C; Lee, J-W. (2009). Pretreatment and saccharification of Rice Hulls for the Production of Fermentable Sugars. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 14: 828-834.
80. Wheeler, K., Janshekar, H., Sakuma (1991) Ethyl alcohol, en *Chemical Economics Handbook*. SRI International, USA.
81. Yáñez, R. (2005). Procesos alternativos para la transformación de materiales lignocelulósicos de origen forestal y urbano en productos de interés. Tesis en opción al Grado de Doctor en Química. Universidad de Vigo. España.
82. Yu, J; Zhang, J; He, J; Liu, Z; Yu, Z. (2009). Combinations of mild physical or chemical pretreatment with biological pretreatment for enzymatic hydrolysis of rice hull. *Bioresource Technology* 100, 903–908
83. Yúfera, P. E. (2002). Química Orgánica básica y aplicada II. Editorial Reverte. S.A. Universidad.
84. Zumalacárregui, B. Prácticas de Química Orgánica. Editorial ISPJAE. La Habana. 1988.

ANEXOS

Anexo 1. Reacción general para la formación del polímero baquelita.



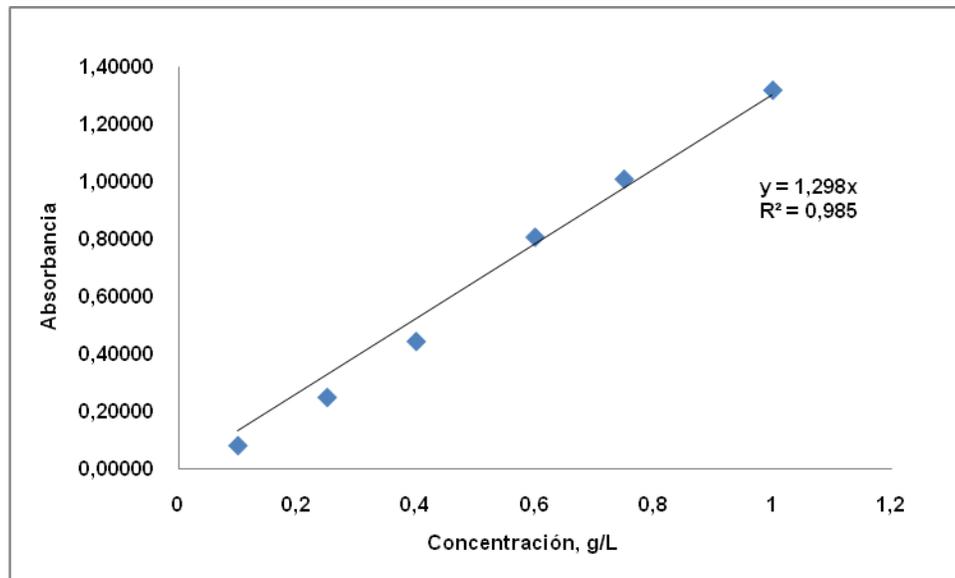
Fuente: Elaboración propia.

Anexo 2. Comparación entre la hidrólisis ácida diluida y la hidrólisis ácida concentrada.

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

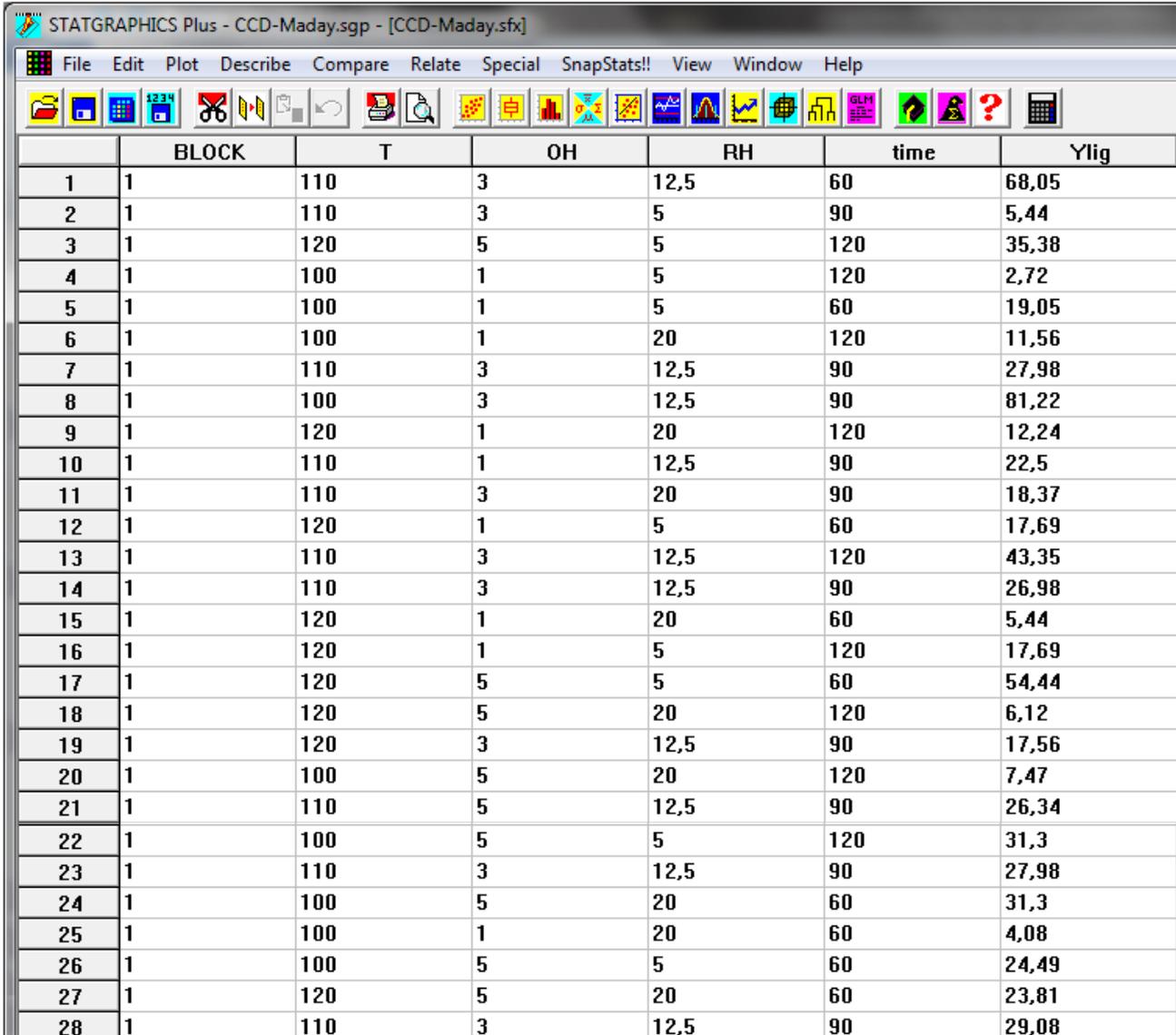
Fuente: Taherzadeh y Karimi, 2007.

Anexo 3. Curva de calibración de xilosa para la determinación de los azúcares reductores totales.



Fuente: Elaboración propia.

Anexo 4. Diseño experimental en la etapa de la designificación alcalina.



The image shows a screenshot of the STATGRAPHICS Plus software interface. The window title is "STATGRAPHICS Plus - CCD-Maday.sgp - [CCD-Maday.sfx]". The menu bar includes File, Edit, Plot, Describe, Compare, Relate, Special, SnapStats!!, View, Window, and Help. Below the menu bar is a toolbar with various icons for file operations, editing, and statistical analysis. The main area displays a table with the following data:

| | BLOCK | T | OH | RH | time | Ylig |
|----|-------|-----|----|------|------|-------|
| 1 | 1 | 110 | 3 | 12,5 | 60 | 68,05 |
| 2 | 1 | 110 | 3 | 5 | 90 | 5,44 |
| 3 | 1 | 120 | 5 | 5 | 120 | 35,38 |
| 4 | 1 | 100 | 1 | 5 | 120 | 2,72 |
| 5 | 1 | 100 | 1 | 5 | 60 | 19,05 |
| 6 | 1 | 100 | 1 | 20 | 120 | 11,56 |
| 7 | 1 | 110 | 3 | 12,5 | 90 | 27,98 |
| 8 | 1 | 100 | 3 | 12,5 | 90 | 81,22 |
| 9 | 1 | 120 | 1 | 20 | 120 | 12,24 |
| 10 | 1 | 110 | 1 | 12,5 | 90 | 22,5 |
| 11 | 1 | 110 | 3 | 20 | 90 | 18,37 |
| 12 | 1 | 120 | 1 | 5 | 60 | 17,69 |
| 13 | 1 | 110 | 3 | 12,5 | 120 | 43,35 |
| 14 | 1 | 110 | 3 | 12,5 | 90 | 26,98 |
| 15 | 1 | 120 | 1 | 20 | 60 | 5,44 |
| 16 | 1 | 120 | 1 | 5 | 120 | 17,69 |
| 17 | 1 | 120 | 5 | 5 | 60 | 54,44 |
| 18 | 1 | 120 | 5 | 20 | 120 | 6,12 |
| 19 | 1 | 120 | 3 | 12,5 | 90 | 17,56 |
| 20 | 1 | 100 | 5 | 20 | 120 | 7,47 |
| 21 | 1 | 110 | 5 | 12,5 | 90 | 26,34 |
| 22 | 1 | 100 | 5 | 5 | 120 | 31,3 |
| 23 | 1 | 110 | 3 | 12,5 | 90 | 27,98 |
| 24 | 1 | 100 | 5 | 20 | 60 | 31,3 |
| 25 | 1 | 100 | 1 | 20 | 60 | 4,08 |
| 26 | 1 | 100 | 5 | 5 | 60 | 24,49 |
| 27 | 1 | 120 | 5 | 20 | 60 | 23,81 |
| 28 | 1 | 110 | 3 | 12,5 | 90 | 29,08 |

Fuente: Elaboración propia.

Anexo 5. Análisis estadístico de la caracterización de la materia prima.

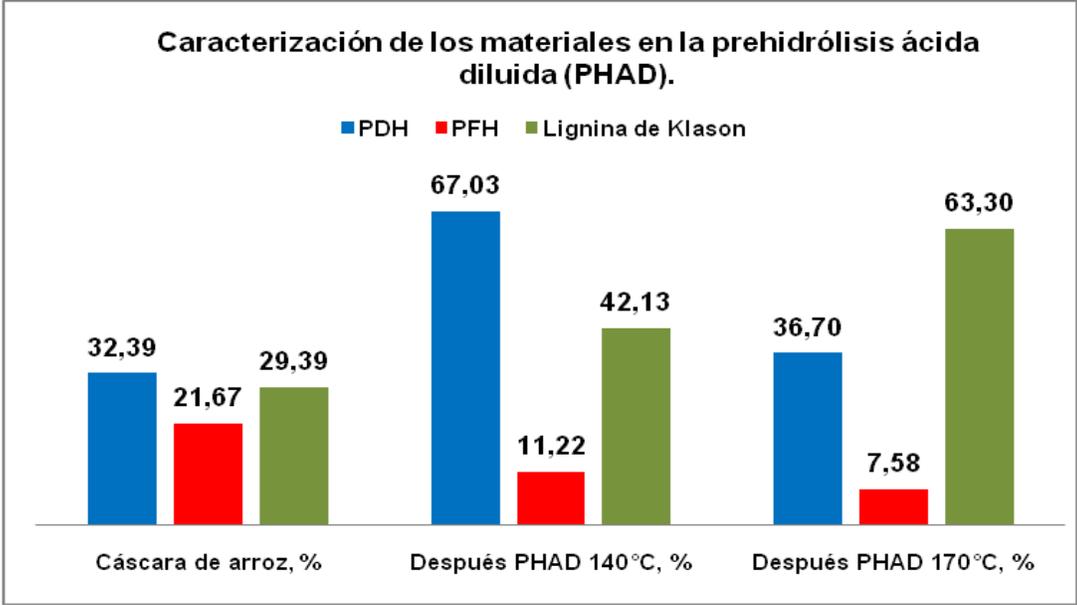
| Parámetros | Número de muestras | Average | Varianza | Desviación standard | Mínimo | Máximo | Coefficiente de Variación |
|-------------------|--------------------|---------|----------|---------------------|---------|---------|---------------------------|
| Humedad | 3 | 11,0300 | 0,0571 | 0,2390 | 10,8299 | 11,2963 | 2,1660% |
| Cenizas | 3 | 19,3237 | 0,1512 | 0,3888 | 18,8871 | 19,6328 | 2,0122% |
| Extractivos | 3 | 6,0233 | 0,0182 | 0,1350 | 5,89 | 6,16 | 2,2418% |
| PDH | 3 | 32,30 | 0,1813 | 0,4258 | 31,83 | 32,66 | 1,3183% |
| PFH | 3 | 21,7133 | 0,1156 | 0,3400 | 21,37 | 22,05 | 1,5661% |
| Lignina de Klason | 3 | 29,3957 | 3,4526 | 1,8581 | 28,2766 | 31,5406 | 6,3210% |

Fuente: Elaboración propia.

Anexo 6. Composición reportada (%) de la cáscara de arroz y otros residuos agrícolas.

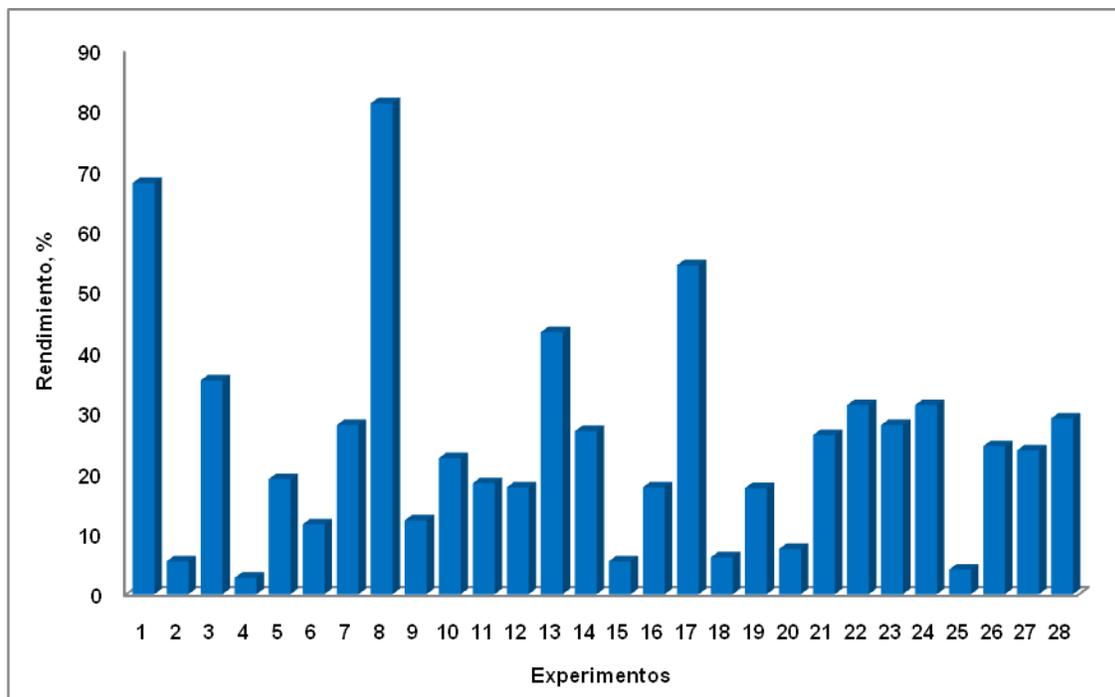
| Material | Celulosa | Hemicelulosas | Lignina | Cenizas | Referencia |
|-----------------------------|-----------------|----------------------|----------------|----------------|--------------------------------|
| Cáscara de arroz Artesanal | 49,7 | No reportado | 13,5 | 15,7 | Martín., <i>et al</i> , 2006 |
| Cáscara de arroz Industrial | 39,8 | No reportado | 20,8 | 17,6 | Martín., <i>et al</i> , 2006 |
| Cáscara de arroz Industrial | 35,6 | 11,96 | 15,4 | 18,7 | Saha., <i>et al</i> , 2005 |
| Cáscara de arroz Artesanal | 36,6 | No reportado | 14,7 | 19,6 | López, 2013 |
| 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 |
| Bagazo de caña de azúcar | 44,91 | 25,07 | 23,11 | 3,8 | Santana, 2013 |
| Marabú | 37,6 | 30,1 | 23,4 | 2,7 | Prabhakar, 2009 |

Anexo 7. Resultados del pretratamiento ácido diluido en dos etapas.



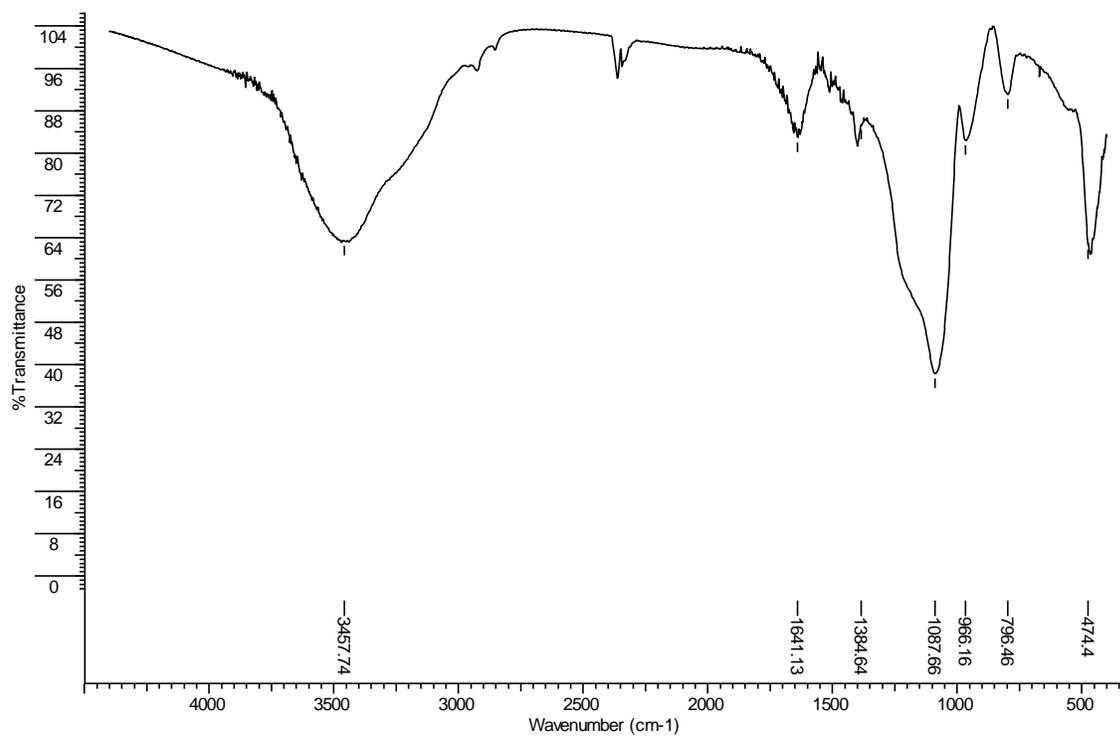
Fuente: Elaboración propia

Anexo 8. Resultados de las 28 corridas experimentales para la selección de las condiciones óptimas de la etapa de deslignificación.



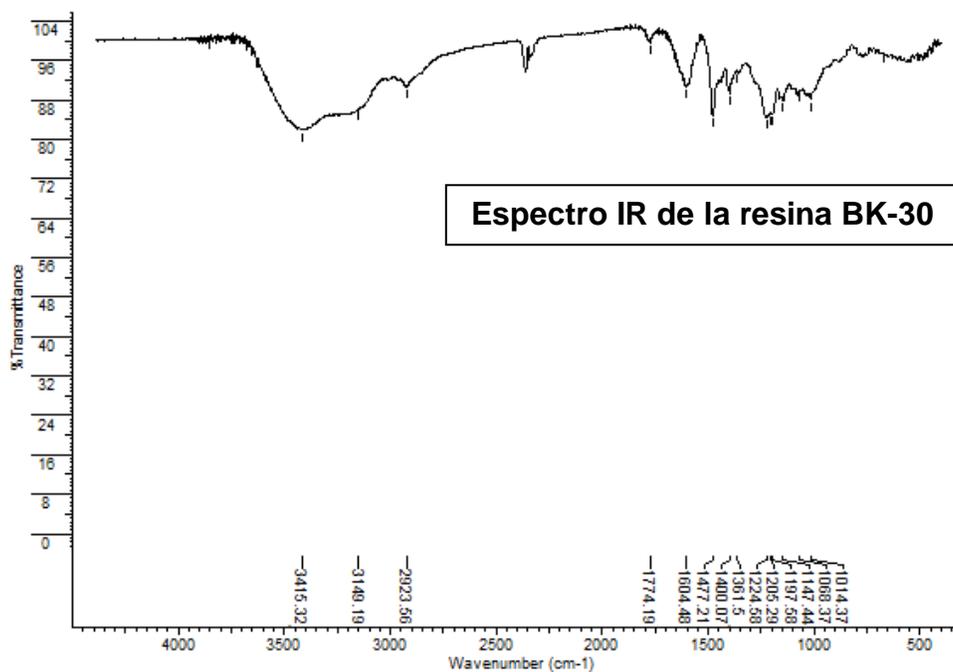
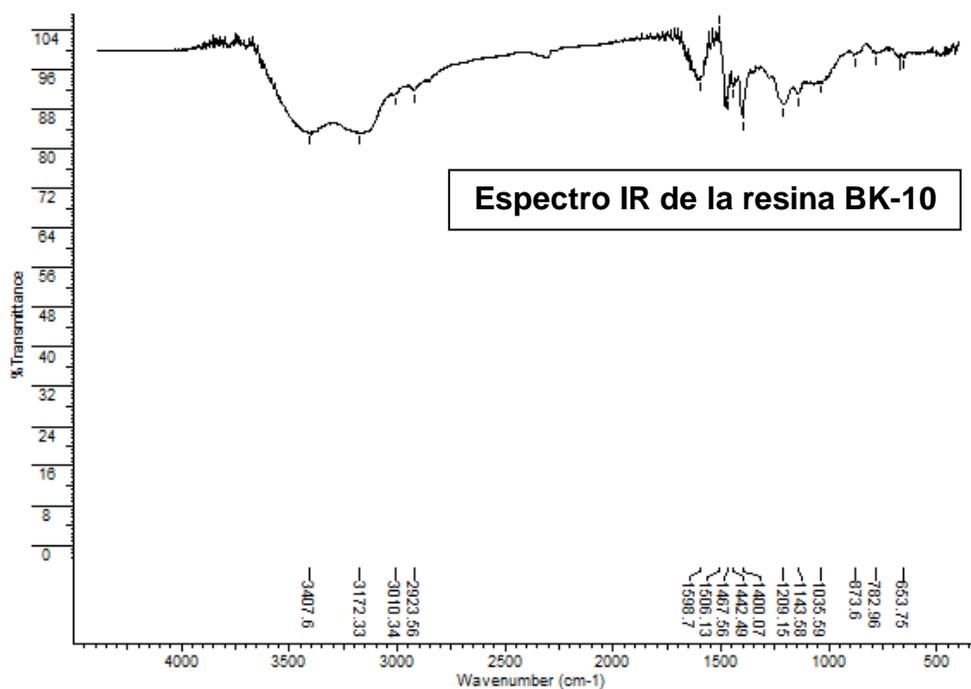
Fuente: Elaboración propia.

Anexo 9. Espectro IR de la lignina alcalina obtenida.

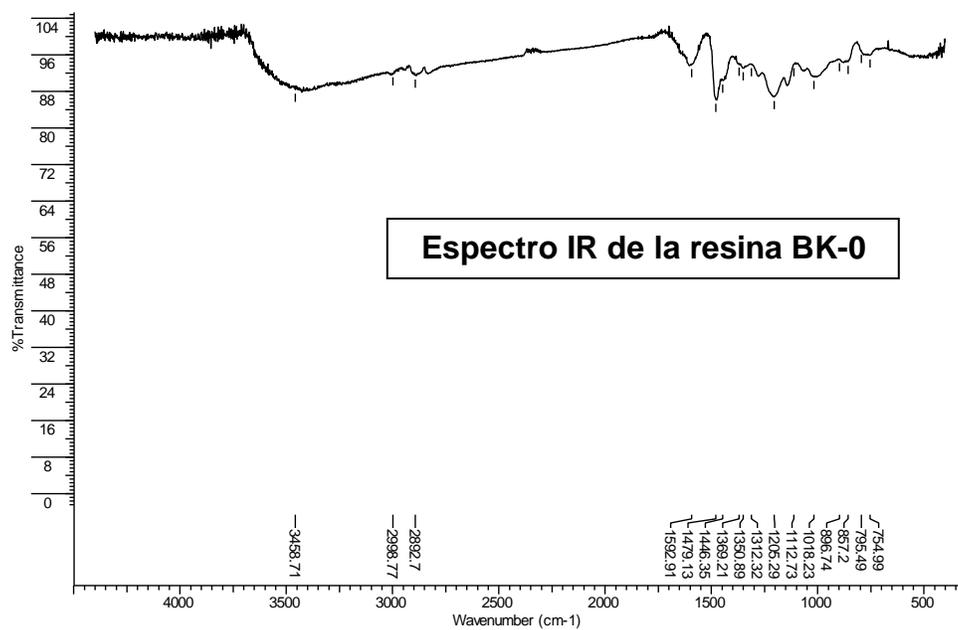
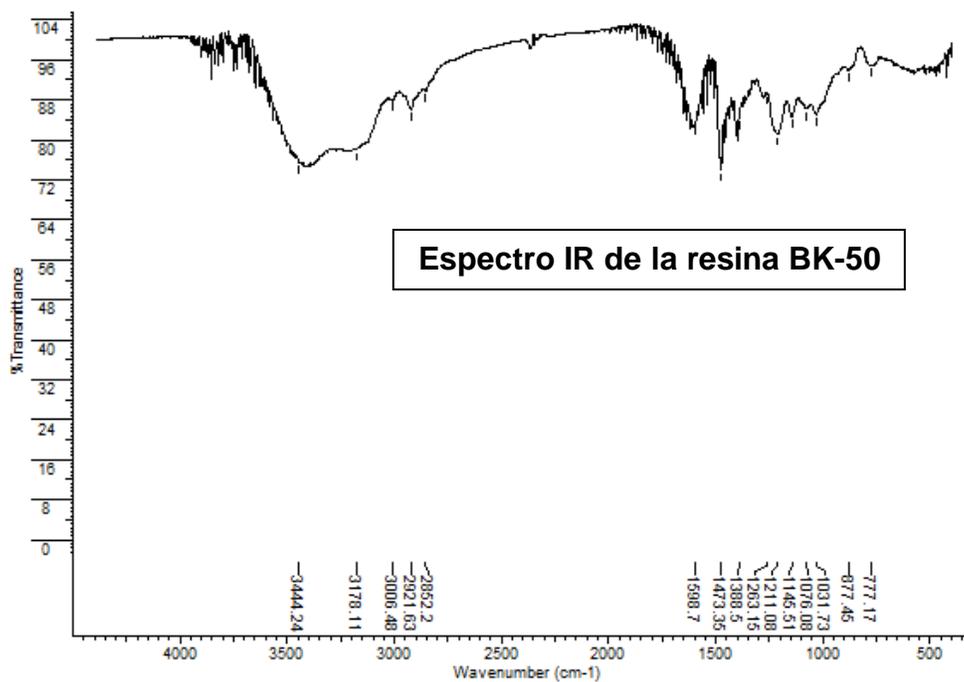


Fuente: Elaboración propia.

Anexo 10. Espectros IR de las resinas fenólicas.



Anexo 10. Espectros IR de las resinas fenólicas. (Continuación)



Fuente: Elaboración propia.

Anexo 11. Tabla Anova del diseño de experimentos de la etapa de deslignificación.

| Source | Sum of Squares | Df | Mean Square | F-Ratio | P-Value |
|-------------|----------------|----|-------------|---------|---------|
| A:T | 28,9307 | 1 | 28,9307 | 0,11 | 0,7470 |
| B:OH | 905,677 | 1 | 905,677 | 3,40 | 0,0881 |
| C:RH | 428,366 | 1 | 428,366 | 1,61 | 0,2269 |
| D:time | 360,193 | 1 | 360,193 | 1,35 | 0,2657 |
| AA | 271,992 | 1 | 271,992 | 1,02 | 0,3306 |
| AB | 5,68822 | 1 | 5,68822 | 0,02 | 0,8860 |
| AC | 185,232 | 1 | 185,232 | 0,70 | 0,4193 |
| AD | 1,0404 | 1 | 1,0404 | 0,00 | 0,9511 |
| BB | 557,49 | 1 | 557,49 | 2,09 | 0,1716 |
| BC | 176,093 | 1 | 176,093 | 0,66 | 0,4308 |
| BD | 167,185 | 1 | 167,185 | 0,63 | 0,4424 |
| CC | 1910,66 | 1 | 1910,66 | 7,17 | 0,0190 |
| CD | 0,112225 | 1 | 0,112225 | 0,00 | 0,9839 |
| DD | 708,967 | 1 | 708,967 | 2,66 | 0,1267 |
| Total error | 3462,01 | 13 | 266,309 | | |

Fuente: Elaboración propia.

Anexo 12. Condiciones óptimas de la etapa de deslignificación alcalina.

Optimize Response

Goal: maximize Υ_{lig}

Optimum value = 67,4752

| Factor | Low | High | Optimum |
|--------|-------|-------|---------|
| T | 100,0 | 120,0 | 120,0 |
| OH | 1,0 | 5,0 | 3,81021 |
| RH | 5,0 | 20,0 | 11,2268 |
| time | 60,0 | 120,0 | 60,2945 |

Donde:

T= temperatura, °C.

OH= concentración de hidróxido de sodio, %.

RH= concentración de la materia prima, %.

time= tiempo de la deslignificación, minutos.

Fuente: Elaboración propia.

Anexo 13. Comparación de los resultados del espectro IR de las resinas fenólicas con la lignina alcalina.

| Lignina | Absorbancia | BK-10 | Absorbancia | BK-30 | Absorbancia | BK-50 | Absorbancia |
|---------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|
| 3457 | 0,19 | 3407 | 0,075 | 3415 | 0,086 | 3444 | 0,12 |
| 1641 | 0,080 | | | | | | |
| 1384 | 0,096 | 1400 | 0,036 | 1400 | 0,045 | 1388 | 0,075 |
| 1087 | 0,42 | 1035 | 0,036 | 1068 | 0,055 | 1076 | 0,070 |

~ 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

~ 1080 cm⁻¹ Deformaciones de los enlaces C - H, C – O

Fuente: Elaboración propia.

Anexo 14. Comparación de los resultados del espectro IR de las resinas fenólicas.

| BK-0 | Absorbancia | BK-10 | Absorbancia | BK-30 | Absorbancia | BK-50 | Absorbancia |
|------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|
| 3458 | 0,055 | 3407 | 0,075 | 3415 | 0,086 | 3444 | 0,12 |
| 1446 | 0,017 | 1400 | 0,036 | 1400 | 0,045 | 1388 | 0,075 |
| 1018 | 0,036 | 1035 | 0,036 | 1068 | 0,055 | 1076 | 0,070 |

~ 3400 cm⁻¹ Elongaciones del grupo hidroxilo (OH) alifático y aromático

~ 1400 cm⁻¹ Vibraciones del anillo siringilo y guayacilo

~ 1080 cm⁻¹ Deformaciones de los enlaces C - H, C - O

Fuente: Elaboración propia.