

Universidad de Matanzas. Sede Camilo Cienfuegos

Facultad de Ciencias Técnicas

Departamento de Química



Trabajo de diploma

Optimización de la deslignificación alcalina del material sólido obtenido en el pretratamiento con ácido diluido del aserrín artesanal para la obtención de resinas fenólicas.

Autor: Arlet de la Caridad Farias Betancourt

Tutores: MSc. José Luis Laucerica Núñez

Ing. Michael Yusniel López Infante

Matanzas, 2019.

Nota de aceptación

Nombre y apellidos.

Firma.

Nombre y apellidos.

Firma.

Nombre y apellidos.

Firma.

Declaración de autoridad

Declaro ser el único autor de este trabajo de diploma que lleva como título: “Optimización de la deslignificación alcalina del material sólido obtenido en el pretratamiento con ácido diluido del aserrín artesanal para la obtención de resinas fenólicas”, que pertenece íntegramente a la Facultad de Ciencias Técnicas de la Universidad de Matanzas, sede Camilo Cienfuegos. Autorizo a hacer uso del mismo con la finalidad que se estime conveniente, siempre que se respete la procedencia del mismo, quedando prohibida la reproducción total o parcial de este documento.

Firma.

Pensamiento

“Cualquier momento es perfecto para aprender algo nuevo”

Albert Einstein



Dedicatoria

*A mi mamá,
por la persona tan especial que fue,
por todo lo que sacrificó por mí.
A su recuerdo.*

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a mi mamá, que me dio la vida y acompañó mis pasos para llegar hasta aquí, aunque ya no esté a mi lado físicamente. Gracias por todo mami, por ayudarme a realizar este sueño y darme fuerzas para continuar.

Al MSc. José Luis Lauceric, por aceptar tutorear mi tesis, por ofrecerme su ayuda, conocimientos, experiencia y por haberme dedicado parte de su tiempo.

Al Ing. Michael Yusniel López Infante, por ser mi cotutor, por su ayuda y el tiempo brindado, su experiencia, sus conocimientos, su paciencia y su apoyo.

A mis profesores a lo largo de la carrera, sin los cuales no hubiese podido llegar hasta aquí. Gracias por dedicar su tiempo a enseñarme y prepararme para la vida.

A Sisi, mi compañera de laboratorio, sin la cual no hubiese sido posible el desarrollo de este trabajo diploma, por su compañía y su ayuda.

A los trabajadores de los laboratorios, a Paco y Anita, por su tiempo y dedicación.

A Diosdy, por siempre estar ahí para mí, especialmente en los momentos difíciles, por su ayuda incondicional, por tratarme, quererme y cuidarme como su hija, gracias por todo eso y más.

A mi papá, a su amor, a sus consejos inigualables, por enseñarme que tengo el derecho y la responsabilidad de escoger un camino para mi vida y vivir con esa decisión por el resto de ella.

A Olguita, mi abuela querida, mi segunda mamá, por enseñarme lo que es un amor incondicional y por ser mi ejemplo de mujer fuerte, que se sobrepone a las adversidades de la vida.

A mis hermanos, Yayi, gracias por ser la mejor, por tu amor, tu apoyo, inteligencia, gracias por ser mi hermana. A Vane, la pequeña que me anima a seguir adelante todos los días. A Diosvany mi futuro médico, el más inteligente y mejor preparado, gracias por mantenerte fuerte a mi lado, sin ti no hubiese logrado

seguir adelante. A Ary, cuya espontaneidad admiro, por su amor, por acompañarme, por ser mi amiga.

A mi tía Dulce, por estar ahí para mí y mis hermanos, por siempre apoyar mi decisión de estudiar esta carrera, por su cariño y comprensión.

A Harold, mi novio y compañero, por quedarse a mi lado en las buenas y malas, por su amor y su paciencia.

A Lari, por ser más que mi suegra. Gracias por tus consejos para la vida y por ayudarme siempre que lo he necesitado.

A Ricardo, por ser una persona excelente, amable y cariñosa.

A mis amigas, Claudia y Anabel. Claudia, gracias por ser como eres, por enseñarme que siempre hay un motivo para continuar, por hacerme reír. Anabel, gracias por dedicarme tu tiempo, por no dejarme sola.

A mi tía Mayra y a Lazari, por su cariño y su apoyo en los momentos más difíciles.

A mis compañeros de aula, a aquellos que me brindaron su ayuda en el momento que lo necesité. A Vero, Titi, Ilenis, Merlyn, José Andy (mi mecánico de computadoras), a Joel por su ayuda con mis experimentos, y a todos los que de una forma u otra me acompañaron en este largo camino.

A Eddy, por dedicarme su tiempo y brindarme su ayuda para realizar los experimentos.

¡A todos, muchas Gracias!

Resumen

El aserrín artesanal, generado en carpinterías privadas en Cuba, es un residuo lignocelulósico que es generalmente desechado. Sus propiedades y características permiten que sea una materia prima que puede ser utilizada para la producción de pulpas, papel y fertilizantes, además, posee amplias perspectivas para la industria del tablero, en la producción de elementos de pared, en la producción de alimento animal, para la obtención de resinas fenólicas y otros productos de alto valor agregado. La producción de resinas fenólicas a partir de la lignina aislada de este material lignocelulósico es una alternativa a la producción tradicional a partir de fenol. Se realiza un análisis completo de la composición química del aserrín artesanal para determinar sus principales componentes: celulosa (45,39 %), hemicelulosas (31,01 %) y lignina (29,28 %). Se desarrollan dos métodos de pretratamiento químico: una prehidrólisis ácida diluída y un proceso de deslignificación alcalina con hidróxido de sodio. En el primer tratamiento se obtiene un sólido con un contenido de lignina de 42,12 %. En la etapa de deslignificación alcalina se obtienen las condiciones óptimas de operación: 10 % de relación sólido líquido; 1,87 % de hidróxido de sodio, una temperatura de 121 °C para un tiempo de 82 minutos, y se obtiene una lignina con un 94,49 % de pureza. Se sintetiza una resina fenólica BK-50, al sustituir en un 50 % el fenol por la lignina obtenida a partir del aserrín artesanal, con buenas características estructurales demostradas mediante espectroscopía FTIR.

Abstract

The artisan sawdust, generated in private carpentry in Cuba, is a lignocellulosic residue that is generally discarded. Its properties and characteristics allow it to be a raw material that can be used for the production of pulps, paper and fertilizers, in addition, it has extensive perspectives for the board industry, in the production of wall elements, in the production of animal feed, for the production of phenolic resins and other high value-added products. The production of phenolic resins from the lignin isolated from this lignocellulosic material is an alternative to traditional phenol production. A complete analysis of the chemical composition of the artisan sawdust is performed to determine its main components: cellulose (45,39%), hemicellulose (31,01%) and lignin (29,28%). Two methods of chemical pretreatment are developed: a diluted acid prehydrolysis and an alkaline delignification process with sodium hydroxide. In the first treatment a solid with a lignin content of 42,12% is obtained. Optimal operating conditions are obtained at the alkaline delignification stage: 10% liquid solid ratio; 1,87% sodium hydroxide, a temperature of 121 °C for a time of 82 minutes, and lignin with 94,49% purity is obtained. A phenolic resin BK-50 is synthesized, replacing phenol with lignin obtained from artisanal sawdust by 50%.

Tabla de contenido

Introducción	1
Capítulo 1. Análisis bibliográfico	4
1.1 Plásticos. Clasificación	4
1.1.1 Materias primas usadas para su fabricación	6
1.1.2 Procesos de producción.....	6
1.2 Resinas fenólicas	7
1.2.1 Impactos del fenol en el medio ambiente	8
1.3 Materiales lignocelulósicos. Características generales	9
1.3.1 Celulosa.....	9
1.3.1.1 Hidrólisis de la celulosa.....	10
1.3.2 Hemicelulosas	10
1.3.3 Lignina	12
1.3.3.1 Grupos funcionales de la lignina	13
1.3.3.2 Reacciones de la lignina	13
1.3.3.3 Usos de la lignina.....	14
1.4 Residuos madereros	14
1.4.1 Aserrín artesanal. Características generales.....	16
1.4.1.1 Composición química del aserrín artesanal.....	16
1.4.1.2 Usos del aserrín artesanal	16
1.5 Métodos de pretratamiento de los materiales lignocelulósicos (MLC).....	17
1.5.1 Métodos físicos de pretratamiento	17
1.5.2 Métodos biológicos de pretratamiento.....	18
1.5.3 Métodos físico - químicos de pretratamiento.....	18
1.5.4 Métodos químicos de pretratamiento	19
Capítulo 2. Materiales y métodos.....	22
2.1 Etapas de la investigación	22
2.2 Muestreo, preparación y conservación de la muestra.....	23
2.3 Parámetros de caracterización físico - química para aserrín artesanal.....	23
2.3.1 Determinación del porcentaje de humedad y masa seca	23

2.3.2	Determinación del contenido de cenizas	24
2.3.3	Determinación del contenido de extractivos	24
2.3.4	Determinación de polisacáridos fácilmente hidrolizables (PFH)	25
2.3.5	Determinación de polisacáridos difícilmente hidrolizables (PDH)	26
2.3.6	Determinación de la lignina de Klason	27
2.4	Etapas de hidrólisis ácida diluida	28
2.5	Diseño experimental en la etapa de deslignificación alcalina.....	29
2.6	Deslignificación alcalina del material sólido obtenido en el pretratamiento por hidrólisis ácida diluida	31
2.7	Precipitación química de la lignina presente en el licor negro obtenido en la deslignificación alcalina.....	31
2.8	Parámetros de caracterización físico – química para la lignina alcalina obtenida experimentalmente.....	33
2.8.1	Determinación de los espectros IR	33
2.8.2	Determinación del contenido de lignina de Klason	33
2.9	Obtención de la resina fenólica	34
2.10	Análisis de los espectros IR para la resina fenólica obtenida.....	35
2.11	Análisis estadístico para la caracterización de la materia prima	35
Capítulo 3.	Análisis de resultados	36
3.1	Resultados de la caracterización físico-química del aserrín artesanal	36
3.1.1	Resultados de la determinación del contenido de humedad y masa seca.....	36
3.1.2	Resultados de las determinaciones de cenizas, extractivos, celulosa, hemicelulosas y lignina	36
3.2	Tratamiento con ácido diluido.....	38
3.2.1	Análisis de los resultados de la caracterización del material obtenido en el pretratamiento ácido	39
3.2.2.	Resultados de la determinación de los PDH, PFH y la lignina de Klason.....	39
3.3	Resultados del diseño de experimentos	40
3.3.1	Diagrama de Pareto para la variable respuesta: contenido de lignina	40
3.3.2	Análisis de varianza	41
3.3.3	Modelo matemático para la variable respuesta: contenido de lignina.....	41

3.3.4 Análisis de la superficie respuesta para la variable respuesta contenido de lignina	42
3.4 Precipitación química del licor negro obtenido en la deslignificación alcalina	44
3.4.1 Precipitación química del licor negro obtenido	45
3.5 Análisis de los parámetros de la caracterización de la lignina alcalina obtenida .	45
3.5.1 Resultados de la determinación del contenido de lignina de Klason	45
3.5.2 Resultados de la determinación del espectro infrarrojo de la lignina alcalina obtenida.....	46
3.6 Obtención de la resina fenólica y resultado del espectro IR.....	47
Conclusiones	50
Recomendaciones	51
Bibliografía.....	52

Introducción

Las resinas fenólicas constituyen un tipo de polímero sintético que se obtiene por reacciones de condensación alcalina entre el fenol y el formaldehído, en presencia de hidróxido de sodio (Corrales, 2016). Son de uso comercial desde hace más tiempo que cualquier otro polímero sintético. Sus aplicaciones industriales se basan en las excelentes propiedades, entre ellas se incluyen: la producción de forros para frenos, ruedas abrasivas, papel de lija, moldes de fundición, barnices, aislamientos térmicos y otros revestimientos protectores, en la mayor parte de la producción de madera laminada se utilizan adhesivos termoestables basados en resinas fenólicas (Covarrubias et al.,2016).

Sustituir el fenol por una sustancia de más fácil adquisición, reduciría su costo de producción, además haría del proceso de producción de baquelita una tecnología más amigable ambientalmente, debido a las ya conocidas propiedades dañinas para el medio ambiente y la salud que posee el fenol (Cruz, 2014; Laucerica, 2016).

Entre las alternativas de interés se encuentran los materiales lignocelulósicos (MLC), los mismos constituyen fuentes renovables muy abundantes y ricas en carbohidratos, que pueden ser utilizados en la obtención de productos de alto valor agregado .Estos están a disposición de países no petroleros que de esta forma podrían satisfacer su demanda energética con biorrecursos propios; siendo una materia prima atractiva por su abundancia, bajo costo de adquisición y emisión de dióxido de carbono (Guerrero, 2013).

En Cuba, la industria maderera artesanal, genera cantidades significativas de residuos lignocelulósicos como el aserrín, que no son utilizados y su acumulación constituye un problema para el medio ambiente. El aserrín artesanal, por su composición química y abundancia en carpinterías privadas, puede ser utilizado como materia prima en la producción de resinas fenólicas.

El aserrín constituye uno de los residuos más comunes en regiones urbanas y montañosas de Cuba; el país produce alrededor de 700 toneladas anuales en

aserríos estatales. Entre los residuos que se generan en las carpinterías privadas que podrían ser usados en la obtención de productos de alto valor agregado se encuentran las astillas, las costaneras y los finos o aserrín.

Los residuos forestales, sobre todo el aserrín, son altamente contaminantes para el medio ambiente. No son pocos los expertos y las instituciones a nivel global y local, incluida la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) que, de un tiempo a la fecha, advierten sobre el impacto del aserrín como agente contaminante del suelo y del agua (Guerrero, 2013).

La lignina es un compuesto de estructura amorfa, polifenólica que resulta de la copolimerización de tres monómeros del fenilpropano como son los alcoholes: coniferilo, sinapílico y p-cumarilo (García, 2017).

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

De lo anteriormente planteado se deriva el siguiente Problema científico:

¿Se podrá aislar suficiente lignina por hidrólisis ácida y deslignificación alcalina del aserrín artesanal para la obtención de resinas fenólicas?

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

Si se logra optimizar la etapa de deslignificación alcalina del aserrín artesanal, se puede obtener la lignina necesaria para la obtención de resinas fenólicas.

Objetivos

Objetivo general:

Optimizar el tratamiento alcalino al sólido obtenido en la hidrólisis ácida del aserrín artesanal para su aprovechamiento en la obtención de resinas fenólicas.

Objetivos específicos:

1. Realizar un análisis bibliográfico acerca de la temática.
2. Caracterizar el aserrín artesanal.
3. Optimizar el tratamiento alcalino del sólido obtenido en la hidrólisis ácida del aserrín artesanal.
4. Obtener resinas fenólicas a partir de la lignina que se aísla por tratamiento ácido y deslignificación alcalina.

Capítulo 1. Análisis bibliográfico

En el presente capítulo se realiza un análisis sobre el desarrollo y el uso de las resinas fenólicas. Se valora la posibilidad de producir este material a partir del aserrín artesanal generado en carpinterías privadas en Cuba. Se analiza, además, la información sobre los métodos de pretratamiento como vía para el fraccionamiento de los materiales lignocelulósicos (MLC) en sus componentes principales: celulosa, hemicelulosas y lignina.

1.1 Plásticos. Clasificación

Según Hermida (2011) los plásticos son un conjunto de materiales de origen orgánico los cuales han sido obtenidos artificialmente a partir de productos del petróleo, del carbón, gas natural y materias vegetales. Estos a su vez, en alguna fase de su fabricación, han adquirido la suficiente plasticidad para darles forma y obtener productos industriales.

El término “plástico”, proveniente del griego, significa “que puede ser moldeado por el calor”. Los plásticos también son comúnmente llamados “polímeros” en virtud de que son productos orgánicos, a base de carbono, con moléculas de cadenas largas. En este sentido, según Odair (2013) existen tres categorías generales:

- a) plásticos naturales: aquellos productos de la naturaleza que pueden ser moldeados mediante calor, por ejemplo, algunas resinas de árboles.
- b) plásticos semisintéticos: aquellos que derivan de productos naturales y que han sido modificados o alterados mediante la mezcla con otros materiales.
- c) plásticos sintéticos: aquellos derivados de alterar la estructura molecular de materiales a base de carbono (petróleo crudo, carbón o gas).

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

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

Según Askeland *et al.* (2004) los plásticos se clasifican según la síntesis de sus moléculas, según su estructura molecular y 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.

- 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.
- 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.
- 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:
 1. Poliuretano.
 2. Melaminas.
 3. Resinas fenólicas.

1.1.1 Materias primas usadas para su fabricación

El origen de la materia prima usada para fabricar plásticos tiene procedencia distinta según el período histórico en el que se haya empleado (Corrales, 2016).

Se pueden considerar tres grandes etapas:

1. En sus inicios (siglo XIX), se empleaba materia prima de origen animal (seda, caseína de leche) y vegetal (látex y celulosa).
2. Hasta aproximadamente 1930, se usó mayoritariamente el alquitrán del carbón, generado como residuo al transformar el carbón mineral en carbón de coque.
3. En la actualidad, se emplea casi exclusivamente petróleo y en menor medida, gas natural (Alfonso, 2002).

1.1.2 Procesos de producción

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

La polimerización por adición es el proceso de formación de compuestos macromoleculares a partir de monómeros, como resultado de su interacción a través de enlaces dobles no saturados o mediante la interacción de heterociclos con apertura del enlace. El proceso se realiza con desprendimiento de productos secundarios y el empleo de catalizadores iniciadores (Covarrubias, 2016).

El proceso de condensación consiste en la reacción entre moléculas de monómeros polifuncionales iguales o diferentes que reaccionan entre sí y se liberan, al mismo tiempo productos secundarios de reacción. Los productos secundarios de la reacción pueden ser: ácido clorhídrico o agua y pueden ser eliminados mediante calor, directamente en la reacción o por un tratamiento térmico posterior a la polimerización (Iraheta y Hua, 2012; Covarrubias, 2016).

Los polímeros espaciales se obtienen por la policondensación de sustancias con tres y mayor número de grupos funcionales como son: aminoplásticos y fenoplásticos (Iraheta y Hua, 2012).

1.2 Resinas fenólicas

La baquelita es el primer polímero totalmente sintético descubierto por Leo Baekeland en 1907 (Iraheta y Hua, 2012).

Se obtiene a partir del fenol y del formaldehído. Se producen por la policondensación de fenol y el formaldehído (Thakur y Thakur, 2014; Liang *et al.*, 2016). La reacción puede ser catalizada por álcalis (resina tipo resol) o por ácidos (resina tipo novolaca) (Solyman *et al.*, 2017).

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

La reacción de condensación entre la molécula de fenol y formaldehído genera el orto o el parahidroximetilfenol que reacciona con otra molécula de fenol y se libera agua como subproducto, y se obtiene un compuesto con dos anillos unidos por un eslabón metileno ($-\text{CH}_2$). Este proceso continúa y se produce una sustancia 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 continúa la reacción obteniéndose un producto final que contiene muchas uniones transversales mediante enlaces cruzados con cadenas adyacentes, por lo que presenta una estructura rígida (Morrison y Boyd, 2006).

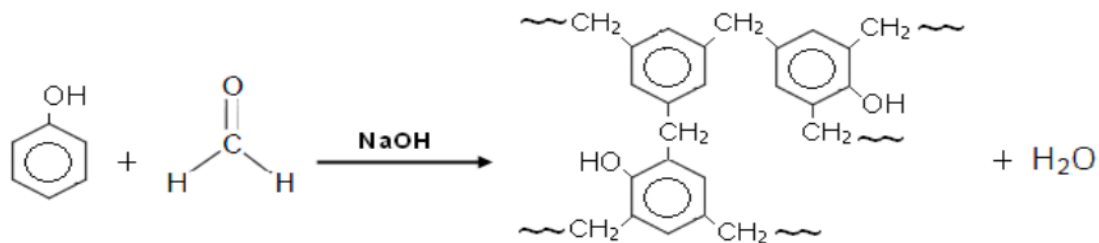


Figura 1.1.Reacción general para la formación del polímero baquelita tipo resol.

Fuente: Corrales, 2016

Según Cheng *et al.*, (2016) la baquelita es uno de los primeros plásticos fabricados con componentes sintéticos que se utilizó por sus propiedades de no conducir la electricidad y de resistir el calor en aisladores eléctricos, cubiertas de radios y teléfonos, y diversos productos como son utensilios de cocina, joyería, pipas, juguetes para niños y armas de fuego, en carcasas de motores, manivelas, interruptores, estilográficas, fabricación de materiales de fricción, producción de bolas de billar y aislantes térmicos.

En la actualidad es un producto a escala industrial, un plástico sintético termoestable, donde al sustituir el fenol (una de las sustancias reaccionantes) por una sustancia de más fácil adquisición, reduciría su costo de producción (García, 2017) además que haría el proceso de producción de baquelita una tecnología más amigable ambientalmente, debido a las propiedades dañinas para la salud que posee el fenol (Cruz, 2014).

1.2.1 Impactos del fenol en el medio ambiente

Martínez *et al.* (2009) plantean que los fenoles son mucho más ácidos que los alcoholes y en consecuencia son solubles en disolución diluida de hidróxido de sodio. 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.

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, 2016).

1.3 Materiales lignocelulósicos. Características generales

Los materiales lignocelulósicos (MLC) 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).

Según Balat (2011) existen diferentes clasificaciones de los materiales lignocelulósicos (MLC), en dependencia del origen se pueden separar en:

- Materiales de origen forestal, representan el 70 % del total y se generan 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.

1.3.1 Celulosa

La celulosa es un polímero de D-glucosa unida por enlaces glucosídicos β -1,4 que se estructuran en largas cadenas lineales llamadas microfibrillas, unidas por puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals intramoleculares, que forman una estructura cristalina resistente a la hidrólisis y regiones amorfas susceptibles a la degradación enzimática (Ferreira *et al.*, 2011; Yu *et al.*, 2017).

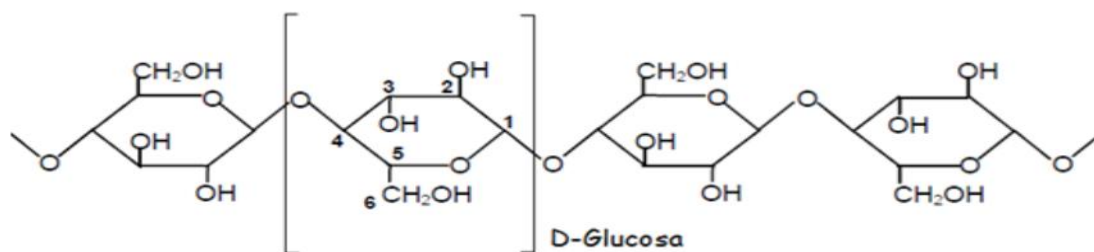
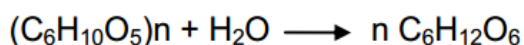


Figura 1.2. Estructura de la cadena lineal de la celulosa.

Fuente: Corrales, 2016.

1.3.1.1 Hidrólisis de la celulosa

La celulosa puede hidrolizarse en presencia de ácidos minerales fuertes en condiciones severas (ácido concentrado a temperatura ambiente o ácido diluido a temperaturas elevadas) o por la acción de enzimas celulolíticas. Durante la hidrólisis ocurre la ruptura de los enlaces glicosídicos entre las unidades de glucosa con la consecuente disminución del grado de polimerización. La hidrólisis total de la celulosa conduce a la formación de D-glucosa:



La hidrólisis ocurre principalmente en los sectores amorfos y transcurre a través de la formación de diferentes intermediarios. Si la hidrólisis es catalizada por ácidos concentrados a temperatura ambiente, el proceso solo llega hasta la formación de oligosacáridos y celodextrinas, debido a la insuficiencia de agua (Chum *et al*, 1985).

1.3.2 Hemicelulosas

Según Girio *et al.* (2010) 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).

Smeds *et al.* (2007) plantean que la composición química de este polímero consiste principalmente en tres tipos de unidades repetitivas: cumaril (H), guaiacil (G) y siringil (S). Están derivadas de los denominados monolignoles, los alcoholes p-cumárico (4-hidroxicinámico), coniferílico (4-hidroxi-3-metoxicinámico) y sinapílico (4-hidroxi-3,5-dimetoxicinámico). Son los precursores en la biosíntesis de lignina. Se diferencian en la sustitución con un grupo metoxilo en las posiciones 3 y 5 de la unidad aromática.

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 (Pérez *et al.* 2002).

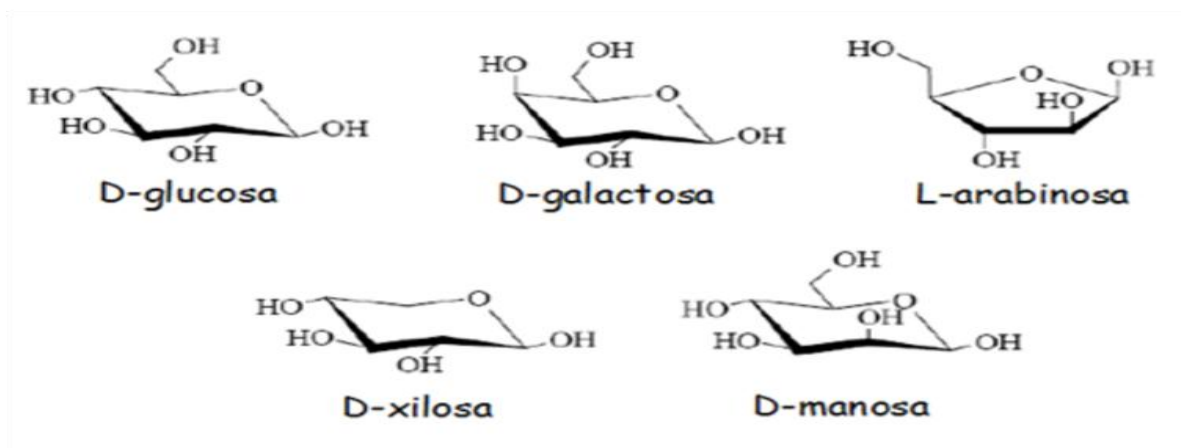


Figura 1.3: Azúcares constituyentes de las hemicelulosas.

Fuente: Corrales, 2016.

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

1.3.3 Lignina

Según Romaní (2011) y Pereira (2013) la lignina es un polímero tridimensional amorfo formado por la polimerización deshidrogenante de unidades de fenilpropano, ligadas por diferentes tipos de enlaces, que se alteran de manera desordenada y de la que no se conoce con exactitud su estructura. 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 no presenta ningún sustituyente, el alcohol coniferílico que da lugar a unidades guayacilo presenta un grupo metoxilo en la posición meta del anillo aromático, y el alcohol sinapílico que da lugar a unidades siringilo presenta dos grupos metoxilo en las posiciones 3 y 5 del anillo aromático (Fox y McDonald, 2010).

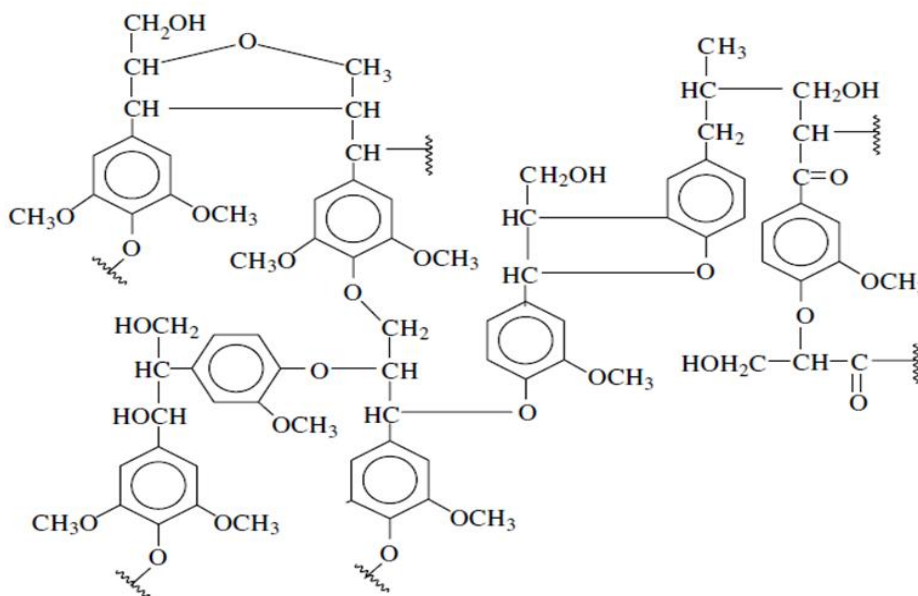


Figura 1.4: Representación de la estructura de la lignina.

Fuente: Adler, 1977

Los residuos agrícolas y forestales suelen contener de 20- 35 % de lignina (Wang *et al.*, 2009).

Hu (2008) considera que la lignina tiene el mayor potencial para sustituir el fenol a base de petróleo en la industria del plástico, lo que es importante debido a las preocupaciones de la escasez de recursos fósiles y el impacto medioambiental de productos derivados del petróleo (Laucerica, 2016).

Es el segundo biopolímero más abundante después de la celulosa y se ha incorporado en resinas fenol formaldehído debido a su estructura similar al fenol (Prinsen, 2010; Chávez-Sifontes y Domine, 2013).

Según Gosselink *et al.* (2004) la lignina se extrae por diferentes técnicas de pulpeo. Las ligninas técnicas se distinguen en dos categorías: ligninas comerciales con azufre en su contenido que incluyen los lignosulfonatos y la lignina kraft existente desde ya hace mucho tiempo y cuya producción es la más elevada.

1.3.3.1 Grupos funcionales de la lignina

La determinación de los grupos funcionales en la lignina se realizan por medio de métodos espectroscópicos (UV, IR, ¹H NMR y ¹³C NMR) y determinan su reactividad. Los grupos funcionales de la lignina son más variados que los de la celulosa y las hemicelulosas. Al igual que sus precursores, los polímeros de lignina contienen grupos metoxilo, hidroxilo y algunos grupos carbonilo terminal (aldehído) en las cadenas laterales. El contenido de grupos metoxilo en una preparación de lignina se utiliza como criterio sobre la transformación ocurrida durante su aislamiento (Cruz, 2014).

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 algunos 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).

1.3.3.2 Reacciones de la lignina

Según Yúfera (2002) 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 carbono – carbono (C – C), cuya ruptura es posible solamente durante la destrucción térmica de la lignina.

1.3.3.3 Usos de la lignina

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. Este derivado 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 (Cruz, 2013).

Según López *et al.* (2010) 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.

1.4 Residuos madereros

Los materiales lignocelulósicos constituyen una fuente de materia prima importante para la obtención de productos de amplia utilización en la agricultura. Dentro de estos materiales se encuentran el aserrín y la corteza que resultan desechos de la industria de la elaboración primaria de la madera (Álvarez. E, 2003).

Santos (2008) plantea que los árboles y, en general, el monte, son una fuente de riqueza de la que se obtiene una gran cantidad de residuos en forma de arbustos, ramas, cortezas, serrín, etc. Estos residuos forestales han sido durante varios siglos, la fuente energética más importante para uso doméstico y, posteriormente, industrial. El bajo precio y la comodidad de manejo de otras fuentes de energía como el gas butano, han ido transformando esta fuente de energía en residuos forestales. Estos residuos han hecho daño al monte en forma de plagas y sobre todo han sido una de las causas más importantes de los incendios forestales. Los residuos madereros se pueden dividir en dos grandes grupos: residuos actuales y residuos potenciales.

Los residuos actuales son los que se generan todos los años en las actividades de las explotaciones forestales, ya sea para la obtención de madera o como consecuencia de las plantaciones forestales.

- Residuos en la corta y obtención de la madera:

Según valores medios de datos bibliográficos internacionales, para varias especies, las diferentes partes del árbol se distribuyen en:

- 67 % tronco
- 15,5 % ramas
- 3 % hojas
- 14,5 % tocones

Las ramas que se producen en los cortes son de muy diversos diámetros. En general, las ramas con diámetros superiores a 7,5 cm, se utilizan en la industria de tableros conglomerados o de celulosa. Las ramas finas son consideradas como residuos y hay que eliminarlas del monte para evitar plagas o incendios.

Ricardo (2016) afirma que el aserrín generado por la industria primaria de la madera es considerado en la mayoría de los países como un residuo del sector forestal, el cual es dispuesto al medio, convirtiéndose en una severa fuente de contaminación que afecta tanto a las corrientes de aguas superficiales como a los

asentamientos poblacionales ubicados en el entorno de los aserraderos. Sin embargo este mal llamado “residuo” constituye una preciada fuente de materia prima para países desarrollados, reportándose más de 12 productos elaborados a partir del mismo.

1.4.1 Aserrín artesanal. Características generales

El aserrín es el conjunto de partículas o polvillo que se desprende de la madera cuando ésta es aserrada, también contiene minúsculas partículas de madera producidas durante el proceso y manejo de la misma, paneles contrachapados y/o aglomerados. Además del polvo, en el proceso de aserrado se genera la viruta, que es un fragmento de material residual con forma de lámina curvada o espiral (Nurian, *et al*, 2016).

1.4.1.1 Composición química del aserrín artesanal

El aserrín artesanal según su composición química puede clasificarse como un material lignocelulósico (MLC) y así lo demuestra Guerrero (2013) al plantear que el mismo presenta un 20 % hemicelulosas, reportadas como polisacáridos fácilmente hidrolizables, un 47 % de celulosa, reportado como polisacáridos difícilmente hidrolizables y un 26 % de lignina, lo que representa la tercera parte de su composición.

1.4.1.2 Usos del aserrín artesanal

Lesme *et al.* (2001), demostraron que existen vías para el aprovechamiento de los residuos forestales, especialmente el aserrín, los cuales son frecuentemente utilizados para la producción de pulpas, papel, fertilizantes y con amplias perspectivas para la industria del tablero, producción de elementos de pared, producción de alimento animal, entre otras producciones, lo cual permitirá contar con productos de calidad que pueda ir desplazando de la preferencia de los consumidores el empleo de otros materiales más caros y de más difícil disposición.

Amaya (2015) plantea que los residuos de madera son altamente aprovechables. Algunos países la utilizan para fabricar triplex o el tablex que se utiliza especialmente en embalajes y construcción, también se utiliza el aserrín para cubrir los pisos de las pesebreras, la madera triturada para los jardines y como producto para el compostaje, los residuos maderables se pueden usar para la fabricación de energía de biomasa, esta es una energía renovable procedente de materiales naturales como la madera, que generan calor o electricidad. La disposición de maderas tiene un gran impacto ambiental, el grupo *National Timber Product Stewardship* de Australia establece que la energía producida por madera reciclada emite 50 veces menos emisiones de gases de efecto invernadero que la combustión de carbón negro y 30 veces menos que el gas natural, cuando se usa en instalaciones industriales. Por otra parte los residuos de madera se pueden emplear para la producción de *pellets*: procesos de compactación de material lignocelulósico de determinadas condiciones (granulometría y humedad menor del 12 %) para obtener cilindros de diámetro entre 7 y 22 mm y de longitud entre 2,2 cm a 7,0 cm.

1.5 Métodos de pretratamiento de los materiales lignocelulósicos (MLC)

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

1.5.1 Métodos físicos de pretratamiento

Consiste en la reducción del tamaño de partículas con el fin de aumentar la superficie y reducir el grado de polimerización. Con este tratamiento se conseguiría una alteración de la estructura del material sin la solubilización de ninguno de sus componentes químicos. El gasto energético de este tipo de proceso es relativamente alto, en dependencia del tamaño de partícula final (Romaní, 2011). Con este método no se eliminan la lignina ni las hemicelulosas, y

como consecuencia de esto se producen inhibidores para los procesos subsiguientes (Bak., *et al*, 2009).

Generalmente se utilizan molinos de bolas, martillo, rodillo y vibratorios (Jiang *et al.*, 2007).

1.5.2 Métodos biológicos de pretratamiento

Los métodos de pretratamiento biológicos se realizan mediante el uso de microorganismos capaces de destruir la pared celular de los materiales lignocelulósicos. Los microorganismos que se emplean comúnmente son hongos de la podredumbre blanca, marrón o blanda y bacterias (Talebnia *et al.*, 2010). 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).

Fraguela (2009) afirma que 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.

1.5.3 Métodos físico - químicos de pretratamiento

Los principales métodos físicos - 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).

- Explosión con vapor

Según Sun y Cheng (2002) este es el método más comúnmente empleado para el pretratamiento de los materiales lignocelulósicos. El proceso está dirigido a la solubilización de las hemicelulosas y se basa en someter a la biomasa a alta presión durante unos pocos segundos con una temperatura que oscila entre 160 - 260°C.

Durante el tratamiento se rompen los enlaces lignina – carbohidrato y se obtiene un producto fibroso cuya celulosa es más accesible a las enzimas. La lignina prácticamente no se altera y puede ser extraída y utilizada para diferentes fines (Taherzadeh y Karimi, 2008).

- Explosión con amoníaco

Es un método físico – químico alcalino, donde se somete la biomasa a un tratamiento con amoníaco a altas temperaturas durante unos 30 minutos y luego la presión es reducida bruscamente (Teymouri *et al.*, 2005).

Entre las ventajas se encuentran: la recuperación y reciclado del amoníaco y minimiza la formación de inhibidores de la fermentación (Chundawat *et al.*, 2007).

1.5.4 Métodos químicos de pretratamiento

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

- 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).

Según Zhao *et al.* (2009) entre los disolventes estudiados están los de baja temperatura de ebullición (etanol, metanol y acetona) y los de alta temperatura de ebullición (etilenglicol, alcohol tetrahidrofurfurílico y glicerol), así como otras clases de compuestos orgánicos como ácido acético y fenoles. La combinación de pretratamientos organosolv con prehidrólisis ácida permite separar las hemicelulosas y la lignina en un proceso de fraccionamiento en dos etapas (Fraguela, 2009).

- Métodos alcalinos

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

Wang (2009) afirma que 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 deslignificación de la biomasa lignocelulósica y remueve también los grupos acetilo y diferentes tipos de ácidos urónicos en las hemicelulosas.

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

- Hidrólisis ácida

La hidrólisis ácida en 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). Sin embargo, para lograr la hidrólisis completa de la celulosa se deben emplear ácidos concentrados que permitan el hinchamiento necesario y la destrucción parcial de las regiones ordenadas (Martín, 2002).

Estos métodos de hidrólisis pueden realizarse mediante el empleo de diferentes ácidos como son: clorhídrico (Hernández *et al.*, 2009), nítrico (Rodríguez *et al.*, 2004) sulfúrico (Sangyoka *et al.*, 2016; Martín *et al.*, 2017), fosfórico (Gámez *et al.*, 2006), y acético (Corrales, 2016).

La prehidrólisis con ácido sulfúrico (H_2SO_4) diluido es un método muy efectivo, debido a que es posible la recuperación de las hemicelulosas en forma de monosacáridos y la posibilidad de recuperar la lignina pura después de la hidrólisis. Su principal inconveniente es el alto costo de los materiales anticorrosivos requeridos para la construcción de los reactores (Mosier *et al.*, 2005).

La combinación de la hidrólisis ácida diluida y la deslignificación alcalina es una variante prometedora para el fraccionamiento del bagazo de caña de azúcar con vistas a la obtención de resinas fenólicas y otros productos. (García, 2017)

Capítulo 2. Materiales y métodos

En este capítulo se expone la metodología de síntesis para la obtención de resinas fenólicas a partir de aserrín artesanal. Se describen los procedimientos aplicados y se mencionan los equipos utilizados para el desarrollo de la investigación. .

2.1 Etapas de la investigación

El trabajo experimental se desarrolla en los laboratorios de Química del Departamento de Ciencias Técnicas de la Universidad de Matanzas, en el laboratorio de la División Territorial de Comercialización de Combustibles Matanzas y en el laboratorio de Química Orgánica de la Facultad de Química de la Universidad de la Habana.

En la primera etapa de la investigación se lleva a cabo la caracterización físico – química del aserrín artesanal. Todas las determinaciones fueron realizadas según los Métodos para el Análisis de Biomasa, pertenecientes a los Laboratorios Nacionales de Energía Renovable de los Estados Unidos (NREL).

En la segunda etapa se lleva a cabo el pretratamiento por hidrólisis con ácido sulfúrico diluido con las condiciones óptimas previamente establecidas en trabajos anteriores.

En la tercera etapa se realiza un diseño experimental para seleccionar las condiciones óptimas de operación de la deslignificación alcalina al aserrín artesanal pretratado con ácido sulfúrico y se obtiene lignina mediante un proceso de precipitación química a partir del licor negro obtenido. A las muestras sólidas obtenidas de los métodos de tratamiento (ácido y alcalino) se les determina el porcentaje de celulosa (reportado como polisacáridos difícilmente hidrolizables), hemicelulosas (como polisacáridos fácilmente hidrolizables) y lignina (como lignina de Klason).

En la cuarta y última etapa se obtiene la resina fenólica, mediante reacción de policondensación, a partir de la lignina aislada del aserrín artesanal.

2.2 Muestreo, preparación y conservación de la muestra

Las muestras de aserrín artesanal se adquieren en carpinterías privadas del municipio de Colón, provincia de Matanzas. La muestra es secada en estufa durante 72 h a una temperatura de 60°C. El material se conserva en bolsas plásticas de polietileno.

2.3 Parámetros de caracterización físico - química para aserrín artesanal

Para la caracterización físico – química de la muestra se tiene en cuenta el porcentaje de humedad, el contenido de cenizas, extractivos y los principales componentes de los materiales lignocelulósicos (MLC): la celulosa (polisacáridos difícilmente hidrolizables), hemicelulosas (polisacáridos fácilmente hidrolizables) y la lignina (como lignina de Klason).

2.3.1 Determinación del porcentaje de humedad y masa seca

La determinación del porcentaje de humedad es un método analítico que se basa en el análisis gravimétrico por volatilización indirecta, se realiza a partir del procedimiento establecido 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).

Materiales utilizados

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

Procedimiento

Se pesan 2 g muestra, se coloca en la estufa a 105 °C durante 24 horas, se enfría en una desecadora durante 1 hora y posteriormente se pesa en balanza analítica.

2.3.2 Determinación del contenido de cenizas

La determinación del contenido de cenizas es un método analítico que se basa en el análisis gravimétrico, 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).

Materiales utilizados

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

Procedimiento

Se pesa 1 g 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 contenido de extractivos

La determinación del contenido de extractos es un método analítico que se basa en el análisis gravimétrico por extracción sólido – líquido, fue realizado 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).

Reactivos químicos

- Etanol 95 %, P.A

Materiales utilizados

- Dedales de extracción
- Plancha de calentamiento marca Heizplatte-K, Alemania
- Aparato de extracción Soxhlet
- Estufa digital con control térmico marca Binder, Alemania
- Balanza analítica digital Sartorius BS 124 S, Máx. 120 g, con una precisión de 0,1mg, China
- Desecadora

Procedimiento

Se pesan 3 g de muestra y se coloca cuidadosamente en el dedal de extracción. Este se coloca en un aparato Soxhlet y se extrae durante 24 horas, se utilizan 160 mL de etanol al 95 % como disolvente. Al culminar el tiempo de extracción, se retira el dedal y con etanol al 95 % se lava la muestra. El dedal se seca en estufa hasta peso constante, se enfría en desecadora y se pesa.

2.3.4 Determinación de polisacáridos fácilmente hidrolizables (PFH)

Este método se basa en el análisis gravimétrico por solubilización de las hemicelulosas (Leononzh y Obolenskaia, 1988).

Reactivos químicos

- Ácido clorhídrico 5 %, P.A

Materiales utilizados

- Equipo de reflujo
- Vaso de precipitado, 100 mL
- Baño termostataado, Midingen / Sitz Freital, Alemania
- Pipeta aforada, 15 mL
- Probeta, 250 mL
- Estufa – incubadora digital con control térmico AISET YLD-6000, Alemania

- Balanza analítica digital Sartorius BS 124 S, Máx. 120 g, con una precisión de 0.1mg, China
- Equipo de filtración a vacío
- Vasos filtrantes
- Bomba de vacío, ILMVAC 400171, Alemania
- Desecadora

Procedimiento

Se pesan 2 g de biomasa lignocelulósica libre de extractos. Se añade a 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 horas en baño termostatado a 100 °C. Transcurrido el tiempo se filtra a vacío, el residuo sólido o torta se seca y se pesa.

2.3.5 Determinación de polisacáridos difícilmente hidrolizables (PDH)

La determinación de los polisacáridos difícilmente hidrolizables (PDH) se basa en el análisis gravimétrico por solubilización de la celulosa, se realiza a partir del procedimiento planteado por Leononzh y Obolenskaia (1988).

Reactivos químicos

Ácido sulfúrico 72 %, P.A

Materiales utilizados

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

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

Procedimiento

Se pesa el residuo o torta obtenido en la determinación de los 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 cada 20 minutos por dos horas a temperatura ambiente. Al transcurrir este tiempo se transfiere la mezcla lo más cuantitativamente posible a un balón esmerilado con fondo redondo de 500 mL de capacidad. Se agrega a la mezcla 135 mL de agua destilada y se calienta a reflujo durante dos horas en baño termostataado a una temperatura de 100 °C. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío. El residuo sólido o torta se seca y se pesa.

2.3.6 Determinación de la lignina de Klason

La determinación de la lignina de Klason se realiza a través de una hidrólisis ácida analítica (HAA) y se efectúa según lo planteado por Sluiter *et al.* (2008a). *Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass*, de los Laboratorios de Energía Renovable de los Estados Unidos.

Reactivos químicos

- Ácido sulfúrico 72 %, P.A

Materiales utilizados

- Pipeta, 5 mL
- Tubos de ensayo, 16 x 100 mm
- Baño termostataado, Midingen / Sitz Freital, Alemania
- Frascos roscados, 250 mL
- Probeta, 250 mL

- Estufa – incubadora digital con control térmico AASET YLD-6000, Alemania
- Balanza analítica digital Sartorius BS 124 S, Máx. 120 g, con una precisión de 0.1mg, China
- Equipo de filtración a vacío
- Vasos filtrantes
- Bomba de vacío, ILMVAC 400171, Alemania
- Autoclave, Advantage AL02-03-100, China
- Desecadora

Procedimiento

Se pesan 0,3 g de biomasa libre de extractos en un tubo de ensayo. Se le añade 3 mL de ácido sulfúrico al 72 %. Posteriormente se calienta en un baño termostático durante dos horas a una temperatura de 30 °C y se agita con precaución ocasionalmente. Posteriormente se añade en un frasco de 250 mL y se le adicionan 84 mL de agua destilada. Se pesa y se le realiza un tratamiento en la autoclave a una temperatura de 121 °C durante una hora. Se filtra al vacío y se seca en la estufa a una temperatura de 60 °C durante 24 horas, se lleva a la desecadora durante una hora y se pesa. La lignina de Klason se determina como el residuo sólido de la hidrólisis ácida analítica a las muestras de biomasa.

2.4 Etapa de hidrólisis ácida diluida

El pretratamiento ácido diluido del aserrín artesanal se realiza con condiciones de trabajo previamente establecidas en investigaciones anteriores para aserrín artesanal (Guerrero, 2013).

Reactivos químicos

- Ácido sulfúrico 2%, P.A

Materiales utilizados

- Reactor REGMED HB-51, Brasil
- Estufa – incubadora digital con control térmico AASET YLD-6000, Alemania

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

Procedimiento

Se pesan 400 g de materia prima, se añaden 4600 mL de solución de ácido sulfúrico a una concentración de un 2 %, y se calienta a una temperatura de 121 °C durante 1 hora. Posteriormente se filtra al vacío y se lava con abundante agua, el residuo sólido o torta se seca y se pesa. Al material sólido obtenido se le determina el porcentaje de humedad y masa seca (epígrafe 2.3.1) y el contenido de celulosa (epígrafe 2.3.5), hemicelulosas (epígrafe 2.3.4) y lignina de Klason (epígrafe 2.3.6).

2.5 Diseño experimental en la etapa de deslignificación alcalina

Para la obtención de los parámetros óptimos, en la etapa de deslignificación alcalina con hidróxido de sodio al material pretratado con ácido diluido, se aplica un diseño de experimento de superficie respuesta, del tipo Box-Behnken, con tres puntos centrales. Se planifican un total de quince corridas experimentales (Anexo 3), con sus réplicas, para un total de 45 experimentos. Los factores estudiados son: concentración de hidróxido de sodio (1, 2 y 3 %), relación sólido - líquido (5, 10, 15 %) y tiempo de pretratamiento (60, 90, 120 minutos). La temperatura de trabajo fue fijada a 121 °C y la variable respuesta: contenido de lignina.

Reactivos químicos

- Hidróxido de sodio 1 %, P.A
- Hidróxido de sodio 2 %, P.A
- Hidróxido de sodio 3 %, P.A

Materiales utilizados

- Pipeta, 5 mL
- Probeta, 250 mL
- Tubos de ensayo, 16 x 100 mm
- Frascos roscados, 250 mL
- Baño termostataado, Midingen / Sitz Freital, Alemania
- Estufa – incubadora digital con control térmico AISET YLD-6000, Alemania
- Balanza analítica digital Sartorius BS 124 S, Máx. 120 g, con una precisión de 0.1mg, China
- Equipo de filtración a vacío
- Vasos filtrantes
- Bomba de vacío, ILMVAC 400171, Alemania
- Desecadora
- Equipo de filtración a vacío
- Vasos filtrantes
- Bomba de vacío, ILMVAC 400171, Alemania
- Autoclave, Advantage AL02-03-100, China

Procedimiento

Se realizan los experimentos en frascos de 250 mL a partir de las condiciones experimentales. Se mezcla la celulignina obtenida en el pretratamiento con ácido diluido con disoluciones de hidróxido de sodio. La mezcla se trata en una autoclave a 121 °C, pasado el tiempo del tratamiento se filtra al vacío y el material sólido se lava con abundante agua, se seca en estufa a 60 °C durante 24 horas y posteriormente se pesa. Al material sólido obtenido se le realiza la hidrólisis ácida analítica (HAA) mediante el procedimiento planteado en el epígrafe 2.3.6 para determinar el contenido de lignina de Klason (variable respuesta).

2.6 Deslignificación alcalina del material sólido, obtenido en el pretratamiento por hidrólisis ácida diluida

Al tener en cuenta los resultados obtenidos en el diseño experimental, se realiza la deslignificación con los valores óptimos de operación del aserrín artesanal después de ser pretratado con ácido sulfúrico diluido.

Reactivos químicos

- Hidróxido de sodio, P.A

Materiales utilizados

- Frasco roscado, 5 L
- Autoclave, Advantage AL02-03-100, China
- Equipo de filtración a vacío
- Embudo Buchner
- Bomba de vacío, ILMVAC 400171, Alemania
- Estufa – incubadora digital con control térmico AISET YLD-6000, Alemania
- Balanza técnica digital Sartorius BS 2202 S, máx 2,2 kg, con una precisión de 0,01 g, China

Procedimiento

El material sólido obtenido en el pretratamiento con ácido sulfúrico diluido se mezcla con una disolución de hidróxido de sodio. La mezcla se trata a 121 °C en un reactor de 5 L. Transcurrido el tiempo del tratamiento se filtra a vacío. El material sólido obtenido se lava con abundante agua hasta alcanzar pH neutro, se seca y pesa. El licor negro logrado durante el tratamiento alcalino se conserva para efectuar la precipitación de la lignina solubilizada.

2.7 Precipitación química de la lignina presente en el licor negro obtenido en la deslignificación alcalina

La precipitación química de la lignina se realiza mediante la metodología propuesta por Tejado *et al.* (2007) y Cruz (2014).

Reactivos químicos

- Ácido clorhídrico 2 mol/L, P.A
- Ácido clorhídrico 6 mol/L, P.A

Materiales utilizados

- Bureta de llave de vidrio, 50 mL
- Vaso de precipitado, 5 L
- Agitador de hélice digital IKA, modelo RW 20, Alemania
- Baño termostatado, Midingen / Sitz Freital, Alemania
- Estufa – incubadora digital con control térmico AISET YLD-6000, Alemania
- Balanza analítica digital Sartorius BS 124 S, Máx. 120 g, con una precisión de 0.1mg, China
- pH metro HANNA, modelo HI 2210, Rumanía
- Equipo de filtración a vacío
- Embudo Buchner
- Bomba de vacío, ILMVAC 400171, Alemania
- Desecadora

Procedimiento

El licor negro procedente de la deslignificación alcalina alcanza un valor de pH básico de aproximadamente $\text{pH} = 13$. Con el objetivo de lograr la precipitación de la lignina, se adiciona una solución de ácido clorhídrico hasta un valor de $\text{pH} = 2$ (ácido) a temperatura ambiente. Posteriormente se coloca en baño termostatado a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora. Transcurrido el tiempo, se deja enfriar y la lignina se filtra, se lava con abundante agua, se seca hasta peso constante, se pesa y guarda en bolsas de polietileno para posteriores análisis.

2.8 Parámetros de caracterización físico – química para la lignina alcalina obtenida experimentalmente

Para la caracterización físico–química de la lignina alcalina obtenida experimentalmente se considera: el análisis del espectro FTIR y el contenido de lignina de Klason.

2.8.1 Determinación de los espectros IR

La determinación se realiza según el procedimiento planteado por Quintana *et al.* (2009).

Reactivos químicos

- Bromuro de potasio, P.A

Materiales utilizados

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

Procedimiento

Se pesan 2 mg de la muestra seca, se mezclan con 100 mg de bromuro de potasio y se comprime en un molde de presión a vacío, se produce como resultado una pastilla transparente, la cual se analiza en el equipo con una resolución de 2 cm⁻¹.

2.8.2 Determinación del contenido de lignina de Klason

Este método se explica en el epígrafe 2.3.6.

2.9 Obtención de la resina fenólica

La obtención de la resina fenólica se realiza según los procedimientos que se reportan en trabajos anteriores (Wang *et al.*, 2009; Forteza, 2015; Corrales, 2016).

Reactivos químicos

- Fenol cristalizado, P.A
- Formaldehído, P.A
- Hidróxido de sodio 40 %, P.A
- Lignina alcalina

Materiales utilizados

- Agitador de vidrio
- Equipo de reflujo (balón y condensador Liebig)
- Crisol de porcelana, 50 mL
- Baño termostataado, Midingen / Sitz Freital, Alemania
- Estufa – incubadora digital con control térmico AISET YLD-6000, Alemania
- Balanza analítica digital Sartorius BS 124 S, Máx. 120 g, con una precisión de 0.1mg, China
- Pipeta graduada, 10 mL
- Probeta, 100 mL
- Vaso de precipitado, 100 mL
- Desecadora.

Procedimiento

Para la obtención de la resina fenólica se sustituye un 50 % de fenol por la lignina alcalina aislada de la materia prima.

En un balón de 250 mL, provisto de condensador de reflujo, se introduce 8,5 g de mezcla fenol/lignina, 17 mL de formaldehído y 2 mL de solución de hidróxido de sodio al 40 % y se calienta en baño termostataado a una temperatura que puede oscilar entre 80 y 90 °C, hasta que la mezcla adquiera alto grado de viscosidad.

Transcurrido el tiempo, se transfiere el contenido del balón a un crisol de porcelana y se completa la reacción de policondensación en estufa a 100 °C durante seis horas. El sólido se enfría a temperatura ambiente, se pesa y se guarda en bolsas de polietileno para posteriores análisis.

2.10 Análisis de los espectros IR para la resina fenólica obtenida

Este método se detalló en epígrafe 2.8.1.

2.11 Análisis estadístico para la caracterización de la materia prima

Los resultados obtenidos para los parámetros de caracterización físico – química de la materia prima se procesan estadísticamente mediante los estadígrafos paramétricos media, desviación estándar, varianza y los valores de máximo y mínimo para cada determinación. Se utiliza además el coeficiente de variación con el objetivo de obtener una medida de precisión existente en las poblaciones de datos obtenidos. Para esto se utiliza el software Statgraphics versión 5.0. (Anexo 2)

Capítulo 3. Análisis de resultados

En el presente capítulo se analizan y discuten los resultados de la caracterización físico-química del aserrín artesanal. Se analizan además los resultados en los pretratamientos realizados: prehidrólisis ácida diluida y deslignificación alcalina. En este último pretratamiento se obtienen las condiciones óptimas y se logra aislar la lignina de la materia prima para la producción de la resina fenólica.

3.1 Resultados de la caracterización físico-química del aserrín artesanal

En la caracterización físico-química se determina el contenido de humedad, masa seca, cenizas y extractivos. Se determinan además sus componentes estructurales: celulosa, reportada como polisacáridos difícilmente hidrolizables, hemicelulosas, reportada como polisacáridos fácilmente hidrolizables, y el contenido de lignina de Klason.

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

El contenido de humedad para la muestra de aserrín es de 7,59 %, mientras que el porcentaje de masa seca es de 92,41 %. Estos valores son similares a los obtenidos por Guerrero (2013) que reporta un contenido de humedad y masa seca de 6,25 % y 93,75 %, respectivamente. Los valores de desviación estándar y coeficiente de variación en la determinación son de 0,042 y 0,55 %, respectivamente (Anexo 2). Se debe resaltar que ambos valores presentan una gran importancia, pues el valor de masa seca se toma como base de cálculo para otros experimentos.

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

La caracterización del aserrín muestra que este en su composición posee un 31,01 % de hemicelulosas y 45,39 % de celulosa (Figura 3.1) lo que deriva en un elevado contenido de carbohidratos en porcentaje másico, por lo que se puede afirmar que es un material lignocelulósico a considerar para la producción de papel y otros productos derivados de la celulosa y las hemicelulosas, que presentan

elevada demanda y un alto valor agregado. Guerrero (2013), que trabaja con aserrín artesanal, reporta valores superiores de celulosa (46,97 %) y valores inferiores de hemicelulosas (20,54 %), sin embargo, Corrales (2016) que trabaja con bagazo de caña de azúcar reporta valores superiores de celulosa (47,25 %) y valores inferiores de hemicelulosas (27,04 %). El coeficiente de variación y la desviación estándar para el contenido de celulosa es de 0,47 % y 0,21 respectivamente. Para el contenido de hemicelulosas el coeficiente de variación y la desviación estándar es de 0,20 y 0,66 % respectivamente (Anexo 2).

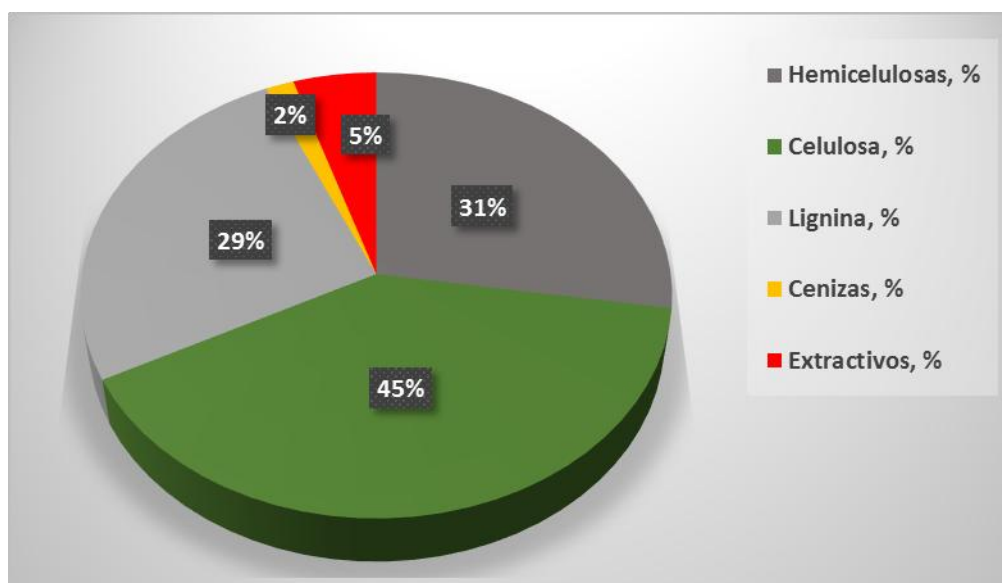


Figura 3.1 Composición del aserrín artesanal.

Fuente: Elaboración propia.

La lignina es otro componente estructural de los materiales lignocelulósicos (MLC) y es el de mayor interés en la presente investigación, la muestra analizada está compuesta de un 29,28 % de lignina, como se puede observar en la figura 3.1. Este resultado es superior al reportado para el bagazo de caña de azúcar por Santana (2013), Corrales (2016) y Brito (2018) que reportan valores que oscilan entre 22 y 24 %, sin embargo, Guerrero (2013) que utiliza aserrín artesanal reporta valores inferiores de lignina (26,36 %). Este valor muestra que el aserrín artesanal es un material prometedor para la obtención de resinas fenólicas, las que

presentan un incremento de su empleo con una alta demanda en el mercado por las muchas aplicaciones que presentan (Zhang *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2015; García, 2017). Los valores de desviación estándar y coeficiente de variación en la determinación son de 0,28 y 0,95 %, respectivamente (Anexo 2).

El contenido de extractivos totales en la caracterización es de 5,62 %. Este resultado es inferior al reportado por Corrales (2016) para bagazo de caña de azúcar que reporta un valor de 3,31 %. Sin embargo, Guerrero (2013) reporta valores superiores de extractivos (6,13 %). Aunque aparentemente el contenido de extractivos es bajo, estos se caracterizan por la diversidad de componentes químicos en su composición, los cuales pueden ser una fuente de materias primas de interés para la industria química (Rodríguez, 2011). Los valores de desviación estándar y coeficiente de variación en la determinación son de 0,21 y 3,84 %, respectivamente (Anexo 2).

El análisis del contenido de cenizas revela un valor bajo (1,90 %), este resultado es comparable con el de trabajos anteriores: Guerrero (2013) que trabaja con aserrín artesanal reporta un contenido superior de cenizas (6,66 %) mientras que Cruz (2014) que trabaja con cáscara de arroz reporta un contenido elevado de cenizas (19,32 %). Los valores de desviación estándar y coeficiente de variación en la determinación son de 0,11 y 5,98 %, respectivamente (Anexo 2).

3.2 Tratamiento con ácido diluido

El tratamiento con ácido diluido se lleva a cabo basado en las mejores condiciones obtenidas por Guerrero (2013). Esta etapa se realiza con el objetivo de solubilizar las hemicelulosas y así tener un material rico en celulosa y lignina. El rendimiento de sólido obtenido en el tratamiento es de 90,00 %, el cual es similar al obtenido en la investigación anterior (88,93 %).

3.2.1 Análisis de los resultados de la caracterización del material obtenido en el pretratamiento ácido

Los resultados obtenidos en la determinación del contenido de humedad para la muestra sólida obtenida en el pretratamiento ácido son de 6,56 y 93,44 %, respectivamente.

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

En la figura 3.2 se muestra la composición del material después del pretratamiento con ácido diluido y se puede observar que posterior al pretratamiento con ácido diluido ocurre una disminución en el contenido de hemicelulosas (13,28 %) lo que demuestra la efectividad del tratamiento ya que ocurre una solubilización de la misma (17,73 %), con un aumento en el contenido de lignina (42,12 %) y de celulosa en el material (54,16 %). Corrales (2016) y Brito (2018) reportan valores inferiores de hemicelulosas que oscilan entre 12 y 15 %. En todos los casos ocurre una solubilización de las hemicelulosas lo que demuestra que el pretratamiento con ácido es un método efectivo.

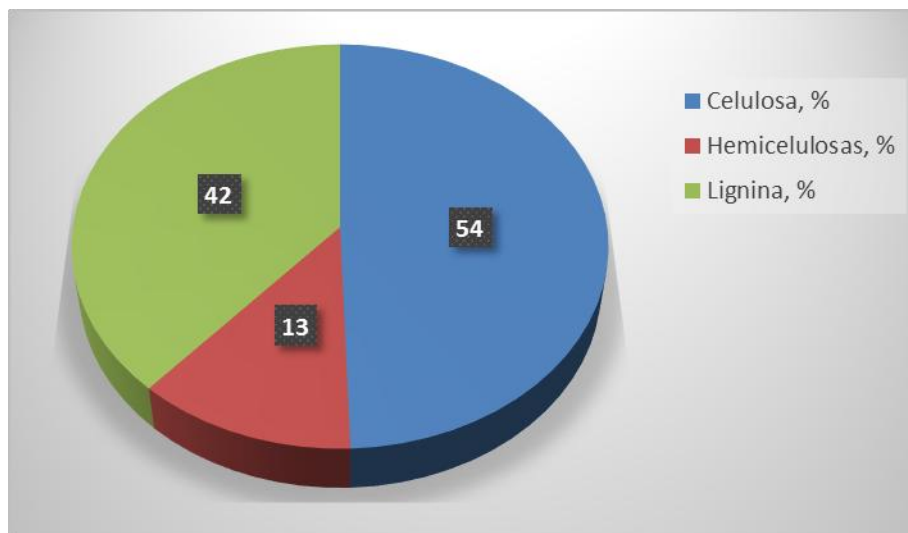


Figura 3.2 Composición del material posterior al pretratamiento con ácido diluido.

Fuente: Elaboración propia.

3.3 Resultados del diseño de experimentos

A través del uso del software Statgraphics versión 5.0 se logra obtener las condiciones óptimas en la etapa de deslignificación alcalina al material previamente tratado con ácido sulfúrico diluido (Anexo 4), para la obtención de la lignina que se emplea en la producción de resinas fenólicas.

3.3.1 Diagrama de Pareto para la variable respuesta: contenido de lignina

En el diagrama de Pareto (Figura 3.3) se observa que sobre la variable respuesta (contenido de lignina) (Anexo 5), influye de manera negativa el efecto cuadrático de las variables: concentración de hidróxido de sodio, relación sólido-líquido (RSL) y tiempo de tratamiento, así como como el efecto lineal de la variable concentración de hidróxido de sodio. La interacción entre las variables tiempo y concentración de hidróxido de sodio y esta última y la relación sólido líquido influyen de manera positiva en la variable respuesta. Estos resultados se pueden confirmar en la Tabla Anova, perteneciente al análisis de varianza.

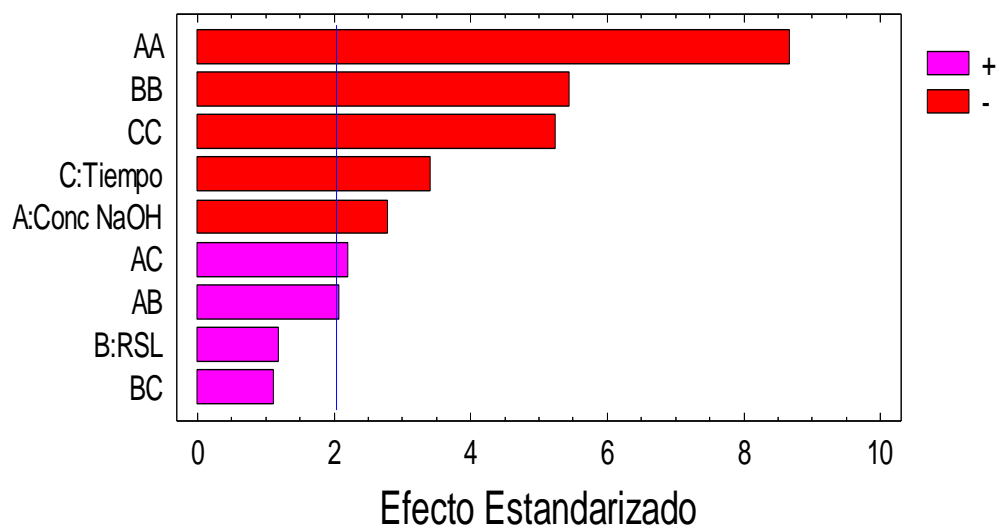


Figura 3.3 Diagrama de Pareto del diseño de experimentos de la etapa de deslignificación alcalina.

Fuente: Elaboración propia.

3.3.2 Análisis de varianza

La tabla ANOVA muestra el significado estadístico de los efectos sobre la variable respuesta (contenido de lignina) al comparar su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, siete efectos tienen un valor de la probabilidad (valor – P) menor que 0,05 para un nivel de confianza del 95,0 %.

Tabla 3.1 Tabla ANOVA para la variable estudiada: contenido de lignina.

Fuente	Coficiente F	Valor de probabilidad
A:Concentración de hidróxido de sodio	7,75	0,0088*
B:RSL	1,42	0,2422
C:Tiempo	11,68	0,0017*
AA	75,35	0,0000*
AB	4,34	0,0450*
AC	4,89	0,0340*
BB	29,64	0,0000*
BC	1,24	0,2731
CC	27,54	0,0000*
Bloques	1,46	0,2471

Fuente: Elaboración propia

*Factores que influyen sobre la variable respuesta

3.3.3 Modelo matemático para la variable respuesta: contenido de lignina

El valor del estadístico R^2 (ajustado) = 77,42 %, lo que indica un buen ajuste del modelo matemático obtenido. El error medio absoluto (MAE = 0,48) es el valor promedio de los residuos, este indica la poca diferencia que existe entre los resultados obtenidos durante la etapa experimental en cada corrida y aquellos alcanzados a través del modelo.

- Modelo matemático

$$D = 22,5196 + 4,6820*A + 0,6410*B + 0,1583*C - 1,8104*A^2 + 0,0835*A*B + 0,0147*A*C - 0,0454*B^2 + 0,0014*B*C - 0,0012*C^2$$

El modelo matemático simplificado se obtiene después de excluir aquellas variables que no influyen (relación sólido-líquido (RSL), la interacción de RSL con el tiempo) sobre la variable respuesta.

$$D = 21,5171 + 4,6821*A + 0,1732*C - 1,8104*A^2 + 0,0835*A*B + 0,0148*A*C - 0,0454*B^2 - 0,0012*C^2$$

Donde:

A: Concentración de hidróxido de sodio.

B: Relación sólido-líquido.

C: Tiempo.

D: Contenido de lignina.

3.3.4 Análisis de la superficie respuesta para la variable respuesta contenido de lignina

De los resultados experimentales se obtuvo un modelo matemático que correlaciona el rendimiento de lignina y el efecto de las variables anteriormente mencionadas, lo que permite obtener el comportamiento descrito por la variable respuesta para la obtención de las condiciones óptimas de operación.

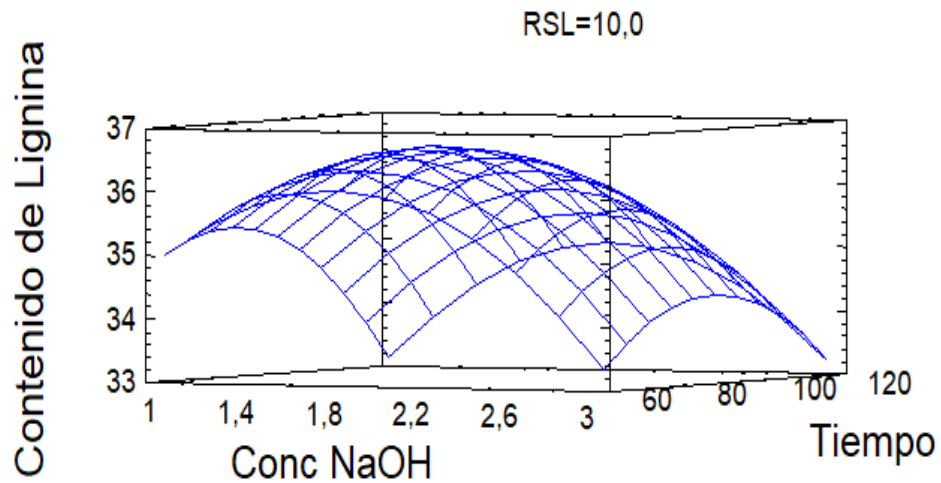


Figura 3.4 Superficie respuesta para RSL de 10 %.

Fuente: Elaboración propia.

Se puede observar, en la figura 3.4, que para un único valor de relación sólido líquido (RSL), a medida que aumenta la concentración de hidróxido de sodio, hasta el intervalo 1,8 – 2,2, aumenta el contenido de lignina, a partir de este valor se puede observar un descenso del mismo.

Respecto a la variable tiempo se observa un comportamiento similar, a medida que aumenta el tiempo de tratamiento hasta un valor aproximado a los 90 minutos aumenta el contenido de lignina, a partir de este se observa un descenso en los valores de esta variable.

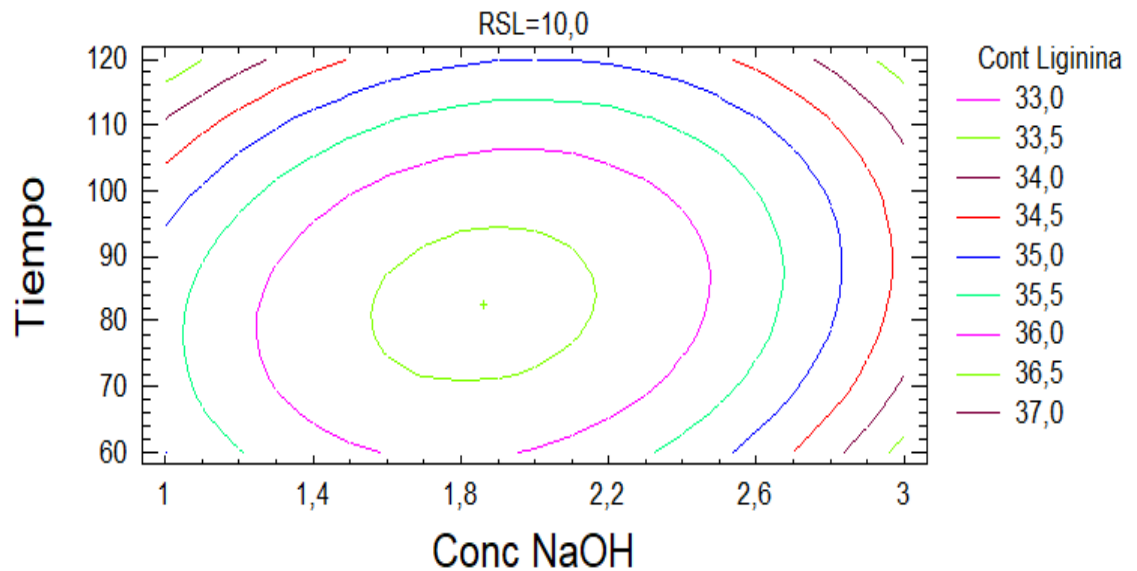


Figura 3.5 Contorno de superficie respuesta estimada.

Fuente: Elaboración propia.

En la figura 3.5 se observa que para una concentración de hidróxido de sodio de 1,9 y un tiempo de tratamiento de 82 minutos se obtiene un máximo en el contenido de lignina de un 36 %.

Finalmente se puede afirmar que las condiciones óptimas de trabajo (Anexo 4), para alcanzar un máximo de contenido de lignina de un 36 % se obtienen para una concentración de hidróxido de sodio de 1,87%, una relación sólido líquido de un 10 % y un tiempo de 82 minutos.

3.4 Precipitación química del licor negro obtenido en la deslignificación alcalina

La deslignificación alcalina del material pretratado, de acuerdo a las condiciones óptimas del diseño de experimento, se realiza en un vaso de precipitados de 5 L para obtener la lignina necesaria y utilizarla en la reacción para la formación de las resinas fenólicas.

3.4.1 Precipitación química del licor negro obtenido

La precipitación de la lignina presente en el licor negro obtenido en el proceso de deslignificación con hidróxido de sodio presenta un valor de pH = 12,8. Mediante la adición de ácido clorhídrico se acidifica el medio hasta alcanzar un valor de pH = 2 y precipita la lignina solubilizada en el medio alcalino (67,19 g) para un rendimiento de un 42,68 %, lo que demuestra que mediante un pretratamiento con ácido sulfúrico diluido y una deslignificación alcalina es posible obtener la lignina necesaria para la obtención de resinas fenólicas.

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

Se considera el porcentaje de pureza determinado como contenido de lignina de Klason y el análisis de la espectroscopía infrarroja (FTIR).

3.5.1 Resultados de la determinación del contenido de lignina de Klason

A la lignina alcalina obtenida se le cuantifica el contenido de lignina de Klason mediante hidrólisis ácida analítica con el objetivo de determinar su pureza, donde se obtiene un 94,49 %, este valor es similar a los reportados en investigaciones precedentes donde se emplean otros materiales lignocelulósicos como cáscara de arroz (Cruz, 2014) y bagazo de caña de azúcar (Corrales, 2016), que reportan valores entre 94 - 95 % de pureza y es ligeramente inferior al porcentaje de pureza de una lignina alcalina de origen industrial empleada por Santana (2013) que reporta un resultado de 95,32 %.

3.5.2 Resultados de la determinación del espectro infrarrojo de la lignina alcalina obtenida

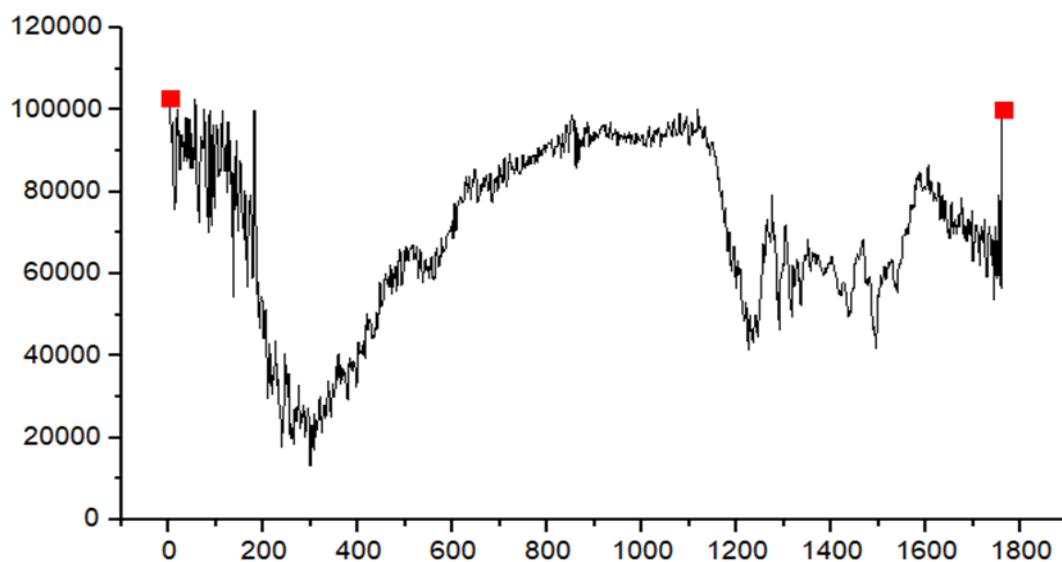


Figura 3.6. Espectro FTIR de la lignina alcalina del aserrín artesanal.

Fuente: Elaboración propia.

La caracterización espectroscópica en el infrarrojo (IR) es mostrada en la Figura 3.6 donde se presenta el espectro correspondiente a la muestra de lignina aislada del aserrín artesanal, el cual es un espectro típico para esta fracción lignocelulósica.

Alrededor de 1700 cm^{-1} aparecen las vibraciones del enlace Carbono – Oxígeno (C=O) en aldehídos, cetonas, ésteres y ácidos carboxílicos. La banda característica de la lignina se corresponde con la absorción de los anillos aromáticos alrededor de 1500 cm^{-1} . Las vibraciones de los anillos guayacílico y siringilos se relacionan con las bandas alrededor de 1200 cm^{-1} (Anexo 6). En la tabla que se muestra a continuación se comparan los resultados con otras muestras de lignina.

Tabla 3.2. Bandas de absorción fundamentales en el infrarrojo de la lignina.

LG-A	LG-R1	LG-R2	Asignación estructural
~1700	1745	1698	Grupo carbonilo (-C=O)
~1500	1500	1513	Vibraciones del anillo aromático
~1400	1320	1399	Vibraciones del anillo siringilo y guayacilo condensado
1200-1300	1600	1267	Vibración del anillo guayacilo y estiramiento del C=O

Fuente: Elaboración propia

Donde:

LG-A: Lignina alcalina obtenida a partir de aserrín artesanal

LG-R1: Lignina alcalina obtenida a partir de bagazo de caña de azúcar (Corrales, 2016)

LG-R2: Lignina alcalina obtenida a partir de bagazo de caña de azúcar (Santana, 2013)

3.6 Obtención de la resina fenólica y resultado del espectro IR

En la obtención de la resina fenólica, se sustituye en un 50% el componente fenol en la reacción de condensación por la lignina alcalina obtenida a partir de aserrín artesanal. Se toma además como referencia la baquelita (BK-0) sintetizada por Corrales (2016) por el método tradicional, sin el uso de lignina.

Con el objetivo de valorar la efectividad de la reacción de formación de la resina fenólica mediante el proceso de condensación (polimerización) se analizan los resultados de los espectros infrarrojos (IR) para la baquelita obtenida (BK-50) como se muestran a continuación.

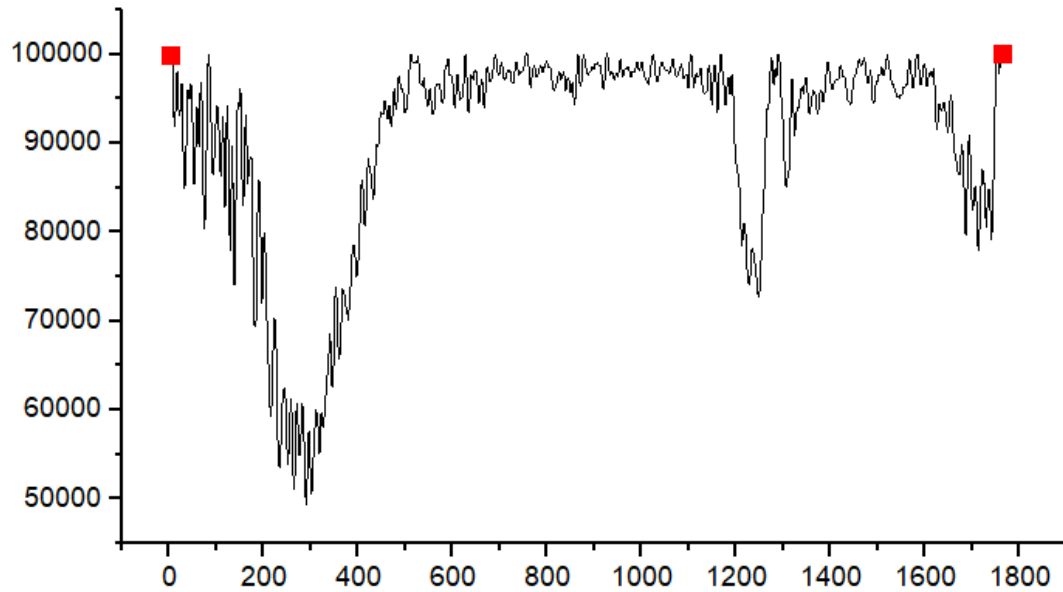


Figura 3.7 Espectro FTIR de la resina fenólica BK-50.

Fuente: Elaboración propia.

El espectro FTIR para la resina fenólica obtenida es similar y comparable a la resina BK-0 sintetizada por Santana (2013) por el método tradicional, o sea, sin el uso de lignina, con una disminución considerable de las principales bandas, en comparación con la lignina alcalina obtenida, debido a la formación de los nuevos enlaces característicos de este tipo de material. Las bandas de absorción correspondientes a las vibraciones del anillo en la región de 1600 cm^{-1} y las correspondientes con las deformaciones del enlace carbono-hidrogeno (C-H) y del enlace carbono-oxígeno (C-O) en la región de $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ no se encuentra en el espectro de la baquelita obtenida.

En la tabla 3.3 se realiza una comparación de las principales bandas de absorción, para evaluar la similitud de la resina fenólica obtenida y demostrar la efectividad del proceso de obtención.

Tabla 3.3. Bandas de absorción más importantes en el infrarrojo de las resinas fenólicas.

BK-50	BK-R1	BK-R2	Asignación estructural
1200-1300	1211	1205	Vibración del anillo guayacilo y estiramiento del C=O
~1350	1388	1351	Vibraciones del anillo siringilo y guayacilo condensado

Fuente: Elaboración propia.

Donde:

BK-50: Baquelita obtenida a partir de la lignina aislada del aserrín artesanal

BK-R1: Baquelita obtenida a partir de la lignina aislada de la cáscara de arroz (Cruz, 2014)

BK-R2: Baquelita obtenida a partir de la lignina aislada del bagazo de caña de azúcar (Santana, 2013)

Conclusiones

1. El tratamiento con ácido diluido seguido de una deslignificación alcalina permite separar la lignina necesaria para la obtención de resinas fenólicas, lo que confirma la total validez de la hipótesis.
2. El empleo de un pretratamiento ácido garantiza la solubilización de las hemicelulosas y se obtiene un sólido con 54,16 % de celulosa; 13,28 % de hemicelulosas y 42,12 % de lignina Klason.
3. Mediante el diseño de experimentos se obtienen las condiciones óptimas de la etapa de deslignificación alcalina: 121 °C de temperatura; 1,87 % de hidróxido de sodio; 10 % de relación sólido-líquido para un tiempo de 82 minutos.
4. Sobre la variable respuesta contenido de lignina influye negativamente el efecto cuadrático de las variables concentración de hidróxido de sodio, relación sólido-líquido (RSL) y tiempo de tratamiento, así como como el efecto lineal de la variable concentración de hidróxido de sodio.
5. La interacción entre las variables tiempo y concentración de hidróxido de sodio y esta última y la relación sólido líquido influyen de manera positiva en la variable respuesta
6. En la deslignificación alcalina se logra precipitar 67,19 % g de lignina para un rendimiento de 42,68 %.
7. La pureza de la lignina alcalina se demostró mediante la espectroscopía FTIR por la presencia de bandas de absorción características de ligninas, y un 94,42 % de lignina Klason.
8. Se obtuvo una resina fenólica BK-50 al sustituir en un 50 % el fenol por la lignina alcalina obtenida a partir de aserrín artesanal.

Recomendaciones

- Realizar una fermentación al hidrolizado del pretratamiento ácido con vistas a la obtención de bioetanol.
- Utilizar la pulpa de celulosa obtenida en la deslignificación alcalina para la producción de papel.

Bibliografía

1. Alfonso, B.E. (2002). Propiedades básicas de los polímeros. Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos “, 45p. ISBN 959-16-0188-3
2. Álvarez, E. (2003); Aprovechando los residuos madereros; [Acceso 3 de febrero de 2019]; Disponible en: <https://www.google.com/urlsa>.
3. Amaya. C;(2015) Disposición de residuos industriales maderables: una estrategia empresarial ambiental para convertir costos en inversiones. Bogotá, D.C., Colombia.
4. Askeland, D.R; Phulé, PP. (2004). Ciencia e ingeniería de los materiales. Cuarta Edición. Editorial Thomson. México. ISBN: 970-686-361-3.
5. 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.
6. Balat, M. (2011). *Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: review. Energy Conversion and Management*, 52(2), 858-875.
7. Bedin, L; Zeni, M; Nichele, R. (2016). Utilização de Elastômeros como Modificadores de Impacto em Poliamidas. *Scientia Cum Industria*. V.4. 3, 135-147.
8. Brito, L. (2018). Evaluación del pretratamiento con ácido diluido del bagazo de caña de azúcar para su aprovechamiento en la obtención de vainillina. Tesis en opción al título de Ingeniero Químico. Universidad de Matanzas. Cuba.
9. Carrasco. J. (2002) La biomasa como fuente de energía y productos para la agricultura y la industria. Ministerio de Industria y Energía. 1-50.
10. 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.

11. Chávez-Sifontes, M; Domine, M.E. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en Ciencias e Ingeniería*. 4, 15-46.
12. Cheng, L; Jizhi, Z; Zhao, Y; Hua, Y; Bin, Z; Wei, Z. (2016). Preparation and characterization of a novel environmentally friendly phenol formaldehyde adhesive modified with tannin and urea. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 66, 26-32.
13. 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.
14. Chundawat, S.P; Venkatesh, B; Dale, B.E. (2007). Effect of particle size based separation of milled corn stover on AFEX pretreatment and enzymatic digestibility. *Biotechnol. Bioeng.* 96, 219-231.
15. Corrales, A.B. (2016). Optimización del pretratamiento ácido diluido del bagazo de caña de azúcar para la producción de resinas fenólicas. Tesis en opción al título de Ingeniero Químico. Universidad de Matanzas. Cuba.
16. Covarrubias, H.E; Sáenz, A; Castañeda, A.O. (2016). Resinas termoestables de fenol-formaldehído. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 17, 6-17.
17. Cruz, M. (2014). Evaluación de la deslignificación alcalina de la cáscara de arroz para su aprovechamiento en la obtención de resinas fenólicas. Tesis en opción al título de Ingeniero Químico. Universidad de Matanzas. Cuba.
18. Cruz, R. (2013). Uso de la lignina de bagazo con fines medicinales. [Acceso: 6 de febrero de 2019]; Disponible en: http://sisbib.unmsm.edu.pe/bvrevistas/medicina_experimental/v14_n1/lignina_bagazo.html
19. Dehnavi, G; Lauceric, J. Rodríguez, D. (2011). Fractionation of the main components of barley spent grains from a microbrewery. *Cellulose Chem. Technol.*, 45 (5-6), 339-345.

20. Ferreira, A.L, Fausta, K.Y; Vieira, L.C. (2011). Enzymatic saccharification of lignocellulosic materials after treatment with supercritical carbon dioxide. *J. of Supercritical Fluids*. 56, 277–282.
21. Forteza, A. (2015). Obtención de resinas fenólicas a partir de bagazo de caña de azúcar pretratado por explosión con vapor. Tesis en opción al título de Ingeniero Químico. Universidad de Matanzas. Cuba.
22. 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.
23. 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.
24. Gámez, S; González-Cabriales, J.J; Ramírez, J.A; Garrote, G. (2006). Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid. *J. Food Eng.* 74, 78–88.
25. García, E; LiceaClaverie, A; ZiZumbo, A; Álvarez, A; Herrera, P. (2004). Improvement of the interfacial compatibility between sugar cane bagasse fibers and polystyrene composites. *Polymer Composites*. 25, 134-136.
26. García, Y. (2017). Propuesta tecnológica de una planta para la producción de resinas fenólicas a partir de la lignina del bagazo de caña de azúcar. Tesis en opción al título de Ingeniero Químico. Universidad de Matanzas. Cuba.
27. Girio, F.M; Fonseca, C; Carvalherio, F; Duarte, L; Marques, S; Bogel-Lukasik, R. (2010). Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. *Bioresource Technology*. 101, 4775-4800.
28. Gosselink, R.J.A; de Jong, E; Guran. B; Abächerli. A. (2004). Co-ordination network for lignin-standardization, production and applications adapted to market requirement.
29. Guerrero, A. (2013). “Determinación de las condiciones del pretratamiento ácido diluido del aserrín artesanal, para la obtención de bioetanol”. Tesis en opción al título de Ingeniero Químico Universidad de Matanzas. Cuba.

30. Hendriks, A.T.W.M; Zeeman, G. (2009). Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.*100, 10-18.
31. Hermida, E. (2011). Polímeros. Guía didáctica. Capítulo 9. Instituto Nacional de Educación Tecnológica. Ciudad Autónoma de Buenos Aires. República Argentina.
32. Hernández, J.M; Villa, M.S; Veloz, J.S; Rivera, K.N; González, R.A; Plascencia, M.A; Trejo, S.R. (2009). Comparative hydrolysis and fermentation of sugarcane and agave bagasse. *Bioresource Technology.*100, 1238–1245.
33. Hu, G. et al. 2008. Feedstock pretreatment strategies for producing ethanol from wood, bark, and forest residues. *Bioresources.* 3, 270-294.
34. Iraheta, S; Hua, K. (2012). Caracterización de los polímeros utilizados para envasar agua en presentación de bolsa que se comercializan en el interior y los alrededores de la universidad de El Salvador por espectrofotometría infrarroja. Trabajo presentado para optar por el título de Licenciado en Química y Farmacia. El Salvador.
35. Jiang, Z; Yang, Z; So, C; Hse, C. (2007). Rapid prediction of wood crystallinity in Pinuselliotii plantation wood by near-infrared spectroscopy. *The Japan wood research society.*53, 449 – 453.
36. Laucerica, J.L. (2016). Caracterización físico química y tratamiento de residuales de laboratorios docentes de Química. Tesis presentada en opción al título académico de máster en gestión y control ambiental. Universidad de Matanzas. Cuba.
37. Lesme, J; Roca, R; Guillermo, A. (2001). Coeficientes de residuos de la industria forestal. Universidad de Oriente. 30 p.
38. Leononzh, A. I; Obolenskaia, A. V. (1988). "Khimija Drevesiny y polimerov. Lesnaja Promyshlemnost". Editorial Leningraud. Pág. 10.
39. Liang, B; Li, X; Hu, L; Bo, C; Zhou, J; Zhou, Y. (2016). Foaming resol resin modified with polyhydroxylated cardanol and its application to phenolic foams. *Ind. Crops Prod.* 80, 194–196.

40. Liu, H; Laborie, M.P.G. (2011). Bio-based nanocomposites by in situ cure of phenolic prepolymers with cellulose whiskers. *Cellulose*. 18, 619–630.
41. 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.
42. López, Y; García, A; Karimi, K; Taherzadeh, M.J; Martín, C. (2010). Chemical characterization and dilute-acid hydrolysis of rice hulls from an artisan mill. *Bioresources*. 5, 2268-2277.
43. 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.
44. Martín, C; Wei, M; Xiong, S; Jönsson, L.J. (2017). Enhancing saccharification of cassava stems by starch hydrolysis prior to pretreatment. *Industrial Crops and Products*. 97, 21–31.
45. 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.
46. Mirahmadi, K; Kabir, M.M; Jeyhanipoue, A; Karimi, K; Taherzadeh, M.J. (2010). Alkaline pretreatment of spruce and birch to improve bioethanol and biogas production. *Bioresources*. 5, 928-938.
47. Morrison, R.T; Boyd, R (2006). *Química Orgánica III*. Editorial Félix Varela. La Habana.
48. 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.
49. Nurian, S; Giralt, G; Quintero, M. (2016). Caracterización de aserrín de diferentes maderas. Cuba.

50. Odaïr, J.M. (2013). Polímeros termoplásticos, termofixos e elastómeros. Minicursos. Conselho Regional de Química IV Região (SP). São Paulo, Brasil.
51. Pereira, A. (2013). Pretratamientos de materiales lignocelulósicos con el sistema la casa – mediador. Trabajo Fin de Máster Estudios Avanzados en Química. Universidad de Sevilla. España.
52. Pérez, J; Muñoz-Dorado, A; De la Rubia, T; Martínez, E. (2002). Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. *Int. Microbiol.* 5, 53–63.
53. Prinsen, P. (2010). Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas. Trabajo Fin de Máster Estudios Avanzados en Química. Universidad de Sevilla. España.
54. Quintana, G; Rocha, G.J.M; Goncalvez, A.R; Velásquez, J.A. (2009). Influencia de factores de la reacción de oxidación de lignina sobre la adsorción de metales. *Revista Investigaciones aplicadas.* Universidad Medellín. Colombia.
55. Ricardo, R; Fernández, A; Calero, S (2016). Estudio sobre las potencialidades de aserrín como materia prima en la industria forestal en Guayaquil, Ecuador.
56. Rodríguez, A; Ramírez, J. A; Garrote, G; Vásquez, M. (2004). Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: a kinetic assessment. *Journal of Food Engineering.* 61, 143–152.
57. Rodríguez, D. (2011). Fraccionamiento de la biomasa de marabú (*Dichrostachys cinerea*) mediante el proceso acetosolv para la producción de etanol. Tesis en opción al Grado de Máster en Ingeniería Química. Universidad de Matanzas. Cuba.
58. Romaní, A. (2011). Contribución al estudio de procesos para la obtención de bioetanol de segunda generación. Tesis en opción al Grado de Doctor Universidad de Vigo. España.

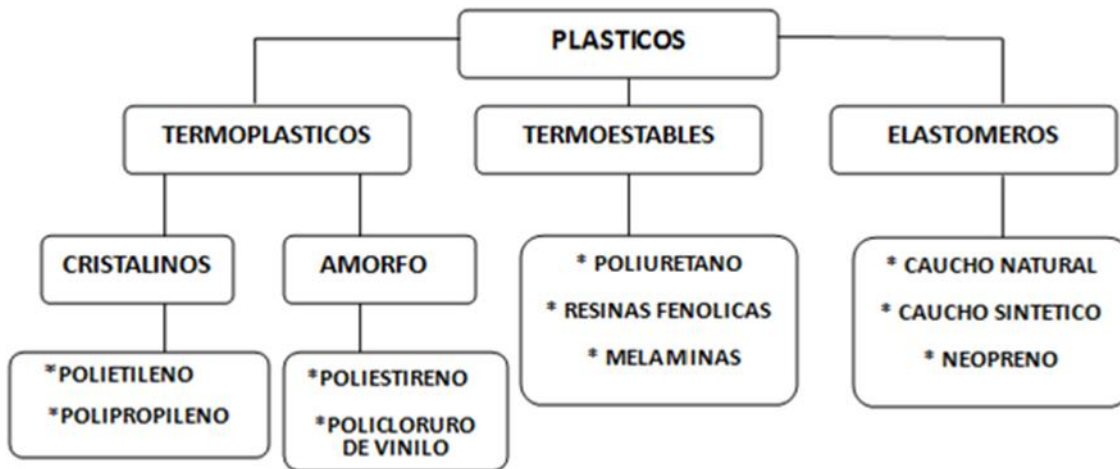
59. Rowell, M. (2005). Handbook of Wood Chemistry and Wood composites. Editorial CRC Press. New York Washington, D. C. ISBN 0-8493-1588-3.
60. Sangyoka, S; Reungsang, A; Lin, C-Y. (2016). Optimization of biohydrogen production from sugarcane bagasse by mixed cultures using a statistical method. *Sustainable Environment Research*. 26, 235-242.
61. 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.
62. Santos, C. (2008). Residuos agrícolas, forestales y lodos. Contaminación de Residuos.
63. Sluiter, A y Col. (2005). "Determination of Ash in Biomass". Chemical Analysis and Testing Task Laboratory Analytical Procedure.
64. Sluiter, A y Col. (2005a). "Determination of Extractives in Biomass". Chemical Analysis and Testing Task Laboratory Analytical Procedure.
65. Sluiter, A y Col. (2008). "Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples ". Chemical Analysis and Testing Task. Laboratory Analytical Procedure.
66. Sluiter, A y Col. (2008a). "Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass". Chemical Analysis and Testing Task. Laboratory Analytical Procedure.
67. Smeds A.I., Eklund P.C., Sjöholm R.E., Willför S.M., Nishibe S., Deyama T. y Holmborn B.R. (2007). Quantification of a broad spectrum of lignans in cereals, oilseeds, and nuts. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 55, 1337-1346.
68. Solyman, W; Nagiub, H; Alian, N; Shaker, N; Kandil, U. (2017). Synthesis and characterization of phenol/formaldehyde nanocomposites: Studying the effect of incorporating reactive rubber nanoparticles or Cloisite-30B nanoclay on the mechanical properties, morphology and thermal stability. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*. 1-8.
69. Sun, Y; Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*. 83, 1–11.

70. 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.
71. Talebnia, F; Karakashev, D; Angelidaki, I. (2010). Production of bioethanol from wheat straw: An overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. *Bioresource Technology*. 101, 4744–4753.
72. Tejado, A; Peña, C; Labidi, J; Echeverría, J and Mondragón, M. (2007). Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol–formaldehyde resin synthesis, *Bioresource Technology*, vol. 98, pp. 1655–1663.
73. Teymouri, F; Laureano-Perez, L; Alizadeh, H; Dale, B.E. (2005). Optimization of the ammonia fiber explosion (AFEX) treatment parameters for enzymatic hydrolysis of corn stover. *Bioresour Technol*. 96, 2014–8.
74. Thakur, V.K; Thakur, M.K. (2014). Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites. *Carbohydr. Polym*. 109, 102–117.
75. Wang, M; Leitch, M; Xu, C. (2009). Synthesis of phenolic resol resins using cornstalk-derived bio-oil produced by direct liquefaction in hot-compressed phenol–water. *J. Ind. Eng. Chem*. 15, 870–875.
76. Yang, S; Zhang, Y; Yuan, T-Q; Sun, R-C. (2015). Lignin–phenol–formaldehyde resin adhesives prepared with biorefinery technical lignins. *Journal of Applied Polymer Science*. 132, 42493.
77. 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.
78. Yu, J; Paterson, N; Blamey, J; Millan, M. (2017). Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Fuel*. 191, 140–149.
79. 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.

80. Yúfera, P. E. (2002). *Química Orgánica básica y aplicada II*. Editorial Reverte. S.A. Universidad.
81. Zhao, X.B; Cheng, K.K; Liu, D.H. (2009). Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 82, 815– 827.
82. Zhang, W; Ma, Y; Wang, Ch; Li, S; Zhang, M; Chu, F. (2013). Preparation and properties of lignin–phenol–formaldehyde resins based on different biorefinery residues of agricultural biomass. *Industria Crops and Products.*43: 326-333.

Anexos

Anexo 1. Clasificación de los plásticos



Fuente: Iraheta y Hua, 2012.

Anexo 2. Análisis estadístico en la caracterización del aserrín artesanal

Variable	Réplicas	Media	Mínimo	Máximo	Varianza	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)
Humedad	3	7,59	7,55	7,63	0,0017	0,04	0,55
Cenizas	3	1,9	1,77	1,98	0,0129	0,11	5,98
Hemicelulosas	3	31,01	30,83	32,23	0,0416	0,20	0,66
Celulosa	3	45,39	44,95	45,36	0,0457	0,21	0,47
Lignina Klason	3	29,28	28,98	29,52	0,0769	0,28	0,95
Extractivos	3	5,62	5,34	5,76	0,0457	0,21	3,84

Fuente: Elaboración propia.

Anexo 3. Diseño de experimentos para la etapa de deslignificación alcalina

Corrida	Concentración de hidróxido de sodio (%)	Relación sólido-líquido (%)	Tiempo (minutos)	Contenido de lignina
1	1	10	60	
2	2	5	60	
3	3	15	90	
4	2	15	60	
5	3	10	60	
6	2	5	120	
7	2	15	120	
8	1	5	90	
9	1	10	120	
10	1	15	90	
11	3	10	120	
12	3	5	90	
13	2	10	90	
14	2	10	90	
15	2	10	90	

Fuente: Elaboración propia.

Anexo 4. Condiciones óptimas de la deslignificación alcalina

Optimize Response			

Goal: maximize Cont Liginina			
Optimum value = 36,6686			
Factor	Low	High	Optimum

Conc NaOH	1,0	3,0	1,86407
RSL	5,0	15,0	10,1255
Tiempo	60,0	120,0	82,6129

Fuente: Elaboración propia.

Donde:

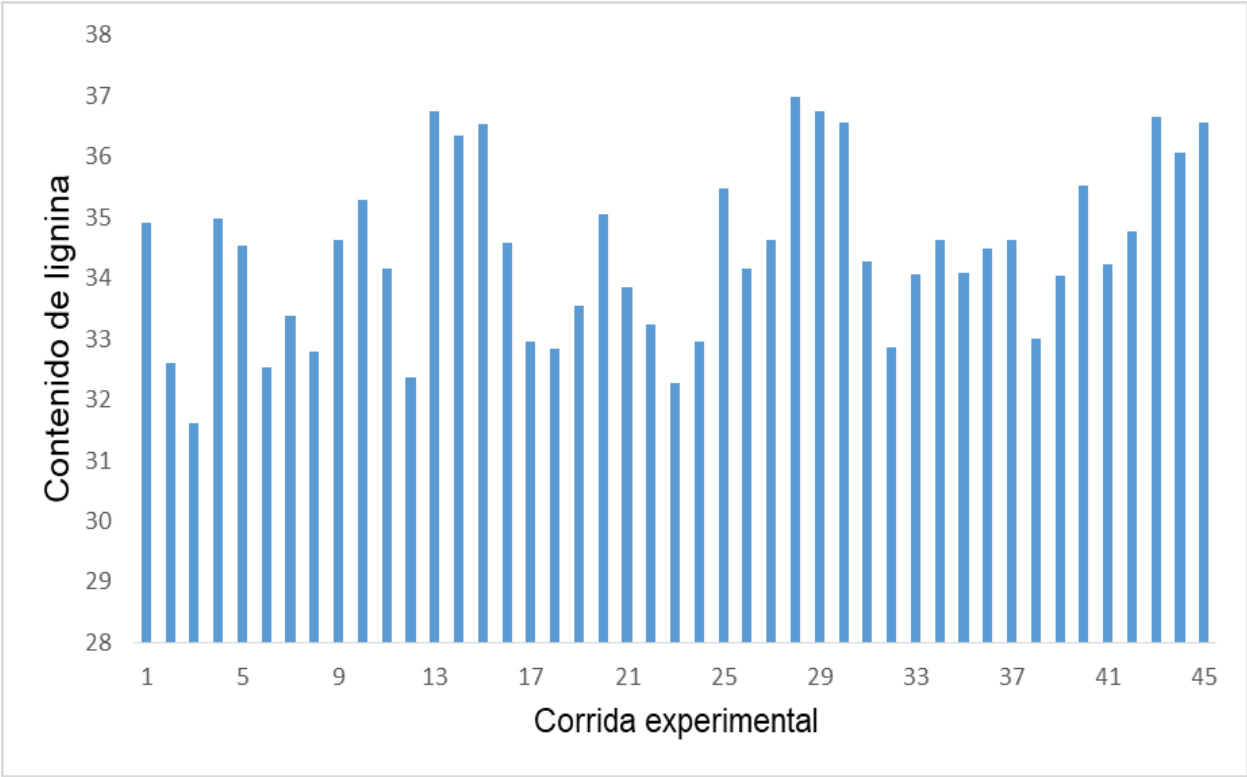
Cont. Lignina: Contenido de lignina.

Conc NaOH: Concentración de hidróxido de sodio, %.

RSL: Relación sólido líquido, %.

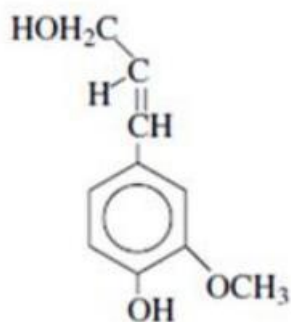
Tiempo: Tiempo del tratamiento, minutos.

Anexo 5. Contenido de lignina obtenido en las corridas experimentales



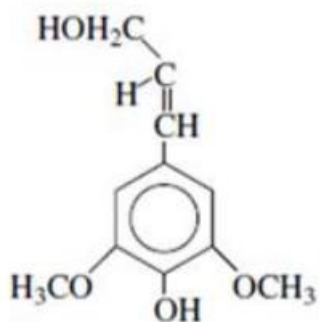
Fuente: Elaboración propia.

Anexo 6. Precursores de la lignina



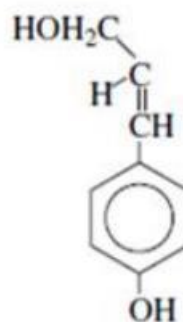
Alcohol coniferílico

Unidad guayacilo



Alcohol sinapílico

Unidad siringilo



Alcohol p-cumarílico

Unidad p-hidroxifenilo

Fuente: Hendricks y Zeeman, 2009.