

Universidad de Matanzas sede Camilo Cienfuegos
Facultad de Ciencias Técnicas



Trabajo de Diploma en opción al título de Ingeniera Química

Evaluación del pretratamiento de autohidrólisis al
bagazo de caña de azúcar para la obtención de
resinas fenol-formaldehído

Autor: Sisi Gil Alfonso

Tutores: M.Sc. José Luis Laucerica Nuñez

Ing. Michael Yusniel López Infante

Matanzas, 2019

Página de aceptación

Nota de aceptación

Presidente del Tribunal

Tribunal

Tribunal

Declaración de autoridad

Declaro ser la única autora de este trabajo de diploma que lleva como título: “Evaluación del pretratamiento de autohidrólisis al bagazo de caña de azúcar para la obtención de resinas fenol-formaldehído”, que pertenece íntegramente a la Facultad de Ciencias Técnicas de la Universidad de Matanzas. Autorizo a hacer uso del mismo con la finalidad que estime conveniente, siempre que se respete la procedencia del mismo, quedando prohibida la reproducción total o parcial de este documento.

Firma

Pensamiento

“La vida es una reacción química que solo requiere de equilibrio”

Priyarrat Gupta

Dedicatoria

A mi mamá

A mis abuelos

A mi novio

A mi familia

A la memoria de Ariel

Agradecimientos

Agradezco inmensamente a mi mamá Elsa María por estar siempre a mi lado y brindarme ese apoyo y amor incondicional, por guiarme siempre por el buen camino y brindarme los mejores consejos. Gracias a ti soy hoy la persona que soy. Estoy orgullosa de poder decir que pronto me graduaré de Ingeniera Química y que este título no lo hubiese podido conseguir si no fuera porque te tengo a mi lado, que en los momentos más difíciles y de mayor estrés en los que pensé que no podría continuar estuviste ahí ayudándome y enseñándome que la vida se trata de eso de tener altos y bajos lo que hay que saber reponerse de los bajos y seguir adelante porque todo tiene un porqué y un motivo para suceder. La vida no me alcanzará ni las palabras para agradecerte todo lo que has hecho por mí y decirte cuanto te amo. Espero que estés orgullosa de mí como yo lo estoy de ti por ser la gran mamá y mujer que eres, para mí eres la mejor persona del mundo y por eso te quiero con todo mi corazón.

A mis abuelos Elsa y Matías que siempre han estado ahí para mi apoyándome y guiándome, que me han criado con todo el amor del mundo. Que han dedicado su vida a consentirme y ayudarme en todo momento y sobre todo que durante estos largos cinco años me han aconsejado y ayudado en todo para que pueda salir adelante y hacer mis sueños realidad. Gracias por ser tan especiales para mí son los mejores abuelos del mundo y no los cambiaría por nadie ni nada, quiero decirles que los adoro con todo mi corazón y discúlpennme por los dolores de cabeza que les ocasione algún día, gracias por estar a mi lado y quererme tanto.

A mi tío Lázaro que siempre ha estado ahí para mí y me ha apoyado y criado como una hija más, que me ha consentido y en los momentos difíciles siempre está a mi lado apoyándome. Gracias por aguantarme mi mal humor en algunos momentos de mi vida, sobre todo en estos momentos finales de la tesis en los que sé que me estresé un poco y tú siempre estuviste ahí para apoyarme y quererme. Quiero que sepas que te quiero muchísimo y siempre estarás en mi corazón y estoy muy orgullosa de contar con un tío tan especial como tú.

A mi tía Lariza, mi primo Uli y a Albi, gracias por estar siempre a mi lado, por su apoyo y cariño, estoy muy orgullosa de saber que puedo contar con personas tan especiales como ustedes, que siempre estarán a mi lado y que nunca me juzgaran, al contrario me apoyarán y guiarán por el mejor camino. Los quiero mucho y espero que se sientan tan orgullosos de mí como yo lo estoy de ustedes.

A mi novio Alejandro por estar siempre a mi lado, por aguantarme mi mal humor y estrés en esta época de tesis y durante algunos momentos de la carrera y de mi vida. Gracias por estar a mi lado durante estos dos años y medio, por brindarme tu apoyo y darme fuerzas para seguir adelante, por esas palabras de aliento que me ayudaron en muchos momentos, por compartir momentos felices y tristes por los que tuve que atravesar, gracias por estar ahí y apoyarme, quiero que sepas que te quiero mucho y que quiero estar siempre a tu lado.

A mi gran compañera Arlet por estar a mi lado, sobre todo en estos últimos meses apoyándome y dándome ánimo para seguir adelante y afrontar los problemas que se presentaron de la mejor manera posible y enseñándome que sí se puede lo que hay es que tener paciencia. Gracias por estar ahí siempre y ayudarme sobre todo en los momentos que más lo necesité, por tener aguante conmigo y verlo todo de la mejor manera posible.

A mis amigos: Dainelys, Claudia, Juset y Liuben, por estar a mi lado y por esas visitas sorpresivas a los laboratorios que me daban mucha alegría y confianza, gracias por estar siempre ahí. A Dainelys gracias por aguantarme durante estos cinco años a tu lado en el aula, voy a extrañar mucho nuestras conversaciones. Gracias a todos por esos momentos tan inolvidables que siempre llevaré en mi corazón, estoy muy feliz de haberlos conocido y ser su amiga, los quiero mucho y estoy muy orgullosa de ustedes, sé que voy a extrañar esos momentos en los que estábamos juntos riendo y estudiando. Gracias por ser mis amigos.

A los trabajadores de los laboratorios de química, Paco y Anita por ayudarme y buscarme los instrumentos y reactivos y todo lo que necesitaba. Gracias por todo.

A Edi y Yoel por ayudarme con los laboratorios, gracias por todo su apoyo y discúlpenme por todos los momentos que tuvieron que dejar lo que hacían para

ayudarme. Siempre voy a estar agradecida por esa ayuda incondicional y ese apoyo que recibí de ustedes, nunca lo olvidare. Son unas personas y les quiero decir que siempre les agradeceré lo que hicieron por mí.

Al MSc. José Luis Laucérica Núñez, gracias por ser mi tutor y por saber que puedo contar contigo, por ayudarme en todo lo que necesitaba, por atenderme ya sea por teléfono o en persona sin importar el lugar, siempre estabas ahí y por darme ánimo en todo momento.

A Ing. Michael Yusniel López Infante gracias por ser mi tutor y siempre estar a mi lado, por atenderme cada vez que lo necesitaba sin importar donde fuera o el día, gracias por todo. Por enseñarme todo lo que sabes y por tener tanta paciencia conmigo y responderme las dudas en cada momento que te preguntaba aunque fuera por segunda o tercera vez.

A todos los profesores que durante la carrera me enseñaron todo lo que sé hoy. Gracias por entregarnos todo su conocimiento y paciencia.

¡A todos muchas gracias!

Resumen

El bagazo de caña de azúcar es un material lignocelulósico compuesto principalmente por celulosa (42,24 %), hemicelulosas (28,50 %) y lignina (24,87 %). Se puede utilizar como fuente de energía, alimento para animales, en la producción de combustible y en la síntesis de polímeros plásticos. La obtención de resinas fenólicas a través de la lignina extraída del bagazo de caña de azúcar como sustituta del fenol es una alternativa de gran importancia. En una primera etapa se realiza un diseño de experimento superficie de respuesta en la etapa de autohidrólisis, donde se obtienen las condiciones óptimas: relación sólido – líquido de 9,21 %, tiempo de pretratamiento de 18 minutos y un rendimiento de sólido de 90,14 % y un contenido de 50,19 % de celulosa, 19,13 % de hemicelulosas y 30,16 % de lignina. Posteriormente se realiza una etapa de deslignificación alcalina con hidróxido de sodio, donde se logra precipitar el 21,66 % de la lignina presente en el material pretratado en la autohidrólisis. La formación de la resina fenólica obtenida por sustitución del fenol por lignina en un 50 %, se demuestra mediante las bandas de absorción observadas en el espectro infrarrojo.

Summary

Sugarcane bagasse is a lignocellulosic material composed mainly of cellulose (42,24%), hemicellulose (28,50%) and lignin (24,87%). It can be used as an energy source, animal feed, in the production of fuel and in the synthesis of plastic polymers. Obtaining phenol resins through lignin extracted from sugar cane bagasse as a substitute for phenol is a major alternative. In a first stage a response surface experiment design is carried out at the autohydrolysis stage, where the optimal conditions are obtained: solid-liquid ratio of 9,21 %, pretreatment time of 18 minutes and a solid yield of 90,14% and a solid yield of 90,14% and a 50,19 % cellulose content, 19,13 % hemicellulose and 30,16 % lignin. Subsequently, an alkaline delignification stage with sodium hydroxide is performed, where 21,66 % of the lignin present in the material pretreated in autohydrolysis is precipitated. The formation of phenolic resin obtained by substitution of phenol with lignin by 50%, is demonstrated by the absorption bands observed in the infrared spectrum.

Tabla de contenido

Introducción.....	1
Capítulo 1. Análisis bibliográfico.....	3
1.1. Los plásticos	3
1.1.1. Tipos de plásticos	3
1.1.2. Proceso de producción de los plásticos.....	4
1.1.3. Aplicaciones de los plásticos	6
1.2. Resinas fenólicas	6
1.3. Materiales lignocelulósicos.....	8
1.3.1. Celulosa.....	8
1.3.2. Hemicelulosas	9
1.3.3. Lignina	10
1.4. Materia prima en estudio, bagazo de caña de azúcar.....	12
1.5. Métodos de pretratamiento de los materiales lignocelulósicos	13
1.5.1. Pretratamiento físico	13
1.5.2. Pretratamientos físico - químico.....	13
1.5.3. Pretratamiento químico	14
Capítulo 2. Materiales y métodos	15
2.1. Etapas de la investigación	15
2.2. Muestreo, preparación y conservación de la muestra	15
2.3. Caracterización físico – química de la materia prima	16
2.3.1. Determinación del contenido de humedad y masa seca	16
2.3.2. Determinación del contenido de cenizas.....	16
2.3.3. Determinación del contenido de extractivos.....	17
2.3.4. Determinación de polisacáridos fácilmente hidrolizables (PFH).....	18

2.3.5. Determinación de polisacáridos difícilmente hidrolizables (PDH)	19
2.3.6. Determinación de la lignina de Klason	20
2.4. Diseño experimental de la etapa de autohidrólisis.....	21
2.5. Autohidrólisis del bagazo de caña de azúcar.....	22
2.5.1. Parámetros de caracterización físico – química para el material obtenido en el pretratamiento de autohidrólisis	22
2.6. Deslignificación alcalina del material sólido obtenido en la etapa de autohidrólisis.....	22
2.7. Precipitación química de la lignina presente en el licor negro obtenido en la deslignificación alcalina	23
2.7.1. Parámetros de caracterización físico – química para la lignina alcalina obtenida experimentalmente	24
2.7.1.1. Determinación de los espectros IR.....	24
2.7.1.2. Determinación de la lignina de Klason	25
2.8. Obtención de las resinas fenólicas	25
2.8.1. Análisis de los espectros IR de la resina fenólica obtenida	26
2.9. Análisis estadístico para la caracterización del bagazo de caña de azúcar	26
Capítulo 3. Análisis de resultados	28
3.1. Resultados del contenido de humedad y masa seca.....	28
3.1.1. Resultados de la determinación del contenido de cenizas, extractivos, celulosa, hemicelulosas y lignina	29
3.2. Diseño de experimento para la etapa de autohidrólisis	30
3.3. Pretratamiento de autohidrólisis a la materia prima.....	35
3.3.1. Análisis de los resultados de la caracterización del material obtenido en el pretratamiento de autohidrólisis	35
3.3.2. Resultados de la determinación del contenido de celulosa, hemicelulosas y lignina del material pretratado	35

3.4. Resultados de la deslignificación alcalina del material pretratado en la etapa de autohidrólisis.....	36
3.4.1. Precipitación química del licor negro obtenido en la deslignificación alcalina.....	36
3.4.2. Resultados de la determinación del contenido de la lignina de Klason	37
3.4.3. Resultados de la determinación del espectro infrarrojo (IR) de la lignina alcalina obtenida	37
3.5. Obtención de la resina fenólica a partir de la lignina alcalina obtenida en la etapa de deslignificación.....	38
3.5.1. Resultados de la determinación del espectro infrarrojo (IR) de la resina fenólica obtenida	39
Conclusiones.....	41
Recomendaciones.....	42
Bibliografía	43

Introducción

El bagazo es un residuo fibroso que se obtiene de la caña de azúcar (Edries *et al.*, 2016; Mohlala *et al.*, 2016). Está compuesto principalmente por celulosa, hemicelulosas y lignina. Debido a su alto rendimiento es considerado un depósito de energía solar rico, además de ser un combustible económico y que se encuentra en abundancia (Edries *et al.*, 2016; Edries y Yao, 2016).

Cuba es una fuente de obtención de bagazo de caña de azúcar debido a la gran producción de azúcar que existe. Solo del 8 – 10 % del bagazo de caña de azúcar que se produce en el país se utiliza como materia prima, porque el 41 % de este se emplea en la industria del papel, un 40 % de alimento animal y aproximadamente un 19 % en la fabricación de tableros (Forteza, 2015). Además se puede utilizar en la generación de energía y en la obtención de diferentes productos o materiales de alto valor agregado, como las resinas fenólicas.

Las resinas fenólicas son materiales de gran importancia y desarrollo por la amplia aplicación y las propiedades que presenta como: resistentes a temperaturas elevadas y al fuego, buena resistencia al choque, al ataque químico y excelentes propiedades adhesivas, también se utiliza en la industria aeronáutica, para la creación de nuevos modelos de avión, bicicletas, equipos deportivos, fabricación de neumáticos, papel lija, moldes de fundición, barnices, además de ser de bajo costo y renovable (Herradón, 2009; Chávez, 2012; Vargas *et al.*, 2013; Hirano y Asami, 2013; Majewski y Błędzki, 2013; Yang *et al.*, 2016; Zhao *et al.*, 2016; Friedrich y Luible, 2016). Las principales materias primas en la producción de resinas fenólicas es el fenol y el formaldehído.

El fenol afecta el sistema nervioso central y provoca pérdida de la conciencia si se trabaja en tiempos prolongados, la inhalación de los vapores provoca tos y edema pulmonar, y si se ingiere, causa daños en la boca, los riñones, hígado, bazo y corazón (Mohammadi *et al.*, 2014; Massa *et al.*, 2017). El formaldehído favorece las enfermedades respiratorias y las personas que tienen cáncer se les agudiza con el paso del tiempo (Liang *et al.*, 2016). Por estas razones es necesario la sustitución

del fenol por la lignina, debido a que es un producto natural que presenta similitud entre los grupos funcionales, gran disponibilidad porque se encuentra en los materiales lignocelulósicos como el bagazo de caña de azúcar y es económico (Cetin y Ozmen, 2002; Corrales, 2016).

Por lo expuesto anteriormente se puede plantear el siguiente **problema científico**

¿Se podrá utilizar la lignina del bagazo de caña de azúcar obtenida por autohidrólisis y deslignificación alcalina para la obtención de resinas fenólicas?

Para darle solución al problema planteado se tiene como **hipótesis**

Si se logra optimizar la etapa de autohidrólisis y se realiza una deslignificación con hidróxido de sodio se puede obtener la lignina necesaria para la obtención de resinas fenólicas.

Como **objetivo general** se plantea

Evaluar el pretratamiento de autohidrólisis al bagazo de caña de azúcar para su aprovechamiento en la obtención de resinas fenólicas.

Para el cumplimiento del objetivo general se plantean los siguientes **objetivos específicos**

1. Realizar una caracterización de la materia prima.
2. Optimizar la etapa de autohidrólisis al bagazo de caña de azúcar.
3. Realizar una deslignificación alcalina al material sólido obtenido en la autohidrólisis.
4. Obtener la resina fenólica a partir de la lignina que se aísla del bagazo de caña de azúcar.

Capítulo 1. Análisis bibliográfico

Las resinas fenólicas juegan un papel importante en la vida del hombre debido a las diversas propiedades y aplicaciones que presentan. En el siguiente capítulo se hace un análisis bibliográfico de los conceptos más importantes a tener en cuenta para realizar la síntesis de las resinas fenólicas, se realiza una caracterización de las principales materias primas que se utilizan, así como los métodos de pretratamiento necesarios para el fraccionamiento de los materiales lignocelulósicos (MLC) en sus componentes principales celulosa, hemicelulosas y lignina.

1.1. Los plásticos

Los plásticos están formados por polímeros constituídos por largas cadenas de átomos que tienen en su estructura carbono e hidrógeno (Majewski y Błędzki, 2013). Son sustancias con naturaleza y estructuras diferentes que pueden ser moldeados y adaptados a diferentes formas debido a las propiedades que presentan en distintos puntos de ebullición, también poseen una alta resistencia eléctrica, algunos se utilizan en la construcción, mientras que otros son flexibles, resistentes a la tensión y elásticos (Iraheta y Hua, 2012).

Los plásticos consisten en una matriz de polímeros de gran fuerza, representan una nueva generación de materiales sustentables de compuestos biodegradables reforzados. Su producción anual mundial es aproximadamente 2,43 millones de toneladas en 2012 y se ha previsto un aumento futuro de más de un 50 %, los mercados de mayor producción son América del Norte, China y Europa (Friedrich y Luible, 2016).

1.1.1. Tipos de plásticos

Los plásticos se clasifican en Termoplásticos (polietileno, polipropileno, poliestireno y policloruro de vinilo), Termoestables (poliuretano, resinas fenólicas, melaninas) y Elastómeros (caucho natural, caucho sintético y neopreno) (Iraheta y Hua, 2012; Santana, 2013; Cruz, 2014) (Anexo 1).

Los termoplásticos son polímeros lineales, con bajas temperaturas de fusión y solubles en disolventes orgánicos, están formados de largas cadenas producidas al

unir los monómeros y pueden ablandarse o fundirse a través del calor y recuperar sus propiedades al enfriarse (Askeland y Phulé, 2004; Cruz, 2014).

Los termoestables están constituidos por largas cadenas de moléculas que están unidas por enlaces cruzados por lo que forman estructuras de redes tridimensionales. Después del calentamiento se convierten en sólidos más rígidos, esto se produce debido a que se forman nuevos entrecruzamientos con el calor lo que provoca una mayor resistencia a la fusión, que su procesamiento no sea fácil y dificulta el reciclaje (Askeland y Phulé, 2004; Cruz, 2014).

Los elastómeros presentan cadenas de polímeros que tienen forma de moléculas en espiral, estas se pueden estirar de manera reversible al aplicar una fuerza y poseen una deformación elástica mayor que el 200 % (Askeland y Phulé, 2004; Cruz, 2014).

Hartulistiwa *et al.* (2014) plantean que existen seis categorías de plásticos:

- Polietileno de baja densidad. Tiene una estructura amorfa y mientras más elevado es su peso molecular, mejor son sus propiedades
- Polietileno de alta densidad. Presentan un alto grado de cristalinidad, es un material opaco y de aspecto ceroso
- Tereftalato de polietileno. Es un poliéster termoplástico de baja velocidad de cristalización, se caracteriza por su elevada pureza, tenacidad y resistencia
- Polipropileno. Es un polímero termoplástico, parcialmente cristalino
- Poliestireno. Es un polímero termoplástico, es producido por una polimerización vinílica por radicales libres a partir del monómero estireno
- Policloruro de vinilo. Polímero termoplástico, buena resistencia eléctrica y al fuego

1.1.2. Proceso de producción de los plásticos

En el proceso de producción de plásticos se preparan los polímeros a partir de monómeros que producen reacciones de polimerización por condensación y por adición, se forman largas cadenas lineales o entrecruzadas, por lo que se puede determinar las propiedades físicas del compuesto que se obtiene. Las reacciones

de polimerización por adición producen longitudes específicas de polímeros, mientras que las que se producen por condensación presentan varias longitudes y permite un fácil control de las dimensiones (peso molecular $300 - 1500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), cuando los polímeros de cadena larga están entrelazados en una organización tridimensional, obtienen una estructura con fuertes enlaces covalentes, conocidos como polímeros termoestables. La fabricación de los plásticos y su manufactura consta de cuatro pasos fundamentales: primero la obtención de las materias primas, seguido de la síntesis del polímero básico, después la composición del polímero como un producto de utilidad industrial y por último el moldeo del plástico a su forma definitiva (Iraheta y Hua, 2012; Covarrubias *et al.*, 2016).

Otra forma de obtención de plásticos es a través del combustible por el proceso de pirólisis. La pirólisis es un proceso termal con poca o ausencia total de oxígeno, en este los componentes orgánicos del material descompuesto generan líquido y productos gaseosos que pueden usarse, como el combustible, o una fuente química. Los parámetros fundamentales en el proceso de obtención de plásticos dentro del reactor son la temperatura y el tiempo. La temperatura puede oscilar entre $350 - 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y el tiempo que puede ser desde 15 hasta 120 minutos, esta distribución es importante porque puede estimar el área en que el agrietamiento termal ocurre (paso más importante del proceso de pirólisis en la producción del plástico) (Hartulistyoso *et al.*, 2014).

En Alemania el método más importante de producción de plásticos reforzados es el moldeo por presión. En este proceso los compuestos de madera y plástico se producen por uniones completas de partículas de madera y de resina termoplástica calentada. Los aditivos que se utilizan para conformar el producto final según el objetivo que se persigue con la producción son colorantes, agentes de acoplamiento, agentes de soplado, espumantes y lubricantes. También se puede utilizar el moldeo por inyección, este se puede producir a partir de termoplásticos vírgenes o reciclados, incluyendo polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, tereftalato de polietileno, polipropileno, poliestireno, policloruro de vinilo, donde el polietileno es el más común (Majewski y Błędzki, 2013).

1.1.3. Aplicaciones de los plásticos

Los plásticos son de gran importancia en la vida del hombre a lo largo de la historia, debido a las diversas propiedades que presentan, entre las que se encuentran, gran resistencia mecánica, térmica, química y eléctrica, excelentes propiedades adhesivas y de estabilidad; debido a esto se usan en la fabricación de teléfonos y radios, artículos de escritorios, ceniceros, en las construcciones de edificios, en la industria aeronáutica en la fabricación de nuevos modelos de aviones, aplicaciones especiales como chasis de vehículos de carretera, equipos deportivos, papel de lija, aislamiento térmico, envasado, juguetes, tuberías, botellas, vasos, prendas textiles y paracaídas (Herradón, 2009; Chávez, 2012; Majewski y Błędzki, 2013; Yang *et al.*, 2016; Covarrubias *et al.*, 2016; Friedrich y Luible, 2016).

1.2. Resinas fenólicas

En el año 1909 el químico estadounidense Leo Hendrik Baekeland logró sintetizar por primera vez un nuevo material compuesto por fenol y formaldehído al que denominó como Baquelita (resinas fenólicas) (Chávez, 2012). Hirano y Asami (2013) plantean que el Dr. Jokichi Takamine en Japón en los años 1911 - 1930 también logró sintetizar lo antes obtenido por Leo Hendrik Baekeland y se comenzó a introducir esta nueva tecnología en los países de América y Alemania.

El proceso de síntesis de resinas fenólicas consiste en la formación de compuestos de adición conocidos como derivados de las resinas fenol - formaldehído, estas se forman desprendiendo moléculas de agua, donde los átomos de hidrógeno provienen del anillo del benceno y los átomos de oxígeno provienen del aldehído.

La reacción se lleva a cabo en tres etapas: el formaldehído se adiciona a las posiciones de orto y para de la molécula de fenol, las moléculas sustituidas reaccionan con el desprendimiento de agua y se continúan enlazando hasta formar una red extensa y obtenerse el producto de interés (Covarrubias *et al.*, 2016). Las materias primas fundamentales en el proceso de síntesis de resinas fenólicas es el fenol y el formaldehído. El mayor uso del fenol (35 %) es en la síntesis de este producto, pero es importante trabajar con medidas de protección porque este al tocar la piel puede causar quemaduras, afectar el sistema nervioso central y pérdida

de la conciencia si se trabaja en tiempos prolongados, la inhalación de los vapores provoca tos y edema pulmonar y si se ingiere causa daños en la boca, los riñones, hígado, bazo y corazón (Mohammadi *et al.*, 2014; Massa *et al.*, 2017). Al ser esta sustancia tan dañina para la salud Wang *et al.* (2009) y García (2017) plantean que se puede sustituir el fenol por la lignina en un 50 % y obtener resultados satisfactorios. El contacto continuo y por tiempo prolongado con el formaldehído aumenta las enfermedades respiratorias y las personas que tienen cáncer se les agudiza con el paso del tiempo (Liang *et al.*, 2016), por lo que es necesario tener en cuenta las medidas de protección al trabajar con estas sustancias.

Las resinas fenólicas presentan olor característico que se intensifica al calentarlas, estas tienen aplicaciones y propiedades similares a las de los plásticos antes mencionados, otras propiedades que presentan es la buena resistencia al choque y al ataque químico. Presentan una gama amplia de aplicaciones en la fabricación de partes para la cocina, en aparatos electrónicos, artículos de escritorios, ceniceros, mantenimiento de edificios, revestimientos hechos de plásticos, en bicicletas, y equipos deportivos, en la fabricación de neumáticos, moldes de fundición, barnices, además de ser de bajo costo y renovable (Herradón, 2009; Chávez, 2012; Vargas *et al.*, 2013; Hirano y Asami, 2013; Majewski y Błędzki, 2013; Yang *et al.*, 2016; Zhao *et al.*, 2016; Friedrich y Luible, 2016).



Figura 1.1. Síntesis de resinas fenólicas

Fuente: Herradón, 2009

1.3. Materiales lignocelulósicos

En el mundo existe un severo agotamiento de los recursos petrolíferos, por lo que es necesario encontrar nuevas tecnologías en las que se utilicen recursos renovables donde los materiales lignocelulósicos (MLC) jueguen un papel importante, pues se encuentran con gran facilidad y existen diferentes fuentes agroindustriales que lo generan (Alvarez *et al.*, 2012; Haq *et al.*, 2016). Estos materiales son el principal elemento de la pared celular de las plantas, es producida por el proceso de fotosíntesis, por lo que es la principal fuente de carbono renovable que existe en la actualidad. La producción mundial es de 146 billones aproximadamente de toneladas métricas que comprende la mayor parte el crecimiento de plantas silvestres y de 10 a 50 billones en base seca, proporcionando el 14 % de la energía que el mundo necesita (Alvarez *et al.*, 2012; Srivastava *et al.*, 2014; Brito, 2018).

1.3.1. Celulosa

La celulosa es el componente estructural primario de las plantas (López, 2013; Yu *et al.*, 2017), es uno de los biopolímeros más abundantes de la naturaleza (Alvarez *et al.*, 2012), su contenido representa entre un 40 y 50 % de la madera seca y este varía según el tipo de especie (Alvarez *et al.*, 2012). Es un homopolisacárido lineal compuesto por D - glucopiranosas unidas por enlaces glicosídicos β 1 - 4 (Ovando-Chacón y Waliszewski, 2005; Ferreira *et al.*, 2011;

López, 2013; Yu *et al.*, 2017). El grado de polimerización que presenta depende del tipo de planta, este normalmente se encuentra entre 2000 y 27000 unidades de glucosa (López, 2013). La celulosa es un componente renovable, por lo que su biosíntesis, química y estructura son campos de investigación, sobre todo para la producción de productos químicos importantes (Alvarez *et al.*, 2012; Adewuyi y Pereira, 2017).

Las principales fuentes de celulosa son, madera, animales, bacterias y algodón (Adewuyi y Pereira, 2017). Sus principales usos son: la generación de biomateriales compuestos (García *et al.*, 2004; Salgado *et al.*, 2005), la obtención de *whiskeres* de celulosa, la generación de bioetanol y de materiales novedosos en base a la celulosa (Alvarez *et al.*, 2012), además presenta buenas propiedades mecánicas, numerosas aplicaciones en la industria en general y en la doméstica, tiene una buena facilidad de modificar la superficie y es de bajo costo (Adewuyi y Pereira, 2017).

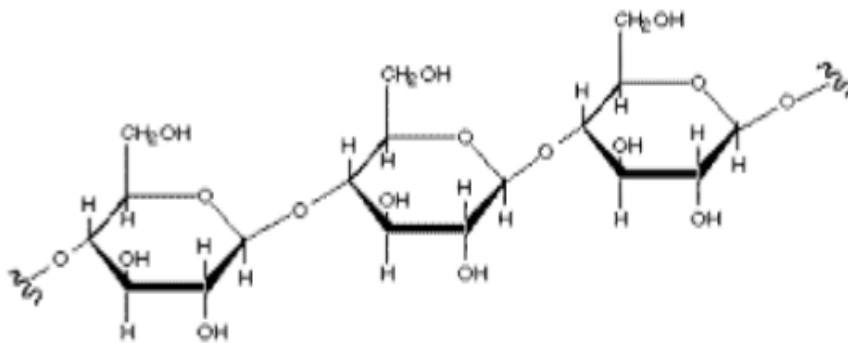


Figura 1.2. Estructura de la celulosa

Fuente: Guerrero, 2013

1.3.2. Hemicelulosas

Las hemicelulosas son una clase heterogénea de los polímeros, esta representa del 15 - 35 % de la biomasa de las plantas (Gírio *et al.*, 2010). Son el segundo constituyente más abundante en la madera. Generalmente su contenido se encuentra entre el 11 y el 37 % del peso seco del material (López, 2013). El grado de polimerización se encuentra de 50 - 200 unidades de glucosa, mucho más baja

que el de la celulosa, su masa molecular es menor, pero debido a su estructura amorfa las hemicelulosas son menos estable que la celulosa (Yu *et al.*, 2017).

Las hemicelulosas están compuestas por pentosas (D - xilosa y L - arabinosa), hexosas (D - manosa, D - glucosa y D - galactosa), metilpentosas (L - ramnosa y L - fucosa) y ácidos urónicos (4 - O - metilglucurónico y galacturónico) (Pérez *et al.*, 2002; Gírio *et al.*, 2010). El componente más importante de las hemicelulosas son los xilanos provenientes de las maderas duras y de las plantas herbáceas y los glucomananos son los de mayor interés, encontrándose en las maderas blandas (López, 2013).

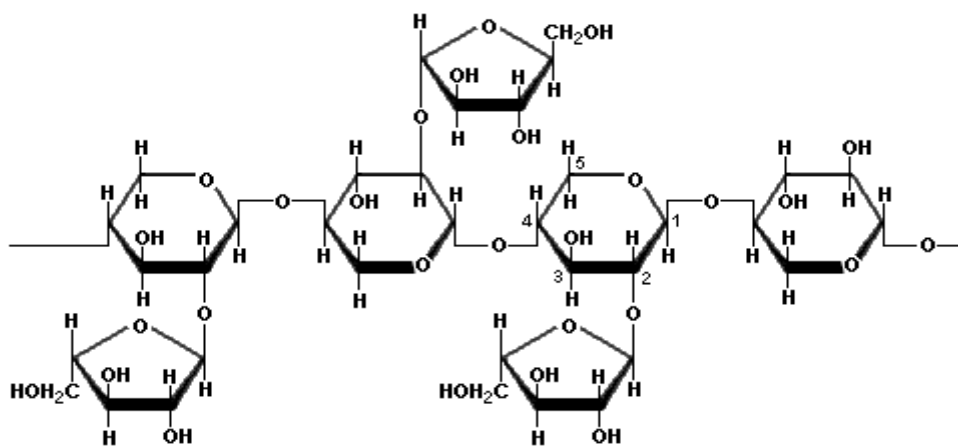


Figura 1.3. Estructura de las hemicelulosas

Fuente: Zamora, 2017.

1.3.3. Lignina

La lignina es un polímero ramificado, tridimensional formado por unidades de fenilpropano unidos entre sí por diferentes posiciones, es amorfo y no se ha podido definir la estructura exacta, además de contener un gran número de núcleos aromáticos (Alvarez *et al.*, 2012; Pereira, 2013). Es un componente característico de la pared celular de las plantas (Pereira, 2013; Yu *et al.*, 2017), por lo que protege de un ataque microbiano a la celulosa (Pereira, 2013). La lignina está compuesta químicamente por cumaril (H), guaiacil (G) y siringil (S) (Prinsen, 2010; Fox y McDonald, 2010; Pereira, 2013) (Anexo 2). Presenta una gran variedad de enlaces carbono – carbono (C - C) y carbono – oxígeno (C - O), tiene propiedades biológicas,

físicas y químicas, además de interacciones moleculares con la celulosa y las hemicelulosas (Alvarez *et al.*, 2012).

La lignina es el tercer biopolímero más abundante que existe en la naturaleza después de la celulosa y las hemicelulosas (Prinsen, 2010). Según Alvarez *et al.* (2012) la lignina es después de la celulosa la segunda fuente renovable más abundante que existe en la tierra. Presenta una estructura macromolecular, esta se ve reflejada en las diferentes funciones que desempeña como, el transporte de nutrientes, metabolitos en el sistema vascular y en el transporte de agua (Prinsen, 2010). La lignina se utiliza como sustituto del fenol, hasta un 50 %, en la síntesis de resinas fenólicas y se ha comprobado que los resultados son satisfactorios (Wang *et al.*, 2009; García, 2017).

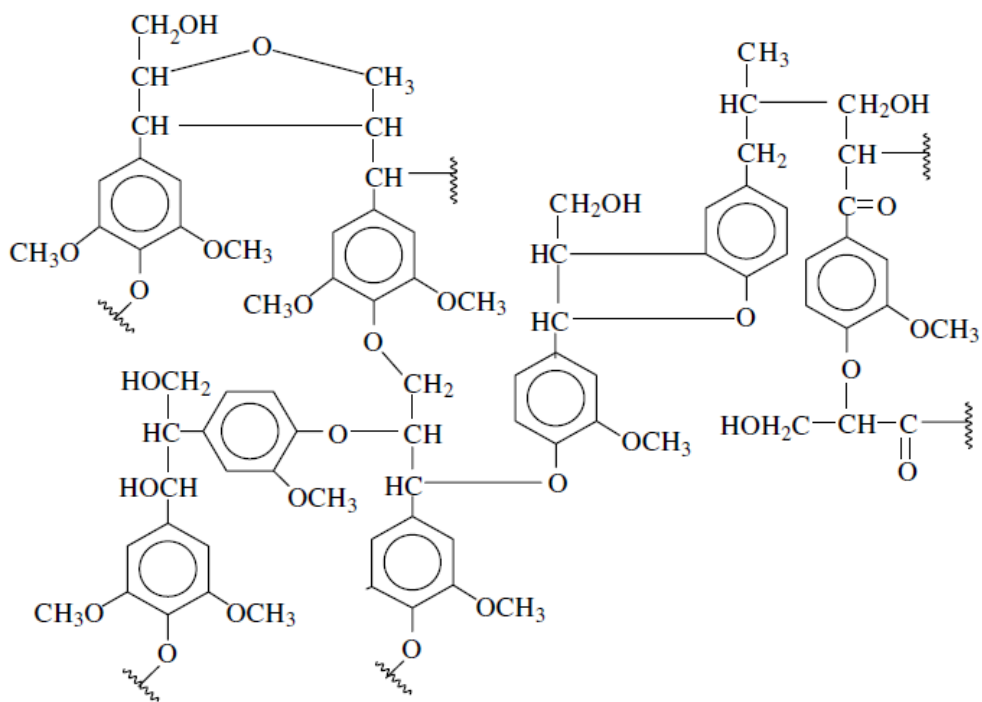


Figura 1.4. Estructura de la lignina

Fuente: Adler, 1977

1.4. Materia prima en estudio, bagazo de caña de azúcar

El bagazo de caña de azúcar es un residuo fibroso que proviene de los tallos de la caña, es lo que queda después de haber extraído el jugo (Edries *et al.*, 2016; Mohlala *et al.*, 2016). Está compuesto principalmente por celulosa, hemicelulosas y lignina (Mohlala *et al.*, 2016; Cabrera *et al.*, 2016). Según Cunha *et al.* (2014) el bagazo de caña de azúcar tiene una composición de 39 % de celulosa, 27,7 % de pentosas, 24,8 % de lignina, 3,9 % de cenizas y 5,7 % de extractos. Mientras que Edries *et al.* (2016) plantean que se encuentra entre un 26,6 - 54,3 % de celulosa, 22,3 - 29,7 % de hemicelulosas, 14,3 - 24,45 % de lignina y 2 – 4 % de cenizas en base seca aproximadamente. El bagazo debido a su alto rendimiento es considerado un depósito de energía solar rico, además de ser un combustible económico y que se encuentra en abundancia (Edries *et al.*, 2016; Edries y Yao, 2016). Es una fuente de energía renovable, pues produce la misma cantidad de dióxido de carbono que consume durante su crecimiento, se usa como un recurso de gran importancia en las industrias en dependencia de sus características, se puede utilizar como combustible, en la producción de aluminio, cobre, fertilizantes, en la industria del cemento y en la producción de químicos y carbón activado (Edries y Yao, 2016).

La producción de caña de azúcar al año es de 1,6 billones de toneladas, lo que genera 279 millones de toneladas de residuos lignocelulósicos. Por cada millón de toneladas de azúcar producida se originan 2,3 – 2,5 millones de toneladas de bagazo y residuos agrícolas (García, 2017).

El continente de África es el productor más grande de caña de azúcar. En el 2014, se usó para la plantación de caña de azúcar 372000 hectáreas de suelo. África del Sur es el décimoquinto país productor de caña de azúcar, y produce el 28,13 % de la producción total africana subsahariana, y genera al año 7 millones de toneladas de bagazo aproximadamente. Este bagazo producido en las industrias azucareras se utiliza para la generación de electricidad y de etanol combustible (Mohlala *et al.*, 2016).

1.5. Métodos de pretratamiento de los materiales lignocelulósicos

Los métodos de pretratamiento utilizados son: físicos, físico - químico, químicos y biológicos. Estos se utilizan para obtener un sustrato lignocelulósico reactivo a través del aumento de la susceptibilidad del material (García, 2017). Facilita el paso de las enzimas, debido a que aumenta la porosidad, reduce la cristalinidad de la celulosa y libera las hemicelulosas (López, 2013).

1.5.1. Pretratamiento físico

En el pretratamiento físico de los materiales lignocelulósicos se utilizan diferentes operaciones mecánicas de acuerdo al tamaño de los materiales con los que se trabaja como: molienda y triturado o corte (Keshwani y Cheng, 2009; García, 2017). El objetivo que se persigue con este pretratamiento es reducir la cristalinidad de las fibras celulósicas en la biomasa (Keshwani y Cheng, 2009), aumentar la superficie de contacto, reducir el grado de polimerización (Cruz, 2014) y eliminar las limitaciones de traslado de calor que se producen durante las reacciones de hidrólisis y la masa necesaria (Keshwani y Cheng, 2009).

1.5.2. Pretratamientos físico - químico

Existen tres tipos de pretratamiento físico - químico que son: explosión con vapor, explosión de fibra de amoníaco (AFEX) y la explosión de dióxido de carbono (CO₂) (Keshwani y Cheng, 2009). El método de explosión con vapor consiste en la solubilización de las hemicelulosas, durante este proceso se obtiene un producto fibroso a través de la ruptura de los enlaces lignina - carbohidrato y facilita la extracción de la lignina sin ninguna alteración (García, 2017). Las condiciones típicas para realizar este tratamiento son de 160 – 260 °C de temperatura y la presión es de 0,69 - 4,83 MPa. La explosión con vapor es muy eficaz en maderas duras y los residuos agrícolas (Keshwani y Cheng, 2009).

La explosión de fibra de amoníaco líquido y con dióxido de carbono es muy similar al método de explosión con vapor. La biomasa se expone a altas temperaturas y presión, durante un corto período de tiempo, la explosión de fibra de amoníaco recupera el amoníaco utilizado, lo que evita los gastos en este producto y daños al

medio ambiente. De los tres métodos de pretratamiento físico - químico los más utilizados son el de explosión de vapor y explosión de fibra de amoníaco, pues el de dióxido de carbono no es tan eficiente (Keshwani y Cheng, 2009).

1.5.3. Pretratamiento químico

Entre los métodos de pretratamiento químico se pueden encontrar la deslignificación alcalina y la autohidrólisis. La deslignificación alcalina es un método de pretratamiento en el que se aumenta la porosidad de la celulosa en la biomasa, este reduce en gran medida la cristalinidad de las fibras de celulosa, reduce en un 50 % las hemicelulosas y de un 40 – 50 % la lignina de manera satisfactoria (Keshwani y Cheng, 2009). Según Vasconcelos (2010) este pretratamiento conduce a un aumento del área superficial interna debido al hinchamiento de la biomasa que se produce, el nivel de cristalización disminuye y ocurre una separación entre las uniones estructurales de la lignina y los carbohidratos. Al realizar el pretratamiento se obtiene un residuo sólido que se utiliza en la producción de papel y de otros derivados de la celulosa (García, 2017).

La autohidrólisis presenta iones de hidronio que actúan como catalizadores del proceso. Las temperaturas de trabajo son de 150 °C y 230 °C y el tiempo puede variar de segundos a horas en dependencia de la temperatura que se utiliza. La celulosa y la lignina no se afectan significativamente (Tahezadeh y Karimi, 2008), no tiene altos costos, ni afecta al medio ambiente a gran medida comparado con otras tecnologías de hidrólisis (Gírio *et al.*, 2010).

Capítulo 2. Materiales y métodos

2.1. Etapas de la investigación

El trabajo experimental se efectuó en los laboratorios de Química Básica pertenecientes al Departamento de Química 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. Consta de cuatro etapas fundamentales:

La primera etapa comprende la caracterización físico-química de la materia prima. Todas las determinaciones se realizaron según los Métodos Standard para el Análisis de Biomasa, pertenecientes a los Laboratorios Nacionales de Energía Renovable de los Estados Unidos de América (NREL).

En la segunda etapa se lleva a cabo, mediante un diseño de experimentos, la optimización del pretratamiento por autohidrólisis del bagazo de caña de azúcar.

La tercera etapa consiste en una deslignificación alcalina con hidróxido de sodio, con condiciones de trabajo evaluadas anteriormente (Santana, 2013; García, 2017).

En la cuarta etapa se realiza la obtención de la resina fenólica a partir de la lignina del bagazo de caña de azúcar aislada por los pretratamientos aplicados.

2.2. Muestreo, preparación y conservación de la muestra

La materia prima fue obtenida en el central azucarero Jesús Rabí, del municipio de Calimete, en la provincia de Matanzas. La muestra fue secada en la estufa durante 72 horas a una temperatura de 60 °C. Después el período de secado el material es tamizado en una zaranda vibratoria (VEB MLW Labortechnik ILMENAU IHVR-2, Alemania) para obtener tamaños de partículas de menor tamaño (1 mm y 2 mm). Las partículas de menor tamaño se utilizan para la composición físico – química de la materia prima y el resto en los pretratamientos. Las muestras se conservan en bolsas de polietileno para garantizar su protección.

2.3. Caracterización físico – química de la materia prima

En la caracterización físico – química de la materia prima se tiene en cuenta el contenido de humedad, cenizas, extractivos, hemicelulosas, reportado como polisacáridos fácilmente hidrolizables, celulosa, reportado como polisacáridos difícilmente hidrolizables y el contenido de lignina, reportada como lignina de Klason.

2.3.1. Determinación del contenido de humedad y masa seca

La determinación del porcentaje de humedad es un método que se basa en el análisis gravimétrico por volatilización indirecta. Se realizó a través 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 a utilizar

- Vaso de precipitado, 50 mL
- Estufa – incubadora digital con control térmico AASET YLD-6000, Alemania
- Balanza analítica digital Sartorius BS 124 S, Máx. 120 g, con una precisión de 0,1mg, China
- Desecadora

Procedimiento

Se pesa 2 g de la muestra, se coloca en la estufa a 105 °C, hasta obtener peso constante (dos pesadas consecutivas deben diferenciarse de no más de 0,2 mg).

2.3.2. Determinación del contenido de cenizas

La determinación del contenido de cenizas se basa en el análisis gravimétrico por volatilización directa y 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 a utilizar

- 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 se basa en el análisis gravimétrico por extracción sólido – líquido y se realiza 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 a utilizar

- 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 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
- Desecadora

Procedimiento

Se pesan 2 g de biomasa lignocelulósica libre de extractos. Se añade en un balón esmerilado de 100 mL y se mezcla con 20 mL de ácido clorhídrico al 5 %. Se agita cuidadosamente por un tiempo de 30 minutos. Se refluja la mezcla durante 3 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 (Leononzh y Obolenskaia, 1988).

Reactivos químicos

- Ácido sulfúrico 72 %, P.A

Materiales a utilizar

- 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 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
- Desecadora

Procedimiento

Se pesa el residuo o torta obtenido en la determinación de los polisacáridos fácilmente hidrolizables en un vaso de precipitados 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. Transcurrido este tiempo se transfieren 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 termostatado a una temperatura de 100 °C. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío. El residuo sólido o tarta se seca y se pesa.

2.3.6. Determinación de la lignina de Klason

La determinación del contenido de lignina, mediante una hidrólisis ácida diluida se realizó según el procedimiento: *Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass*, de los Laboratorios de Energía Renovable de los Estados Unidos (Sluiter *et al.*, 2008a).

Reactivos químicos

- Ácido sulfúrico 72 %, P.A

Materiales a utilizar

- Pipeta, 5 mL
- Tubos de ensayo 16 x 100 mm
- Baño termostatado, Midingen / Sitz Freital, Alemania
- Frascos roscados, 250 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
- Autoclave, Advantage AL02-03-100, China
- Desecadora

Procedimiento

Se pesan 0,3 g de muestra libre de extractos, se añaden en tubos de ensayo y se mezcla con 3 mL de ácido sulfúrico al 72 %. Se coloca el tubo en un baño termostatado a 30 °C, donde se hidrolizan durante 1 hora. A continuación, se añade agua destilada a cada tubo para detener la reacción. Se deposita el contenido del

tubo en un frasco roscado de 250 mL, y por la adición de 84 mL de agua destilada el ácido sulfúrico se diluye hasta 4 %. Estos frascos se tratan en una autoclave durante 1 hora a 121 °C. Finalizada esta segunda etapa de hidrólisis se retira el recipiente de la autoclave y se filtra a vacío. El residuo sólido de los filtros, se secan a 105 °C por un tiempo de 24 horas, se enfrían en desecadora, y se pesan en balanza analítica. La lignina de Klason se determina como el residuo sólido de la hidrólisis ácida analítica a las muestras de biomasa.

2.4. Diseño experimental de la etapa de autohidrólisis

Para una buena ejecución experimental de la etapa de autohidrólisis es necesario realizar un adecuado diseño de experimento. El diseño que se utiliza es de superficie de respuesta del tipo Box-Behnken, con puntos centrales, con las variables independientes: tiempo y relación sólido - líquido (RSL) y como variable respuesta el rendimiento de sólido (RS), obteniéndose 12 corridas con sus dos réplicas, en las que se encuentran los tres puntos centrales, el mismo se obtuvo a través del software Statgraphics versión 5.0 (Anexo 3).

Materiales a utilizar

- Autoclave, Advantage AL02-03-100, China
- Frascos roscados, 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
- Desecadora

Procedimiento

Se preparan los 36 experimentos en frascos roscados de 250 mL mediante las condiciones de trabajo. Se utiliza la Autoclave para mantener constante la temperatura de autohidrólisis. Al concluir el tiempo del pretratamiento, se filtra a vacío y se coloca en estufa 24 horas, se enfría en desecadora y se pesa.

2.5. Autohidrólisis del bagazo de caña de azúcar

Al tener en cuenta los resultados obtenidos en el diseño experimental, se realiza la autohidrólisis con los valores óptimos de operación del bagazo de caña de azúcar.

Materiales utilizados

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

Procedimiento

La materia prima se mezcla con agua y se calienta a 121 °C en un reactor de 5 L. Transcurrido el tiempo (18 minutos) del tratamiento se filtra a vacío. El material sólido obtenido se lava con abundante agua, se seca y pesa.

2.5.1. Parámetros de caracterización físico – química para el material obtenido en el pretratamiento de autohidrólisis

Los parámetros que se consideran en esta caracterización son el contenido de humedad, masa seca y el contenido de celulosa (determinado como polisacáridos difícilmente hidrolizables), hemicelulosas (determinado como polisacáridos fácilmente hidrolizables) y lignina de Klason. Estos métodos fueron descritos en los epígrafes 2.3.1 y del 2.3.4 al 2.3.6.

2.6. Deslignificación alcalina del material sólido obtenido en la etapa de autohidrólisis

Para la deslignificación alcalina se utiliza hidróxido de sodio y la metodología empleada por Mussatto *et al.* (2008); Rocha *et al.* (2011) y Santana (2013). Este

tratamiento se le aplica al material sólido obtenido para las condiciones óptimas del diseño experimental en la autohidrólisis.

Reactivos químicos

- Hidróxido de sodio 2 %, P.A

Materiales a utilizar

- Autoclave, Advantage AL02-03-100, China
- Vaso de precipitado, 5 L
- 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
- Embudo Buchner
- Bomba de vacío, ILMVAC 400171, Alemania
- Desecadora

Procedimiento

La celulignina obtenida en el pretratamiento de autohidrólisis se mezcla con una disolución de hidróxido de sodio al 2 % en una relación sólido / líquido de 1:10. La mezcla se trata a 121 °C durante 90 minutos en Autoclave. Pasado el tiempo del tratamiento se filtra a vacío y el material sólido se lava con abundante agua, se seca a 105 °C y se pesa. El licor negro obtenido se conserva para 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 a utilizar

- Bureta de llave de vidrio, 50 mL
- Vaso de precipitado, 5L
- Agitador de hélice digital IKA, modelo RW 20, Alemania
- 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
- pH metro HANNA, modelo HI 2210, Rumanía
- Equipo de filtración a vacío
- Vasos filtrantes
- Bomba de vacío, ILMVAC 400171, Alemania
- Desecadora

Procedimiento

El licor negro procedente de la deslignificación alcanza un valor de pH mayor de 10. Para lograr la precipitación de la lignina se acidifica el medio por adición de soluciones de ácido clorhídrico hasta alcanzar un valor de pH = 2 a temperatura ambiente. Posteriormente se coloca en baño termostataado a 80 °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 se guarda en bolsas de polietileno para posteriores análisis.

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

Para la caracterización físico – química de la lignina alcalina obtenida experimentalmente se tiene en cuenta: el análisis del espectro IR y el contenido de lignina de Klason.

2.7.1.1. Determinación de los espectros IR

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

Reactivos químicos

- Bromuro de Potasio, P.A

Materiales a utilizar

- 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 pesaron 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, el cual produce como resultado una pastilla transparente que se analiza en el equipo con una resolución de 2 cm⁻¹.

2.7.1.2. Determinación de la lignina de Klason

Este método se explicó en el epígrafe 2.3.6.

2.8. Obtención de las resinas fenólicas

Para la obtención de la resina fenólica se realizan los procedimientos planteados en trabajos anteriores (Cetin y Ozmen, 2002; Matsushita *et al.*, 2006; Tejado *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2009 y Forteza, 2015).

Reactivos químicos

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

Materiales a utilizar

- Agitador de vidrio
- Equipo de reflujo
- Crisol de porcelana, 50 mL
- Baño termostataado, Midingen / Sitz Freital, Alemania
- 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
- 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 % del fenol necesario para la policondensación por la lignina aislada del bagazo de caña de azúcar (BK-50).

En un balón de 250 mL, provisto de condensador de reflujo, se introduce 17 g de mezcla fenol/lignina, 34 mL de formaldehído y 4 mL de hidróxido de sodio al 40 % y se calienta en baño termostataado a una temperatura con un intervalo de 80 a 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 termina el proceso con un tratamiento en estufa a 100 °C. El sólido se enfría a temperatura ambiente en desecadora, se pesa y se guarda en bolsas de polietileno para posteriores análisis.

2.8.1. Análisis de los espectros IR de la resina fenólica obtenida

Este procedimiento se explicó en epígrafe 2.6.1.1.

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

Los resultados obtenidos para los parámetros de caracterización físico – química de la materia prima se procesaron estadísticamente mediante los estadígrafos

paramétricos media, desviación estándar, varianza y los valores de máximo y mínimo para cada determinación. También se utilizó el coeficiente de variación para dar una medida de precisión existente en las poblaciones de datos obtenidos. Para esto se utilizó el software Statgraphics versión 5.0 (Anexo 4).

Capítulo 3. Análisis de resultados

En el presente capítulo se analizan y explican los resultados obtenidos en la caracterización físico – química del bagazo de caña de azúcar, y los resultados de los diferentes pretratamientos para aislar la lignina que se utiliza para la obtención de baquelita.

3.1. Resultados del contenido de humedad y masa seca

El contenido de humedad en la muestra, después de secar en estufa hasta peso constante, es de 4,45 %. Este resultado comparado con otros trabajos donde se utiliza la misma materia prima es ligeramente inferior, donde se reportan valores que se encuentran en un rango entre 6,58 y 10,06 % (Santana, 2013; Forteza, 2015; Corrales; 2016). El contenido de masa seca es de 95,55 % y es de gran importancia porque se emplea para el cálculo en otros experimentos. El contenido de humedad presenta una desviación estándar de 0,43 y un coeficiente de variación de 9,75 %.

Tabla 3.1. Análisis estadístico de la determinación de humedad del bagazo de caña de azúcar

Replicas	3
Media	4,45
Varianza	0,18
Desviación Estándar	0,43
Coeficiente de Variación, %	9,75
Mínimo	3,95
Máximo	4,73

Fuente: Elaboración propia

3.1.1. Resultados de la determinación del contenido de cenizas, extractivos, celulosa, hemicelulosas y lignina

En la figura 3.1 se muestran los resultados obtenidos en la caracterización físico – química del bagazo de caña de azúcar, donde se aprecia que existe un elevado contenido de carbohidratos, determinados como celulosa (42,24 %) y hemicelulosas (28,50 %). Estos resultados son similares a los reportados por Forteza (2015) y Corrales (2016), que reportan valores de celulosa de 44,35 y 47,25 % y hemicelulosas entre un 24,70 y 27,04 %, respectivamente. Este material por las características que presenta puede utilizarse para la producción de otros productos que contienen un gran valor en el mercado como bioetanol y papel.

La lignina es otro componente importante presente en los materiales lignocelulósicos y en este trabajo de investigación, el de mayor interés. En la figura 3.1 se aprecia que existe un 24,87 % de lignina en la materia prima. Esta cantidad presente en el bagazo de caña de azúcar permite que este material sea de gran utilidad como sustituyente del fenol para la obtención de resinas fenólicas y de otros compuestos derivados de este (Wang *et al.*, 2009; Santana, 2013; Zhang *et al.*, 2013; Corrales, 2016). Este resultado es semejante a los valores reportados en trabajos anteriores (Santana, 2013; Forteza, 2015; Corrales, 2016), cuyos valores se encuentran en el rango desde 22,70 – 24,19 %.

El contenido de cenizas obtenido es de 3,42 %. Este valor es similar al reportado por Santana (2013) que reporta un valor de 3,96 %, sin embargo, Forteza (2015) y Corrales (2016) alcanzan valores ligeramente superiores que se encuentran en el rango de 5,93 - 6,22 %. Cruz (2014) obtuvo valores superiores (19,32 %) a partir de cáscara de arroz.

La materia prima contiene un 4,15 % de extractivos totales como se aprecia en la figura 3.1. Este resultado es semejante al reportado por otros trabajos (Santana, 2013; Forteza, 2015; Corrales, 2016) donde la materia prima es bagazo de caña de azúcar, estos valores se encuentran en el rango de 3,31 – 4,04 %. Guerrero (2013)

y Cruz (2014) obtienen valores superiores (6,11 – 6,13 %) a partir del trabajo con aserrín artesanal y cáscara de arroz.

En el Anexo 4 se muestran los resultados de la caracterización estadística de la caracterización de la materia prima.

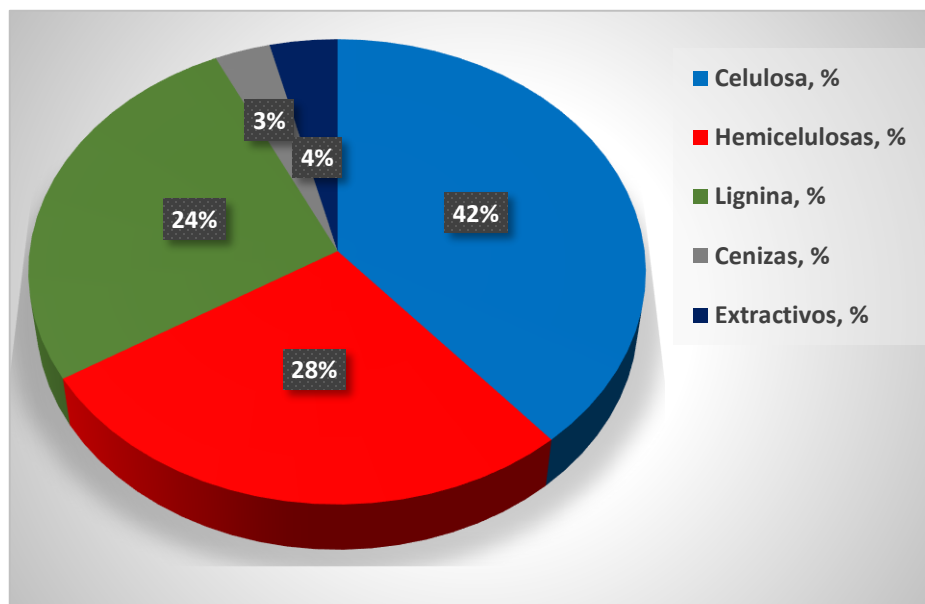


Figura 3.1. Resultados de la caracterización físico – química de la materia prima

Fuente: Elaboración propia

3.2. Diseño de experimento para la etapa de autohidrólisis

Para encontrar las mejores condiciones de la autohidrólisis se confecciona un diseño estadístico de superficie de respuesta Box-Behnken, bajo los parámetros mostrados en el epígrafe 2.4. A partir de este diseño se puede determinar aquellos parámetros estadísticamente significativos o no, sobre la variable respuesta: rendimiento de sólido (RS).

Diagrama de Pareto para la variable respuesta: Rendimiento de sólido (RS)

El diagrama de Pareto muestra cada uno de los efectos estimados en orden decreciente de magnitud. La longitud de cada barra es proporcional al efecto sobre la variable respuesta en estudio. La línea vertical azul puede utilizarse para juzgar cuales efectos son estadísticamente significativos, aquella barra que se extienda

más allá de esta línea vertical corresponde a efectos que son estadísticamente significativos con un 95,0 % de nivel de confianza. En este caso, 4 efectos son significativos, los cuales son: los efectos lineales y cuadráticos de las variables independientes: relación sólido-líquido (RSL) y tiempo.

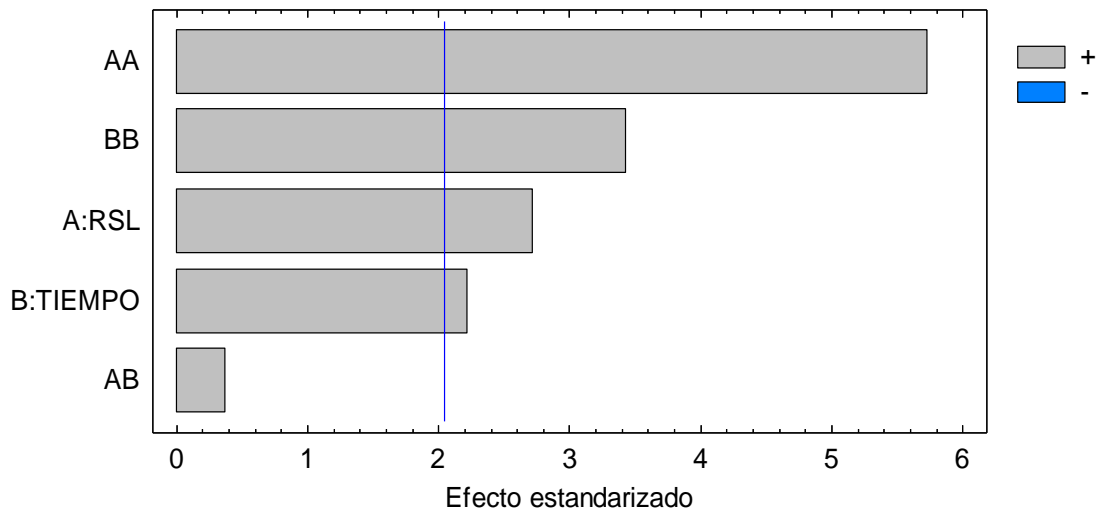


Figura 3.2. Diagrama de Pareto para el rendimiento de sólido (RS) en la etapa de autohidrólisis.

Fuente: Elaboración propia

Análisis de varianza para la variable respuesta

Mediante la tabla ANOVA al igual que en el diagrama de Pareto antes analizado también se puede comprobar el significado estadístico de cada efecto sobre la variable respuesta (RS), por comparación de su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 4 efectos tienen un valor de la probabilidad (valor – p) menor que 0,05, lo que indica que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0 %.

Tabla 3.2. Análisis de varianza para la variable respuesta

Fuente	Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:RSL	3,7538	3,7538	7,38	0,0108*
B:TIEMPO	2,5088	2,5088	4,93	0,0341*
AA	16,7138	16,7138	32,86	0,0000*
AB	0,0705333	0,0705333	0,14	0,7122
BB	5,99157	5,99157	11,78	0,0018*
Error total	15,2601	0,508671		
Total	54,6422			

*Factores significativos sobre la variable respuesta

Fuente: Elaboración propia

Modelo matemático para la variable respuesta

El valor del estadístico $R^2 = 75,71\%$ lo que indica que existe un buen ajuste del modelo matemático obtenido. El error medio absoluto (EMA) de 0,4925, es el valor promedio de los residuos, esto indica la muy poca diferencia entre los resultados obtenidos experimentalmente en cada corrida como aquellos obtenidos a través del modelo.

Modelo matemático

$$\% RS = 98,1065 - 1,0956 \cdot RSL - 0,3241 \cdot TIEMPO + 0,0578 \cdot RSL^2 + 0,0015 \cdot RSL \cdot TIEMPO + 0,0086 \cdot TIEMPO^2$$

Donde:

RSL: relación sólido – líquido

RS: rendimiento de sólido

Modelo matemático simplificado, este se obtiene al excluir aquellas variables que no influyen sobre la variable respuesta, en este análisis estadístico la única variable que puede ser excluida es la combinación (RSL - tiempo), por tanto el modelo simplificado es:

$$RS = 97,7999 - 1,065 \cdot RSL - 0,30883 \cdot TIEMPO + 0,05781 \cdot RSL^2 + 0,00865 \cdot TIEMPO^2$$

Análisis de la superficie respuesta para la variable rendimiento de sólido

En el análisis de la figura 3.3, se puede observar la región en la cual se localiza el óptimo de las variables independientes (tiempo y relación sólido - líquido) y dependientes (rendimiento de sólido) en estudio para el pretratamiento (autohidrólisis), bajo las condiciones de trabajo antes elegidas en la conformación del diseño de experimentos.

Al analizar la figura 3.3 se puede llegar a los siguientes resultados: la región del valor óptimo se encuentra entre el 90 y 91 % del rendimiento de sólido, entre los 16 y 20 minutos como tiempo de la autohidrólisis, y entre el 9 y 11 % de la relación sólido - líquido, esta región se puede reducir aún más cuando se analiza la figura 3.4.

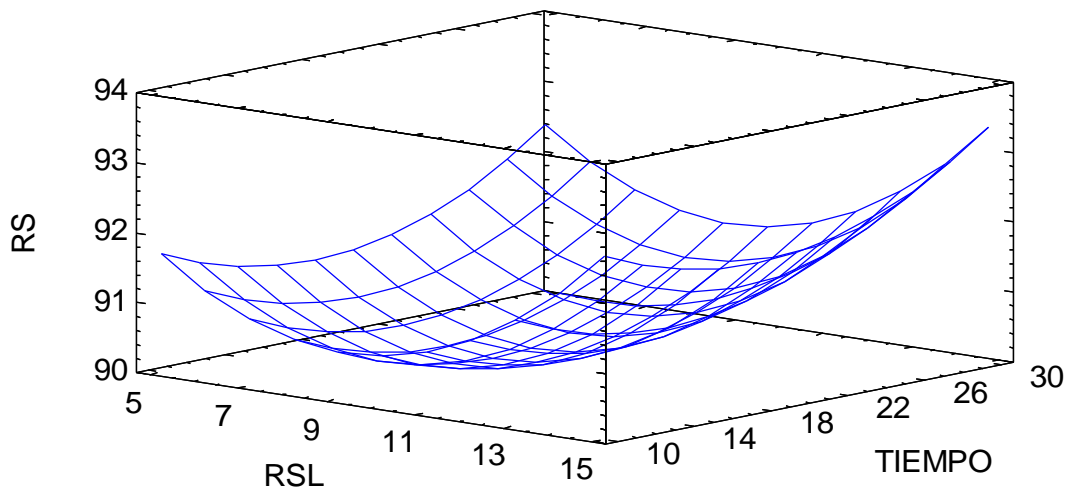


Figura 3.3. Gráfico de superficie respuesta para la variable rendimiento de sólido

Fuente: Elaboración propia

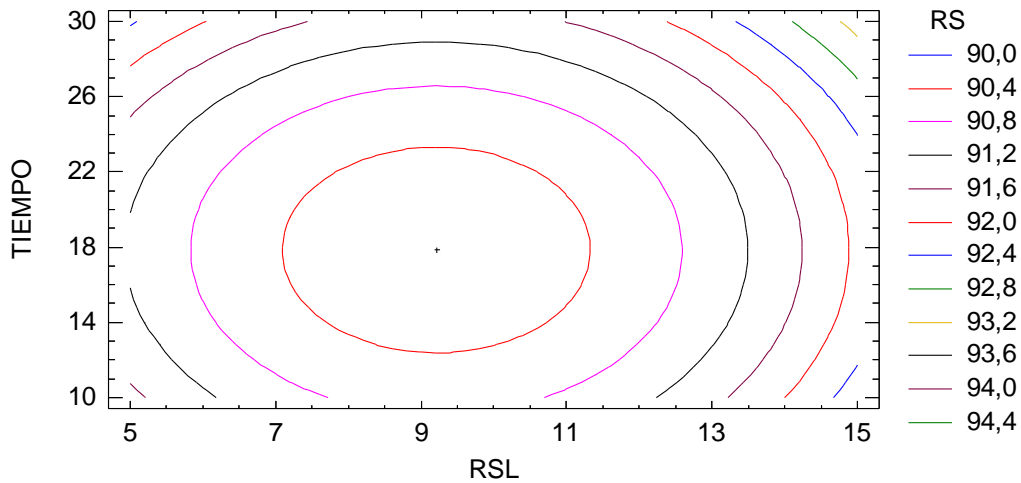


Figura 3.4. Gráfico de contornos de la superficie respuesta para la variable rendimiento de sólido

Fuente: Elaboración propia

En la figura 3.4 se observa que el valor óptimo (mínimo) del rendimiento de sólido es de aproximadamente un 90 %, lo cual se indica por la cruz que aparece en el centro de la esfera roja, además de los valores aproximados que se observan si extendemos líneas imaginarias hacia los ejes correspondientes a las variables independientes de tiempo y relación sólido – líquido (RSL), valores aproximados a 18 minutos y 9 % respectivamente.

Optimizar la variable respuesta

Para encontrar los valores óptimos exactos nos apoyamos en la tabla 3.3 la cual nos brinda dichos valores, donde se conoce que la meta de la optimización es la de minimizar el rendimiento de sólido, donde el valor óptimo del rendimiento de sólido es 90,14 %

Tabla 3.3. Condiciones óptimas de la etapa de autohidrólisis

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
RSL	5,0	15,0	9,21
Tiempo (min)	10,0	30,0	17,84

Fuente: Elaboración propia

3.3. Pretratamiento de autohidrólisis a la materia prima

La etapa de autohidrólisis se realiza en un reactor de 5 L, a una temperatura de 121 °C durante 18 minutos, se obtiene un rendimiento de sólido de 91,69 %, donde se logra solubilizar un 8,31 % de las hemicelulosas y se obtiene al finalizar este tratamiento un sólido compuesto por celulosa, lignina y hemicelulosas sin hidrolizar.

3.3.1. Análisis de los resultados de la caracterización del material obtenido en el pretratamiento de autohidrólisis

El contenido de humedad en el material pretratado es de 5,86 %, este valor aumenta ligeramente con respecto al obtenido en la caracterización de la materia prima antes del tratamiento. Según valores reportados por trabajos anteriores (Forteza, 2015; Corrales, 2016) este valor se encuentra aproximadamente por encima del rango de 2,74 – 4,02 %.

3.3.2. Resultados de la determinación del contenido de celulosa, hemicelulosas y lignina del material pretratado

En la figura 3.5 se observa el contenido de celulosa, hemicelulosas y lignina obtenido después del pretratamiento de autohidrólisis. El contenido de hemicelulosas es de 19,13 %, por lo que se aprecia una disminución de la cantidad de esta fracción con respecto a la obtenida en el material antes del pretratamiento, esto es debido a la solubilización de las hemicelulosas, lo que demuestra la efectividad del pretratamiento. El contenido de celulosa y lignina es de 50,19 y 30,16 % respectivamente, donde se observa un aumento del contenido con respecto al obtenido en el material antes del pretratamiento.

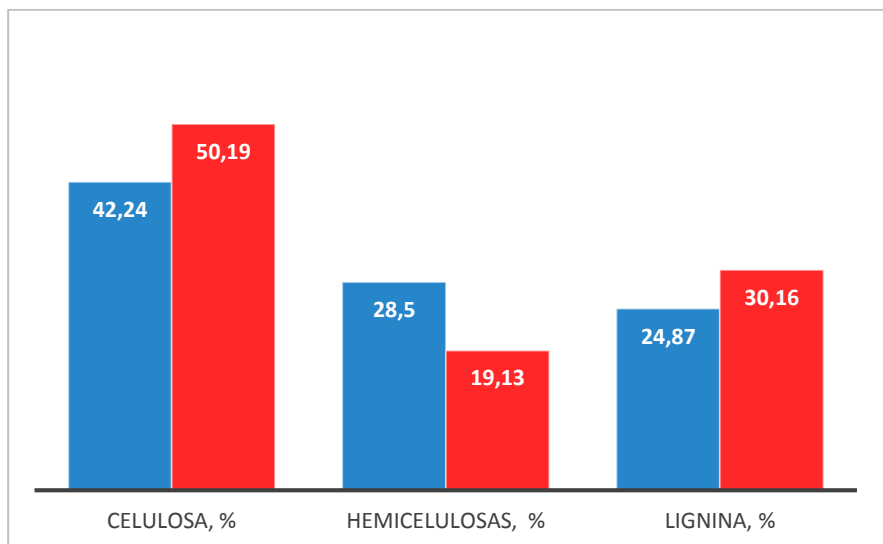


Figura 3.5. Comparación de la caracterización de la materia prima antes y después del pretratamiento de autohidrólisis. Las barras azules representan la caracterización del material antes y las barras rojas la caracterización después del pretratamiento

Fuente: Elaboración propia

3.4. Resultados de la deslignificación alcalina del material pretratado en la etapa de autohidrólisis

Para la deslignificación alcalina del material pretratado se tomaron las condiciones reportadas por Santana (2013) y García (2017) y se realiza con el objetivo de obtener la lignina necesaria para la síntesis de la resina fenólica. Se obtiene una fracción sólida y una fracción líquida conocida como licor negro que está compuesta principalmente por la lignina solubilizada.

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

El proceso de deslignificación alcalina se realiza con hidróxido de sodio al 2 %. Se obtiene un licor negro con un valor de pH = 13,03, el cual se acidifica con disoluciones de ácido clorhídrico hasta obtener un valor de pH = 2 para precipitar la lignina solubilizada en el medio alcalino, donde se obtiene al final del tratamiento 21,53 g de esta que posteriormente se utiliza para la obtención de la resina fenólica,

con un rendimiento de precipitación de lignina de 21,66 %. Este resultado es inferior al que se obtiene en trabajos anteriores (Corrales, 2016; Brito, 2018) que reportan valores en el intervalo de 48,62 – 59,79 % donde el pretratamiento realizado fue con ácido diluido y deslignificación alcalina.

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

A la lignina obtenida en la deslignificación alcalina se le determina el contenido de lignina de Klason (mediante la hidrólisis ácida analítica), donde se obtiene un resultado de 94,48 %, lo que presenta un gran contenido de pureza y es comparable a los valores reportados en otras investigaciones donde se aísla la lignina presente en los materiales lignocelulósicos: cáscara de arroz y bagazo de caña de azúcar (Cruz, 2014; Forteza, 2015; Corrales, 2016) que reportan valores que oscilan entre 93 y 95 %.

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

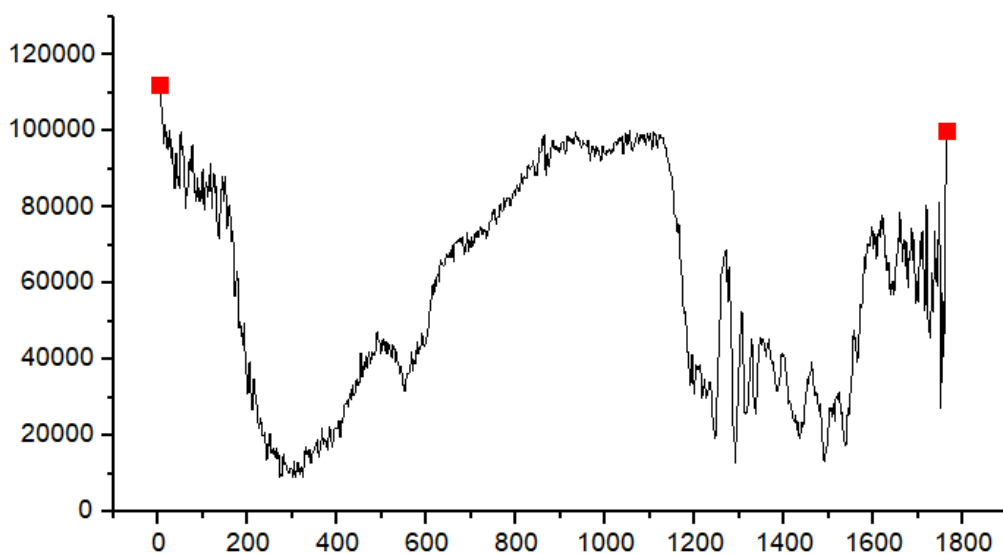


Figura 3.6. Espectro FTIR de la lignina alcalina del bagazo de caña de azúcar
Fuente: Elaboración propia

La caracterización espectroscópica en el infrarrojo (IR) es mostrada en la Figura 3.6 y muestra que es un espectro típico de lignina. Las bandas mostradas en el rango de 1700 cm^{-1} son atribuidas al grupo carbonilo (C=O) de aldehídos, cetonas, ésteres y ácidos carboxílicos presentes en la estructura. Las bandas de absorción cercanas a 1500 cm^{-1} corresponden con las vibraciones del anillo lo que confirma la presencia de los mismos y otras bandas de mucha importancia son las emitidas por las vibraciones de las unidades guayacílicas y siringílicas (Anexo 2), observándose en la región de 1200 a 1400 cm^{-1} .

A continuación se muestra una comparación entre la lignina alcalina obtenida a partir de bagazo de caña de azúcar y la lignina obtenida de forma industrial por una deslignificación alcalina que emplea Santana (2013) como lignina de referencia.

Tabla 3.4. Comparación entre la lignina obtenida y la de referencia

LIG-B	LIG-R	Asignación estructural
~1750	1698	Grupo carbonilo (C=O)
~1500	1513	Vibración del anillo aromático
~1400	1399	Vibración del anillo siringilo y guayacilo condensado
~1300	1267	Vibración del anillo guayacilo y estiramiento del carbonilo

Fuente: Elaboración propia

Donde:

LIG-B: Lignina obtenida en la investigación a partir de bagazo de caña de azúcar

LIG-R: Lignina de referencia reportada por Santana (2013)

3.5. Obtención de la resina fenólica a partir de la lignina alcalina obtenida en la etapa de deslignificación

En la obtención de la resina fenólica se reemplaza el fenol por la lignina alcalina en un 50 %, como vía para disminuir el uso del fenol debido a las propiedades tan perjudiciales para la salud que presenta como causar severas quemaduras y afectar el sistema nervioso central (Mohammadi *et al.*, 2014; Lauceric, 2016;

Massa *et al.*, 2017). Se obtiene 35,09 g de baquelita. Para analizar la formación de la resina fenólica se analizan los resultados del espectro infrarrojo.

3.5.1. Resultados de la determinación del espectro infrarrojo (IR) de la resina fenólica obtenida

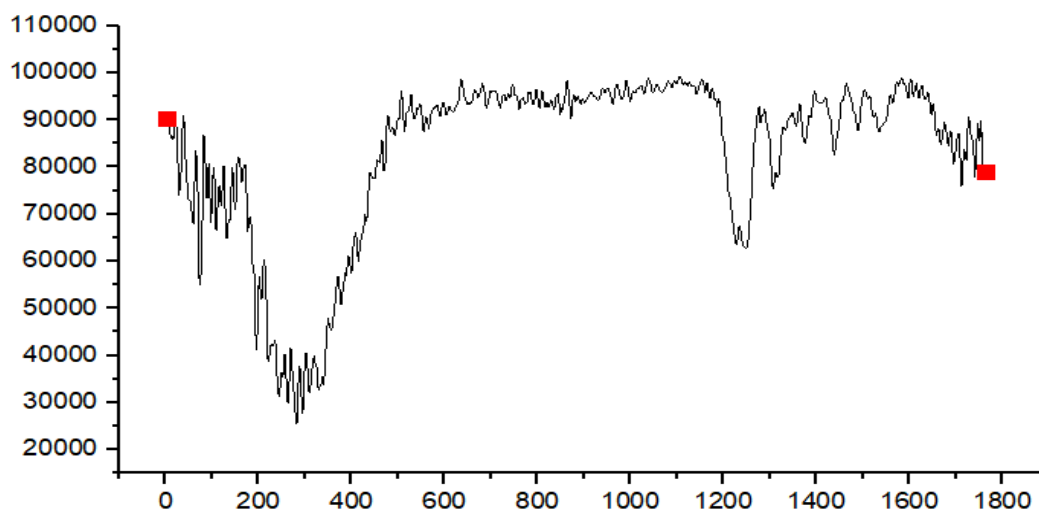


Figura 3.7. Espectro FTIR de la resina fenólica

Fuente: Elaboración propia

La caracterización espectroscópica en el infrarrojo (IR) de la baquelita de la figura 3.7 muestra una importante disminución en las principales bandas de absorción, esto se debe a que al combinarse o condensarse con el formaldehído disminuye la posibilidad de vibración.

A continuación se muestra la comparación entre la baquelita obtenida en el presente trabajo y la baquelita obtenida por Corrales (2016) sin la utilización de lignina.

Tabla 3.5. Comparación entre la baquelita obtenida y la de referencia

BK-50	BK-0	Asignación estructural
~1700	NR	Grupo carbonilo (C=O)
~1720	NR	Grupo carbonilo (C=O)
~1520	~1490	Vibración del anillo aromático
~1400	1350	Vibración del anillo siringilo y guayacilo condensado
~1340	~1250	Vibración del anillo guayacilo y estiramiento del carbonilo

Fuente: Elaboración propia

Donde:

BK-50: Baquelita sintetizada a partir de la lignina alcalina obtenida en el presente trabajo

BK-0: Baquelita de referencia reportada por Corrales (2016)

NR: No reportado

Los espectros IR de las resinas fenólicas comparadas son similares. La diferencia estructural evidenciada por la determinación que se analiza es que la resina fenólica BK-0 no presenta bandas de absorción alrededor de 1700 cm^{-1} . Es de destacar que a pesar de tener las mismas banas en el infrarrojo la resina BK-0 presenta menor intensidad de absorción, fenómeno que se puede explicar por la adición de la lignina a la resina BK-50 que presenta una estructura compleja con grupos hidroxilo lo que incrementa la intensidad en las regiones correspondientes a los anillos aromáticos por las unidades siringílicas y guayacílicas (Anexo 5).

Conclusiones

1. Con la optimización del pretratamiento de autohidrólisis y la deslignificación alcalina con hidróxido de sodio se logró aislar la lignina del bagazo de caña de azúcar, lo que permitió la utilización del mismo para obtener la resina fenólica, por lo que se confirma la total validez de la hipótesis.
2. La materia prima presenta 42,24 % de celulosa, 28,50 % de hemicelulosas y 24,87% de lignina lo que reafirma la condición de material lignocelulósico.
3. Las condiciones óptimas obtenidas mediante el diseño de experimento en la etapa de autohidrólisis son: relación sólido – líquido de 9,21 % y un tiempo de 18 minutos, con un rendimiento de sólido de 90,14 %.
4. En la deslignificación alcalina se logra precipitar el 21,66 % de la lignina presente en el material pretratado por autohidrólisis, con un 94,48 % de pureza y con la presencia de bandas de absorción en el infrarrojo que son características de la lignina.
5. Se obtiene la resina fenólica a través de la sustitución del 50 % del fenol por la lignina, donde se demuestra mediante el espectro infrarrojo la formación de la misma.

Recomendaciones

- Optimizar la etapa de deslignificación alcalina después de un pretratamiento de autohidrólisis.
- Aplicar los pretratamientos utilizados en este trabajo a otros materiales lignocelulósicos y comparar los resultados.

Bibliografía

1. Adewuyi, A; Pereira, F.V. (2017). Isolation and surface modification of cellulose from underutilized *Luffa cylindrica* sponge: A potential feed stock for local polymer industry in Africa. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*. 1-7.
2. Adler, E. (1977). Lignin Chemistry: Past, Present, and Futures. *Wood Science Technology*. 11, 169-218
3. Alvarez, A; Salgado, R; García, E; Domínguez, M.M; Granandos, J.M; Aguirre, A; Carmona, R; Morales, A; Herrera, P.J; Licea, A; Mendoza, A.M. (2012). Aprovechamiento integral de los materiales lignocelulósicos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 13, 140-150.
4. Askeland, D.R; Phulé, PP. (2004). *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Editorial Thomson. México. ISBN: 970-686-361-3.
5. 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.
6. Cabrera, E; León, V; De la Caridad, A; Dopico, D. (2016). Caracterización de residuos agroindustriales con vistas a su aprovechamiento. *Revista Centro Azúcar*. Vol. 43. ISSN: 2223- 4861.
7. 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
8. Chavez, D. (2012). Historia de los plásticos: Desde los plásticos naturales hasta los diseñados a medida. *REIMAT*. 1, 51-53.
9. Covarrubias, H.E; Sáenz, A; Castañeda, A.O. (2016). Resinas termoestables de fenol–formaldehído. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 17, 6-17.

10. Corrales, A. (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.
11. 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.
12. Cunha, F.M; Kreke, T; Badino, A.C; Farinas, C.S; Ximenes, E; Ladisch, M.R. (2014). Liquefaction of sugarcane bagasse for enzyme production. *Bioresource Technology*. 172, 249–252.
13. Edries, E.M; Li, X; Xu, C; Yao, H. (2016). Kinetic study and synergistic interactions on catalytic CO₂ gasification of Sudanese lower sulphur petroleum coke and sugar cane bagasse. *Journal of Materials Research and Technology*. 228, 1-11.
14. Edries, E.M; Yao, H. (2016). Kinetic thermal behavior and evaluation of physical structure of sugar cane bagasse char during non-isothermal steam gasification. *Journal of Materials Research and Technology*. 5, 317-326.
15. 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.
16. 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.
17. Fox, S.C; McDonald, A.G. (2010). Chemical and thermal characterization of three industrial lignins and their corresponding lignin esters. *Bioresources*. 5, 990- 100.
18. Friedrich, D.; Luible, A. (2016). Measuring the wind suction capacity of plastics-based cladding using foil bag tests: A comparative study. *Journal of Building Engineering*. 8, 152-161.

19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. Guerrero, A.T. (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.
23. Haq, F; Ali, H; Shuaib, M; Badshah, M; Waqas, S; Farooq, M; Jave, H. (2016). Recent Progresses in Bioethanol Production from Lignocellulosic Materials: A Review. *International Journal of Green Energy*.
24. Hartulistiyoso, E; Sigiro, F; Yulianto, M. (2014). Temperature distribution of the plastics Pyrolysis process to produce fuel at 450°C. *Procedia Environmental Sciences*. 28, 234 – 241.
25. Hendriks, A.T.W.M; Zeeman, G. (2009). Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol*. 100, 10-18.
26. Herradón, B. (2009). Nuevos materiales: la era de los plásticos. La ciencia de los polímeros. Consejo superior de investigación científica.
27. Hirano, K; Asami, M. (2013). Phenolic resins—100 years of progress and their future. *Reactive & Functional Polymers*. 73, 256–269.
28. Iraheta, S; Hua, K. (2012). Caracterización de los polímeros utilizados para envasar agua en presentación de bolsa que se comercializan en el interior y los alrededores de la universidad de El Salvador por espectrofotometría infrarroja.

Trabajo presentado para optar por el título de Licenciado en Química y Farmacia. El Salvador.

29. Keshwani, D.R.; Cheng, J.J. (2009). Switchgrass for bioethanol and other value-added applications: A review. *Bioresource Technology*. 100, 1515-1523.
30. 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.
31. Leononzh, A. I; Obolenskaia, A. V. (1988). *Khimija Drevesiny y polimerov*. Lesnaja Promyshlennost. Editorial Leningrad. 10.
32. Liang, W; Ly, M; Yang, X. (2016). The combined effects of temperature and humidity on initial emittable formaldehyde concentration of a medium-density fiberboard. *Building and Environment*. 98, 80-88.
33. López, Y. (2013). Propuesta y evaluación técnico – económica de un proceso de sacarificación de cascara de arroz para la producción de etanol. Tesis presentada en opción al Grado Científico de Doctor en Ciencias Técnicas. Universidad de Matanzas. Cuba.
34. Majewski, T; Błędzki, A. (2013). Desarrollo y aplicaciones actuales de los plásticos reforzados por fibras naturales. 676-682.
35. Massa, A; Hernández, S; Lamberti, A; Galletti, C; Russo, N; Fino, D. (2017). Electro-oxidation of phenol over electrodeposited MnOx nanostructures and the role of a TiO₂ nanotubes interlayer. *Applied Catalysis B: Environmental*. 203, 270–281.
36. 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.

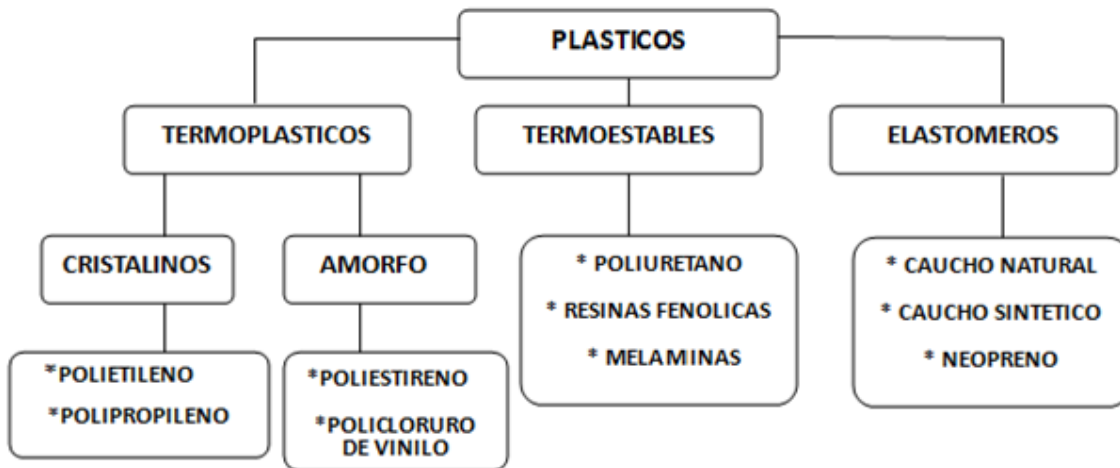
37. Mohammadi, S; Kargari, A; Sanaeepur, H; Abbassian, K; Najafi, A; Mofarrah, E. (2014). Phenol removal from industrial wastewaters: a short review. *Desalination and Water Treatment*. 53, 2215-2234.
38. Mohlala, L.M; Bodunrin, M.O; Awosusi, A.A; Daramola, M.O; Cele, N.P; Olubambi, P.A. (2016). Beneficiation of corncob and sugarcane bagasse for energy generation and materials development in Nigeria and South Africa: A short overview. *Alexandria Engineering Journal*. 55, 3025–3036.
39. Mussatto, S., G. J. M. Rocha e I. C. Roberto. (2008). Hydrogen peroxide bleaching of cellulose pulps obtained from brewer's spent grain. *Cellulose*. 15, 339-345.
40. Ovando-Chacón, S.L; Waliszewski, K.N. (2005). Preparativos de celulosas comerciales y aplicaciones en procesos extractivos. *Universidad y Ciencia*. 21, 111-120.
41. Pereira, A. (2013). Pretratamiento de materiales lignocelulósicos con el sistema la casa – mediador. Trabajo Fin de Máster Estudios Avanzados en Química. Universidad de Sevilla. España.
42. 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.
43. 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.
44. 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.
45. Rocha, G.J.M; Gonçalves, A.R; Oliveira, B.R; Olivares, E.G; Rossell, C.E.V. (2011). Steam explosion pretreatment reproduction and alkaline

- delignification reactions performed on a pilot scale with sugarcane bagasse for bioethanol production. *Industrial Crops and Products*. 35, 274-279.
46. Salgado, R; Vázquez, S.R; Álvarez, A; Licea, A; Castaño, V.M. (2005). Chemical modification of rice husk Surface through alkaline treatments. *Materials Technology*. 20,26-29.
47. 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.
48. Sluiter, A; Hames, B; Ruiz, R; Scarlata, C; Sluiter, J and Templeton, D. (2005). Determination of Ash in Biomass. Chemical Analysis and Testing Task. Laboratory Analytical Procedure.
49. Sluiter, A; Hames, B; Ruiz, R; Scarlata, C; Sluiter, J; Templeton, D and Crocker, D. (2008a). Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. Chemical Analysis and Testing Task. Laboratory Analytical Procedure.
50. Sluiter, A; Ruiz, R; Scarlata, C; Sluiter, J and Templeton, D. (2005a). *Determination of Extractives in Biomass". Chemical Analysis and Testing Task. Laboratory Analytical Procedure.*
51. Sluiter, A; Sluiter, J. Hames, B; Ruiz, R; Scarlata, C; Templeton, D; Crocker, D. (2008). Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples. Chemical Analysis and Testing Task. Laboratory Analytical Procedure.
52. Srivastava, N; Rawat, R; Singh Oberoi, H; Ramteke, P.W. (2014). A review on fuel ethanol production from Lignocellulosic biomass. *International Journal of Green Energy*. 12, 949 – 960.
53. 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.

54. Tejado, A; Peña, C; Labidi, J; Echeverría, J; Mondragón, M. (2007). *Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis*, *Bioresource Technology*, vol. 98, 1655–1663.
55. Vargas, D; Toro, A; Betancourt, S. (2013). Compuestos fenólicos reforzados con materiales carbonosos: efecto del tamaño de partícula sobre la fricción deslizando contra discos de fundición. *Revista Colombiana de Materiales*. 5, 87-92.
56. Vasconcelos, F.M. (2010). Avaliação de diferentes pré-tratamentos e deslignificação alcalina na sacarificação da celulose de palha de caña. Universidad de Sao Paulo. Brasil.
57. Wang, M; Leitch, M; Xu, C. (2009). Synthesis of phenol-formaldehyde resins using organosolv pine lignins. *European Polymer Journal*. 45, 3380.
58. Yang, L; Huang, X; Gogoll, A; Stromme, M; Sjodin, M. (2016). Effect of the Linker in Terephthalate-Functionalized Conducting Redox Polymers. *Electrochimica Acta*. 222, 149-155.
59. Yu, J; Paterson, N; Blamey, J; Millan, M. (2017). Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Fuel*. 191, 140-149.
60. Zamora, A. (2017). Carbohidratos o Glúcidos. Estructura Química. *Scientificpsychic.com*.
61. 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.
62. Zhao, M; Jing, J; Zhu, Y; Yang, X; Wang, X; Wang, Z. (2016). Preparation and performance of lignin-phenol-formaldehyde adhesives. *Intern.J. Adhesion & Adhesives*. 64, 163.

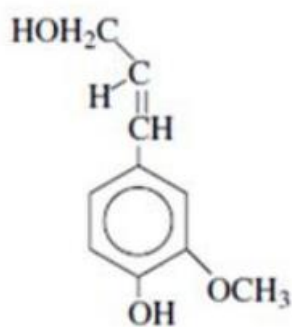
Anexos

Anexo 1. Clasificación de los plásticos

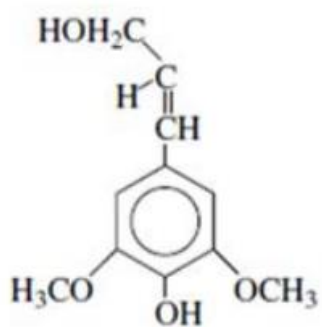


Fuente: Iraheta y Hua, 2012

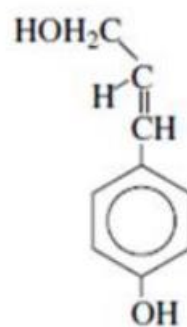
Anexo 2. Precursores de la lignina



Alcohol coniferílico
Unidad guayacilo



Alcohol sinapílico
Unidad siringilo



Alcohol p-cumarílico
Unidad p-hidroxifenilo

Fuente: Hendricks y Zeeman, 2009

Anexo 3. Diseño de experimento

Experimentos	Relación sólido – líquido, %	Tiempo, min
1	5	20
2	5	10
3	10	20
4	5	30
5	15	30
6	15	10
7	10	10
8	15	20
9	10	30
10	10	20
11	10	20
12	10	20

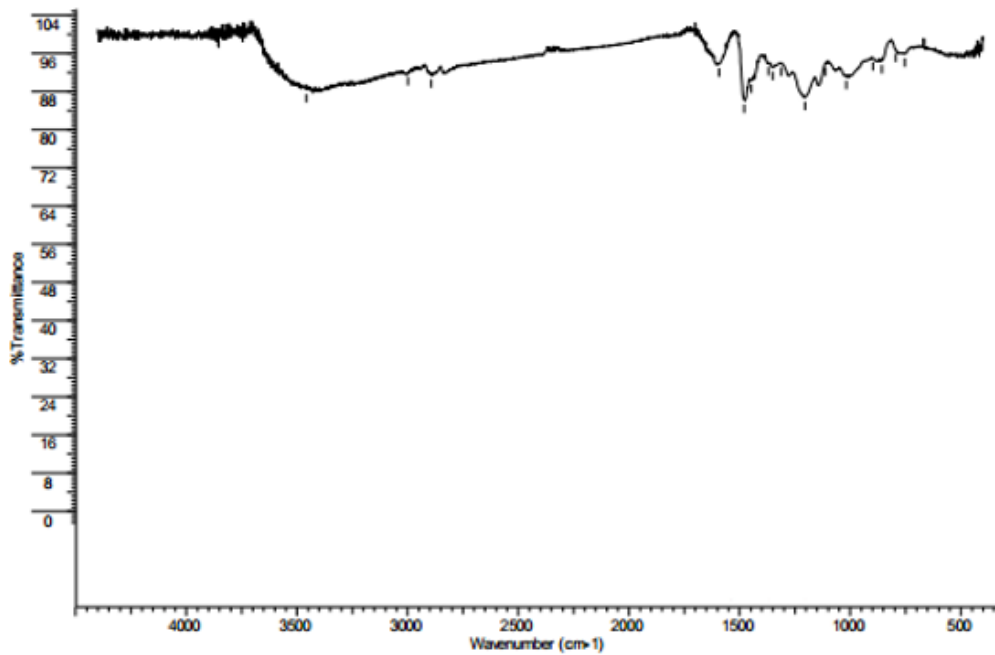
Fuente: Elaboración propia

Anexo 4. Caracterización estadística de la caracterización de la materia prima

	Celulosa	Hemicelulosas	Lignina	Extractivos	Cenizas
Réplicas	3	3	3	3	3
Media	0,41	0,28	0,25	0,04	3,42
Desviación estándar	0,006	0,01	0,005	0,004	0,11
Coefficiente de Variación, %	1,39	3,57	2,34	8,36	3,06
Varianza	0,000033	0,0001	0,000033	0,000014	0,01
Mínimo	0,41	0,27	0,24	0,04	3,32
Máximo	0,42	0,29	0,25	0,05	3,53

Fuente: Elaboración propia

Anexo 5. Espectro IR de la resina fenólica BK-0



Fuente: Corrales, 2016