ELABORACIÓN DE MADERA SINTÉTICA A PARTIR DE LIGNINA EXTRAÍDA DE CARBÓN DE BAJO RANGO, MODIFICADA POR DEGRADACIÓN OXIDATIVA CON PERÓXIDO DE HIDROGENO Y POTENCIADA POR RADIACIÓN DE MICROONDAS

INGRID CAROLINA REYES GONZÁLEZ
DIEGO HUMBERTO CUBILLOS GONZÁLEZ

UNIVERSIDAD DISTRITAL FRANCISCO JOSÉ DE CALDAS
FACULTAD DE CIENCIAS Y EDUCACIÓN
PROYECTÓ CURRICULAR DE LICENCIATURA EN QUÍMICA
GRUPO INVESTIGACIÓN EN CARBONES
BOGOTÁ D.C
2018

ELABORACIÓN DE MADERA SINTÉTICA A PARTIR DE LIGNINA EXTRAÍDA DE CARBÓN DE BAJO RANGO, MODIFICADA POR DEGRADACIÓN OXIDATIVA CON PERÓXIDO DE HIDROGENO Y POTENCIADA POR RADIACIÓN DE MICROONDAS

INGRID CAROLINA REYES GONZÁLEZ
DIEGO HUMBERTO CUBILLOS GONZÁLEZ

Trabajo de grado para optar al título de
LICENCIADO EN QUIMICA

DIRECTOR:
JESÚS ÁLVARO JIMÉNEZ MONTOYA

UNIVERSIDAD DISTRITAL FRANCISCO JOSÉ DE CALDAS
FACULTAD DE CIENCIAS Y EDUCACIÓN
PROYECTÓ CURRICULAR DE LICENCIATURA EN QUÍMICA
GRUPO INVESTIGACIÓN EN CARBONES
BOGOTÁ D.C
2018

NOTA DE ACEPTACIÓN

_____

_____

_____

_____

_____

_____

Jurado

_____

Director

_____

Ciudad y Fecha

AGRADECIMIENTOS

Ingrid Carolina Reyes González:

Principalmente a Dios por guiarme, protegerme y permitirme terminar esta carrera.

A mi familia por su ayuda, paciencia, compañía y apoyo incondicional, ellos hicieron posible la culminación de este trabajo.

A Luisa Otalora por su compañía y ayuda tanto en los buenos como en los malos momentos.

Y a todas aquellas personas que en los momentos difíciles me apoyaron y animaron a continuar.

Diego Humberto Cubillos González:

Agradezco a la Universidad Distrital Francisco José de Caldas por darme la oportunidad de estudiar y ser un profesional como docente de licenciatura en química.

A mi director de tesis Jesús Álvaro Jiménez Montoya por su esfuerzo y dedicación quien, con sus conocimientos, su experiencia, su paciencia y su motivación ha logrado en mí un crecimiento personal y profesional como docente.

También me gustaría agradecer a mis profesores durante toda mi carrera profesional porque todos han aportado con un granito de arena a mi formación, y en especial al profesor Matulevich quien a lo largo del trabajo de grado fue fundamental, para su realización.

A mis familiares, amigos y compañeros que sin importar las dificultades a lo largo de los años en la universidad y en mi vida estuvieron siempre presentes para apoyarme.

Y, por último, pero no menos importante a mi madre Sabina González Quevedo y mi madrina Yolanda González Quevedo, que sin lugar a dudas han sido personas fundamentales, a lo largo de mi vida y han tenido paciencia, comprensión y un apoyo absoluto en todos los aspectos de mi vida.

PARTICIPACIONES EN EVENTOS

"Elaboración de madera sintética a partir de lignina extraída de carbón de bajo rango modificada por degradación oxidativa mediante radiación con microondas y tratamiento con peróxido de hidrogeno." Veintisiete semana de la química Universidad Distrital Francisco José de Caldas, 25,28 y 29 de Noviembre 2016.

"Elaboración de madera sintética a partir de lignina extraída de carbón de bajo rango, modificada por degradación oxidativa mediante radiación de microondas con peróxido de hidrogeno", V Encuentro De Investigaciones de la Facultad de Ciencias y Educación, Universidad Distrital Francisco José de Caldas, 23 de Octubre 2017.

"Elaboración de madera sintética a partir de lignina extraída de carbón de bajo rango, modificada por degradación oxidativa mediante radiación de microondas con peróxido de hidrogeno", XVII CONGRESO COLOMBIANO DE QUÍMICA, modalidad ORAL, Bucaramanga, 25-27 de Octubre 2017.

CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS *8*

LISTA DE TABLAS *8*

LISTA DE FOTOGRAFIAS *9*

LISTA DE ECUACIONES *10*

LISTA DE ANEXOS *11*

RESUMEN *13*

INTRODUCCIÓN *14*

ANTECEDENTES *15*

JUSTIFICACION *16*

OBJETIVOS *17*

General: **17**

Específicos **17**

1. MARCO TEÓRICO *18*

1.1. Origen y Naturaleza Química del Carbón Mineral **18**

1.2. Generalidades del carbón **18**

1.2.1. Clasificación del carbón 18

1.3. Lignina **20**

1.3.1. Tipos de ligninas 21

1.3.2. Caracterización de la Lignina 22

1.4. Procesos avanzados de oxidación (POA´s) **23**

1.4.1. Procesos no fotoquímicos 24

1.4.2. Procesos fotoquímicos 25

1.5. Microondas **27**

1.5.1. Propiedades dieléctricas 28

1.6. Oxidación con peróxido de hidrogeno **29**

1.7. Resina melamina-formaldehído **29**

1.8. Elaboración del producto maderable. **30**

2. METODOLOGÍA *31*

2.1. PRIMERA ETAPA: Extracción y caracterización de la lignina. **31**

2.1.1. Recolección y caracterización de las muestras 31

2.1.2. Extracción de ácidos Húmicos y Fúlvicos 31

2.1.3. Extracción y caracterización de la lignina 31

2.2. SEGUNDA ETAPA: Modificación estructural de la lignina. 32
2.2.1. Modificación de la lignina por exposición a radiación UV. 32
2.2.2. Modificación estructural de la lignina por reacción oxidativa por medio de peróxido de hidrógeno y MW 32

2.3. TERCERA ETAPA: Elaboración del producto maderable con lignina modificada por ambos métodos. 32
2.3.1. Elaboración de tablero de partículas para prueba de flexión. 32
2.3.2. Elaboración de tablero de partículas para prueba de tensión. 33

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS 34

3.1. PRIMERA ETAPA 34
3.1.1. Recolección y caracterización de las muestras 34
3.1.2. Extracción de sustancias húmicas 36
3.1.3. Extracción y caracterización de la lignina 37

3.2. SEGUNDA ETAPA: MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL 40
3.2.1 Modificación por radiación ultravioleta 41
3.2.2 Modificación por radiación con microondas 44

3.3. Tercera etapa: elaboración del producto de propiedades similares a las de la madera 47
3.3.1. Resultados de las pruebas mecánicas (Tensión, Flexión y Humedad) 47
3.3.1.1. Prueba y análisis de flexión. 49
3.3.1.2. Prueba y análisis de Tensión. 50
3.3.1.3. Prueba y análisis de absorción de agua. 50

CONCLUSIONES 56

RECOMENDACIONES 57

BIBLIOGRAFÍA 58

ANEXOS 61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.Estructura de la lignina de madera aserrada [20]…….20

Figura 2. Unidades y monómeros básicos de la lignina [21]…….21

Figura 3. Espectro electromagnético [16]…….27

Figura 4. Formación de la resina de melamina-formaldehido [3]…….29

Figura 5. Reacción entre la resina melamina-formaldehido y la lignina. [3]…….30

Figura 6.Dimensiones de tablero de partículas para prueba de tensión…….33

Figura 7. Ubicación del municipio Paipa, Boyacá [31]…….34

Figura 8.Caracterización de la lignina por espectroscopia UV.
Comparación entre los espectros de un standard de lignina Kraft y la lignina extraída ……38

Figura 9. Espectro IR caracterización lignina extraída (rosa) vs lignina Kraft (verde)…….40

Figura 10.Grafica 2. Porcentaje de tensión para cada una de las muestras analizadas…….49

Figura 11.Grafica 2. Porcentaje de flexión para cada una de las muestras analizadas…….50

Figura 12. Grafica 3. Porcentaje de absorción de agua para cada una de las muestras analizadas…….51

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.Clasificación por rango (ASTM D-388)[13]…….19

Tabla 2.Clasificación por rango a partir de análisis elemental [11]…….19

Tabla 3. Procesos avanzados de oxidación [27]…….23

Tabla 4.Tangente de pérdida de solventes orgánicos…….28

Tabla 5. Resultados análisis próximo y último de las muestras de carbón…….35

Tabla 6. Pruebas de solubilidad lignina extraída vs lignina Kraft
(Soluble "+", Insoluble "-"y parcialmente soluble "PS")…….37

Tabla 7.Comparacion entre las principales tensiones identificadas en el espectro IR de lignina Kraft y
Lignina Extraída…….39

Tabla 8. Comparación entre las principales tensiones identificadas en el espectro IR de las
muestras irradiadas con luz ultravioleta…….42

Tabla 9. Análisis elemental método de ultravioleta…….43

Tabla 10.Comparación entre las principales tensiones identificadas en el espectro IR de las
muestras irradiadas con microondas…….45

Tabla 11.Análisis elemental método microondas…….46

Tabla 12. Resultados de tensión máxima en (MPa), flexión máxima en (Gpa) y
porcentaje de absorción de agua en 24h, para cada una de las muestras de
madera evaluadas…….48

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografía 1. Muestra 1……..…….35

Fotografía 2. Muestra 3……..35

Fotografía 3. Muestra 2……..35

Fotografía 4. Muestra 4……..35

Fotografía 5. Extracción de la lignina……..37

Fotografía 6. Horno microondas utilizado……..44

Fotografía 7. Muestra lista para irradiación……..44

Fotografía 8. Producto obtenido……..47

Fotografía 9. Shimadzu Universal Testing Machine models 100kN ~ 1000kN……..48

Fotografía 101.Producto maderable de Cascarilla de arroz y mezcla melanina/formaldehido. a) Muestra de madera para prueba de tensión. b) Muestra de madera para prueba de Flexión. c) Muestra de madera para prueba de Humedad……..52

Fotografía 11. Producto maderable de Cascarilla de arroz, mezcla melanina/formaldehido y lignina Kraft sin modificar. a) Muestra de madera para prueba de tensión. b) Muestra de madera para prueba de Flexión. c) Muestra de madera para prueba de Humedad……52

Fotografía 12. Producto maderable de Cascarilla de arroz, mezcla melanina/formaldehido y lignina extraída sin modificar. a) Muestra de madera para prueba de tensión. b) Muestra de madera para prueba de Flexión. c) Muestra de madera para prueba de Humedad……53

Fotografía 13. Producto maderable de Cascarilla de arroz, mezcla melanina/formaldehido y lignina extraída irradiada por UV sin H2O2. a) Muestra de madera para prueba de tensión. b) Muestra de madera para prueba de Flexión. c) Muestra de madera para prueba de Humedad……53

Fotografía 14. Producto maderable de Cascarilla de arroz, mezcla melanina/formaldehido y lignina extraída irradiada por MW sin H2O2. a) Muestra de madera para prueba de tensión. b) Muestra de madera para prueba de Flexión. c) Muestra de madera para prueba de Humedad……53

Fotografía 15. Producto maderable de Cascarilla de arroz, mezcla melanina/formaldehido y lignina extraída irradiada por UV con H2O2 al 2,5% mod. a) Muestra de madera para prueba de tensión. b) Muestra de madera para prueba de Flexión. c) Muestra de madera para humedad……54

Fotografía 16. Producto maderable de Cascarilla de arroz, mezcla melanina/formaldehido y lignina extraída irradiada por MW con H2O2 al 2,5% mod. a) Muestra de madera para prueba de tensión. b) Muestra de madera para prueba de Flexión. c) Muestra de madera para humedad……54

Fotografía 17. Producto maderable de Cascarilla de arroz, mezcla melanina/formaldehido y lignina extraída irradiada por UV con H2O2 al 10% mod. a) Muestra de madera para prueba de tensión. b) Muestra de madera para prueba de Flexión. c) Muestra de madera para prueba de humedad……55

Fotografía 18.Producto maderable de Cascarilla de arroz, mezcla melanina/formaldehido y lignina extraída irradiada por MW con H2O2 al 10% mod. a) Muestra de madera para prueba de tensión. b) Muestra de madera para prueba de Flexión. c) Muestra de madera para prueba de humedad……55

Fotografía 19. Producto maderable de Cascarilla de arroz, mezcla melanina/formaldehido y lignina extraída irradiada por UV con H2O2 al 20% mod. a) Muestra de madera para prueba de tensión. b) Muestra de madera para prueba de Flexión. c) Muestra de madera para prueba de humedad……55

Fotografía 20. Producto maderable de Cascarilla de arroz, mezcla melanina/formaldehido y lignina extraída irradiada por MW con H2O2 al 20% mod. a) Muestra de madera para prueba de tensión. b) Muestra de madera para prueba de Flexión. c) Muestra de madera para prueba de humedad……55

LISTA DE ECUACIONES

Ecuación 1.Ejemplos de reacciones de ozonización: (a) selectiva, (b) no selectiva [27]……24

Ecuación 2.. Reacciones de ozonización con peróxido de hidrogeno: cadena de reacciones que describe la descomposición del ozono con el peróxido. [27] ……24

Ecuación 3.Semirreacciones de oxidación electroquímica. [27]……25

Ecuación 4.Radiolisis del agua [27]……25

Ecuación 5.Fotolisis del agua [27]……26

Ecuación 6.Reacciones ultravioleta con ozono: (a) Formación del peróxido a partir de la irradiación del ozono (b) Fotolisis del peróxido [27]……26

Ecuación 7.Reacción peróxido de hidrogeno con UV……26

Ecuación 8.Tangente de perdida……28

Ecuación 9.Hidrolisis acida purificación de la lignina……37

Ecuación 10. Degradación de la lignina con H2O2……41

Ecuación 11. Reacción de acetilación de la lignina……41

Ecuación 12.Reacción de condensación de la resina melanina/formaldehido……49

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. Espectro IR lignina Kraft……61

Anexo 2. Espectro IR lignina extraída……61

Anexo 3. IR Blanco ultravioleta……62

Anexo 4. IR prueba con H_2O_2 2,5% hv, sin modificar……62

Anexo 5. IR prueba con H_2O_2 2,5% hv, modificada……63

Anexo 6. IR prueba con H2O2 10% hv, sin modificar……63

Anexo 7. IR prueba con H2O2 10% hv, modificada……64

Anexo 8. IR prueba con H2O2 20% hv, sin modificar……64

Anexo 9.IR prueba con H2O2 20% hv, modificada……65

Anexo 10.IR Blanco MW……65

Anexo 11.IR prueba con H2O2 2,5% MW, modificada……66

Anexo 12.IR prueba con H2O2 2,5% MW, sin modificar……66

Anexo 13.IR prueba con H2O2 10% MW, sin modificar……67

Anexo 14.IR prueba con H2O2 20% MW, modificada……67

Anexo 15.IR prueba con H2O2 20% MW, sin modificar……68

Anexo 16.IR prueba con H2O2 10% MW, modificada……68

Anexo 17. Grafica de flexión muestra 1, prueba 1……69

Anexo18.Grafica de flexión muestra 2, prueba 1……69

Anexo19.Grafica de flexión muestra 2, prueba 2……70

Anexo20.Grafica de flexión muestra 3, prueba 1……70

Anexo 21. Grafica de flexión muestra 3, prueba 2……71

Anexo 22. Grafica de flexión muestra 3, prueba 3……71

Anexo 23. Grafica de flexión muestra 4, prueba 1……72

Anexo 24. Grafica de flexión muestra 4, prueba 2……72

Anexo 25. Grafica de flexión muestra 5, prueba 1……73

Anexo 26. Grafica de flexión muestra 6, prueba 1……73

Anexo 27. Grafica de flexión muestra 6, prueba 2……74

Anexo 28.Grafica de flexión muestra 7, prueba 1.....74

Anexo 29.Grafica de flexión muestra 7, prueba 2.....75

Anexo 30.Grafica de flexión muestra 8, prueba 1.....75

Anexo 31.Grafica de flexión muestra 8, prueba 2.....76

Anexo 32.Grafica de flexión muestra 8, prueba 3.....76

Anexo 33.Grafica de flexión muestra 9, prueba 1.....77

Anexo 34.Grafica de flexión muestra 10, prueba 1.....77

Anexo 35.Grafica de flexión muestra 11, prueba 1.....78

Anexo 36.Grafica de tensión muestra 1, prueba 1.....78

Anexo 37.Grafica de tensión muestra 1, prueba 2.....79

Anexo 38.Grafica de tensión muestra 1, prueba 3.....79

Anexo 39.Grafica de tensión muestra 2, prueba 1.....80

Anexo 40.Grafica de tensión muestra 2, prueba 2.....80

Anexo 41.Grafica de tensión muestra 3, prueba 1.....81

Anexo 42.Grafica de tensión muestra 3, prueba 2.....81

Anexo 43.Grafica de tensión muestra 3, prueba 3.....82

Anexo 44.Grafica de tensión muestra 4, prueba 1.....82

Anexo 45.Grafica de tensión muestra 4, prueba 2.....83

Anexo 46.Grafica de tensión muestra 5, prueba 1.....83

Anexo 47.Grafica de tensión muestra 5, prueba 2.(Prueba Fallida).....84

Anexo 48.Grafica de tensión muestra 6, prueba 1.....84

Anexo 49.Grafica de tensión muestra 6, prueba 2.....85

Anexo 50.Grafica de tensión muestra 7, prueba 1.....85

Anexo 51.Grafica de tensión muestra 8, prueba 1.....86

Anexo 52.Grafica de tensión muestra 9, prueba 1.....86

Anexo 53.Grafica de tensión muestra 10, prueba 1.....87

Anexo 54.Grafica de tensión muestra 11, prueba 1.....87

RESUMEN

En los últimos 25 años la tasa de deforestación neta mundial ha disminuido en más del 50 por ciento según explica la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO).[8] La evidente deforestación ha generado una pérdida cercana a los 129 millones de hectáreas de bosques en el planeta desde 1990. Para disminuir los índices de desforestación El Grupo de Investigación en Carbones de la Universidad Distrital Francisco José de Caldas ha planteado como alternativa la producción de madera haciendo uso de lignina extraída de carbón de bajo rango y modificada mediante degradación oxidativa con peróxido de hidrogeno y asistida por microondas (MW, por sus siglas en ingles), [5,6,7] que al reaccionar con la resina e incorporar el soporte natural de celulosa genere un producto maderable de características óptimas para ser implementado a la industria.

El diseño experimental consiste de tres etapas: la primera es la caracterización y estandarización del carbón de bajo rango y de la lignina extraída, en la segunda se plantea la modificación estructural de la lignina mediante la degradación oxidativa con peróxido de hidrogeno asistida por MW generando un aumento en la actividad química de la lignina original con una posterior reacción de acetilación, la tercera etapa consiste en la elaboración del producto maderable. Con el propósito de optimizar el proceso para que sea rentable a nivel industrial, se ha propuesto implementar la técnica de degradación oxidativa asistida por MW, que en comparación a las técnicas de radiación UV y enzimas lignolíticas trabajadas anteriormente: requiere menos tiempo y menor consumo energético.

Como resultado de la primera etapa se obtuvo que de las cuatro muestras recolectadas de la mina "Cajitas" del municipio de Paipa Boyacá la muestra N° 3 tomada a 1 metro de profundidad presento las mejores características, para este trabajo, tratándose del carbón de menor rango de todos los recolectados y que según el análisis realizado se determinó que se trata de un carbón tipo lignito, de esta muestra se obtuvo la lignina con la cual se continuo trabajando, esta lignina fue comparada con una muestra de lignina Kraft para tener certeza de que no se tratara de ningún otra sustancia extraída del carbón. La segunda etapa dio resultados favorables de oxidación y acetilación de la lignina en las condiciones establecidas en la metodología; en la tercera etapa los productos obtenidos no presentaron las características esperadas, dando como resultado unos tableros de bajas características en comparación con los datos presentados por aglomerados comerciales, aunque cabe resaltar que la acetilación realizada le dio un mayor carácter hidrófobo al producto elaborado. Finalmente se pudo determinar que los métodos utilizados, aunque si mejoran la reactividad de la lignina no son viables para para la elaboración de un producto de características similares a las de la madera, debido a la inferioridad de las características analizadas.

INTRODUCCIÓN

Uno de los componentes principales de la madera natural es la lignina la cual es el biopolímero responsable de proporcionar resistencia mecánica a la madera. El Semillero de Investigación en Carbones de la Universidad Distrital Francisco José de Caldas ha trabajado en la fabricación de un compuesto maderable biosintético en donde se emplea como una de las materias primas la lignina extraída de un carbón de bajo rango, esta lignina es modificada estructuralmente en función de incrementar su reactividad química para lo cual se han implementado diversas técnicas de laboratorio como la radiación UV y el uso de enzimas lignolíticas, con el fin de aumentar la reactividad del biopolímero se genera una posterior incorporación de oxígeno que se realiza a través de reacciones como la hidroximetilación, así al momento de incorporarse el soporte natural de celulosa se obtenga un compuesto biosintético de características semejantes a la madera; obteniéndose hasta el momento un progreso significativo del producto respecto a sus características mecánicas en comparación a la madera natural.

En base a lo anterior se presenta una investigación donde se propone un esquema experimental de tres etapas: la primera consiste en la caracterización y estandarización del carbón de bajo rango y de la lignina extraída, en la segunda se plantea la modificación estructural de la lignina mediante la degradación oxidativa con peróxido de hidrogeno asistida con radiación por microondas, donde se espera generar un aumento en la actividad química de la lignina original con una posterior reacción de acetilación y la tercera etapa consiste de la elaboración del producto con características similares a las de la madera a partir de la lignina modificada.

Con el fin de optimizar el proceso para que sea rentable a nivel industrial, ha sido necesario disminuir los costos involucrados en el proceso de su elaboración, por lo cual hemos considerado en la segunda etapa realizar la modificación estructural de la lignina, mediante la implementación de una degradación oxidativa generada por reacción con peróxido y asistida con radiación por microondas, un proceso de bajo costo tanto económico como energético, en un periodo de tiempo relativamente corto.

ANTECEDENTES

El carbón al ser un producto de la degradación vegetal, presenta un porcentaje significativo de contenido de lignina, el cual varía dependiendo de su rango. En el Semillero de Investigación en Carbones de la Universidad Francisco José de Caldas se ha venido trabajando con la lignina extraída del carbón de bajo rango puesto que este es el que presenta mayor contenido del biopolímero. En 2006, Gaitán y col.[1] compararon los métodos tradicionales de extracción de lignina (Sosa y Sulfito) siendo el método Sosa el que presentó los mejores rendimientos (cercanos al 28%), estudio confirmado en el 2008 por Téllez y Torres[2] utilizando carbón leonardítico en el cual obtuvieron un rendimiento de 20% donde se concluyó que con un carbón de menor rango el rendimiento seria mayor.

Con base en lo anterior se ha procedido a realizar la modificación estructural de la lignina extraída para lo cual se han utilizado métodos como el de radiación con UV estandarizado por Gordillo[3] en el 2011 donde el resultado obtenido fue un máximo rendimiento a las 12 horas de exposición, posteriormente Salamanca y Rodríguez[4] en 2015, comprobaron que el tiempo óptimo de despolimerización de la lignina por irradiación UV fue de 12 horas con lo cual ellos dedujeron que en este periodo de tiempo se incorpora la mayor cantidad de grupos hidroximetil que pueden ser acoplados en la reacción con formaldehido, evidenciándose un incremento de oxigeno levemente superior al 32 %.

En esta investigación se pretende aplicar el método de degradación oxidativa con peróxido de hidrógeno asistido por radiación con microondas, el cual ha sido implementado en ligninas de pino (LAA y LKM)[5] donde por análisis UV-Vis y FTIR se evidencia el aumento de señales de grupos carbonilo; además, se observó un aumento en la tensión superficial del producto obtenido en comparación con la muestra inicial[5]; método utilizado también por Delgado[6] en su investigación "*Síntesis asistida por microondas de derivados acilados de lignina de diferentes masas molares con posible actividad superficial"* para modificar la lignina por incorporación de grupos ester-acido a la molécula donde los derivados obtenidos presentaron disminución en su tensión superficial. En la investigación "D*erivados grasos de lignina obtenidos por reacciones asistidas con microondas"* [7] se confirma la incorporación de cadenas largas a la estructura de la lignina por medio de reacciones de esterificación y acilación asistido por radiación MW no focalizada dando como resultado un producto de carácter hidrofóbico, donde finalmente se concluye que el método es rápido, eficiente y económico.

En la elaboración del producto maderable de características óptimas para la construcción se han implementado técnicas tales como la elaboración de los tableros hechos a partir de aglomerados, y en particular se ha implementado resinas como adhesivos en la fabricación de tableros de partículas: Fenol formaldehído (FF), Mezcla condensada de Melamina, Urea y Fenol formaldehído (MUFF) e Isocyanato (Ic). Como describe Peredo[15], en 1988, siendo de nuestro interés la resina MUFF, empleado por Salamanca y Rodríguez[4], para la elaboración del producto maderable a partir de la lignina modificada y el soporte natural de cascarilla de arroz.

JUSTIFICACION

En la actualidad, los bosques del mundo siguen disminuyendo a medida que la población aumenta y las áreas forestales se reconvierten a la agricultura y otros usos, pero en los últimos 25 años la tasa de deforestación neta mundial ha disminuido en más del 50 por ciento según explica la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) [8]. La evidente desforestación de los bosques ha generado una pérdida cercana a los 129 millones de hectáreas de bosques en el planeta, desde 1990, según informa la FAO en su reporte titulado, *La Evaluación de los recursos forestales 2015*[9]. En los últimos se años se refleja el aumento paulatino de las reservas forestales protegidas, correspondientes a políticas internas de los países en su proceso nacional de protección forestal. El director general de la FAO, Jose Graziano da Silva[8], afirma: *"Los bosques juegan un papel fundamental en la lucha contra la pobreza rural, en la seguridad alimentaria y en proporcionar a las personas medios de subsistencia y aportan servicios ambientales vitales como aire puro y agua, la conservación de la biodiversidad y la lucha contra el cambio climático"* , con lo cual, él como una de las mayores autoridades en el mundo en lo que concierne a los procesos de desforestación, recalca que la tendencia alentadora sobre la reducción de las tasas de desforestación y emisiones de carbono de los bosques, acompañado de las políticas públicas de cada uno de los países participes de la FAO, presenta actualmente un incremento del 81% de los inventarios forestales nacionales, lo que supone estadísticamente un incremento de las zonas forestales en los últimos 10 años.

Sin embargo, pese a lo anteriormente mencionado, en el territorio colombiano que está cubierto por 59 millones de hectáreas de bosques, y ocupa el tercer lugar en Suramérica, en cuanto a superficie de bosques, los estudios indican que en los últimos 20 años, se han perdido aproximadamente 5,4 millones de hectáreas de bosques, como se indica en el estudio realizado por el IDEAM[10] en el 2011, la cobertura boscosa total había descendido a 59,021,819 hectáreas en el 2010, en comparación con las 64,442,269 hectáreas reportadas en el año 1990, convirtiendo a Colombia en uno de los países más vulnerables de la región a eventos climáticos extremos, lo cual se verifica estudiando todas las pérdidas materiales y humanas que ha padecido el país, principalmente en la última década. Hay que recalcar que la pérdida de bosques afecta directamente los suministros y la disponibilidad del agua, que ha afectado tanto en los últimos años a la población colombiana, principalmente en las extremas temporadas de verano. Por otra parte, un problema asociado es la pérdida de biodiversidad debido a la destrucción de los ecosistemas del territorio nacional, la cual genera que cerca de 500 especies nativas se encuentren en peligro de extinción.

Entidades como la FAO y el IDEAM, en conjunto con el Ministerio de Medio Ambiente [10] afirman que *"En Colombia las principales causas de la deforestación son la expansión de la frontera agropecuaria, especialmente para ganadería extensiva, siembra de cultivos ilícitos, tala ilegal, minería, infraestructura, incendios forestales y presión por el crecimiento poblacional"*. La segunda causa de deforestación en Colombia es la tala ilegal, producto de las operaciones ilegales en el sector forestal, que tiene lugar cuando se extrae, transporta, elabora, compra o vende madera, infringiendo leyes nacionales.

Con el motivo de incentivar una alternativa amigable con el ambiente y así subsanar en gran medida la explotación ilegal de los bosques, el Grupo de Investigación en Carbones de la Universidad Distrital ha venido trabajando a lo largo de los últimos años en la obtención de un producto maderable de características similares a la madera, elaborado a partir de lignina extraída de carbón de bajo rango. Con el fin de optimizar el proceso y reducir costos para la obtención de un producto de buenas características mecánicas, se ha considerado mejorar el proceso para aumentar la actividad química de la lignina, empleando la técnica de degradación oxidativa mediante su reacción con peróxido de hidrógeno potenciada con radiación de microondas, con lo que se espera obtener un aumento considerable en la actividad química de la lignina que permita obtener un producto sintético maderable, de alta calidad y en comparación con los trabajos anteriormente realizados (UV, degradación enzimática), se espera un aumento considerable en la eficiencia, además de reducción de costos y tiempo.

OBJETIVOS

General:

Generar un incremento en la actividad química de la lignina extraída a partir carbón de bajo rango mediante su degradación oxidativa con peróxido de hidrogeno asistida por radiación con microondas y así obtener fracciones lignolíticas con un alto factor de acoplamiento a resinas poliméricas que permitan la obtención de un producto de características similares a las de la madera.

Específicos

- Caracterizar una serie de muestras de carbón extraídas de la mina ‘Cajitas ‘del municipio de Paipa, Boyacá con el fin de seleccionar la muestra más adecuada para la investigación.
- Extraer, purificar y caracterizar la lignina a partir de la muestra de carbón seleccionada.
- Implementar modificaciones estructurales a la lignina oxidada para aumentar el factor de acoplamiento con las resinas poliméricas.
- Elaborar un producto con características similares a las de la madera a partir de la lignina extraída y modificada
- Realizar una completa caracterización de las propiedades físicas del producto maderable obtenido.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Origen y Naturaleza Química del Carbón Mineral

El carbón es una masa estratificada densa de materia vegetal, formada mediante la descomposición, sedimentación y endurecimiento de material vegetal prehistórico como resultado de acción geológica, generando tanto cambios físicos y químicos en la vegetación que sufre un proceso de degradación dependiendo la posición geográfica en que se encuentren, al aumentar la presión y temperatura, transformando aquella materia vegetal en turba, la cual mediante el proceso de carbonificación, se convierte en "lignito" [11].

En comparación con otros carbones, el lignito es bastante suave y su color puede variar de negro oscuro a varios tonos de marrón. Con lo cual, durante millones de años, los efectos persistentes de la temperatura y la presión han producido cambios en el lignito, aumentando progresivamente su madurez orgánica transformándolo en la gama conocida como carbones "sub-bituminosos", dando paso a su vez a la formación de carbones más compactos y negros, llamados "bituminosos" o "carbones duros", que posteriormente bajo las condiciones adecuadas, y el aumento de la madurez puede formar finalmente antracita [11-12].

1.2. Generalidades del carbón

El carbón está compuesto en mayor abundancia por elementos tales como: carbono, hidrógeno y oxígeno, con presencia en menor medida de azufre, nitrógeno y otras pequeñas trazas de varios elementos inorgánicos, los cuales luego de varias alteraciones físicas y químicas son transformados de compuestos carbonados, principalmente polímeros orgánicos tales como la celulosa y la lignina, entre otros dando como resultado subproductos (CO2, CH4) que son liberados al ambiente o capturados en el conglomerado estructural del carbón [12].

1.2.1. Clasificación del carbón

Según la norma ASTM D-388 la clasificación del carbón es: lignitos, sub-bituminosos, bituminosos y antraciticos según se grado de metamorfismo para a través de esta clasificación se pueden diferenciar sus características propiedades y posibles usos. [11] en la tabla 1 se encuentra la clasificación según rangos establecidos para poder calorífico, carbono fijo y materia volátil (en base seca libre de material mineral), mientras la tabla 2 presenta los rangos utilizados al realizar análisis elemental donde la relación (C+H/O) aumenta conforme aumenta el rango del carbón.

Tabla 1. Clasificación por rango (ASTM D-388)[13]

Tipos	Clase	Límites de Carbón Fijo / %m, bslmm		Límites de Materia Volátil / %m, bslmm		Límites de Poder Calorífico Btu/lb /%m, bhlmm		Carácter Aglomerante
		Igual o Mayor que	Menor que	Igual o mayor que	Menor que	Igual o mayor que	Menor que	
Antracíticos	Meta-antracita	98	---	---	2	---	---	No Aglomerante
	Antracita	92	98	2	8	---	---	
	Semiantracita	86	92	8	14	---	---	
Bituminosos	Bituminoso Bajo Volátil	78	86	14	22	---	---	Comúnmente Aglomerante
	Bituminoso Medio Volátil	69	78	22	31	---	---	
	Bituminoso Alto Volátil A	---	69	31	---	14000	---	
	Bituminoso Alto Volátil B	---	---	---	---	13000	14000	
	Bituminoso Alto Volátil C	---	---	---	---	11500	13000	
Sub-Bituminosos	Sub-Bituminosos A	---	---	---	---	10500	11500	No Aglomerante
	Sub-Bituminosos B	---	---	---	---	9500	10500	
	Sub-Bituminosos C	---	---	---	---	8300	9500	
Lignitos	Lignito A	---	---	---	---	6300	8300	No Aglomerante
	Lignito B	---	---	---	---	---	6300	

%m: Porcentaje de masa, **bslmm:** Base seca libre de materia mineral, **bhlmm:** Base húmeda libre de materia mineral.

Tabla 2. Clasificación por rango a partir de análisis elemental [11]

Tipo	Clase	Materia Volátil / %m	Hidrógeno / %m	Carbono / %m	Oxígeno / %m	C/H	C+H/O
Antracíticos	Meta-antracita	1,8	2,0	94,4	2,0	4,6	50,8
	Antracita	5,2	2,9	91,0	2,3	33,6	42,4
	Semi Antracita	9,9	3,9	91,0	2,8	23,4	31,3
Bituminosos	Bituminoso Bajo Volátil	19,1	4,7	89,9	2,6	19,2	37,5
	Bituminoso Medio Volátil	26,9	5,2	88,4	4,2	16,9	25,1
	Bituminoso Alto Volátil A	38,8	5,5	83,0	7,3	15,0	13,8
	Bituminoso Alto Volátil B	43,6	5,6	80,7	10,8	14,4	8,1
	Bituminoso Alto Volátil C	44,6	4,4	77,7	13,5	14,2	6,2
Sub-Bituminosos	Sub-Bituminosos A	44,7	5,3	76,0	16,4	14,3	5,0
	Sub-Bituminosos B	42,7	5,2	76,1	16,6	14,7	5,0
	Sub-Bituminosos C	44,2	5,1	73,9	19,2	14,6	4,2
Lignitos	Lignito A	46,7	4,9	71,2	21,9	14,5	3,6

1.3. Lignina

La lignina es uno de los constituyentes básicos de la madera y otras materias vegetales. El contenido en lignina de las plantas es variable según la especie; y dentro de una misma especie varía según la porción de árbol que se tome[19], en el proceso de carbonificación que sufre esta materia vegetal lo anteriormente dicho es determinante para aproximar el porcentaje de lignina presente en carbones de bajo rango (turba y lignito), con cierto grado de variación dependiendo de las condiciones en la que se encuentren estos carbones, no obstante se puede considerar que los materiales lignocelulósicos están constituidos por rangos que varían de la siguiente forma: Celulosa: 38-50%; Hemicelulosa: 23-32% y Lignina: 15-25%[20].

La lignina cumple la función de cimentar las fibras de celulosa de la madera y proporcionar rigidez a las mismas, al no conocerse un método de separación cuantitativo para extraer la lignina de la madera sin alterar su estructura, se obtienen ligninas con diferentes denominaciones (lignina kraft, Alcell, Klason, Björkman, etc.) en función del método de separación empleado. La lignina puede considerarse una red polimérica tridimensional al azar formada por unidades de fenilpropano unidas entre sí en diferentes posiciones (Figura 1). En cuanto al grado de polimerización, resulta difícil de establecer correctamente, dada la ruptura hidrolítica que inevitablemente acompaña a la extracción. Lo que sí parece evidente, de todas las estructuras propuestas para las ligninas, es el gran contenido de núcleos aromáticos, lo cual en principio favorece un mejor ordenamiento tras un eventual tratamiento térmico, en el caso de otros polímeros naturales como la celulosa [19].

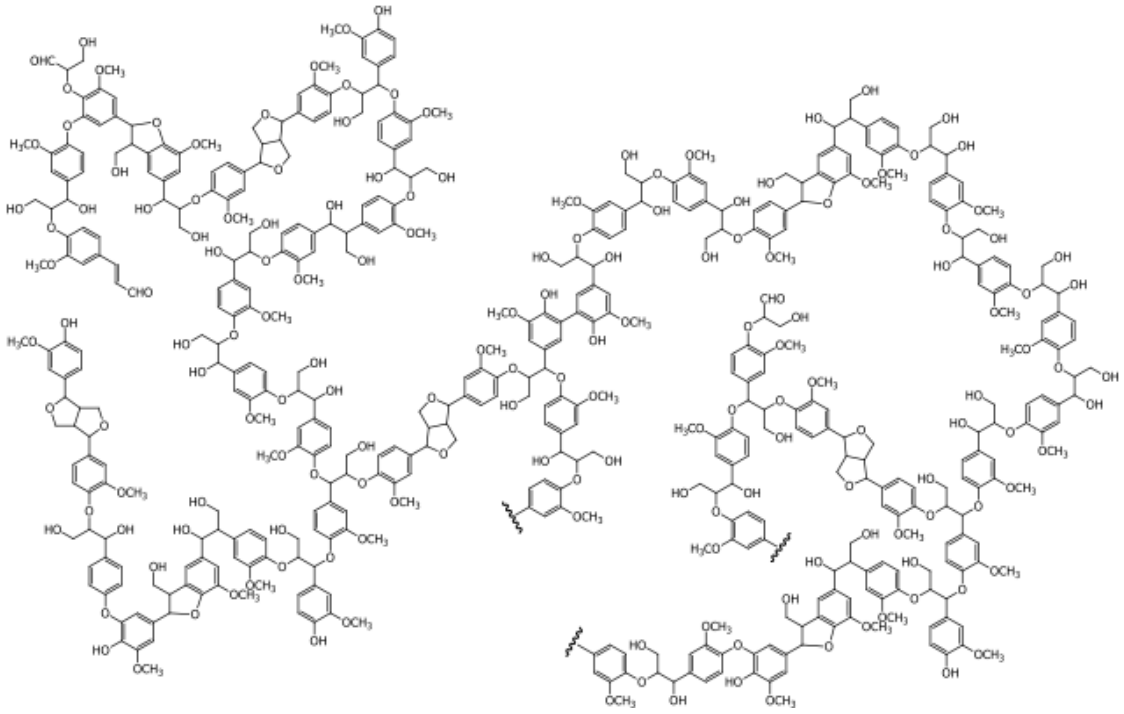


Figura 1. Estructura de la lignina de madera aserrada [20]

La lignina es un biopolímero que está conformado esencialmente de tres unidades de derivados de fenilpropanoides básicos: el alcohol p-cumarílico, el alcohol coniferílico y el alcohol sinapílico, cuyas estructuras se muestran en la Figura 2[21]. Aunque hay diversos tipos de ligninas respecto a la enorme

variabilidad que presentan en sus estructuras tridimensionales y a la abundancia de varias especies de fenilpropanos, en estado vegetal presentan incontables sitios activos que le permiten interactuar con la celulosa y la pared celular de las especies vegetales, y en contra posición es bien conocido que la lignina obtenida de carbón aunque presenta una notable degradación y por consiguiente una disminución de sus sitios activos, aún conserva características como un biopolímero estructural funcional.

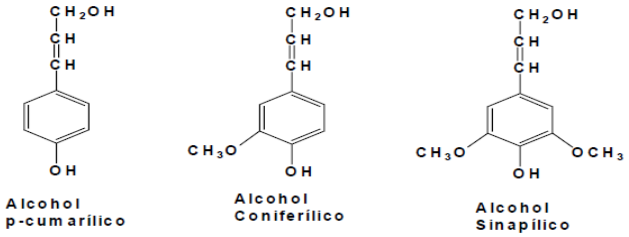


Figura 2. Unidades y monómeros básicos de la lignina [21]

1.3.1. Tipos de ligninas

Dado que la composición, y estructura de la lignina varía dependiendo de su origen y el método de extracción o aislamiento utilizado **[20]**, entre los procesos más asequibles en la actualidad son tres tipos los que se destacan: tipo sulfito, kraft y soda; que se describen a continuación **[23,24]**.

1.3.1.1. Lignina Kraft

Se trata de la lignina obtenida en un proceso en el que se emplea NaOH y Na_2S a 180°C y a una presión de entre 7 y 10 bar por un periodo de tiempo no mayor a 2 horas, donde estos reactivos actúan sobre los enlaces éter formando grupos hidroxilo de esta forma la lignina se disuelve en medio alcalino para posteriormente precipitarla en medio acido a través de dos etapas empleando en la primera CO_2 y en la segunda etapa H_2SO_4 hasta un pH final de 2-3, el mayor inconveniente de este método es el impacto ambiental a causa de los reactivos utilizados. [14]

1.3.1.2. Lignina Sulfito

Es producida por el proceso sulfito para fabricación de pasta de celulosa siendo uno de los más ampliamente utilizados en el pasado. Inicialmente se empleó el uso de bisulfito de calcio, un producto químico económico utilizado en la fabricación de pasta que no se podía recuperar de manera eficiente, propició el desarrollo de otros usos para estos licores, como por ejemplo la producción de lignosulfonatos de calcio. En el proceso de extracción de pasta de sulfito, la madera se coloca en digestión con una solución acuosa de sulfito o bisulfito de sodio, amonio, magnesio o calcio a 140-170 ºC ajustando el pH conforme a la solubilidad de los compuestos involucrados en el proceso, generando a su vez una serie de procesos químicos como: ruptura de los enlaces entre la lignina y los carbohidratos, ruptura de los enlaces C-O que interconectan las unidades de lignina y la sulfonación de las cadenas alifáticas de la lignina. Durante el proceso entre 4-8% de azufre es incorporado a la lignina parcialmente degradada formando en su mayoría grupos sulfonato.[20]

1.3.1.3. Lignina Soda

Esta lignina es el producto del proceso utilizado para obtener celulosa de fuentes no madereras como la paja para la elaboración de papel, en este caso una solución de NaOH digiere la materia prima a una temperatura inferior a 160°C, donde se rompen los enlaces tipo éter entre la lignina y los carbohidratos, a diferencia del método Kraft en la lignina soda no hay presencia de nucleófilos fuertes como el sulfuro, pero al igual que la Kraft es precipitada en medio acido. En conclusión, la lignina tipo soda a nivel comercial es la más semejante a la lignina en estado natural, debido a que el proceso es poco invasivo a nivel químico. [20]

1.3.1.4. Lignina Sosa

Entre los distintos tipos de ligninas, uno de los más prometedores es sin duda la lignina obtenida a través del proceso Sosa, debido al alto contenido de grupos carboxilo obtenidos mediante este método teniendo un alto margen de degradación en comparación con las anteriores, lo que la convierte en la más apta para modificar, siendo una buena materia prima para la formulación de adhesivos en la fabricación de tableros de partículas en especial al ser combinadas con resinas fenólicas. [29]

El método Sosa modificado se trabaja a diferentes concentraciones de álcali, empleando como mezcla extractante 7 ml de NaOH (10, 20, 30, y 40% P/V (Peso /Volumen)) y 50 ml de Na2Co3 10% P/V, durante tiempo de 48h, 72h y 95h, a 120 °C, el licor negro se acidifica con H2SO4 hasta pH 2 siendo posteriormente lavado con agua destilada hasta pH 6, obteniéndose de esta forma la lignina pura.

1.3.2. Caracterización de la Lignina

La caracterización de la lignina se basa en construir una estructura de la misma a partir del análisis de los grupos funcionales presente en la molécula, este análisis es un método importante al momento de clasificar al biopolímero según su uso potencial. [14]

1.3.2.1. Grupos funcionales

Las funciones de monómeros que componen la lignina no son las únicas existes en su estructura debido a que cuenta con algunos grupos principales como son los hidroxilos fenólicos, los metoxilos y los carbonilos, que varían en su proporción conforme a la procedencia y al método de extracción aplicado a la lignina. [14]

1.3.2.1.1. Hidroxilos fenólicos

La estructura de la lignina habitualmente se compone de hidroxilos fenólicos entre 0,2 y 0,4 mol.[33] Estos hidroxilos proporcionan información acerca de la estructura, la reactividad, el mecanismo y la magnitud de su degradación, los hidroxilos fenólicos son de gran importancia cuando se requiere la preparación de varios derivados como son las resinas fenólicas donde aumentan la reactividad de la lignina con el formaldehido.[14] No obstante, la determinación de los hidroxilos fenólicos aun no es viable con facilidad debido a la pluralidad y complejidad del biopolímero de lignina [36].

1.3.2.1.2. Metoxilos

Los grupos metoxilos se presentan en los diversos materiales lignocelulósicos, en proporciones variadas ya que su contenido no depende sólo del origen de la planta (coníferas y frondosas es entre 14-16% y 17-22%, respectivamente), sino del método de extracción. Debido a su importancia en el estudio de la lignina, se han elaborado varios métodos para su análisis descritos por Zakis en 1994[34].

1.3.2.1.3. Carbonilos

Son grupo de gran interés al momento de estudia la estructura de la lignina y sus variaciones luego de ser expuesta a algún tratamiento donde se pueda dar lugar a modificaciones estructurales como el proceso de elaboración del papel; es importante tener en cuenta que el método utilizado para el análisis de la estructura de la lignina influirá en el contenido de los distintos grupos carbonilo. [14]

1.4. Procesos avanzados de oxidación (POA´s)

Son aquellos procesos físico químicos con capacidad de producir cambios estructurales en las moléculas de compuestos orgánicos, que generan especies altamente oxidantes y con alto grado de reactividad, principalmente radicales hidroxilo (OH°) y en cantidad suficiente para interaccionar con compuestos orgánicos en el medio[27]; estos procesos se diferencian en la forma de producir dichos radicales además comúnmente se utilizan combinaciones con peróxido de hidrógeno, ozono (O3), radiación ultravioleta y fotocatálisis; estos procesos se pueden dividir en dos grupos fotoquímicos y no-fotoquímicos como se muestra en la tabla 3. Las principales características de estos procesos son las siguientes:

- Baja selectividad, aumentado la capacidad de oxidación lo cual es favorable en casos de tratamiento de contaminantes. [28]
- Alta capacidad para producir cambios a nivel estructural de moléculas orgánicas. [28]
- Bajo consumo energético en comparación con otros métodos (por ejemplo, la incineración).[27]
- Baja producción de subproductos (por ejemplo, lodos en tratamiento de aguas). [27]
- Alta eficiencia en el tratamiento de contaminantes. [27]
- Bajas condiciones de presión y temperatura.

Tabla 3. Procesos avanzados de oxidación [27]

Procesos avanzados de oxidación	
Procesos no fotoquímicos	**Procesos fotoquímicos**
Ozonización en medio alcalino	Oxidación en agua (sub y supercrítica)
Ozonización con peróxido de hidrógeno	Procesos fotoquímicos
Procesos Fentón y relacionados	Ultravioleta de vacío
Oxidación electroquímica	Ultravioleta con peróxido de hidrógeno
Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones	Ultravioleta con ozono
Plasma no térmico	Foto-Fentón y relacionadas
Descarga electrohidráulica - ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea

El presente trabajo se basa en la comparación de dos POA´s uno fotoquímico que es el de ultravioleta con peróxido de hidrogeno y el otro es oxidación con peróxido de hidrogeno potenciada con microondas un proceso no fotoquímico. A continuación, se describen brevemente algunos de los procesos mencionados en la tabla 3.

1.4.1. Procesos no fotoquímicos

1.4.1.1. Ozonización en medio alcalino

Este método se basa en la posibilidad que tiene el ozono de reaccionar de forma directa, lenta y selectiva con un sustrato orgánico, o producir radicales de forma rápida y no selectiva. [27]

$$O_3 + S \rightarrow S + HO^{\cdot} \quad \text{(a)}$$

$$2O_3 + H_2O \rightarrow 2HO^{\cdot} + 2O_2 + HO_2^{\cdot} \quad \text{(b)}$$

Ecuación 1. Ejemplos de reacciones de ozonización: (a) selectiva, (b) no selectiva [27]

En la ecuación 1, la reacción (a) se da de forma satisfactoria en medios ácidos y compuestos orgánicos no saturados, con grupos cromóforos o grupos amino; mientras la reacción (b) se puede iniciar con distintas especies como las sustancias húmicas o iones hidróxido, siendo más eficiente en medios alcalinos. [27]

En este método la materia orgánica reaccionara en una combinación de ambos tipos de reacciones, dependiendo de factores como la composición del sustrato, el pH y la dosis de ozono utilizado; el ozono es un buen oxidante y también tiene poder bactericida razón por la cual este método es utilizado para purificación de aguas además puesto que se transforma en O_2 y H_2O no es toxico en comparación con los métodos tradicionalmente utilizados. [27]

1.4.1.2. Ozonización con peróxido de hidrógeno

En este caso se aprovecha el efecto de dos oxidantes combinados que son el ozono y el peróxido de hidrogeno, al iniciar la descomposición del ozono con el peróxido por transferencias de electrones generando radicales HO° a través de las reacciones presentadas en la ecuación 2. [27]

$$H_2O_2 = HO_2^- + H^+$$
$$HO_2^{\cdot} = O_2^{\cdot -} + H^+$$
$$HO_2^- + O_3 \rightarrow O_3^- + HO_2^{\cdot}$$
$$O_2^{\cdot -} + O_3 \rightarrow O_3^- + O_2$$
$$O_3^- + H^+ \rightarrow HO_3 + O_2$$
$$HO_3 \rightarrow HO^{\cdot} + O_2$$
$$O_3 + HO^{\cdot} \rightarrow O_2 + HO_2^{\cdot}$$
$$O_3 + HO_2^{\cdot} \rightarrow 2O_2 + HO^{\cdot}$$

Ecuación 2. Reacciones de ozonización con peróxido de hidrogeno: cadena de reacciones que describe la descomposición del ozono con el peróxido. [27]

Este proceso es costoso, pero rápido y efectivo para la descomposición de compuestos organoclorados lo que lo hace un excelente pos-tratamiento para aguas tratadas en desinfección con cloro o dióxido de cloro. [27]

1.4.1.3. Oxidación electroquímica

Este método se basa en la adición de una corriente eléctrica de 2- 20 A entre dos electrodos en agua generando radicales HO° (ecuación 3) que oxidan la materia orgánica.

$$H_2O \rightarrow HO^{\cdot} + H^+ + e^-$$
$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$$

Ecuación 3. Semirreacciones de oxidación electroquímica. [27]

1.4.1.4. Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones

Se trata de la exposición de la muestra a haces de partículas másicas u ondas electromagnéticas de alta energía. En el caso del agua al penetrar el haz de electrones estos pierden energía por colisiones no elásticas con las moléculas de agua generando los productos que se observan en la ecuación 4. [27]

$$H_2O \rightarrow e^-_{aq} + H^{\cdot} + HO^{\cdot} + H_2 + H_2O_2 + H^+$$

Ecuación 4. Radiolisis del agua [27]

Donde los H° actúan como reductores fuertes que interactúan con la materia orgánica produciendo adición o abstracción de hidrogeno mientras los radicales HO° actúa como oxidante, este método es altamente eficiente en la degradación de compuestos halogenados difícilmente oxidados por HO° obteniéndose productos de menor peso molecular sin generar residuos como lodos o desechos tóxicos. Por otro lado, este proceso requiere de altas dosis de radiación lo que requiere alto consumo energético lo cual no es efectivo económicamente. [27]

1.4.2. Procesos fotoquímicos

Los procesos fotoquímicos presentan las siguientes ventajas [27]:

- No requieren de compuestos químicos para poder funcionar
- Es importante para compuestos que interaccionan lentamente con HO°
- Es un proceso flexible que permite la adición y variación de los oxidantes y las condiciones de operabilidad.

1.4.2.1. Despolimerización de la lignina por radiación UV.

La radiación ultravioleta se trata de una radiación no ionizante encontrada en el espectro electromagnético a una longitud de onda entre 100 y 400 nm; se clasifica en tres tipos: UV-A (315-400 nm), UV-B (280–315 nm) y UV-C (200–280 nm). [30] Esta última es utilizada en la lignina como catalizador de la fotolisis catalítica donde se fraccionan los enlaces éter de los monómeros básicos de la lignina como lo realizaron Vega y Gordillo en 2010 para aumentar la reactividad del biopolímero. [3]

1.4.2.1.1. Ultravioleta de vacío

Este proceso se realiza con ondas menores a 190 nm, por lo que generalmente se utilizan lámparas de Xenón cuya longitud de onda es de 172nm, con el fin de producir la ruptura homolítica de los enlaces. Su mayor uso es en la fotolisis del agua que se muestra en la ecuación 5 donde se producen radicales hidroxilo y átomos de hidrogeno. [27]

$$H_2O + hv \rightarrow HO^{\cdot} + H^{\cdot}$$

Ecuación 5. Fotolisis del agua [27]

Una ventaja importante de este proceso es que no requiere de la adición de químicos, aunque si es necesario el uso de materiales de cuarzo, el suministro de oxígeno y alta potencia.

1.4.2.1.2. Ultravioleta con ozono

En este proceso el ozono al ser irradiado en medio acuoso por luz ultravioleta produce peróxido de hidrogeno (ecuación 6 (a)) que luego se fotoliza generando radicales hidroxilo (ecuación 6(b)) los cuales reaccionaran a su vez con el exceso de ozono del medio como se ve en la ecuación 10.

$O_3 + hv + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2$ (a)

$H_2O_2 + hv \rightarrow 2HO^{\cdot}$ (b)

Ecuación 6. Reacciones ultravioleta con ozono: (a) Formación del peróxido a partir de la irradiación del ozono, (b) Fotolisis del peróxido [27]

El uso de este procedimiento permite el aprovechamiento de las ventajas presentes en los procesos de ultravioleta con peróxido de hidrogeno y de ozono con peróxido de hidrogeno sin las desventajas del ultravioleta directo al no requerir de materiales de cuarzo ya que se puede utilizar longitudes de onda mayores debido a la absortividad molar que presenta el ozono, sin embargo el manejo del ozono es delicado y puede causar problemas de salud y efectos nocivos en el medio ambiente por lo que no es recomendado su uso.[27]

1.4.2.1.3. Radiación ultravioleta con peróxido de hidrogeno

Este método es el más antiguo de los POA's, en este las moléculas de peróxido al ser irradiadas por fotones producen dos radicales HO° por cada molécula como se muestra en la ecuación 7.

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2HO^{\cdot}$$

Ecuación 7. Reacción peróxido de hidrogeno con UV

Este método es favorable por la practicidad del peróxido ya que presenta una gran solubilidad en agua evitando así los problemas de gases que podrían producir otros oxidantes como el ozono, además es térmicamente estable facilitando su almacenamiento y su costo es bajo. No obstante, la baja sección eficaz de absorción de H_2O_2 a 254 nm, exige altas concentraciones del oxidante, además, no es efectivo para degradar alcanos fluorados o clorados, que no son atacados por HO°, y tiene baja eficiencia para tratar aguas de alta absorbancia a longitudes superiores a 300 nm.

1.5. Microondas

Las microondas son utilizadas principalmente en transmisión de información en telecomunicaciones y para transmisión de energía. Aparecen en la región entre el espectro electromagnético entre el infrarrojo y la radiación de radiofrecuencias (Figura 3). Presentan longitudes de onda que oscilan entre 10 cm y 1mm y frecuencias entre 300 GHz y 300 MHz. [17] Los hornos microondas de uso doméstico y los reactores que utilizan microondas para síntesis química funcionan con una frecuencia de 2.45GHz y una longitud de onda de 12.25 cm para evitar interferencias con las redes de transmisión de información [26]

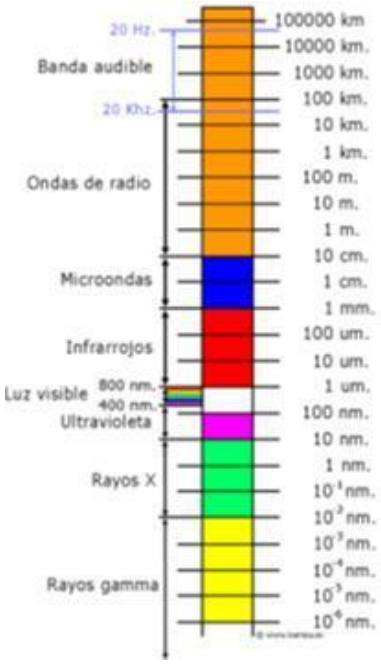


Figura 3. Espectro electromagnético [16]

El calentamiento por irradiación con microondas se produce por acoplamiento de las microondas con las moléculas del disolvente, reactivos o catalizadores presentes en la mezcla de reacción. Los recipientes empleados son transparentes a las microondas, por lo que la irradiación pasa a través de las paredes directamente a todo el volumen de la reacción lo que provoca un gradiente de temperaturas inverso con respecto al calentamiento convencional. [18]

La radiación microondas está constituida por un campo eléctrico y un campo magnético, que se propagan de forma perpendicular, de los cuales solo el campo eléctrico transfiere la energía que conduce al calentamiento de las sustancias, también conocido como calentamiento dieléctrico, provocado por dos mecanismos principales: interacción de dipolos donde la irradiación de la muestra resulta en el alineamiento de los dipolos en el campo eléctrico aplicado [17], como este campo aplicado oscila, el campo de los dipolos tiende a realinearse con el campo eléctrico oscilante , en este proceso, a través de la fricción y de la pérdida dieléctrica, se produce calor. La cantidad de energía generada en este proceso está directamente relacionada con la capacidad de la sustancia de alinearse con la frecuencia del campo aplicado [18]. El segundo es el mecanismo de conducción iónica, el cual tiene

lugar a través del movimiento de partículas cargadas cuando se someten a la acción de un campo electromagnético, dicho mecanismo es de gran importancia en reacciones que implican el calentamiento de líquidos iónicos. Estas pérdidas dependen del tamaño, carga, conductividad de los iones disueltos y de la interacción de estos últimos con el disolvente. [18]

1.5.1. Propiedades dieléctricas

Las propiedades dieléctricas de un material son las responsables de su capacidad de convertir la energía electromagnética en calor, la cual se determina por medio de la tangente de pérdida o tan δ que se puede obtener por medio de la ecuación (8)

$$\tan \delta = \varepsilon'' / \varepsilon'$$

Ecuación 8. Tangente de perdida

Donde ε'' es la perdida dieléctrica, que indica la eficiencia para que la radiación electromagnética se convierta en calor

Y ε' es la constante dieléctrica

Para tener un medio de reacción óptimo es necesario identificar el valor ideal de la tangente de pérdida del medio; la tan δ se puede clasificar de tres formas según sea su facilidad por absorber microondas: Alta tan $\delta > 0.5$, Media tan δ entre 0.1 y 0.5 y baja tan $\delta < 0.1$; siendo la primera apropiada para una absorción eficiente y un calentamiento rápido, la tabla 4 muestra la tangente de perdida de algunos solventes orgánicos a 20°C y 2.45GHz, en el caso de solventes apolares o con un valor muy bajo de tan δ también se puede obtener calentamiento debido a que los demás reactivos utilizados aumentan el valor de la tangente del medio de reacción, además se puede agregar otras sustancias como alcoholes o líquidos iónicos.[26]

Tabla 4. Tangente de pérdida de solventes orgánicos

Solvent	tan δ	Solvent	tan δ
Ethylene glycol	1.350	*N,N*-dimethylformamide	0.161
Ethanol	0.941	1,2-dichloroethane	0.127
Dimethylsulfoxide	0.825	Water	0.123
2-propanol	0.799	Chlorobenzene	0.101
Formic acid	0.722	Chloroform	0.091
Methanol	0.659	Acetonitrile	0.062
Nitrobenzene	0.589	Ethyl acetate	0.059
1-butanol	0.571	Acetone	0.054
2-butanol	0.447	Tetrahydrofuran	0.047
1,2-dichlorobenzene	0.280	Dichloromethane	0.042
1-methyl-2-pyrrolidone	0.275	Toluene	0.040
Acetic acid	0.174	Hexane	0.020

Es importante señalar que la absorción de estas ondas dependerá de la polaridad de la sustancia, así entre mayor sea su polaridad mejor adsorberán las microondas, también el material del recipiente de reacción influye positiva o negativamente siendo el teflón y el vidrio pyrex los más adecuados ya que son transparentes a las microondas mientras que los metales las reflejan. [18]

1.6. Oxidación con peróxido de hidrogeno

El peróxido de hidrogeno es conocido como un oxidante fuerte con una gran variedad de usos, este compuesto se descompone en oxígeno y agua lo que le da una gran solubilidad en medio acuoso. Al ser un oxidante fenólico se ha utilizado para oxidar la lignina en procesos de blanqueo de pulpa, en medio alcalino se comporta como nucleófilo; mientras en medio ácido actúa como electrófilo reaccionando sobre los anillos aromáticos y formando quinonas, en casos extremos puede llegar a romper los anillos y produciendo ácidos carboxílicos de bajo peso molecular. [35]

1.7. Resina melamina-formaldehído.

La resina melamina-formaldehido es una resina amínica al igual que la resina urea-formaldehido, aunque presenta algunas diferencias con esta última como el hecho de que la melamina al tener tres centros activos tiende a reaccionar más con el formaldehido que la urea además la resina con melamina es más dura y resistente tanto al calor como a la humedad, en comparación con las resinas fenólicas la resina melamina-formaldehido es más clara, tiene mayor resistencia a la tracción aunque frente al calor, el impacto y la humedad es inferior [36]. En la figura 4 se muestra el mecanismo de reacción para la obtención de esta resina.

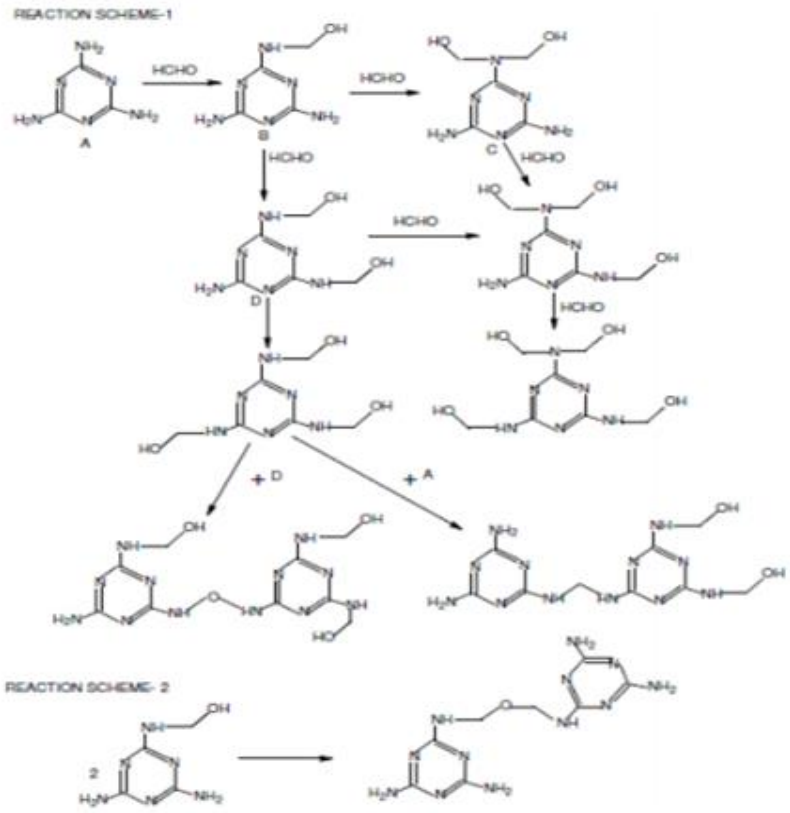


Figura 4. Formación de la resina de melamina-formaldehido [3]

1.8. Elaboración del producto maderable.

La reacción final para la elaboración del producto maderable, consiste en hacer reaccionar la lignina, melanina, cascarilla de arroz y formaldehido como polimerizante. Allí los grupos hidroximetil incorporados a la lignina se condensan con los grupos amino de la melanina, formando puentes metilénicos que dan lugar a la polimerización. En esta reacción, el biosoporte de cascarilla de arroz se emplea como fuente de silicio para la obtención de silicatos de calcio, que favorecen el proceso de elaboración del producto maderable. [4] A continuación en la figura 5 se muestra la reacción que se da entre la resina y la lignina despolimerizada e hidroximetilada.

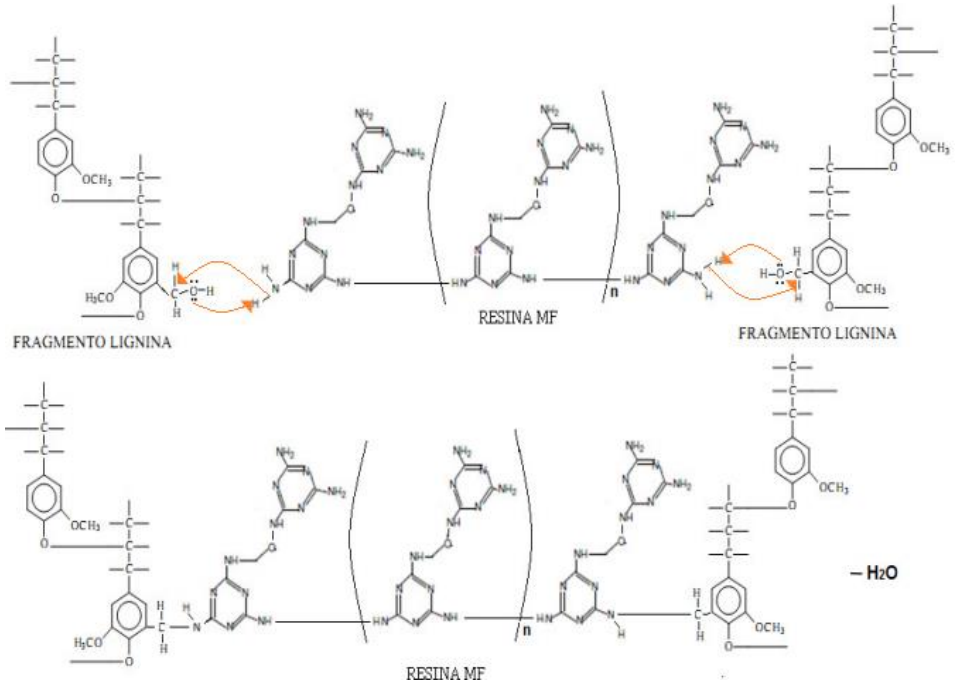


Figura 5. Reacción entre la resina melamina-formaldehido y la lignina. [3]

2. METODOLOGÍA

2.1. PRIMERA ETAPA: Extracción y caracterización de la lignina.

2.1.1. Recolección y caracterización de las muestras

Se toman 4 muestras de carbón, obtenidas en diferentes ubicaciones de la mina Cajitas ubicada en Paipa, Boyacá y se caracterizan por análisis próximo modificado de acuerdo a las condiciones del laboratorio empleando las normas: ASTM D3173 para % humedad, ASTM D3174 para % cenizas, ASTM D3175 para % materia volátil; y por análisis ultimo empleando el equipo *FLASH 2000 Series CHNSO Automatic Elemental Analyzer of Thermo-scientific* para el análisis elemental y con la *Bomba Calorimétrica IKA C 2000 Basic* se determinó el poder calorífico. A partir de estos análisis se determina cuál de las muestras posee las características apropiadas para obtener la mayor cantidad de lignina posible.

2.1.2. Extracción de ácidos Húmicos y Fúlvicos

De la muestra elegida, se realiza una extracción de ácidos húmicos por el método Nagoya.

Para esta investigación de pesaron **1000g** de la muestra 3 a los cuales se les añadió 4,78L de NaOH 0.25N (esta concentración fue tomada luego de comprobar por análisis preliminar que presentaba un buen rendimiento tal como mencionan Rodriguez y Salamanca[4]) procedimiento por el cual se retiraron los ácidos húmicos y fulvicos presentes en la muestra de carbón, debido a la solubilidad que estos presentan en soluciones alcalinas débiles, la mezcla se agito por 6 horas y luego se dejó en reposo por 24 horas, tras este tiempo se realizó un filtrado donde la parte soluble contenía estos ácidos, mientras la fracción lignocelulosica se encontraba en el sólido.

2.1.3. Extracción y caracterización de la lignina

Posteriormente, se extrae la lignina por el método Sosa, utilizando el filtrado obtenido en la extracción de ácidos húmicos, al cual se adiciono una mezcla de NaOH 15 % con Na_2CO_3 al 10%, con el fin de extraer la lignina haciendo uso de la solubilidad de esta molécula en medios altamente básicos; adicionalmente el proceso fue optimizado al ser realizado en un autoclave a 15psi y 121°C durante 4 horas (según el método realizado por Salamanca y Rodríguez[4]), finalmente la lignina se purifica con H_2SO_4 al 98 % y se caracteriza (por análisis elemental, espectroscopia UV, IR y solubilidad) junto con un patrón de Lignina Kraft distribuido comercialmente por Sigma–Aldrich.

2.2. SEGUNDA ETAPA: Modificación estructural de la lignina.

Esta etapa será dividida en 2 sub-etapas, correspondientes a dos métodos diferentes de despolimerización de lignina.

2.2.1. Modificación de la lignina por exposición a radiación UV.

Se tomo 1g de lignina el cual se extendió en una caja de Petri formado una capa de aproximadamente 2mm de espesor y se adiciono peróxido de hidrogeno a concentraciones de 2.5%, 10% y 20%, en un volumen suficiente para cubrir la lignina en su totalidad y se expuso a irradiación con luz UV por un periodo de 12 horas utilizando una lámpara Philips TUV15 Germicidal of 15W con filtro de ozono. Inmediatamente, se realizó la acilación dejando 1g de lignina irradiada con 2 ml de anhídrido acético y 2 gotas de ácido sulfúrico en reflujo por 15 minutos a una temperatura entre 70 y 80 °C, luego de este tiempo se dejó en baño de hielo con el fin de que se precipite la lignina modificada para finalmente filtrarla con papel filtro cuantitativo.

2.2.2. Modificación estructural de la lignina por reacción oxidativa por medio de peróxido de hidrógeno y MW

Para la modificación estructural por microondas se empleó el método propuesto por Sáenz [7] modificado a las condiciones del laboratorio: En un reactor se colocó 1 g lignina y 3 ml de peróxido de hidrogeno a concentraciones de 2.5%, 10% y 20%. El reactor se cierra manualmente, permitiendo la salida del gas para evitar una sobrepresión en el sistema de reacción. Se coloca el reactor en el centro del plato giratorio del horno y se somete a tres ciclos de irradiación de 10 s a 800 W con agitación manual de 30 minutos entre cada ciclo. Tiempo en que se consume el agente oxidante y se evapora casi el total de la fase acuosa. El producto obtenido se seca a 45°C durante 24 horas. Posteriormente se realiza la reacción de acilación según la metodología propuesta por Sáenz[7] y utilizando anhídrido acético, el derivado obtenido es lavado, secado y por último purificado con diclorometano.

Posteriormente se realizan análisis por espectroscopia infrarroja y análisis elemental para así determinar los cambios obtenidos en cada caso e identificar la modificación más favorable para continuar el proceso.

2.3. TERCERA ETAPA: Elaboración del producto maderable con lignina modificada por ambos métodos.

Para cada una de las muestras es necesario realizar dos tableros de partículas de tensión y flexión, como se indica a continuación:

2.3.1. Elaboración de tablero de partículas para prueba de flexión.

Se mezclan uniformemente 4g de lignina modificada, 12g melamina y 52g cascarilla de arroz. Se agita la mezcla a 120°C con 14,7mL formaldehído 37% hasta viscosidad. La mezcla formada se introduce en el molde diseñado para elaborar el tablero de flexión. El molde se pone en un horno a 120°C por 1,5h, para finalizar la reacción de polimerización.

Las dimensiones de los tableros de partículas se ajustan a la Norma ASTM D-1037[37] como se describe a continuación. Cada muestra debe tener un ancho de 7,6cm, el grosor de 0,6cm, un ancho de 5cm y una longitud de 20cm.

2.3.2. Elaboración de tablero de partículas para prueba de tensión.

Se mezclan uniformemente 6,5g de lignina modificada, 19,5g melamina y 84,5g cascarilla de arroz. Se agita la mezcla a 120°C con 24mL formaldehído 37% hasta viscosidad. La mezcla formada se introduce en el molde diseñado para elaborar el tablero de tensión. El molde se pone en un horno a 120°C por 1,5h, para finalizar la reacción de polimerización.

Las dimensiones de los tableros de partículas se ajustan a la Norma ASTM D-1037[37] como se describe en la siguiente imagen.

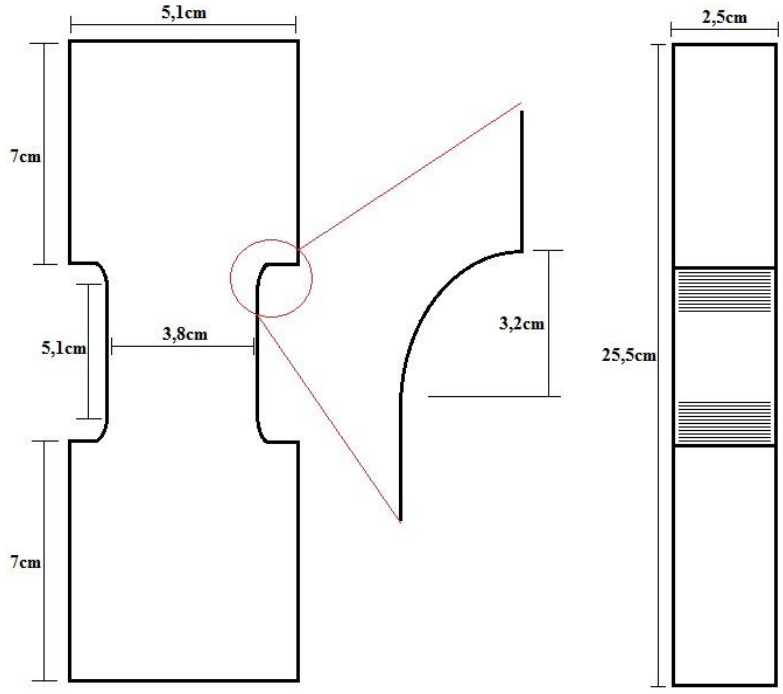


Figura 6. Dimensiones de tablero de partículas para prueba de tensión.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. PRIMERA ETAPA

3.1.1. Recolección y caracterización de las muestras

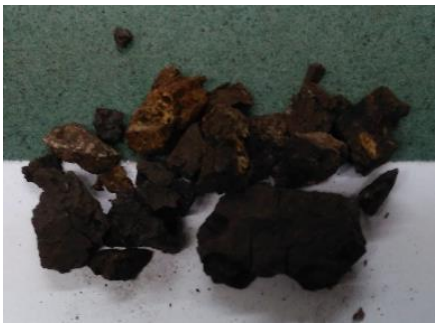
Para esta investigación se recolectaron cuatro muestras de carbón de la mina cajitas ubicada en la Vereda Cruz de Murcia, del municipio de Paipa, departamento de Boyacá, en las coordenadas: latitud 5.78444, longitud -73.1131(ver figura 7), las cuales se muestran a continuación en las fotografías 1 a 4, con el fin de identificar cuál de ellas presentaba características de carbón de bajo rango, puesto que al ser relativamente joven este carbón, los procesos de carbonificación que ha sufrido son pocos y aún conservan gran cantidad de lignina.



Figura 7. Ubicación del municipio Paipa, Boyacá [31]



Fotografía 1. Muestra 1



Fotografía 2. Muestra 3



Fotografía 3. Muestra 2



Fotografía 4. Muestra 4

La primera muestra (Fotografía1) fue recolectada del socavón a una profundidad indeterminada, de apariencia rocosa, color negro oscuro y brillante, compacta, resistente y de superficie liza; la segunda muestra (Fotografía 3) tomada a una profundidad de 5 metros era granular, color negro oscuro y opaco, compacta y consistente; las muestras tres y cuatro (Fotografías 3 y 4) recolectadas a 1metro de profundidad, presentaba apariencia quebradiza, color café y opacas. Según la apariencia física las muestras 3 y 4 presentan más características de turba, mientras las muestras 1y 2 tienen apariencia de carbón sub-bituminoso, con el fin de corroborar este planteamiento se realizaron las pruebas de caracterización a las cuatro muestras por medio del análisis próximo y último, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Resultados análisis próximo y último de las muestras de carbón

Determinación	**Muestra**			
	1	**2**	**3**	**4**
%C	71.38719177	**52.23601913**	**36.6425705**	**69.24226379**
%H	6.222500801	2.288649082	3.594937325	6.410934925
%N	0	0	0	0
%S	1.415360093	0.4268556535	1.708468556	0.8084154129
%O	20.97494734	**45.04847613**	**58.05402362**	23.53838587
% Humedad	7,965555489	29,59186411	17,67647973	9,326452827
% Cenizas	3,769364352	11,88624492	32,56491388	6,282649755
% Materia Volátil	55,11169171	**26,34946352**	**29,9703268**	24,11431725
% Carbono fijo	33.15338845	32.17242745	**19.78827959**	60.27658017
Calor de combustión (MJ/ Kg)	28,207	**15,5335**	**14,502**	27,761

La tabla 5 indica que la muestra 3 es efectivamente la que presenta valores más bajos en % C, carbono fijo y calor de combustión, mientras su % O es el mayor y el valor de materia volátil es de los más altos lo cual indica que de las muestras seleccionadas esta es la más joven, los demás datos (humedad, cenizas, N y S) indican las condiciones a las cuales estuvieron expuestas las muestras siendo datos poco confiables, por lo que no se consideran como criterios de selección relevantes.

Para determinar el rango de la muestra 3 se analizaron los resultados obtenidos con los valores de las tablas 1 y 2. En primer lugar el % de carbón para lignito A presentado en la tabla 2 es de 71.2% mucho mayor que el encontrado en la muestra (36.64%) por lo que su clasificación será menor estando entre lignito B o turba, el porcentaje de hidrogeno presente en la muestra es 3.5% que es inferior al especificado para lignito A por lo que también se podría ubicar en una de estas dos categorías. Respecto al porcentaje de Oxigeno 58% se observó que es mayor a los valores permitidos para un carbón de tipo lignito (21.9%) por lo que se puede clasificar como una turba. En cuanto a la materia volátil su valor fue muy bajo (29.9%) como para ser clasificado como un lignito (46.7%) ubicándose más en el rango de los carbones bituminosos (19.1- 44.6%) según la tabla 2, aunque el porcentaje de carbono fijo obtenido (19.7%) es significativamente bajo en comparación con el establecido para bituminoso (69-86%) por lo que no se puede clasificar como este tipo de carbón. Por último, el poder calorífico de la muestra (14.502 MJ/Kg) la ubica nuevamente en el rango de bituminoso (11.500-14.000MJ/Kg) lo cual indica que, aunque se trata de una muestra de carbón de bajo rango presenta un proceso de carbonificación considerable.

Teniendo en cuenta que, según la ubicación del carbón y las condiciones ambientales a las cuales haya sido expuesto hasta la recolección de la muestra, los valores de caracterización pueden cambiar y los datos presentes en las tablas son solo aproximaciones establecidas se puede resumir que según los valores de %C ,%H, % O y carbono fijo la muestra 3 puede clasificarse como turba o lignito mientras los resultados de materia volátil y poder calorífico indican un proceso de carbonificación avanzado razón por la cual se puede decir que la muestra pertenece a un estado transición inicial entre lignito y sub-bituminoso.

3.1.2. Extracción de sustancias húmicas

A partir de los resultados de caracterización se decidió continuar la investigación con la muestra 3 empleando un total de 1000g que se solubilizaron con 4,78L de NaOH 0.25N según la metodología descrita en el apartado 2.1.2 extracción de ácidos húmicos y fúlvicos obteniéndose un porcentaje total de **18.55%** de estas sustancias, dando como resultado **814.5g** de carbón libre de sustancias húmicas.

3.1.3. Extracción y caracterización de la lignina



Fotografía 5. Extracción de la lignina

Los 814,5g de carbón libre de sustancias húmicas fueron sometidos al proceso descrito en el apartado 2.1.3 obteniéndose como resultado un rendimiento total de 34% es decir 276g de lignina extraída y purificada por hidrolisis acida según la ecuación 9 donde se observa como en pH acido el enlace O-carbohidrato se rompe por oxidación de los puentes de oxigeno produciendo así la precipitación de la lignina mientras los azucares son hidrolizados facilitando su extracción por lavados con agua y la completa purificación de la lignina en fase solida por filtración.

$$H_2SO_{4(l)} + Lig - O - Carbohidrato_{(ac)} \rightarrow SO_{2(g)} + Lig - OH_{(s)} + HO - Carbohidrato_{(ac)}$$

Ecuación 9. Hidrolisis acida purificación de la lignina

Tabla 6. Pruebas de solubilidad lignina extraída vs lignina Kraft (Soluble "+", Insoluble "-"y parcialmente soluble "PS").

Solvente	Lignina extraída	Estándar de lignina Kraft
NaOH 15%	+	+
H_2O	PS	+
HCl 32%	-	-
Acetona	+	-
Alcohol isopropílico	PS	-
Butanol	PS	-
Alcohol alílico	PS	-
Etanol	PS	-
Metanol	PS	-
Acetato de etilo	PS	-
Acetato de butilo	-	-
THF	+	-
Glicerol	PS	PS

De acuerdo a los resultados recopilados en la tabla 6 se observa una diferencia significativa en la solubilidad entre la lignina extraída del método sosa y la lignina Kraft. Partiendo como punto de referencia la solubilidad de la lignina Kraft en agua disminuye con el descenso del pH, este principio es utilizado para la separación de la lignina del licor negro, lo cual también aplica con la lignina Sosa

que presenta gran similitud con la lignina Kraft, pero que difiere en gran medida con la lignina extraída en la presente investigación debido a que se presenta una concentración mayor de grupos polares que favorecieron parcialmente la solubilidad de la lignina extraída lo cual se verifica con los solventes aproticos como el THF y la Acetona los cuales presentan una polaridad intermedia. Mientras que las ligninas Kraft industriales no modificadas se caracterizan por un grado relativamente alto de pureza, análisis recientes muestran que la fracción de lignina insoluble en ácido es del aproximadamente 90% y la soluble del 3%, y el contenido de azúcar menor del 2,3% por ciento (correspondiente a fracciones de carbohidratos de elevado peso molecular). El contenido en azufre de este tipo de lignina es del 1,5-3,0%, el cual corresponde a azufre inorgánico y azufre elemental. [20]

Espectroscopia UV

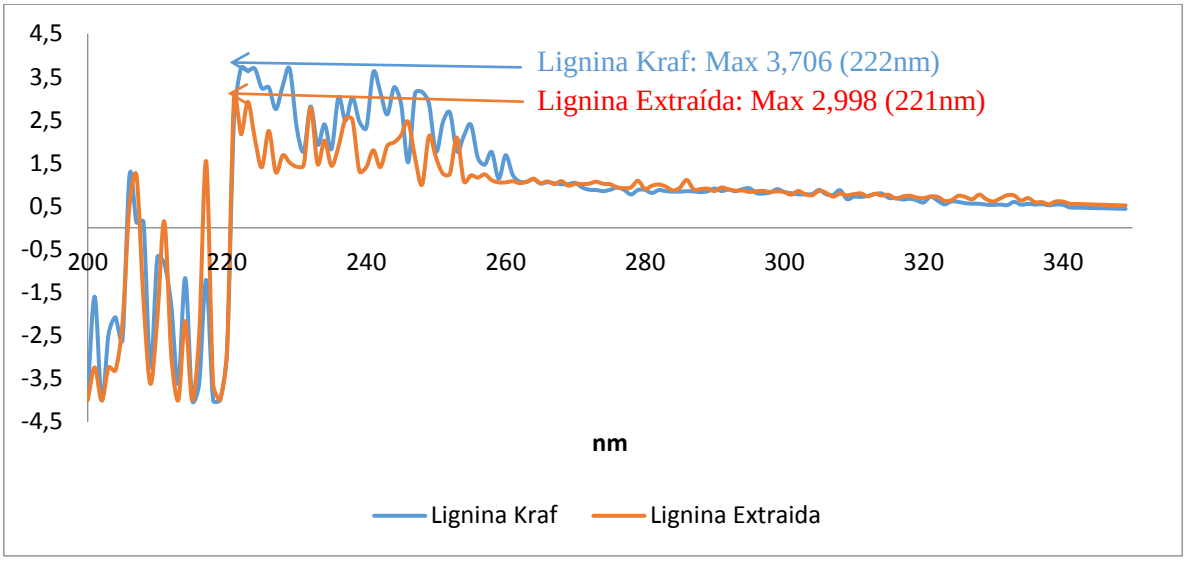


Figura 8. Caracterización de la lignina por espectroscopia UV. Comparación entre los espectros de un standard de lignina Kraft y la lignina extraída

Lignina Kraf: Max 3,706 (222nm)

Lignina Extraída: Max 2,998 (221nm)

En la figura 8 se muestran los espectros UV obtenidos del patrón de lignina Kraft y la lignina extraída. Se observa con claridad que el punto máximo de absorción varia 1nm de 221 a 222nm entre la lignina extraída y la Kraft respectivamente, lo que sugiere que los dos biopolímeros comparten una estructura resonante muy similar, por supuesto se presentan una serie de diferencias correspondientes a una variación considerable de algunas estructuras conociendo con antelación que la lignina es biopolímero irregular, que además, presenta grupos funcionales diferentes producidos por los métodos de extracción empleados para cada una de las ligninas , debido a que en el caso de la lignina extraída se empleó el método Sosa con NaOH al 15% y la lignina Kraft emplea en el método Sulfato, la cual genera de óxidos de azufre (SO3) ligados a la estructura de la lignina.

Análisis IR

En la ilustración 1 se comparan los espectros obtenidos para las muestras analizadas de lignina Kraft (Aldrich Sigma) y lignina extraída donde se puede observar que ambas presentan tensiones similares (tabla 7) confirmándose de esta forma la extracción y purificación de la lignina del carbón.

Tabla 7. Comparación entre las principales tensiones identificadas en el espectro IR de lignina Kraft y Lignina Extraída

Rango teórico de la banda	Grupo funcional	Máximo pico	
		Lignina extraída	Lignina kraft
3440- 3430	Tensión –OH asociado intermolecularmente en polímeros.	3450	3400
2940-2930	C-H alifática(grupos CH y CH_3)	2920	2930
2689-2880	Tensión simétrica del CH_2. Estiramiento grupos O-CH_3 (guayacilo- siringil)	2800	2900
2300-2450	Tensión C=O	2400	2400
2000-1750	Bandas de combinación y armónicos (huella del benceno)	2000-1750	2000-1750
1727-1690	Tensión C=O ciclohexanonas. Tensión O=C-C=C Arilcetonas	1725-1700	1625-1600
1650-1680	Tensión O=C-C=C 1,2 y 1,4	1650-1660	1650
1500 y 1400	C=C aromática Tensión CH_2-Ar	1500±10 1400 ± 10	1500±10 1400
1300-1200	Tensión asimétrica Ar-O-C (guayacilo-siringil-4-hidroxifenilo).	1225	1275
1200-1250	Tensión C-O de fenoles (guayacilo)	1210	1225
1100-1150	Tensión asimétrica C-O de éter. Balanceo Ar-H en el plano	1100	1140
1000-1100	Tensión simétrica Ar-O-C. (guayacilo-siringil-4-hidroxifenilo).	1075	1050
800-900	C-H aromática fuera del plano(ancha)	800	860

Señales de referencia tomadas de Rodríguez y Salamanca [4]

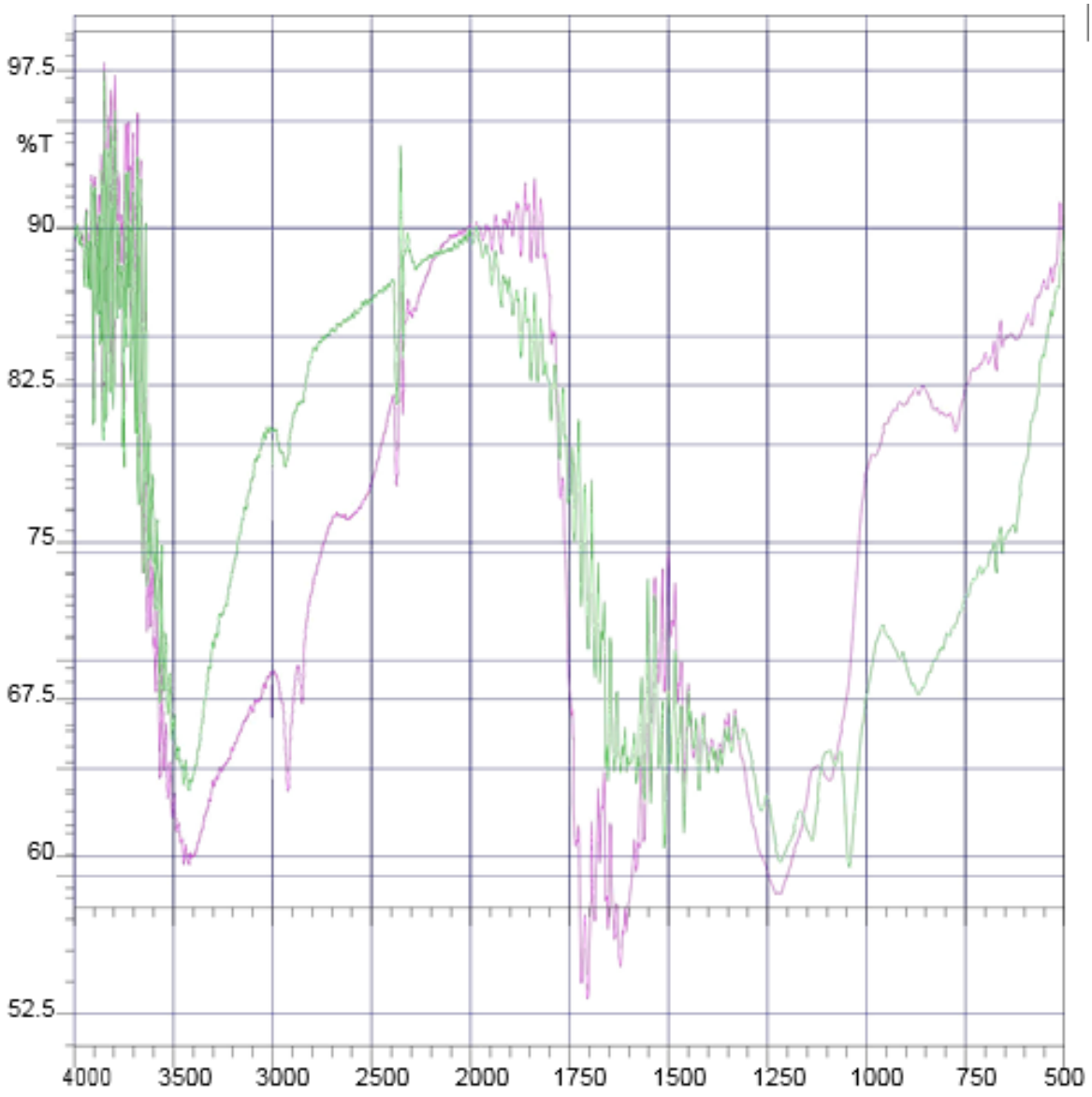
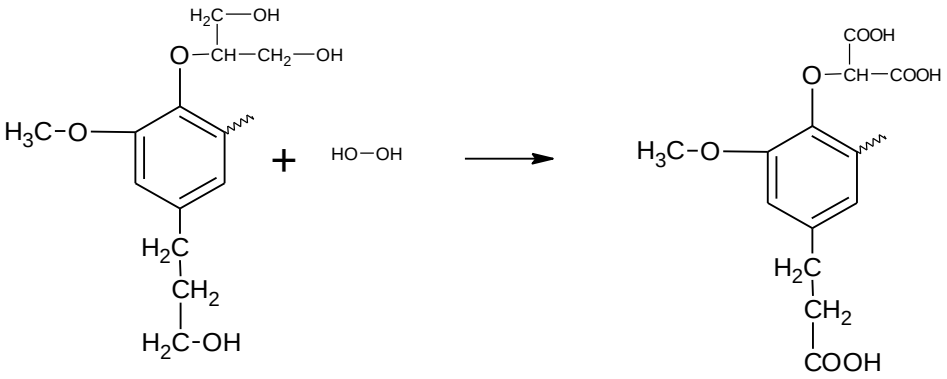


Figura 9. Espectro IR caracterización lignina extraída (rosa) vs lignina Kraft (verde).

3.2. SEGUNDA ETAPA: MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL

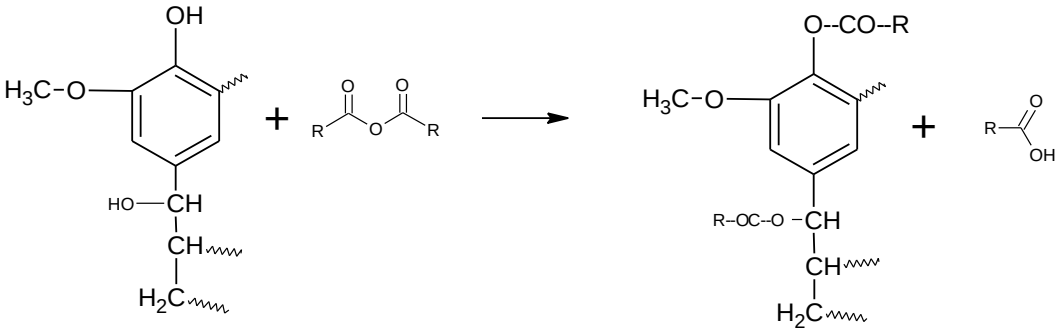
El primer paso en ambos métodos se trató de una oxidación de los grupos OH con peróxido de hidrogeno como se muestra en la ecuación 10, en este punto se probaron 3 concentraciones diferentes del peróxido (2.5%, 10%,20 %) con el fin de aumentar los sitios reactivos de la molécula incrementando los grupos carbonilos y carboxilos. Le reacción fue asistida por radiación ultravioleta en el primer caso y por microondas en el segundo, para de esta forma poder realizar una comparación entre dos POA´s uno fotoquímico y otro no fotoquímico, en las tablas 8 y 10 se puede observar las tensiones encontradas al realizar el análisis infrarrojo, mientras las tablas 9 y 11 presentan los datos obtenidos en el análisis elemental.



Ecuación 10. Degradación de la lignina con H2O2. [7]

3.2.1 Modificación por radiación ultravioleta

La modificación realizada fue una acetilación con anhídrido acético como se describe en el apartado 2.2.1, en la ecuación 11 se observa la reacción del anhídrido acético con la lignina reemplazando los hidroxilos libres de la molécula con grupos acetilo, en la tabla 8 se encuentra la comparación de las tensiones obtenidas en el análisis IR (los espectros se encuentran en los anexos 1 al 9) respecto a las distintas concentraciones del peróxido utilizado, los resultados del análisis elemental se entran en la tabla 9.



Ecuación 11. Reacción de acetilación de la lignina. [7]

Tabla 8. Comparación entre las principales tensiones identificadas en el espectro IR de las muestras irradiadas con luz ultravioleta

Rango teórico de la banda	Grupo funcional	Máximo pico								
		Lignina extraída	Lignina Kraft	blanco	hv+ H2O2 2,5%	hv+ H2O2 10%	hv+ H2O2 20%	hv+ H2O2 2,5% mod	hv+ H2O2 10% mod	hv+ H2O2 20% mod
3440-3430	Tensión –OH asociado intermolecularmente en polímeros.	3450	3400	3200-3400	3200-3600	3200-3600	3400	3431	3599-3480	3528
2940-2930	C-H alifática(grupos CH y CH_3)	2920	2930	2900	2900	2900	2999	2921	2922	2921
2689-2880	Tensión simétrica del CH_2. Estiramiento grupos O-CH_3 (guayacilo- siringil)	2800	2900	2850	2840	2820	2840	2850	2851	2851
2300-2450	Tensión C=O	2400	2400	2380	2390	2380	2390	2400-2600	2481	2499
2000-1750	Bandas de combinación y armónicos (huella del benceno)	2000-1750	2000-1750	2000-1800	2000-1800	2000-1800	2000-1800	2000-1750	2000-1750	2000-1750
1727-1690	Tensión C=O ciclohexanonas. Tensión O=C-C=C Arilcetonas	1725-1700	1625-1600	1725-1700	1700-1720	1720	1720	1719	1720	1720
1650-1680	Tensión O=C-C=C 1,2 y 1,4	1650-1660	1650	1620 ± 10	1620	1640	1620	1626	1596	1620
1500 y 1400	C=C aromática Tensión CH_2-Ar	1500±10 1400 ± 10	1500±10 1400	1500 ±10 1400	1500 ±10 1400	1480-1400	1500-1400	1447	1440	1449
1300-1200	Tensión asimétrica Ar-O-C (guayacilo-siringil-4-hidroxifenilo).	1225	1275	1260	1260	1240	1240	1206	1240	1269
1200-1250	Tensión C-O de fenoles (guayacilo)	1210	1225	1200	1200	1190	1180	1100	1070	1200
1100-1150	Tensión asimétrica C-O de éter. Balanceo Ar-H en el plano	1100	1140	1100	1100	1080	1100	1050		1076
1000-1100	Tensión simétrica Ar-O-C. (guayacilo-siringil-4-hidroxifenilo).	1075	1050	1000	980	1040	1025		772	950
800-900	C-H aromática fuera del plano(ancha)	800	860	790	760-820	800	820	760	601	783

En la tabla 8 se muestran las señales de los espectros de IR (ver anexos 1-9) de la lignina degradada con peróxido e irradiada con luz ultravioleta donde se observa que en comparación con los espectros de la lignina inicial sin irradiar, muestran un aumento en la amplitud de la tensión OH asociado intermolecularmente en polímeros entre 3200 y 3600cm^{-1} lo cual indica un aumento en la concentración de hidroxilos, señal que disminuye significativamente al realizarse la modificación donde se evidencia la disminución de radicales hidroxilos puesto que estos han sido sustituidos por grupos acetilo, se observa la presencia de las bandas de combinación de armónicos o huella del benceno lo que indica que no se presentó destrucción de anillos aromáticos en las condiciones utilizadas, las demás señales encontradas en los espectros se encuentran sin variación aparente.

Tabla 9. Análisis elemental método de ultravioleta

MUESTRA	% H	%C	%O
Lig. Extraída	4,85446167	47,24128342	47,90425491
Lig. Kraft	3,879151344	50,86843491	43,7883054
Extraída hv	3,944171667	53,03124619	41,4689635
H2O2 2,5% hv	4,378547668	42,28572083	51,41887092
H2O2 10% hv	4,022930622	45,17755508	48,54600108
H2O2 20% hv	4,16582346	49,90602112	44,32213112
H2O2 2,5% hv mod.	4.313354492	52.93195343	38,98882914
H2O2 10% hv mod.	4.828198433	52.87406921	38,69050193
H2O2 20% hv mod.	4.878341675	52.43971252	39,20906973

El análisis elemental (tabla 9) muestra que el porcentaje de oxigeno de la lignina extraída disminuyo luego de la irradiación con luz ultravioleta posiblemente debido reacciones intramoleculares que se dieron en el tiempo transcurrido entre la irradiación y la realización del análisis, puesto que no se realizó ninguna reacción inmediata para proteger los sitios activos ocasionando el desprendimiento de oxígeno en forma de agua ya que como se puede ver en la tabla el porcentaje de hidrogeno también disminuyo y por consiguiente aumento el porcentaje de carbono en la muestra; al realizar la degradación con peróxido a concentraciones de 10 y 2,5% se observa un aumento en el porcentaje de oxígeno, mientras al utilizar una concentración de 20% el aumento se dio en el porcentaje de carbono, mostrando que en la reacción la adición de oxigeno se favorece en bajas concentraciones del peróxido; finalmente en la modificación se observa un aumento en el porcentaje de carbono en todos los casos debido a la adición de los grupos acetilos como se muestra en la ecuación 11 aunque no se presenta gran diferencia según las concentraciones del peróxido utilizado en la reacción previa de degradación, lo cual indica que este no es un factor determinante para la acetilación final.

3.2.2 Modificación por radiación con microondas



Fotografía 6. Horno microondas utilizado



Fotografía 7. Muestra lista para irradiación

En esta etapa se procedió según lo descrito en el apartado 2.2.2. tomando 7 muestras e irradiándolas de la siguiente manera:

Blanco: 1g de lignina extraída y purificada se adiciono en un reactor de vidrio y se agregó agua hasta cubrirlo completamente, este reactor se llevó a irradiación en el horno casero mencionado en la metodología al máximo de potencia por tres ciclos de 10s con intervalos de 30s de agitación manual, luego de la irradiación se traspasó a una caja de Petri y se dejó secar a una temperatura entre 30 y 45°C por 24 horas.

Muestras degradadas con peróxido de hidrogeno asistido con microondas: en tres reactores de vidrio se depositó 1g de lignina extraída y purificada (un gramo en cada reactor), luego se adiciono peróxido de hidrogeno hasta cubrir la muestra, se utilizó una concentración de peróxido diferente para cada caso siendo las concentraciones utilizadas 2.5, 10 y 20 %, (por medidas de seguridad no se trabajó con concentraciones superiores), por último se procedió con la irradiación de la mismas forma que en el caso del blanco.

Muestras modificadas: se realizó la degradación al igual que en las muestras anteriores pero luego de los tres ciclos de irradiación se adiciono 1,5g de anhídrido acético y 5 ml de una mezcla de acetonitrilo/etanol en proporción 80:20 y se llevó al horno para ser irradiado por 1minuto a máxima

potencia, una vez terminado el tiempo se le adicionaron 2 mL de H_2O y 2 mL de HCl 1%, el producto obtenido se filtró con papel filtro cuantitativo y se secó a 45°C por 24 horas, luego de este tiempo se purifico con diclorometano. Este procedimiento fue realizado para las muestras con cada una de las concentraciones utilizadas.

Tabla 10. Comparación entre las principales tensiones identificadas en el espectro IR de las muestras irradiadas con microondas

Rango teórico de la banda	Grupo funcional	Máximo pico								
		Lignina extraída	Lignina Kraft	blanco	MW+ H2O2 2,5%	MW+ H2O2 10%	MW+ H2O2 20%	MW + H2O2 2,5% mod	MW+ H2O2 10% mod	MW+ H2O2 20% mod
3440-3430	Tensión –OH asociado intermolecularmente en polímeros.	3450	3400	3568	3508	3466	3462	3423	3468	3526
2940-2930	C-H alifática(grupos CH y CH_3)	2920	2930	2921	2921	2922	2938	2922	2922	2921
2689-2880	Tensión simétrica del CH_2. Estiramiento grupos O-CH_3 (guayacilo- siringil)	2800	2900	2850	2851	2851	2850	2850	2851	2851
2300-2450	Tensión C=O	2400	2400	2361	2516	2343	2576	2361	2569	2368
2000-1750	Bandas de combinación y armónicos (huella del benceno)	2000-1750	2000-1750	2000-1750	2000-1750	2000-1750	2000-1750	2000-1750	2000-1750	2000-1750
1727-1690	Tensión C=O ciclohexanonas. Tensión O=C-C=C Arilcetonas	1725-1700	1625-1600	1718	1718	1705	1660	1719	1718	1718
1650-1680	Tensión O=C-C=C 1,2 y 1,4	1650-1660	1650	1615	1620	1615	1594	1626	1620	1650
1500 y 1400	C=C aromática Tensión CH_2-Ar	1500±10 1400 ± 10	1500±10 1400	1450	1468	1450	1508	1457	1457	1457
1300-1200	Tensión asimétrica Ar-O-C (guayacilo-siringil-4-hidroxifenilo).	1225	1275	1243	1255	1233	1268	1229	1247	1227
1200-1250	Tensión C-O de fenoles (guayacilo)	1210	1225	1200	1200	1200	1218	1200	1200	1200
1100-1150	Tensión asimétrica C-O de éter. Balanceo Ar-H en el plano	1100	1140	1109	1100		1200	1052	1137	1059
1000-1100	Tensión simétrica Ar-O-C. (guayacilo-siringil-4-hidroxifenilo).	1075	1050	1050	1050	1062	1043		1000	801
800-900	C-H aromática fuera del plano(ancha)	800	860	771	770	792	857	600	760	600

Se realizó el análisis de los grupos funcionales por IR (ver anexo 10 al 16) donde se observan las tensiones señaladas en las muestras patrón y puesto que estas se observan de forma clara se puede asegurar que la concentración del peróxido no afecto de forma drástica los anillos aromáticos ya que, al igual que en el método anterior, en todos los casos se encuentra las bandas de combinación y armónicos o huella del benceno entre 2000 y 1750 cm^{-1} tal y como se señala en la tabla 10, entre 3000 y 3700 se encuentra la tensión OH asociada a polímeros que en todos los casos muestra una disminución en su amplitud ocasionada por una reducción de grupos OH causada por reacciones intramoleculares dadas al aumentar la reactividad de la molécula, en el caso de las muestras acetiladas la tensión OH disminuye significativamente con excepción de la muestra tratada con peróxido de hidrogeno a 10% donde la cantidad de anhídrido acético utilizado pudo ser escaso limitando la reacción por lo cual aún se mantienen algunos grupos OH, en todos los casos se encuentra claramente la señal de estiramiento del grupo carbonilo entre 1700 y 1800, en forma general no se distingue un cambio significativo en las demás señales presentes en los espectros IR.

Tabla 11. Análisis elemental método microondas

MUESTRA	% H	%C	%O
Lig. Extraída	4,85446167	47,24128342	47,90425491
Lig. Kraft	3,879151344	50,86843491	43,7883054
Extraída MW	3,898312569	52,98171997	41,54233468
H2O2 2,5% MW	3,741182327	47,56190872	46,90024804
H2O2 10% MW	3,71795845	48,88434601	45,51948875
H2O2 20% MW	3,819672823	50,05021286	44,6225425
H2O2 2,5% MW mod.	4,807159424	49,63599587	44,37851247
H2O2 10% MW mod.	4,119925022	51,39924622	43,05952608
H2O2 20% MW mod.	4,135908604	54,35810852	39,9499238

En el análisis elemental se observa una disminución significativa en el porcentaje de oxigeno presente en la muestra correspondiente a la disminución de grupos OH causado por reacciones intramoleculares que tuvieron lugar una vez se aumentó la reactividad de la molécula lo cual se puede confirmar al observar la disminución en la tención OH ubicada entre 3000 y 3600 en el espectro IR de la muestra llamada Blanco (anexo 10) en el caso de la muestras degradadas con tres concentraciones de peróxido e irradiadas con microondas se observa una considerable disminución del porcentaje de oxígeno, siendo la concentración del peróxido inversamente proporcional al porcentaje de oxígeno, mientras el porcentaje de carbono aumenta, por ultimo al realizar las modificaciones se presenta un aumento tanto en hidrogeno como en carbono mientras el porcentaje de oxigeno desciende obedeciendo a la reacción mostrada en la ecuación 11 siendo el mejor resultado el presentado por la modificación realizada a la muestra tratada con peróxido de hidrogeno a una concentración de 20% .

Se observa como los blancos presentan un cambio significativo en comparación con las demás muestras solamente superados por la muestra modificada tras ser oxidada con peróxido al 20% con radiación por microondas; se puede decir que según la reacción de los blancos se puede prescindir tanto del peróxido como de la modificación aunque se corre el riesgo de que los radicales OH generados tras la irradiación se pierdan en reacciones intramoleculares disminuyendo los sitios activos de la molécula razón por la cual se ve un incremento en el porcentaje de carbono y no en el

de oxígeno a pesar de que en esta reacción se busca aumentar los radicales OH, en la reacciones de oxidación al comparar ambos métodos tanto en ultravioleta como en microondas a mayor concentración del peróxido mayor el porcentaje de carbono menor es el porcentaje de oxigeno y mayor el de carbono; por último, al realizar las acetilaciones por ambos métodos, se observa un aumento en el porcentaje de carbono y disminución en el de oxigeno pero a diferencia del método de ultravioleta en el cual la concentración del peróxido al realizar la oxidación previa a la acetilación no tiene gran influencia en el resultado obtenido, en el método por microondas el mayor porcentaje de carbono lo presenta la muestra que fue degradada con peróxido al 20% y luego acetilada.

3.3. Tercera etapa: elaboración del producto de propiedades similares a las de la madera



Fotografía 8. Producto obtenido

En el proceso de elaboración de la madera se realizó la combinación de: la cascarilla de arroz, lignina (Kraft o extraída), melanina y formaldehído; hasta alcanzar una consistencia viscosa, donde los factores de entre cruzamiento generados entre la lignina, la cascarilla de arroz y el formaldehido generaron un aumento considerable de la viscosidad, formando puentes metilénicos con la melanina/formaldehido y las fracciones ligniticas acetiladas para cada una de las muestras aumentando la dureza del material maderable considerablemente.

3.3.1. Resultados de las pruebas mecánicas (Tensión, Flexión y Humedad)

Teniendo en cuenta que el objetivo de la investigación requiere determinar, cuál de los tableros de partículas elaborados presenta las mejores características, se realizaron varios ensayos para el método comparativo entre UV y MW con diferentes concentraciones de H_2O_2 (2,5%, 10% y 20%), para lo cual, se emplearon los resultados obtenidos en las pruebas mecánicas de tensión y flexión realizadas en el equipo Shimadzu Universal Testing Machine models 100kN ~ 1000kN (fotografía 9) en función a cada una de las muestras, evaluadas para determinar la capacidad mecánica que poseen cada uno de los tableros de partículas y determinar mediante este análisis cuál de ellos sobresale de los demás, en comparación con una muestra comercial evaluada por Gaitán, A., Fonthal, G., & Ariza-Calderón[38].



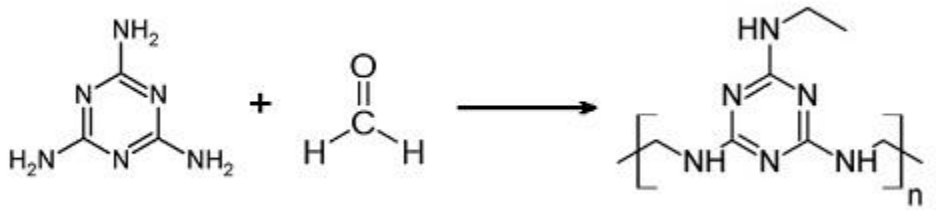
Fotografía 9. Shimadzu Universal Testing Machine models 100kN ~ 1000kN

Cabe aclarar que dentro del promedio de los datos reportados en la tabla 12, se encuentra el porcentaje de absorción de agua para cada uno de los productos maderables el cual fue realizado en base a la Norma ASTM D-1037[37]. La totalidad de los resultados obtenidos se encuentran registrados en el anexo 16-59, exceptuando los resultados de la muestra comercial con los cuales se realiza la comparación y cuyos datos se encuentran reportados en la tabla 12.

Tabla 12. Resultados de tensión máxima en (MPa), flexión máxima en (Gpa) y porcentaje de absorción de agua en 24h, para cada una de las muestras de madera evaluadas.

Modificación	Nº	Tipo de Muestra	Tensión Max (MPa)	Flexión Max (GPa)	% absorción de agua 24h
Muestra comercial	**0**		**5,480**	**8,511**	**86%**
Blancos	**1**	**Sin Lignina**	**2,020**	**5,698**	**16,38%**
	2	**Blanco Lignina Kraft**	0,978	2,403	75,95%
	3	**Blanco Lignina Extraída**	**1,201**	**2,615**	**60%**
Blanco Lignina Irradiada	**4**	**UV**	**1,028**	**4,722**	**37,74%**
	5	**MW**	0,933	3,560	45,35%
H_2O_2 al 2,5%	**6**	**UV**	**0,739**	**3,206**	37,4%
	7	**MW**	0,451	**2,137**	49,25%
H_2O_2 al 10%	**8**	**UV**	0,578	2,968	31,82%
	9	**MW**	**0,522**	1,959	28,58%
H_2O_2 al 20%	**10**	**UV**	0,655	2,137	**30,99%**
	11	**MW**	0,338	**2,137**	**24,41%**

El producto maderable que presento los mejores resultados en comparación con la muestra comercial fue el tablero Nº 1 el cual corresponde a la muestra elaborada sin lignina pero con un mayor porcentaje de melanina, debido al alto grado de condensación que se produce al combinar la melamina y el formaldehido estos dos compuestos como se puede observar en la ecuación 12, que independientemente del aumento de la melamina en función del formaldehido presenta genera una resistente red polimérica con la cascarilla de arroz.



Ecuación 12. Reacción de condensación de la resina melanina/formaldehido.

3.3.1.1. Prueba y análisis de flexión.

De acuerdo a la norma ASTM D-1037[37] las pruebas fueron realizadas en probetas de aglomerados por cada una de las once muestras, en la figura 11, se muestran los resultados obtenidos en cada una de las muestras, en la que se evidencia la fuerza máxima soportada en Giga-pascales (GPa) por las probetas a causa del aumento de carga sobre ellas, hasta su punto de falla. Se observa que el aglomerado sin lignina y la muestra N.º 4 del blanco irradiado con ultravioleta presentan los más altos grados de resistencia, a pesar de que el aglomerado N.º 4 no ha reaccionado con el H_2O_2 y no ha sido acetilado presenta la mayor resistencia entre las muestra elaboradas con lignina, indicando que el grado de despolimerización sufrido por efecto de la irradiación UV en 12h es suficientemente óptima para aumentar los centros reactivos de la lignina que se condensaran con la resina (melamina/formaldehido).

Por otro lado, la probeta Nº1 sin lignina, mostró un límite elástico más amplio frente a las demás, indicando la importancia de la resina en el proceso de compactación de la madera, finalmente los resultados obtenidos muestran que las muestras analizadas no presentan un punto de flexión cercano a la madera comercial con la cual se realizó la comparación siendo inferiores en este aspecto.

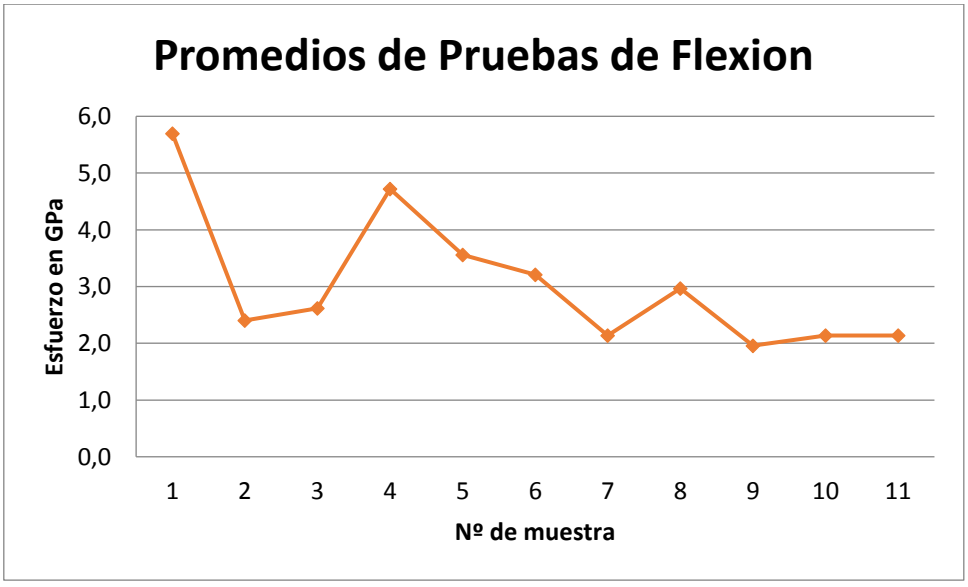


Figura 10. Grafica de los Porcentajes de flexión para cada una de las muestras analizadas.

3.3.1.2. Prueba y análisis de Tensión.

La prueba fue realizada con probetas de aglomerados según las especificaciones presentes en la Figura 6, en este ensayo la probeta es sometida a un esfuerzo uniaxial aumentando progresivamente la carga hasta encontrar su punto máximo de resistencia a la fractura. En la figura 10, se muestra como la muestra Nº1 presenta un mayor punto de estricción que las demás probetas, siendo el aglomerado Nº11 el menos resistente al esfuerzo de tracción.

Se observa que al emplear una concentración mayor H_2O_2 independientemente del tipo de técnica de irradiación utilizada la tendencia es a disminuir paulatinamente el grado de tensión de cada uno de los tableros de partículas, lo que indica que, entre los aglomerados con lignina extraída, la muestra Nº3 que corresponde al blanco de lignina extraída sin irradiar fue la que presento la mayor resistencia de tracción.

En comparación a la muestra comercial que presenta una resistencia superior a los 5Mpa, se observa un bajo grado de resistencia por parte de las muestras estudiadas ocasionado por una caída de los factores de acoplamiento, esto puede corresponder a la diferencia en los procesos de elaboración de las muestras estudiadas en comparación a la muestra comercial.

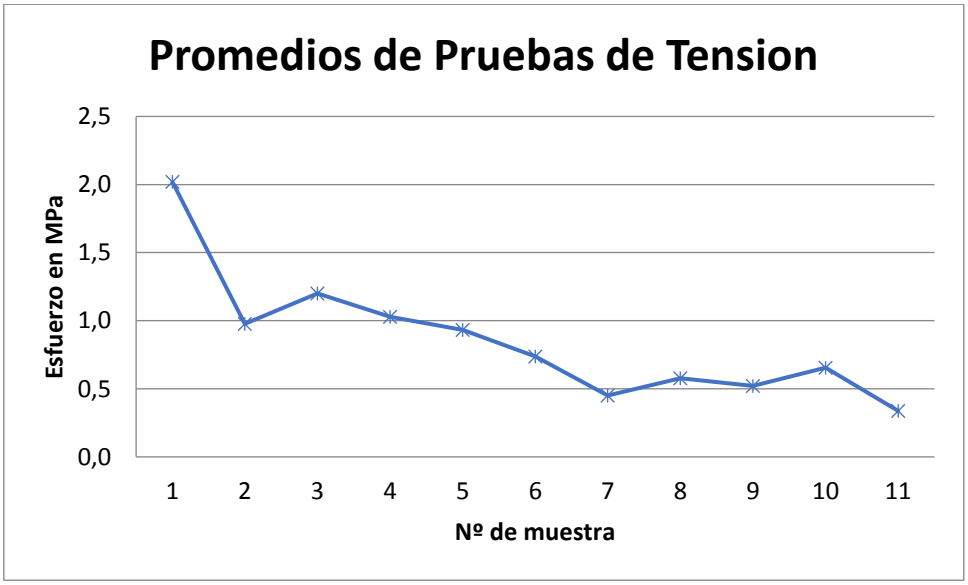


Figura 11. Grafica porcentaje de tensión para cada una de las muestras analizadas.

3.3.1.3. Prueba y análisis de absorción de agua.

La prueba de absorción de agua se realizó dejando una muestra del producto en un recipiente con agua durante un total de 24 horas según la Norma ASTM D-1037[37], la figura12 muestra los porcentajes obtenidos de absorción de agua, donde se observa que en comparación con los blancos tanto de lignina extraída como de lignina Kraft el porcentaje de agua absorbida es inversamente proporcional a la concentración del peróxido de hidrogeno utilizado en ambos métodos.

En cuanto al método de irradiación se aprecia una menor absorción de agua en las muestras irradiadas con microondas en la mayoría de los casos, siendo la muestra 11 (irradiada con microondas y

peróxido de hidrogeno al 20%) la que presenta menor absorción (24,41%) la cual muestra unos datos cercanos a la presentada por el patrón (16,38%), según Garay & Henriquez[32] esto se debe a la incorporación de los grupos acetilados en la estructura de la lignina que generan un aumento significativo en la capacidad de impermeabilización de la madera conforme aumenta la presencia de estos grupos en la muestra.

Indicando así que el aumento en la concentración de peróxido de hidrogeno en cada una de las ligninas modificadas independientemente por los métodos de UV/MW, y con una posterior acetilación propician un aumento en la incorporación de los grupos acetil en la estructura creando una barrera que disminuye la absorción de agua para cada uno de los tableros de partículas elaborados, conforme aumenta la concentración de peróxido de hidrogeno empleado, como se puede corroborar en la figura 12.

En comparación con la muestra de aglomerado comercial que presenta una absorción de alrededor del 86%, se aprecia que los aglomerados elaborados tienen un alto grado de aplicación como material aislante y de flotación, debido a su bajo porcentaje de absorción de agua.

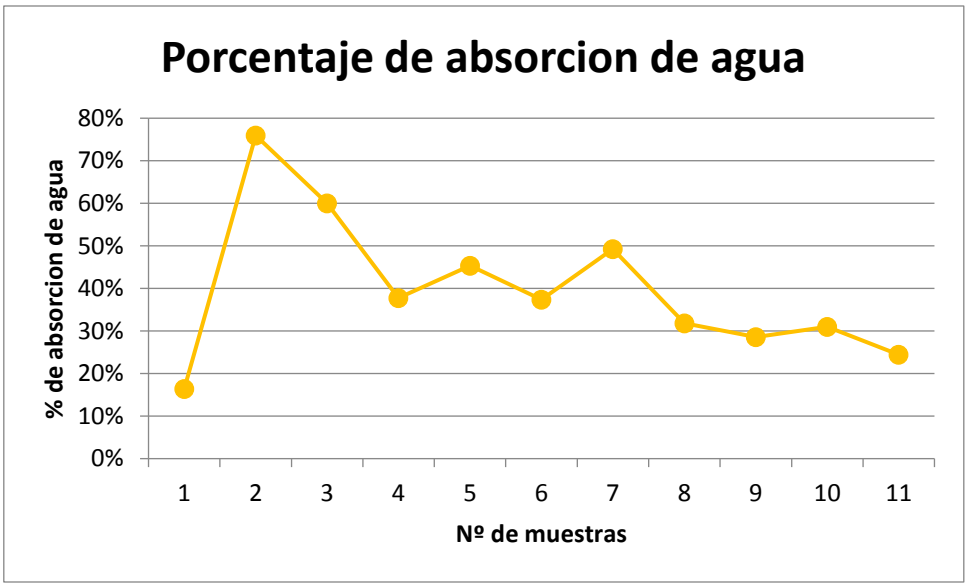
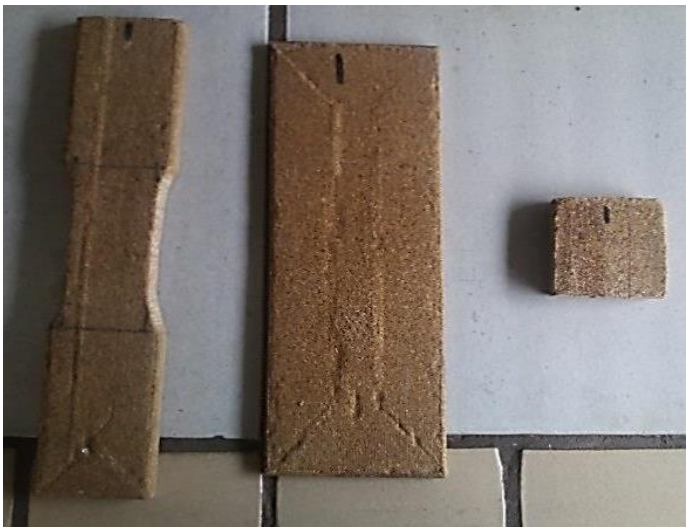


Figura 12. Grafica de Porcentaje de absorción de agua para cada una de las muestras analizadas

En la muestra 1 (Fotografía 10) se elaboró un producto estándar de cascarilla de arroz y la resina Melanina/formaldehido, para determinar la incidencia de los compuestos mencionados sin ningún tipo de lignina, en este caso el tablero de partículas presento las mejores características respecto a los de más, debido a que el porcentaje de lignina fue sustituida por melanina aumentando la polimerización presente en esta muestra.



Fotografía 10. Producto maderable de Cascarilla de arroz y mezcla melanina/formaldehido. a) Muestra de madera para prueba de tensión. b) Muestra de madera para prueba de Flexión. c) Muestra de madera para prueba de Humedad.

La muestra N.º 2 (Fotografía 11) corresponde al producto maderable elaborado con la lignina Kraft, la cual, la diferencia con la anterior muestra es el tono más oscuro, aunque, también es considerablemente resistente al tacto como se pudo comprobar con los resultados obtenidos a través de las pruebas mecánicas.



Fotografía 11 Producto maderable de Cascarilla de arroz, mezcla melanina/formaldehido y lignina Kraft sin modificar. a) Muestra de madera para prueba de tensión. b) Muestra de madera para prueba de Flexión. c) Muestra de madera para prueba de Humedad.

La muestra 3 (Fotografía 12) fue la que presentó las mejores características mecánicas, ya posee el grado más alto de tensión entre las muestras con lignina extraída, lo que indica que la lignina sin ninguna modificación presenta un alto gradó de cohesión con la resina melanina/formaldehido.



Fotografía 12. Producto maderable de Cascarilla de arroz, mezcla melanina/formaldehido y lignina extraída sin modificar. a) Muestra de madera para prueba de tensión. b) Muestra de madera para prueba de Flexión. c) Muestra de madera para prueba de Humedad.

Los blancos irradiados con UV y MW presentaron muy buenos resultados como se puede observar en la tabla 12, en especial para la muestra 4 (Fotografía 13) que corresponde al blanco irradiado con UV que evidenció una alta capacidad de flexión y tensión en comparación con las demás muestras irradiadas en UV y MW, demostrando la capacidad de la radiación ionizante del UV en el proceso de generación de centros reactivos que aumentan la reactividad de la lignina extraída. En este caso, la muestra número 5 (Fotografía 14) que corresponde al blanco irradiado con MW aunque haya presentado las mejores características de las muestras irradiadas con microondas, no superaron a las irradiadas con ultravioleta.



Fotografía 13.Producto maderable de Cascarilla de arroz, mezcla melanina/formaldehido y lignina extraída irradiada por UV sin H2O2. a) Muestra de madera para prueba de tensión. b) Muestra de madera para prueba de Flexión. c) Muestra de madera para prueba de Humedad.



Fotografía 14. Producto maderable de Cascarilla de arroz, mezcla melanina/formaldehido y lignina extraída irradiada por MW sin H2O2. a) Muestra de madera para prueba de tensión. b) Muestra de madera para prueba de Flexión. c) Muestra de madera para prueba de Humedad.

Las primeras dos muestras tratadas con peróxido de hidrogeno a una concentración de 2,5% en el proceso de irradiación respectivamente con UV y MW, presentan en ambos casos un bajo grado de cohesión al extraer las maderas de sus correspondientes moldes, lo que se pudo comprobar al realizar las pruebas mecánicas.

Al comparar la muestra 6 (ver fotografía 15) que fue irradiada con UV con respecto a la muestra 7 (ver fotografía 16) que fue irradiada con MW, se observó un mejor desempeño, aunque la muestra 7 presento una de las mejores capacidades de flexión entre las muestras irradiadas con MW.



Fotografía 15.Producto maderable de Cascarilla de arroz, mezcla melanina/formaldehido y lignina extraída irradiada por UV con H2O2 al 2,5% acetilada. a) Muestra de madera para prueba de tensión. b) Muestra de madera para prueba de Flexión. c) Muestra de madera para humedad



Fotografía 16.Producto maderable de Cascarilla de arroz, mezcla melanina/formaldehido y lignina extraída irradiada por MW con H2O2 al 2,5% acetilada. a) Muestra de madera para prueba de tensión. b) Muestra de madera para prueba de Flexión. c) Muestra de madera para humedad

En el caso de la muestra 8 (fotografía 17) con lignina degradada con peróxido al 10% y UV al compararla con la muestra 9 (ver fotografía 18) con lignina tratada con peróxido al 10% y MW (ambas acetiladas) se observa que ninguna es cercana a la muestra comercial lo cual indica que el proceso en ambos casos no generó unas condiciones favorables para la polimerización, no obstante la muestra N° 8 presenta mejores características de flexión y tensión que la muestra N° 9 aunque esta última absorbe menos agua.

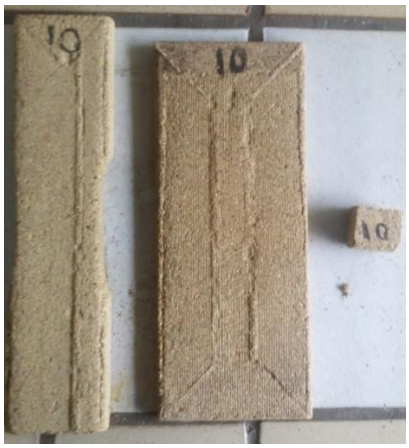
Por otro lado, al comparar la muestra 10(fotografía 19) con lignina oxidada con peróxido de hidrogeno al 20% y UV con la muestra 11(fotografía 20) que contenía lignina degradada con peróxido al 20% y MW en ambos casos acetiladas, la muestra 10 presenta mejor resistencia a la tracción, mientras la muestra 11 absorbe menor cantidad de agua, aun así, ninguna presenta características cercanas a las de la muestra comercial.



Fotografía 17. Producto maderable de Cascarilla de arroz, mezcla melanina/formaldehido y lignina extraída irradiada por UV con H2O2 al 10% e acetilada. a) Muestra de madera para prueba de tensión. b) Muestra de madera para prueba de Flexión. c) Muestra de madera para prueba de humedad



Fotografía 18. Producto maderable de Cascarilla de arroz, mezcla melanina/formaldehido y lignina extraída irradiada por MW con H2O2 al 10% e acetilada. a) Muestra de madera para prueba de tensión. b) Muestra de madera para prueba de Flexión. c) Muestra de madera para prueba de humedad



Fotografía 19. Producto maderable de Cascarilla de arroz, mezcla melanina/formaldehido y lignina extraída irradiada por UV con H2O2 al 20% acetilada. a) Muestra de madera para prueba de tensión. b) Muestra de madera para prueba de Flexión. c) Muestra de madera para prueba de humedad



Fotografía 20. Producto maderable de Cascarilla de arroz, mezcla melanina/formaldehido y lignina extraída irradiada por MW con H2O2 al 20% acetilada. a) Muestra de madera para prueba de tensión. b) Muestra de madera para prueba de Flexión. c) Muestra de madera para prueba de humedad

CONCLUSIONES

De las muestras recolectadas de la mina Cajitas en Paipa Boyacá, la que presentó características de carbón de bajo rango fue la muestra 3 clasificada como una muestra de carbón entre lignito y sub-bituminoso.

El rendimiento de extracción de lignina por el método sosa fue de 34%, la cual fue comparada con un estándar de lignina Kraft obteniéndose resultados similares.

Los tableros de partículas elaborados a partir de ligninas modificadas no tienen las propiedades necesarias para ser empleados como materiales de construcción o elaboración de implementos de uso diario, pero tienen un alto grado de aplicación como material aislante y de flotación, que presenta beneficios considerablemente altos debido a su capacidad anti-fúngica y antibacteriana.

La capacidad de acoplamiento de la lignina extraída sin modificar es mayor en comparación con la lignina modificada por los métodos de UV y MW con H_2O_2, ya que presenta un mayor grado de reacción con la resina, debido a que en ambos casos se produce una fragmentación del biopolímero que al reaccionar con la resina no genera los suficientes factores de acoplamiento para generar una alta cohesión en la elaboración del producto maderable.

Aunque la acetilación fue optima en ambos métodos (UV y MW) por el método microondas se observó mejores resultados sobre todo a altas concentraciones del peróxido.

Los productos obtenidos con el método de ultravioleta presentaron mejores características en tensión y flexión en comparación con los elaborados por el método de MW.

El producto elaborado con el método de degradación oxidativa con peróxido de hidrogeno y potenciado con microondas presenta características inferiores a los aglomerados comercializados por tal razón este se determina que este método en las condiciones en este trabajo, no es viable para la elaboración de un producto de características similares a las de la madera.

RECOMENDACIONES

En vista de que los productos obtenidos se elaboraron con la lignina acetilada se recomienda en una próxima investigación realizar ensayos solo con el peróxido en distintas concentraciones sin acetilación, de esta forma se podría conocer qué clase de producto se obtiene.

Realizar una estandarización del método de microondas con y sin peróxido de hidrogeno revisando todas las posibles variables a tener en cuenta en un equipo especializado para síntesis química.

Realizar el mismo trabajo, pero realizando hidroximetilación en lugar de la acetilación, de esta forma comprobar si el grupo acetilo es un factor determinante en la disminución de la polimerización de la lignina con la resina.

Utilizar otros soportes naturales como el bagazo de la caña o la fibra de la piña y comparar el producto obtenido con el elaborado con cascarilla de arroz.

Sustituir el método Sosa en la extracción de la lignina.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Gaitán Medina Sandra P. Estandarización del método Sosa. Universidad Distrital Francisco José de Caldas. 2006. Bogotá D.C.

[2] Téllez M., Torres L. Estandarización del método de extracción de lignina contenida en turba y obtención de una resina polimérica a partir de este producto. Universidad Distrital Francisco José de Caldas.2008.Bogotá D.C.

[3] Vega A. Gordillo B. Despolimerización e hidroximetilación de la lignina extraída a partir de turba y el aprovechamiento del producto como aglomerante en la obtención de madera sintética. Universidad Distrital Francisco José de Caldas.2011.Bogota D.C.

[4] Rodriguez A, Salamanca H. Modificación estructural de la lignina por acción de enzimas lignoliticas y comprobación del método de modificación por radiación UV. Universidad Distrital Francisco José de Caldas.2015.Bogota D.C.

[5] Infante, M., Ysambertt, F., Hernández, M., Martínez, B., Delgado, N., Bravo, B., ... & Bullón, J. (2007). Microwave assisted oxidative degradation of lignin with hydrogen peroxide and its tensoactive properties. Revista Técnica De La Facultad De Ingeniería Universidad Del, 30, 108-117.

[6] Delgado, N., Soto, F. Y., Chávez, G., Bravo, B., Márquez, N., & Bullón, J. (2012). Síntesis asistida por microondas de derivados acilados de lignina de diferentes masas molares con posible actividad superficial. Avances en Ciencias e Ingeniería, 3(3), 19-31.

[7] Sáenz, I. P., Ysambertt, F., Arias, M. A. M., & Berrio, N. (2012). Derivados grasos de lignina obtenidos por reacciones asistidas con microonda. Ciencia, 20.

[8] Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura "La deforestación se ralentiza a nivel mundial, con más bosques mejor gestionados" FAO, 7 Septiembre 2015. [En linea]. Avalible: http://www.fao.org/news/story/es/item/327382/icode/ [Último acceso: 01/09/2015]

[9] Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura "Evaluación de los recursos forestales mundiales 2015" FAO, Roma, 2015. [En linea]. Avalible: www.fao.org/3/a-i4808s.pdf [Último acceso: 01/09/2015]

[10] Romero, H. G. Deforestación en Colombia: Retos y perspectivas.2014

[11] Ajico Castro Fredy S. Evaluación del comportamiento térmico de carbones del Cerrejón, carbones coquizantes y sus mezclas en la producción de coque metalúrgico. Universidad Nacional de Ciencias, Departamento Química. 2011. Bogota D.C. Página 21.

[12]Word Coal Association "The Coal Resource a Comprehensive Overview Of Coal" http://www.worldcoal.org/file_validate.php?file=coal_resource_overview_of_coal_report(03_06_2009).pdf

[13] 388-05, A.D., Classification of Coals by Rank, in ASTM D 388-05, A.S.T.M. International, Editor. 2005.

[14] N. El Mansouri. Despolimerización de lignina para aprovechamiento en adhesivos para producir tableros de partículas. Universidad Rovira i Virgili. 2006. Tarragona.

[15] Peredo, M. I. G. U. E. L. (1988). Fabricación de tableros de partículas para uso en exteriores. Bosque, 9(1), 35-42.

[16] Kemisa.es. (05 de Noviembre de 2016). Kemisa. Obtenido de Kemisa: http://www.kemisa.es/espectro_electromagnetico.php

[17] Crecente, J. (2009). Síntesis orgánica asistida por microondas, obtención de enol carbamatos, tetrahidroisoquinolinas, benzoazepinas, tiazolinas, sulfuros de fosfoles, isoflavonas, arilcumarinas, cumarinocumarinas y núcleos de dendrímeros. Aplicaciones. Barcelona: Universidad de Santiago de Compotela.

[18] Reyes Mejía, J. I. (2013). Reacción asistida por microondas para la obtención de hidrocarburos a partir de aserrín de madera.

[19] Bedia, Jorge., Col. (2009). Materiales de Carbono a partir de Lignina. Grupo TERMA. Universidad de Málaga, Campus Teatinos, 29071-Málaga.

[20] Sifontes, M. C., & 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(4), 15-46.

[21] García, H.F., Martín, J.F., Rodríguez, J.J.J. (1984). Posibilidades de aprovechamiento de la lignina en la industria química. Ingeniería Química, 249-245.

[22]Wooten, A.L., Sellers, T. Jr., Tahir, P.Md., 1988. reaction of formaldehyde with lignin. Forest Products Journal. 38 (6). 45-46.

[23]Lora, J. (2008). Industrial comercial lingins: Sources, properties and applications. En M. Naceur Belgacem, & A. Gandini (Edits.), Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources (First ed., págs. 225-241). Amsterdam: Elsevier B.V

[24]Vishtal, A. & Kraslawski, A. (2011). Challenges in industrial applications of technical lignins. BioResources, 6, 3547-3568.

[25]Ahvazi, B. C., & Argyropoulos, D. S. (1997). Thermodynamic parameters governing the stereoselective degradation of arylglycerol-beta-aryl ether bonds in milled wood lignin under kraft pulping conditions. Nordic Pulp and Paper Research Journal (Sweden).

[26] C. Oliver Kappe, D.D., and S. Shaun Murphree, Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists, strategies, instruments, and protocols. Strategies, instruments, and protocols, ed. WILEY-VCH, 2009.

[27] X. Doménech, W.J.y.M.L., Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes.

[28] J.Cadavid, Aplicacion de los Procesos Avanzados de Oxidacion como Alternativa de

Tratamiento de Plaguicidas Obsoletos: Caso Paraquat. 2011.

[29] Stephanou, A., Pizzi, A. 1993. Rapid curing lignins-based exterior wood adhesives, Part 1: Diisocyanates resction mechanisms and application to panel products. Holzforschung. 47: 439-445.

[30] Beltrán ,A., Ramos,M., Alvarez, M., 2010.Estudio de la Vida Útil de Fresas (Fragaria vesca) Mediante Tratamiento con Radiación Ultravioleta de Onda Corta (UV-C). Revista Tecnológica ESPOL - ISSN 1390-3659, Vol. 23, Num. 2, pag 22

[31] http://mapasamerica.dices.net/colombia/mapa.php?nombre=Paipa&id=61973

[32] R. Garay M, M. Henriquez A. 2012. Tratamiento químico de acetilación en madera de Pinus radiata. Maderas, Cienc. tecnol. vol.14 no.1 Concepción 2012

[33] Alder, E., Hernestman, S., Walden, I., 1948. Estimation of phenolic hydroxyl groups in lignin. Papperstidn.pag. 61, 64-67.

[34] Zakis, G.L., 1994. Functional analysis of lignins and their derivatives. Tappi press, Atlanta, GA, (Eds.),.

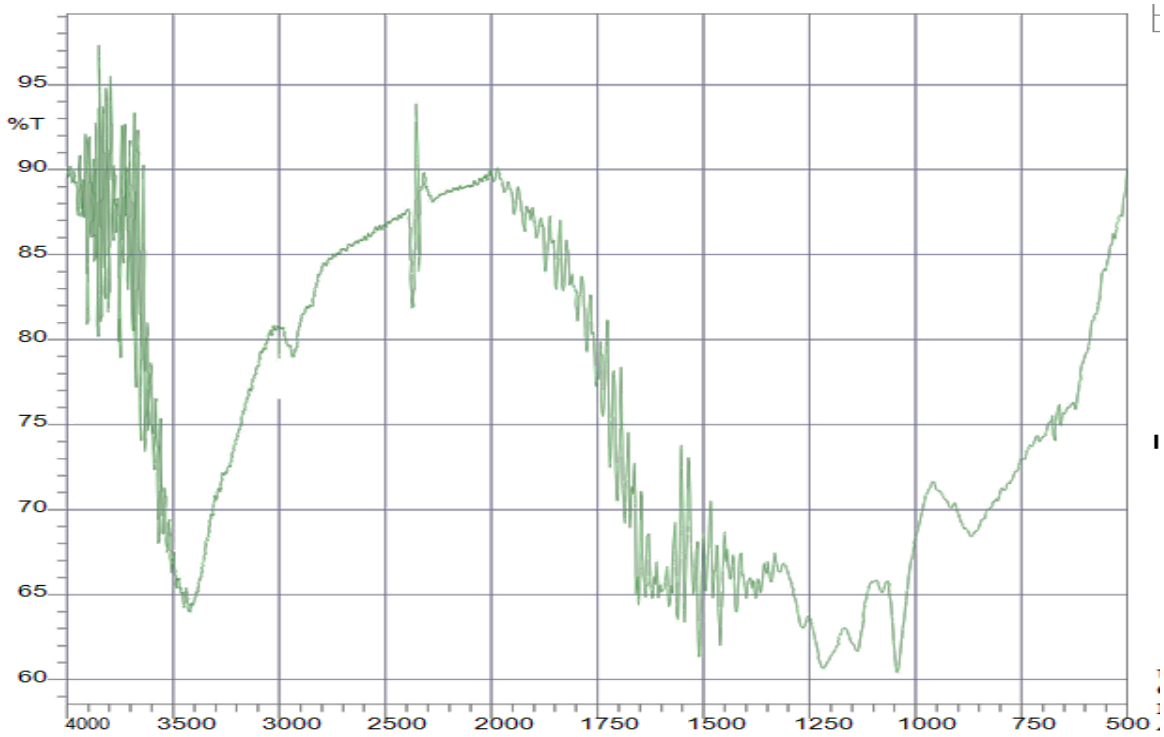
[35] Quintana, G., Rocha, G., Velasquez, J., Barbosa, A., Henao, E., Castro, C., Gonçalves, A., 2008. Influencia de factores de la reacción de oxidación de lignina sobre la adsorción de metales. Revista investigaciones aplicadas no. 4 (2008) 16-22

[36] Bilurbina,L., Liesa, F., 1990. Materiales no metalicos resistentes a la corrosion. Editorial Boixareu, Marcombo S.A. Barcelona, España.

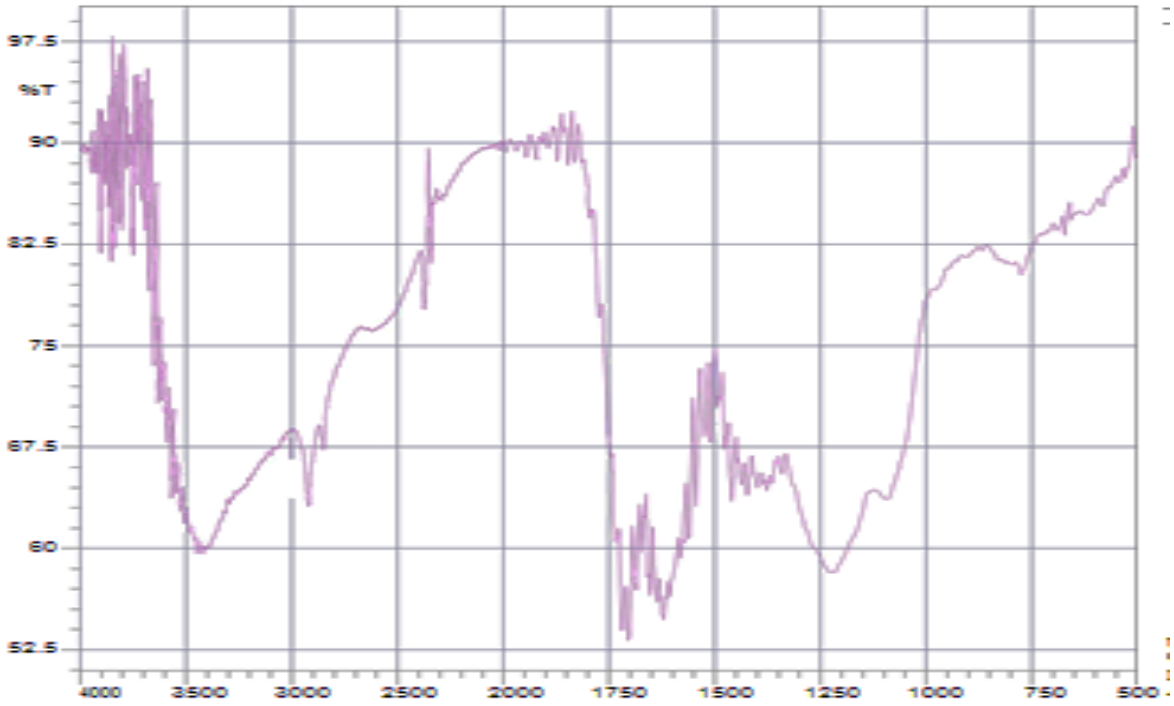
[37]1037-99, A.D., Standard Test Methods for Evaluating Properties of Wood-Base Fiber and Particle Panel Materials1, in ASTM D-1037--99, A.S.T.M. International, Editor. 1999.

[38]Gaitán, A., Fonthal, G., & Ariza-Calderón, H. (2016). Fabricación y propiedades físicas de aglomerados de Pennisetum purpureum schum, Philodendron longirrhizum y Musa acuminata. Revista Ciencias Técnicas Agropecuarias, 25(1), 5-11.

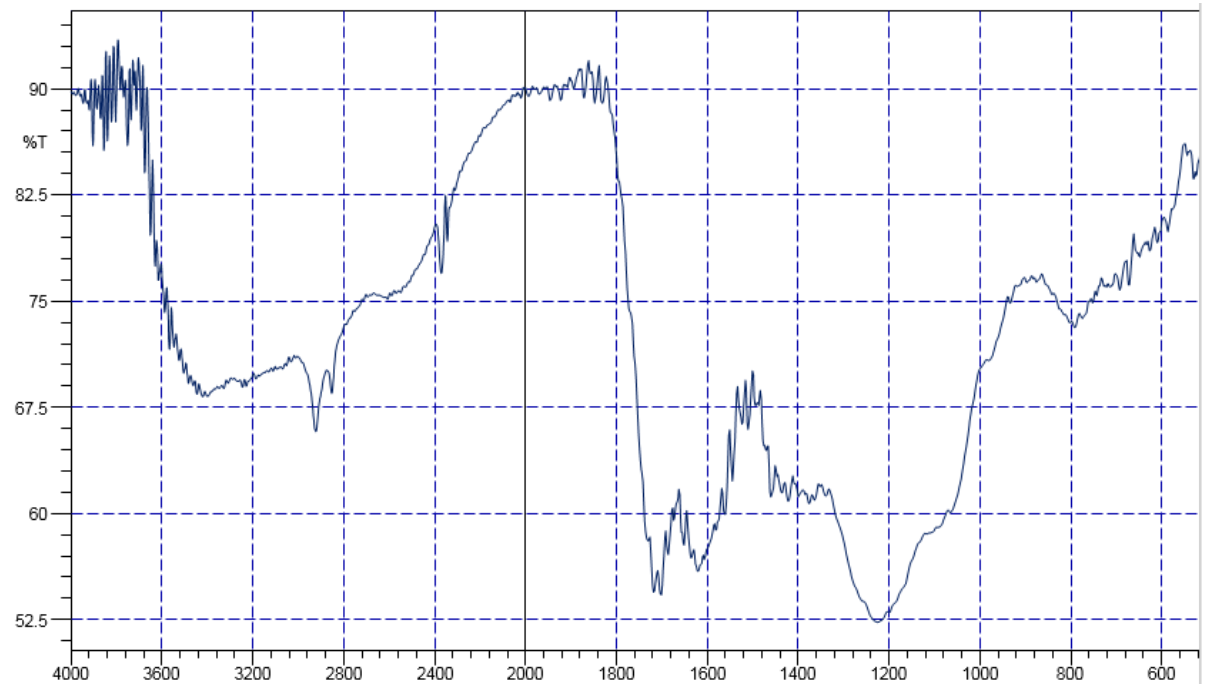
ANEXOS



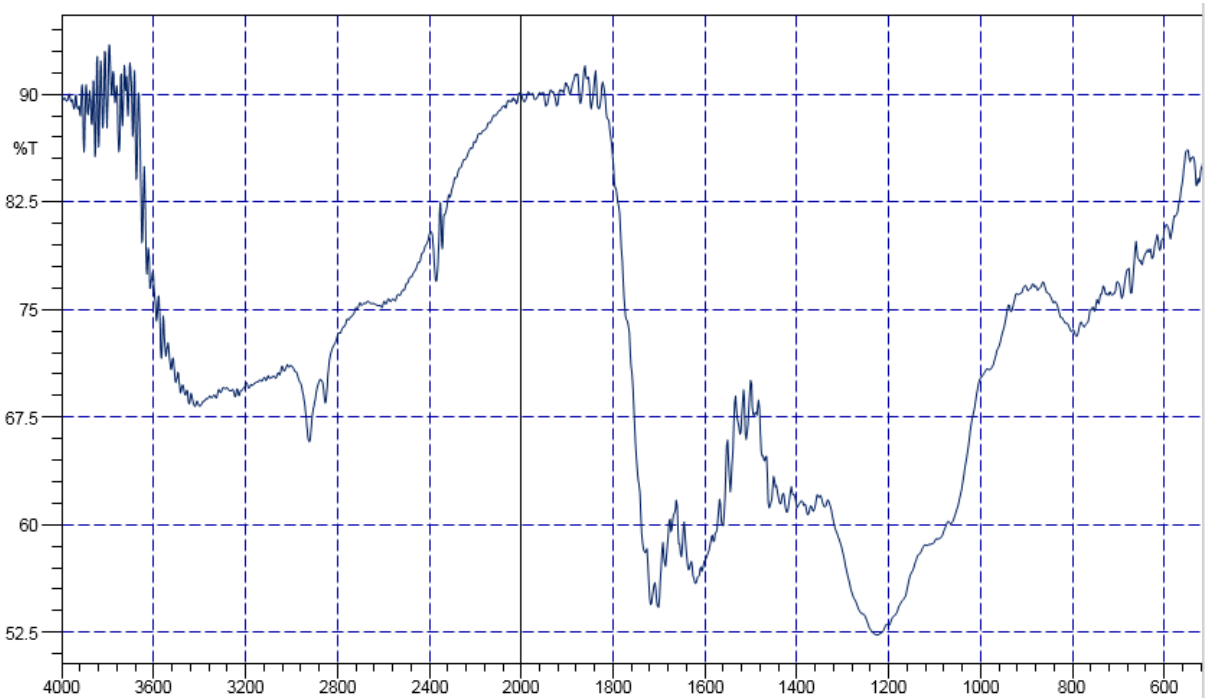
Anexo 1.Espectro IR lignina Kraft



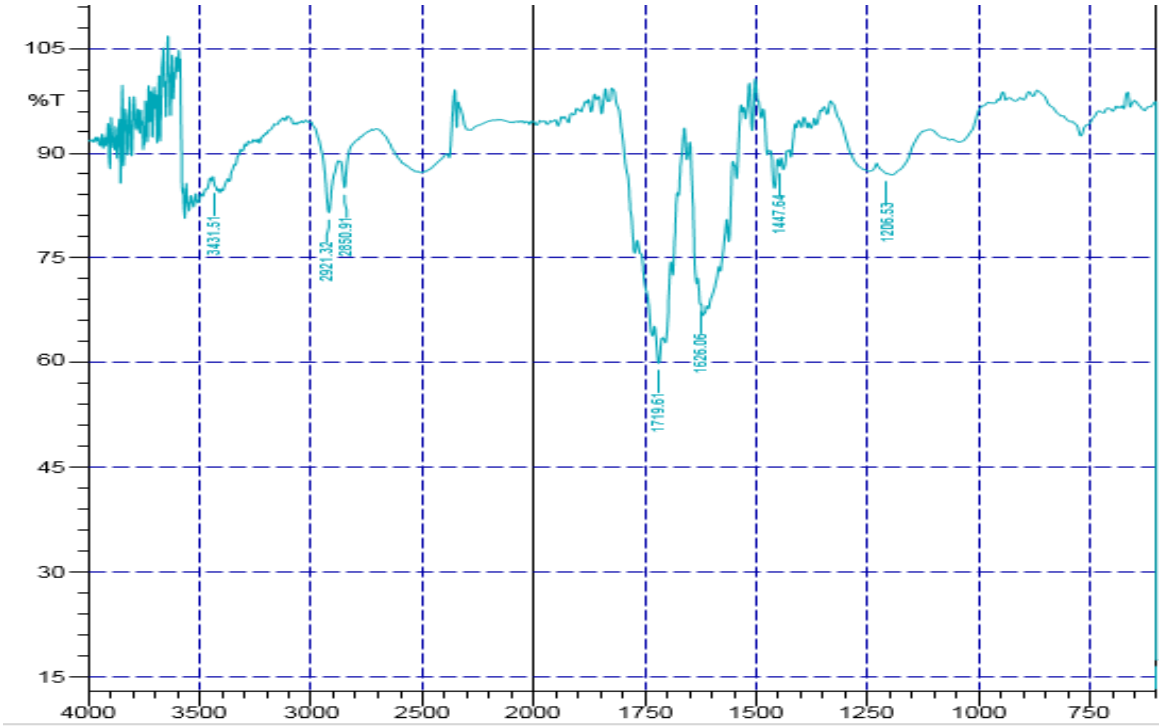
Anexo 2. Espectro IR lignina extraída



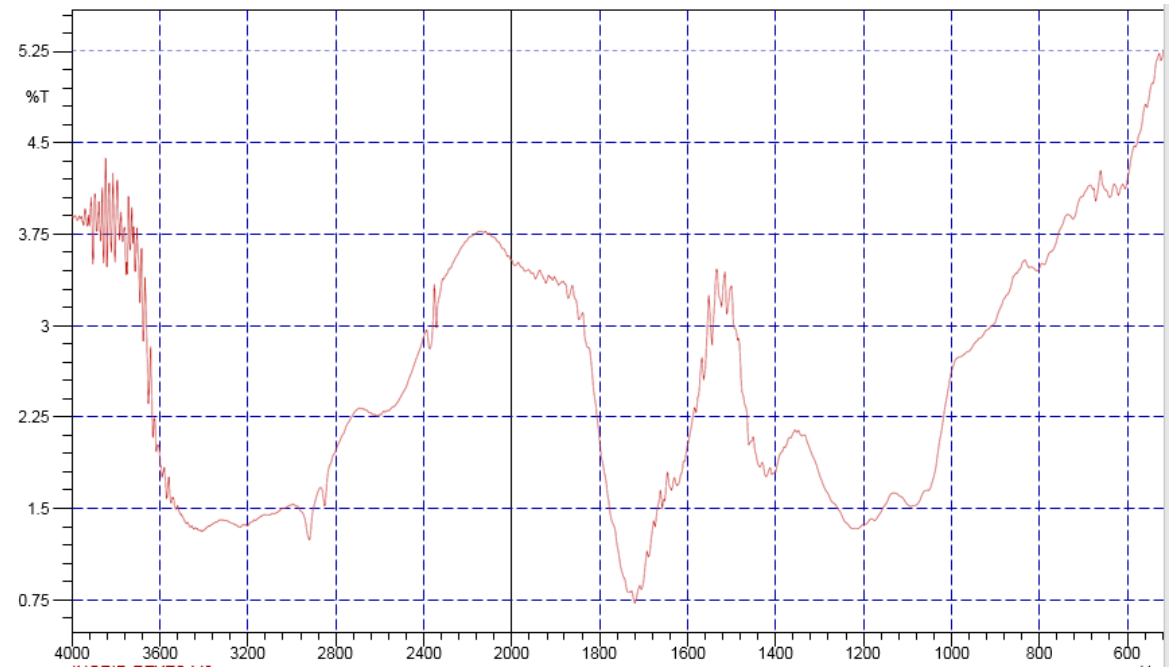
Anexo 3. IR Blanco ultravioleta



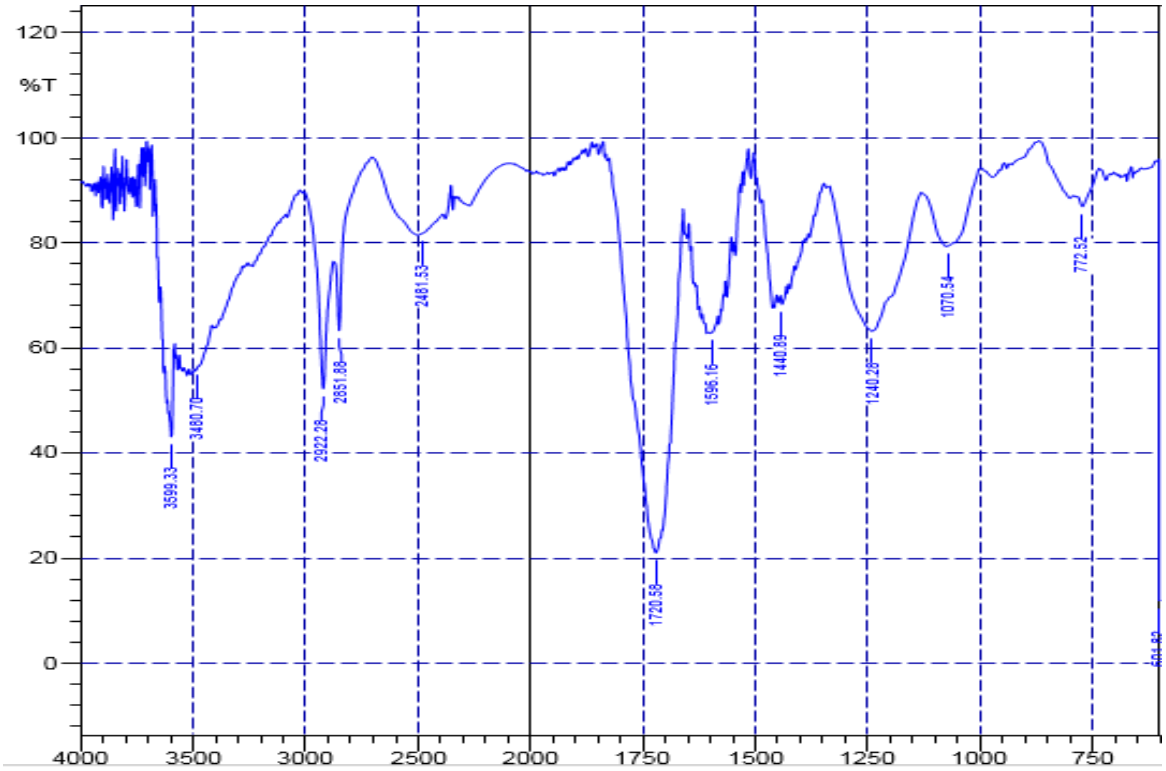
Anexo 4.IR prueba con H2O2 2,5% hv, sin modificar



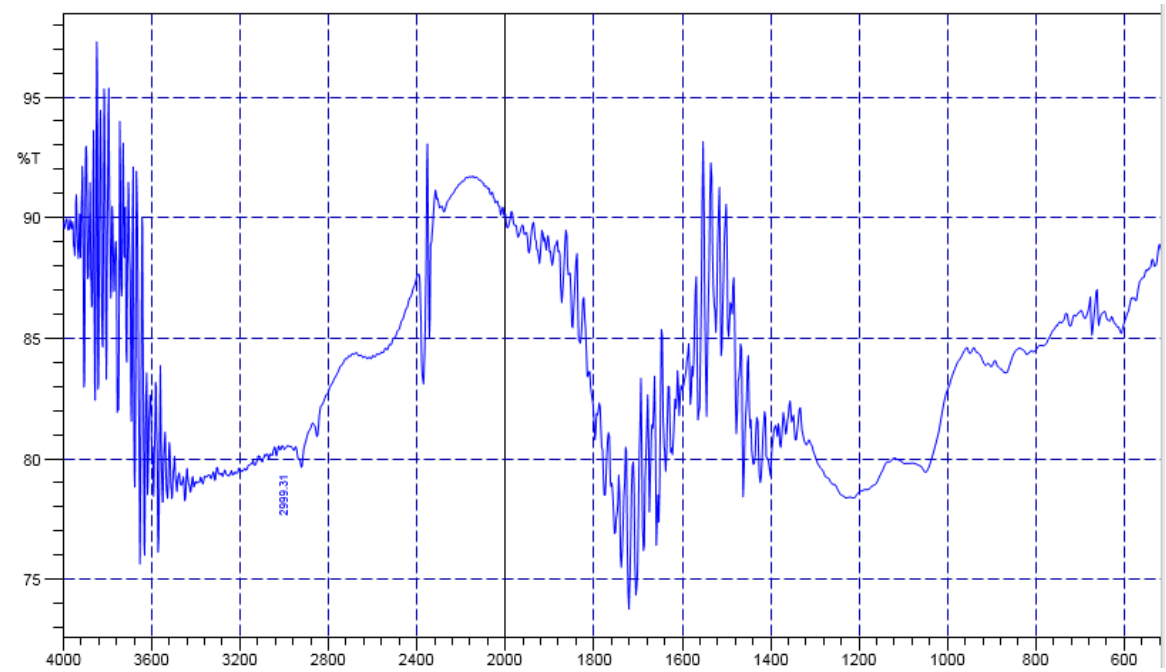
Anexo 5.IR prueba con H2O2 2,5% hv, modificada



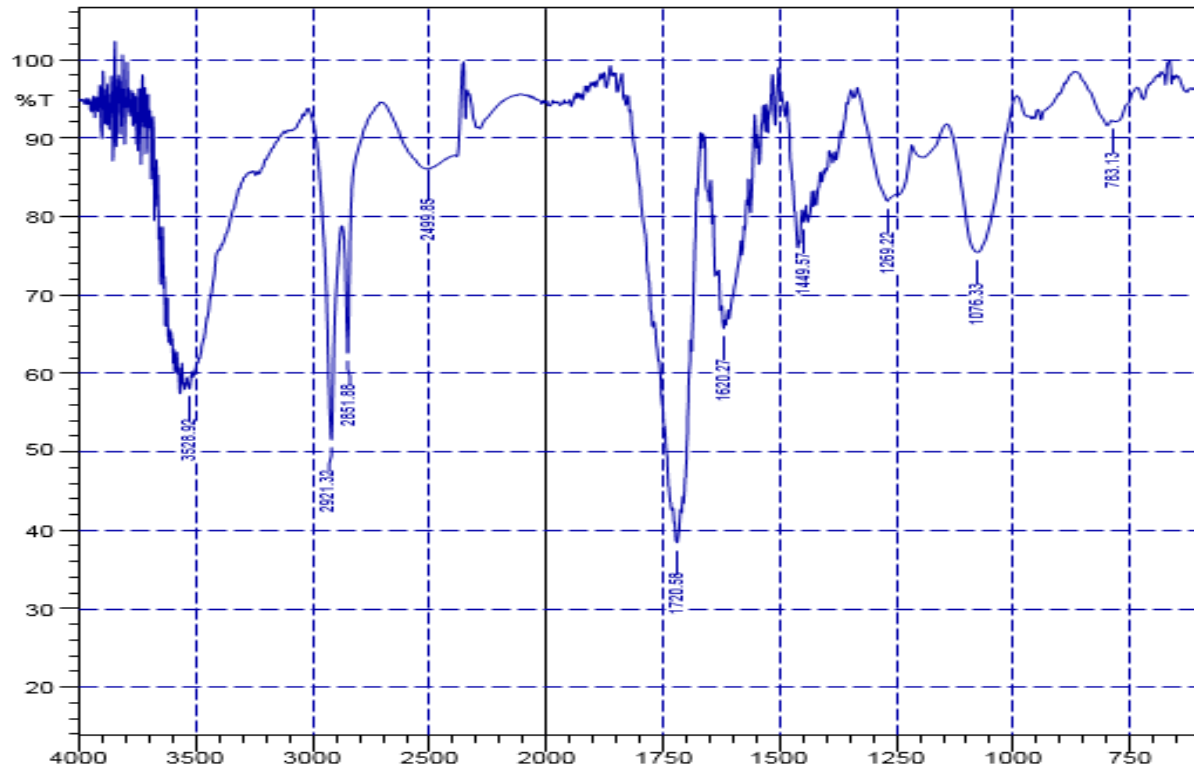
Anexo 6.IR prueba con H2O2 10% hv, sin modificar.



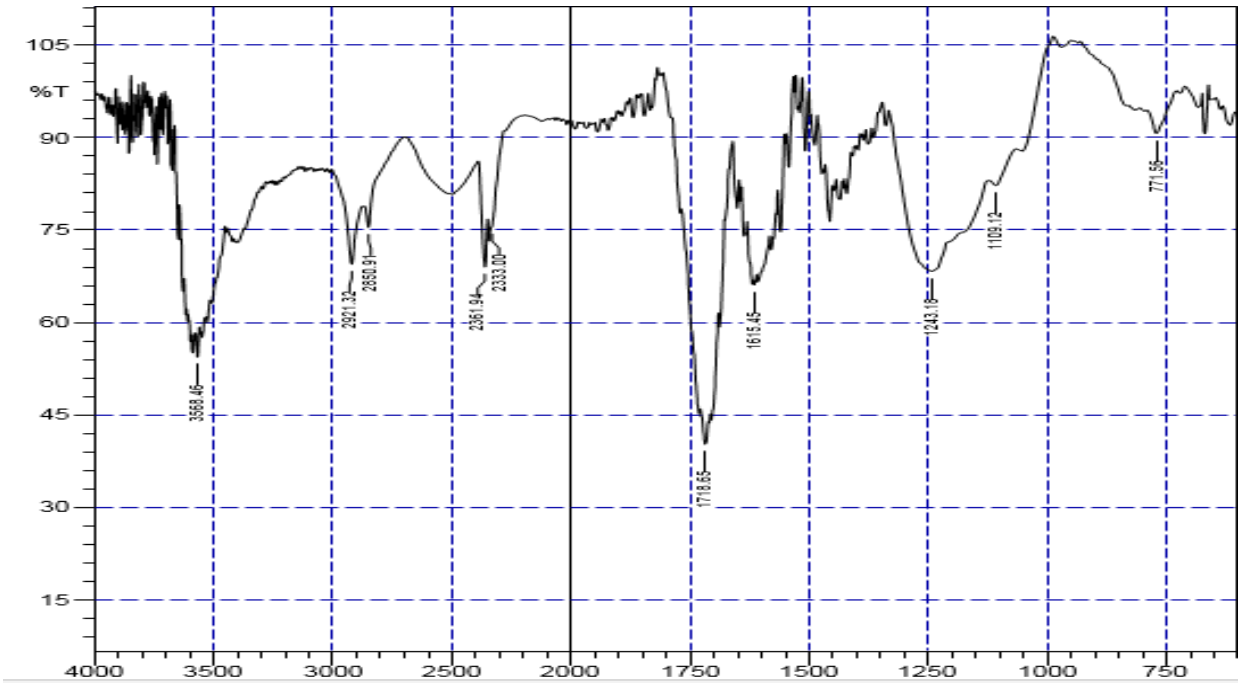
Anexo 7. IR prueba con H2O2 10% hv, modificada



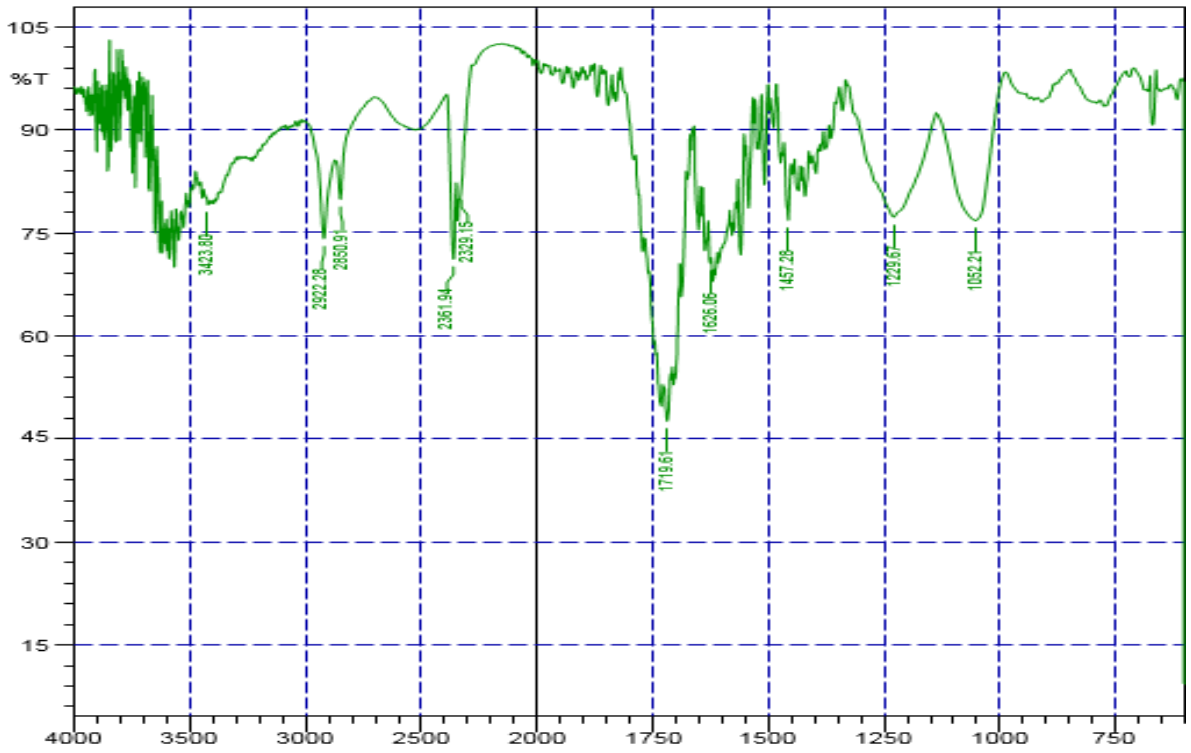
Anexo 8.IR prueba con H2O2 20% hv, sin modificar.



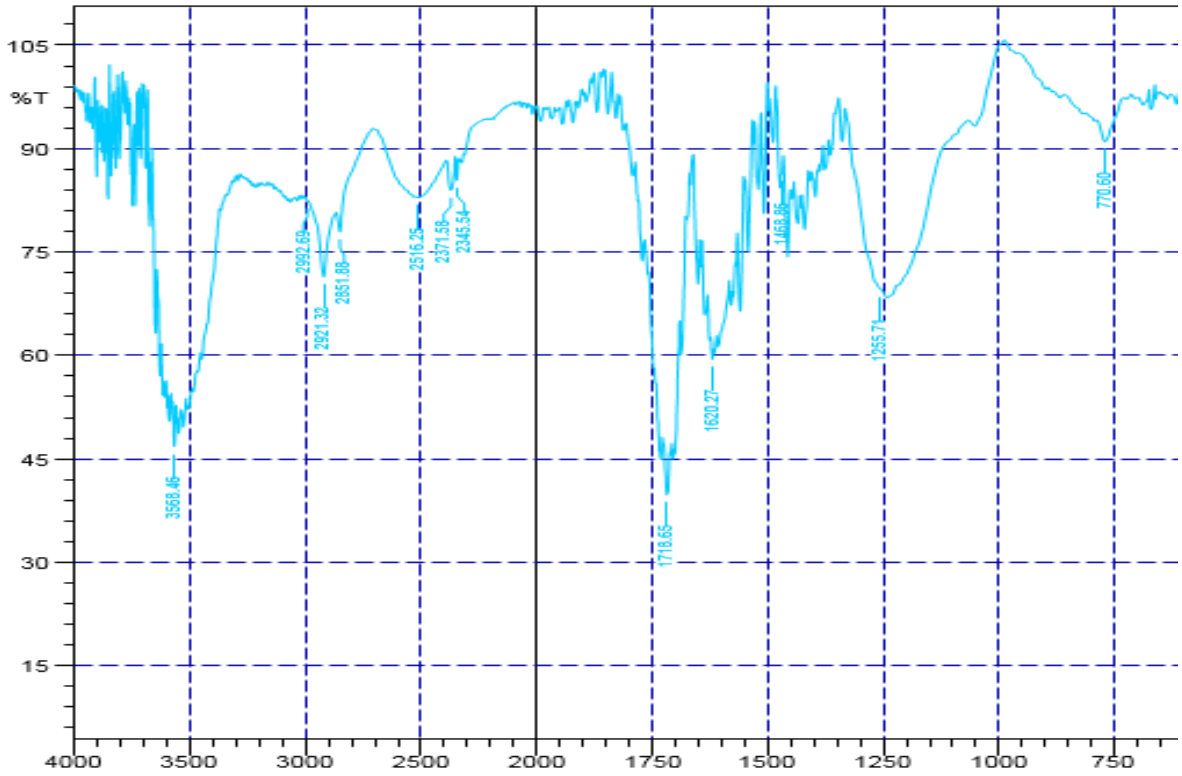
Anexo 9.IR prueba con H2O2 20% hv, modificada



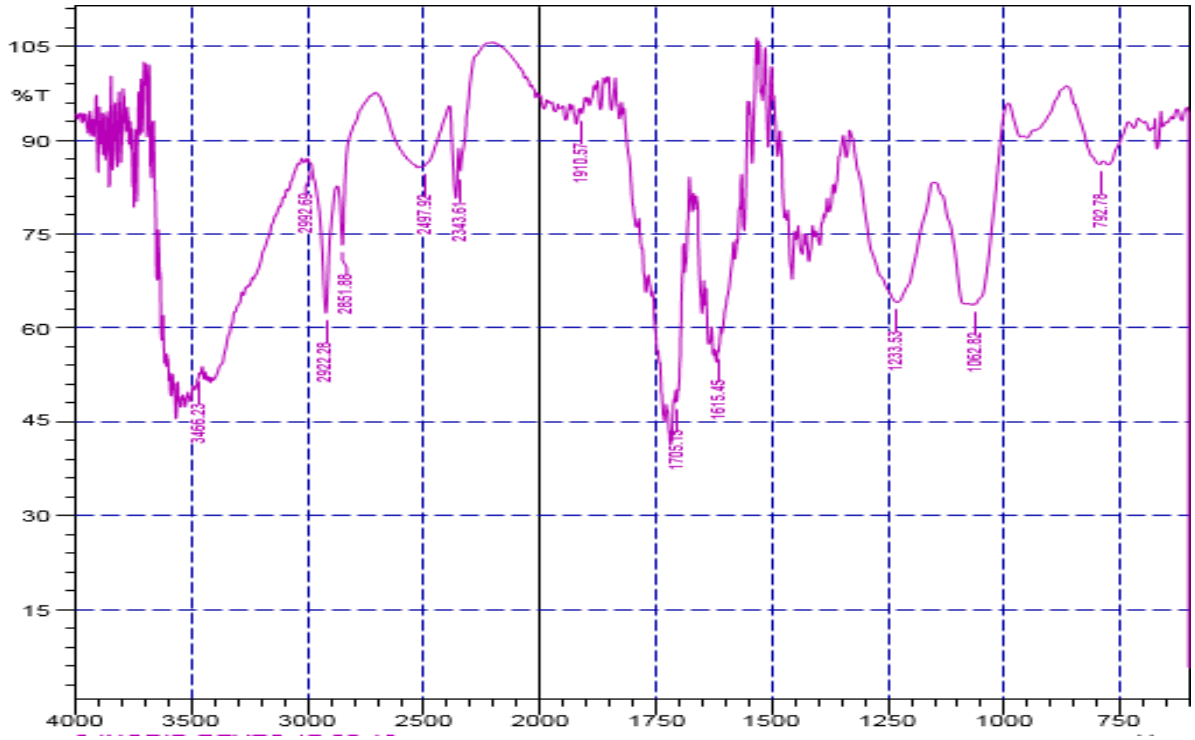
Anexo 10.IR Blanco MW.



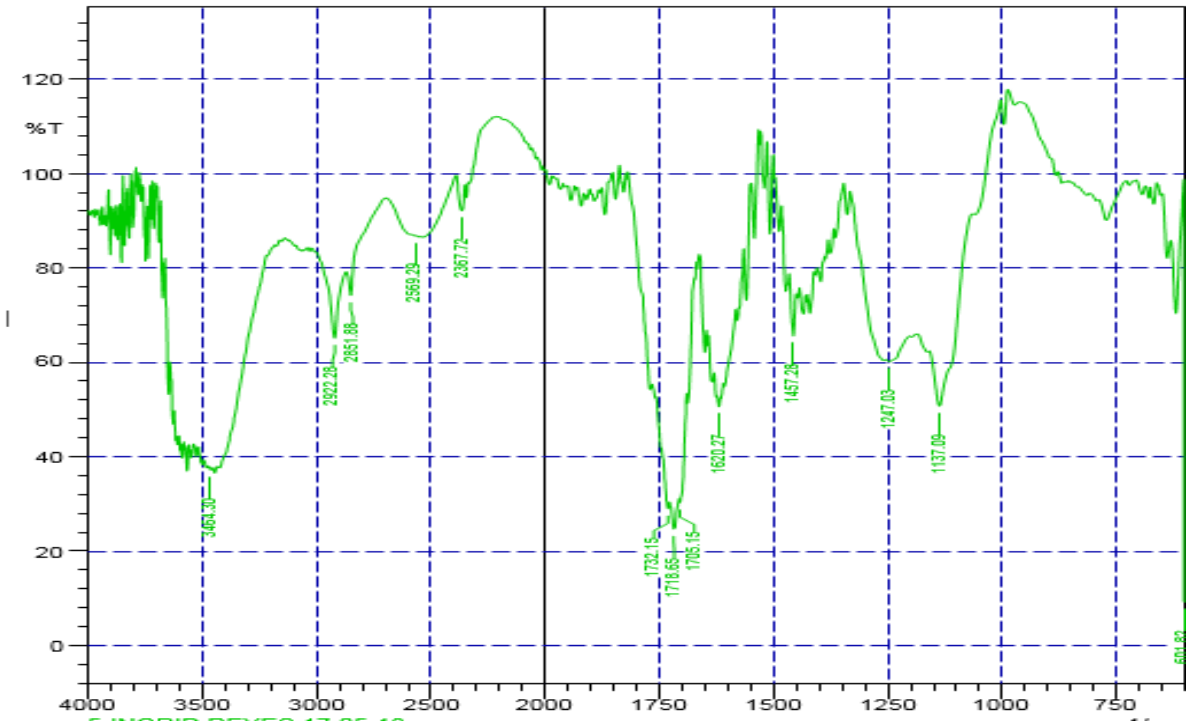
Anexo 11.IR prueba con H2O2 2,5% MW, modificada



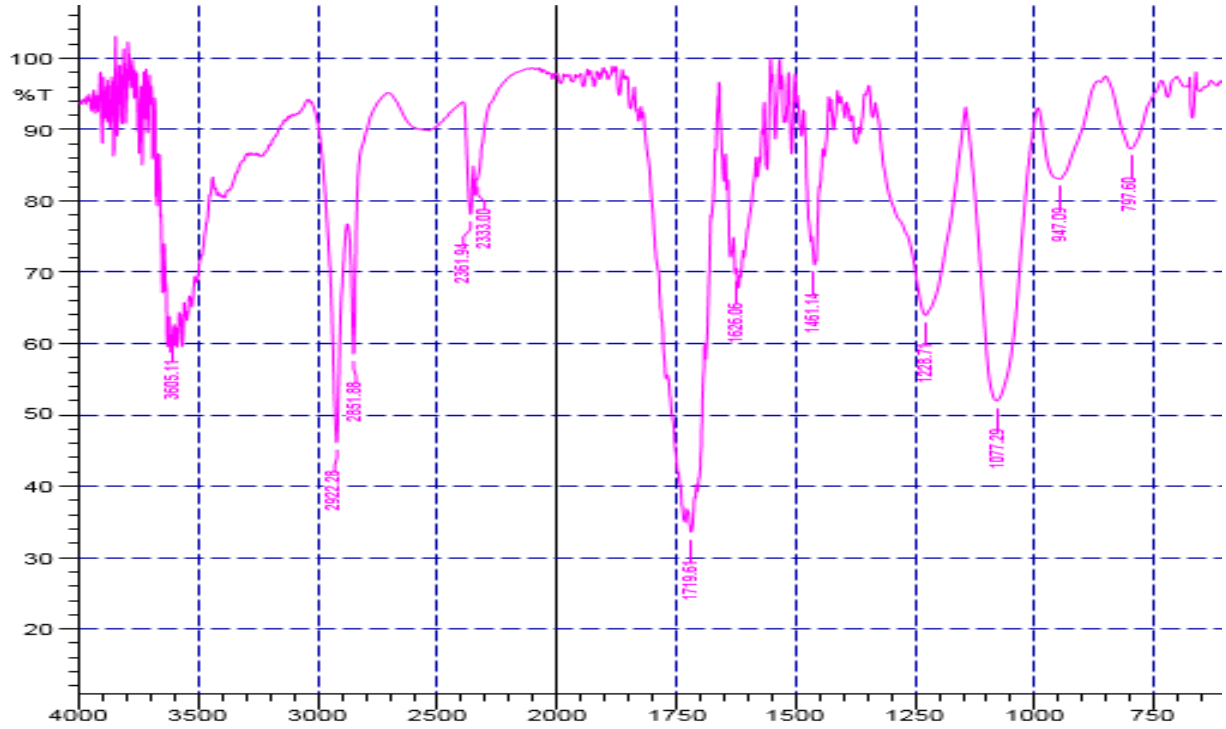
Anexo 12. .IR prueba con H2O2 2,5% MW, sin modificar



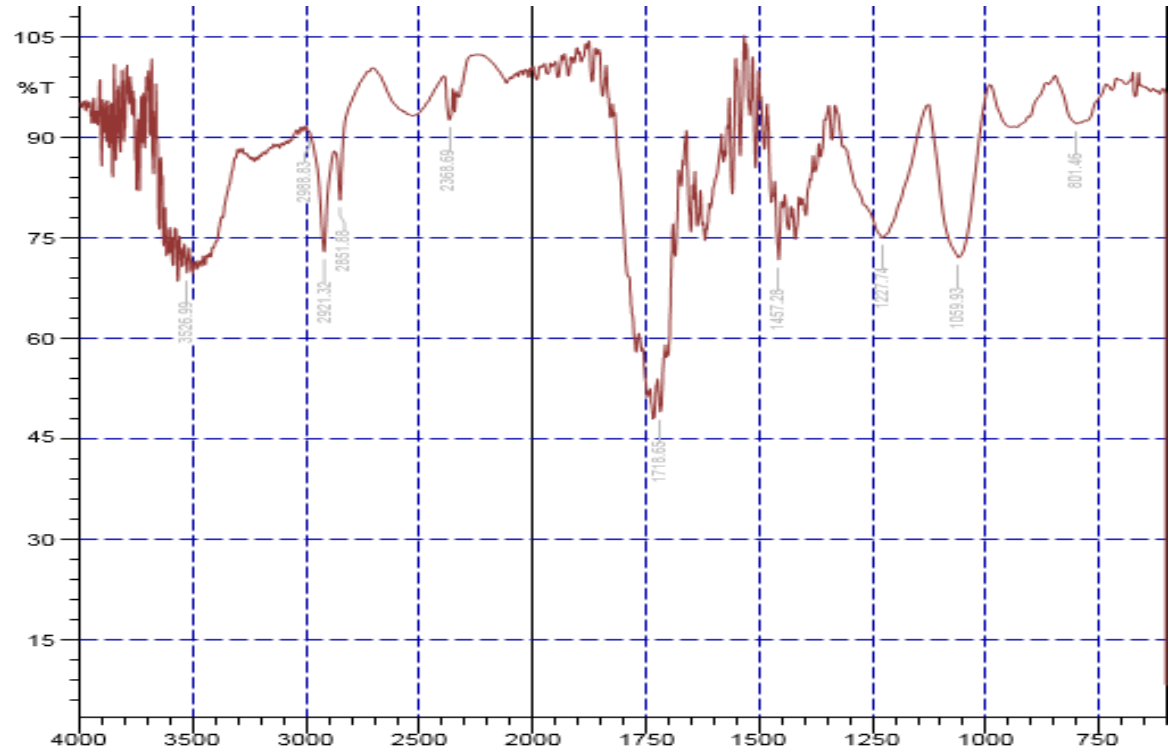
Anexo 13.IR prueba con H2O2 10% MW, sin modificar



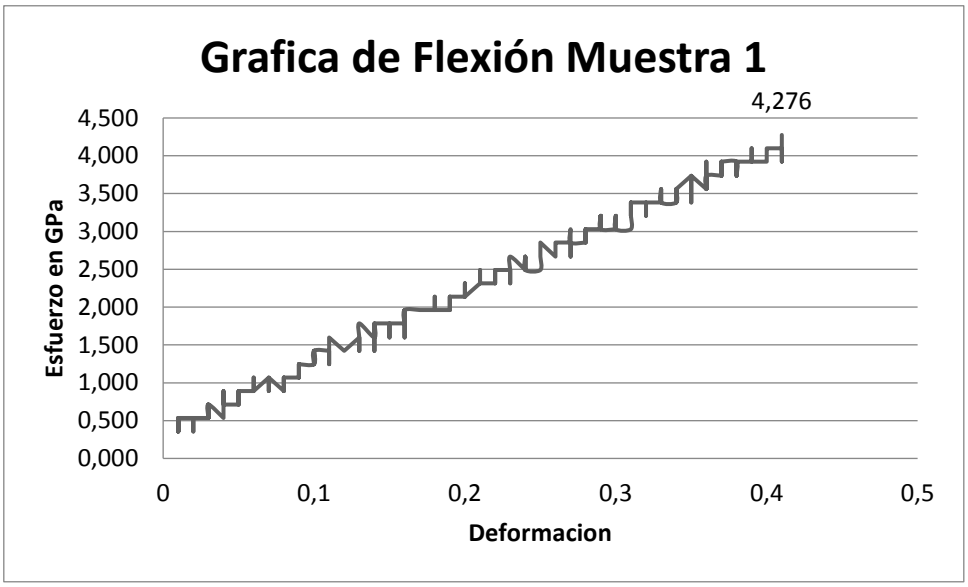
Anexo 14.IR prueba con H2O2 20% MW, modificada



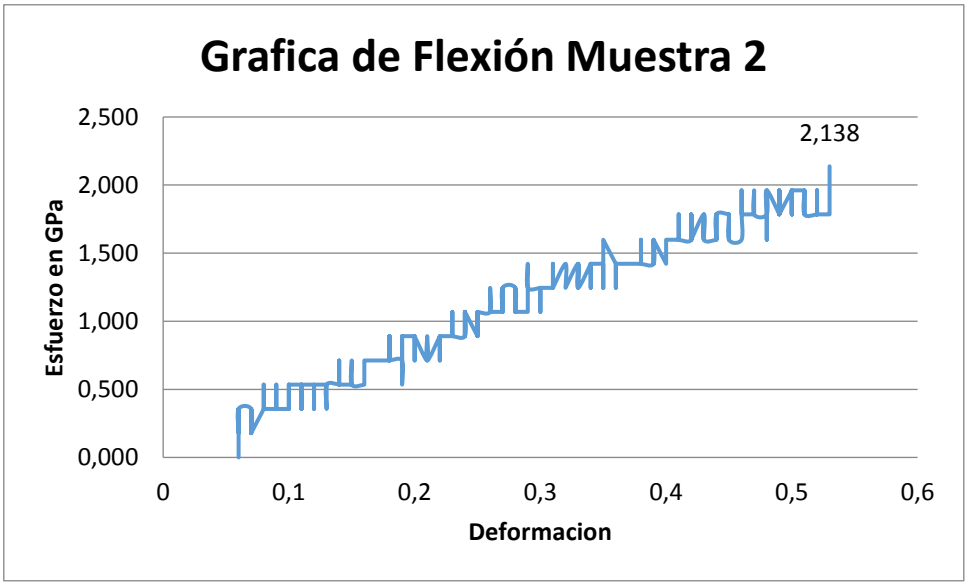
Anexo 15.IR prueba con H2O2 20% MW, sin modificar.



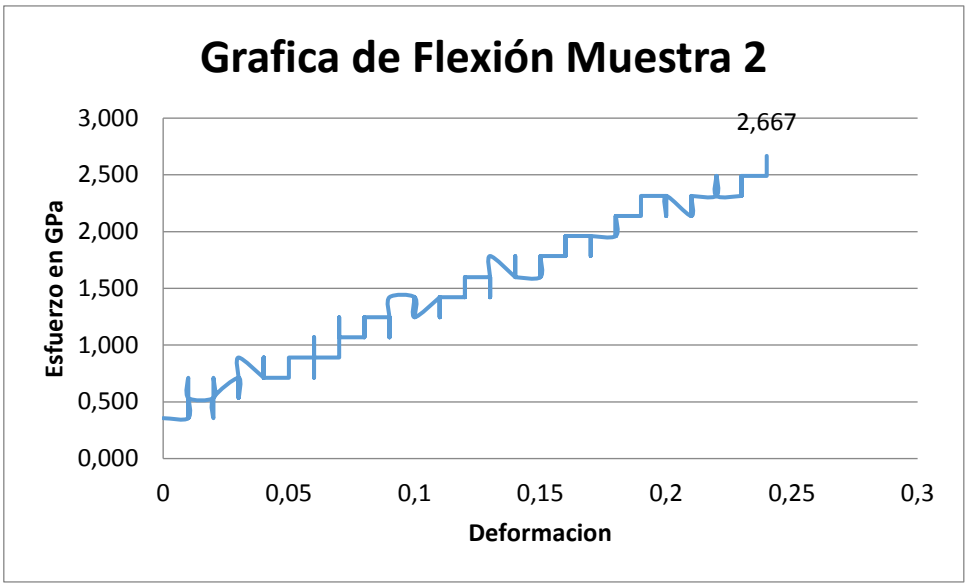
Anexo 16.IR prueba con H2O2 10% MW, modificada.



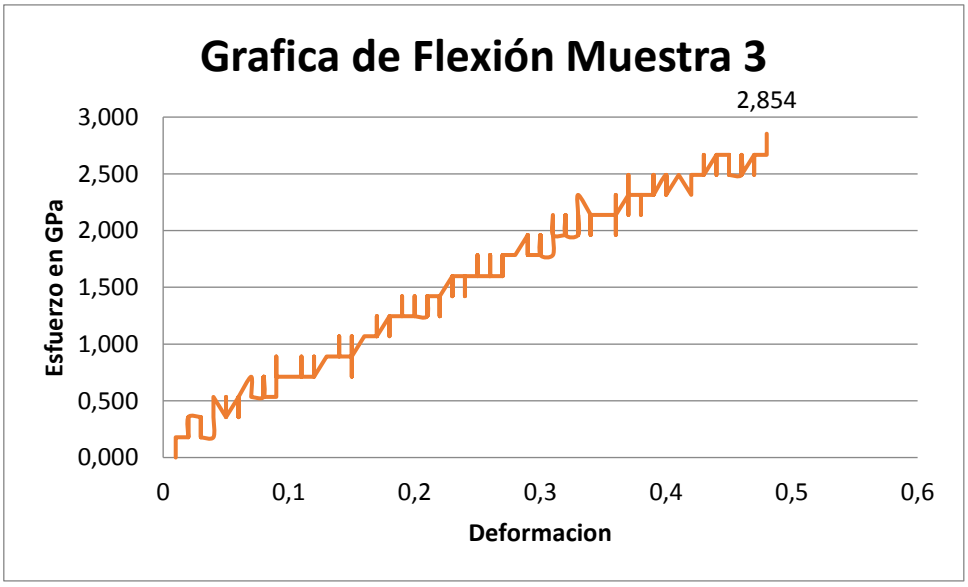
Anexo 17.Grafica de flexión muestra 1, prueba 1.



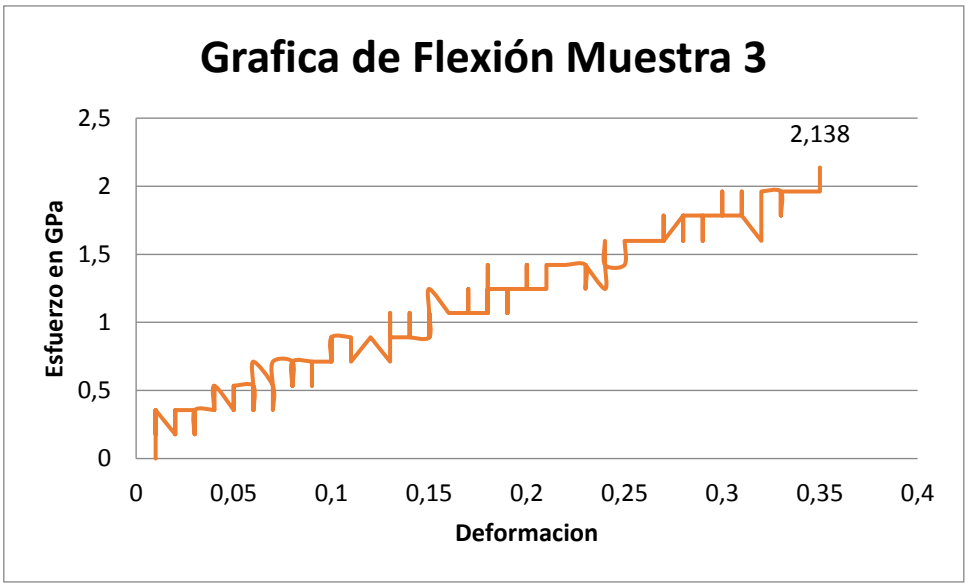
Anexo 18.Grafica de flexión muestra 2, prueba 1.



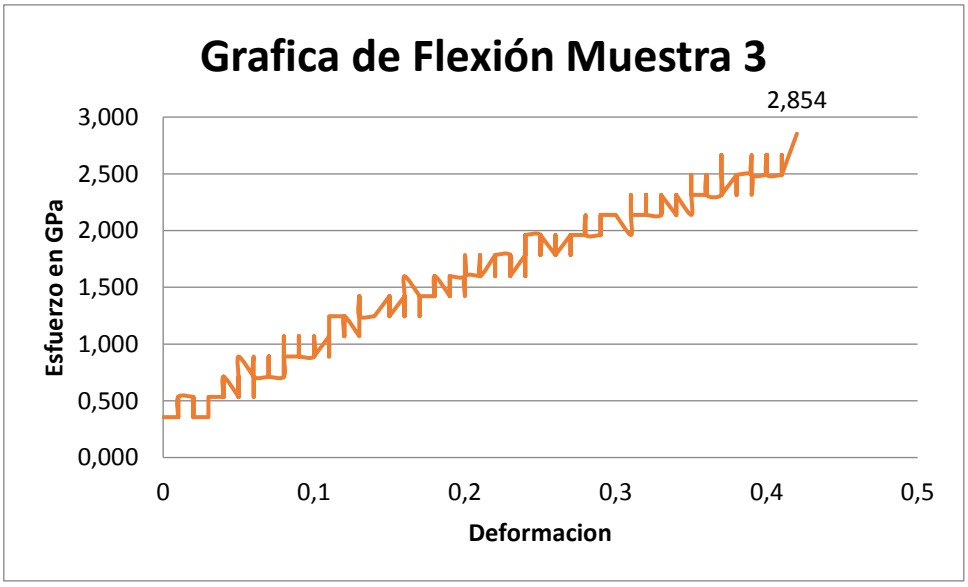
Anexo 19.Grafica de flexión muestra 2, prueba 2



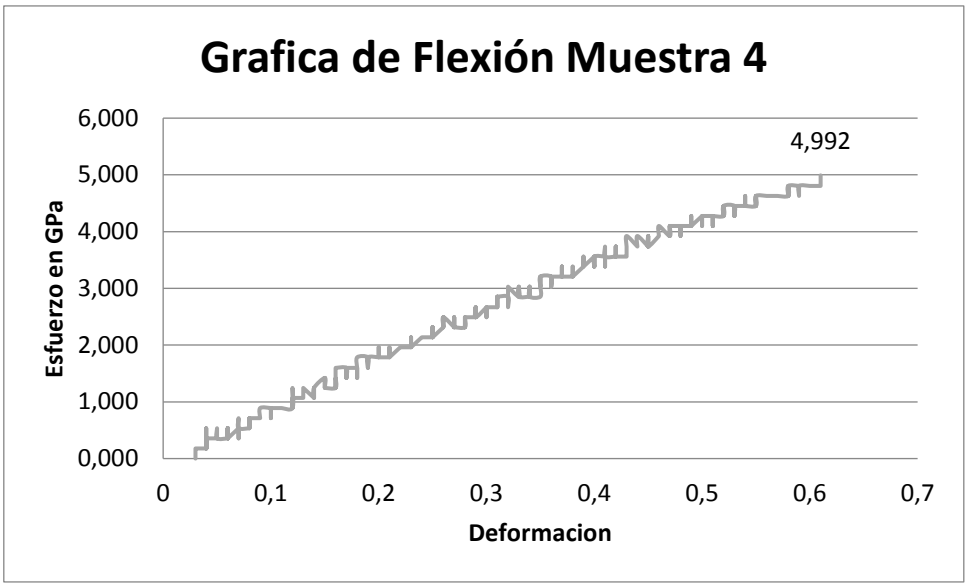
Anexo 20.Grafica de flexión muestra 3, prueba 1.



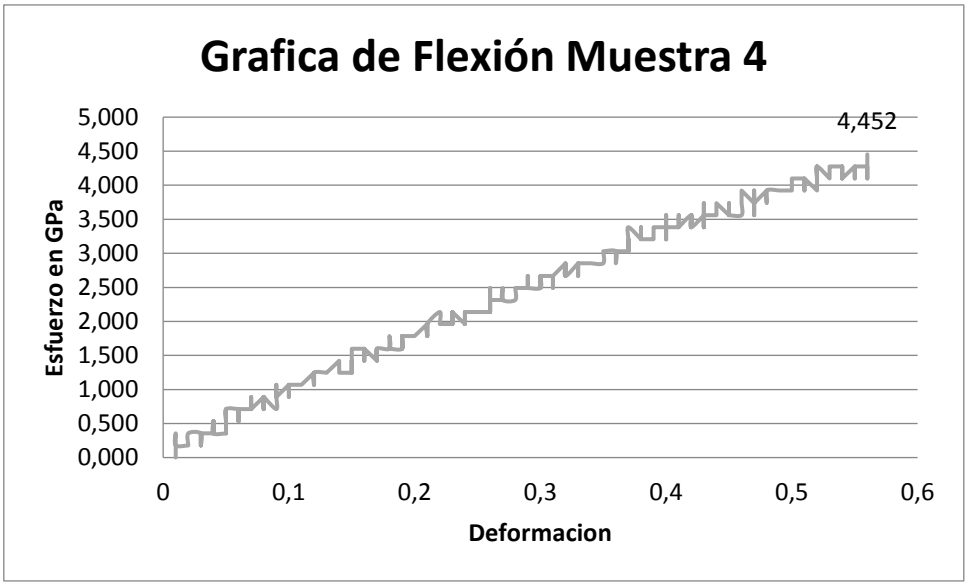
Anexo 20.Grafica de flexión muestra 3, prueba 2.



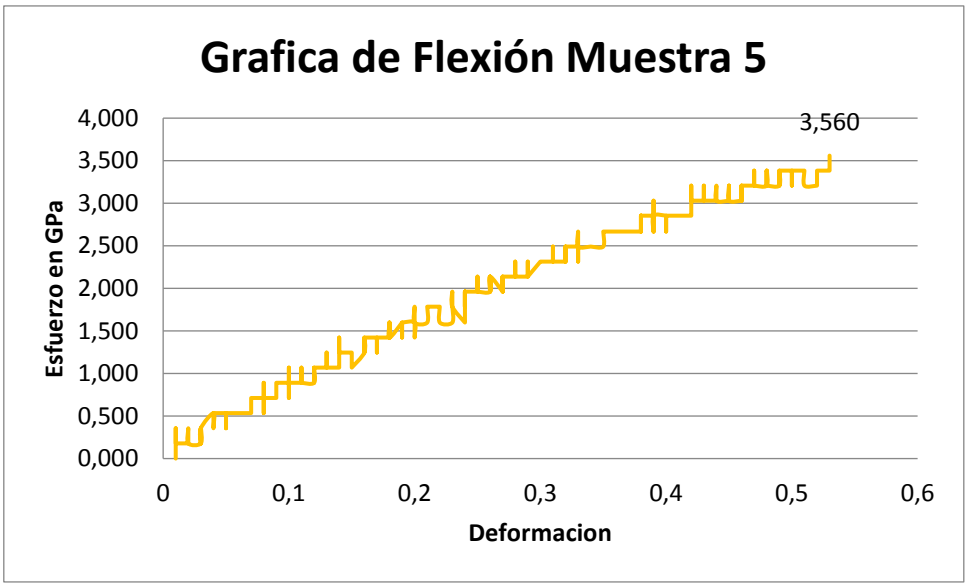
Anexo 22.Grafica de flexión muestra 3, prueba 3.



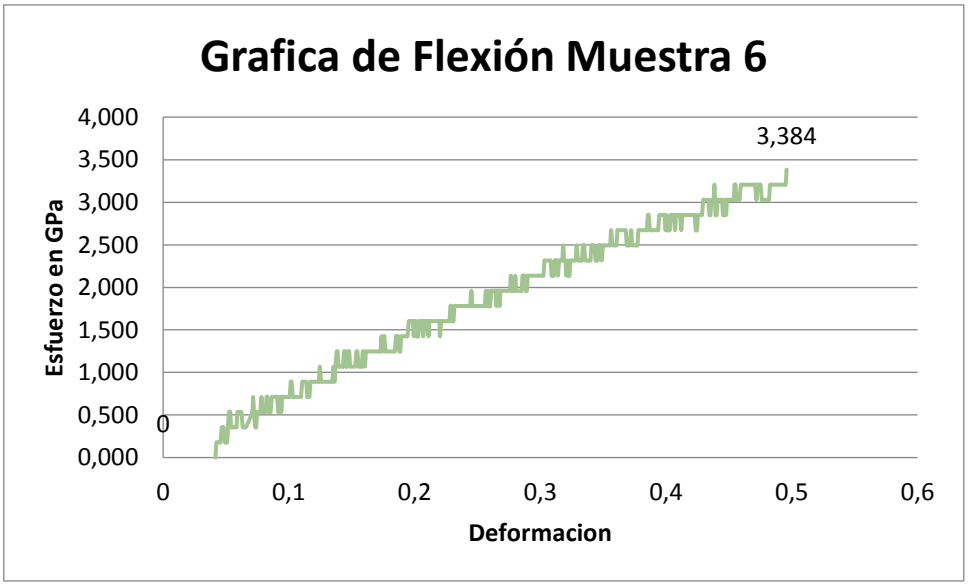
Anexo 23.Grafica de flexión muestra 4, prueba 1.



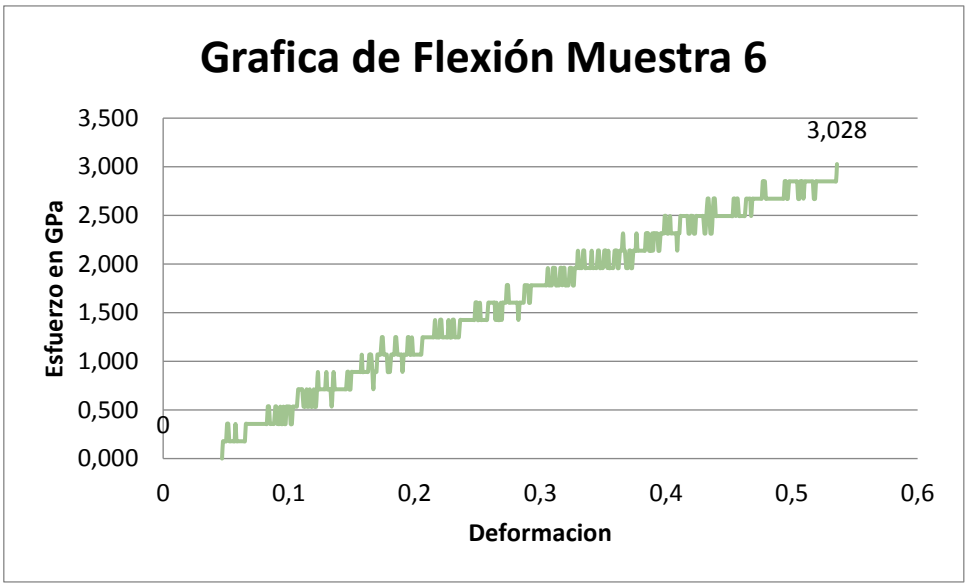
Anexo 24.Grafica de flexión muestra 4, prueba 2.



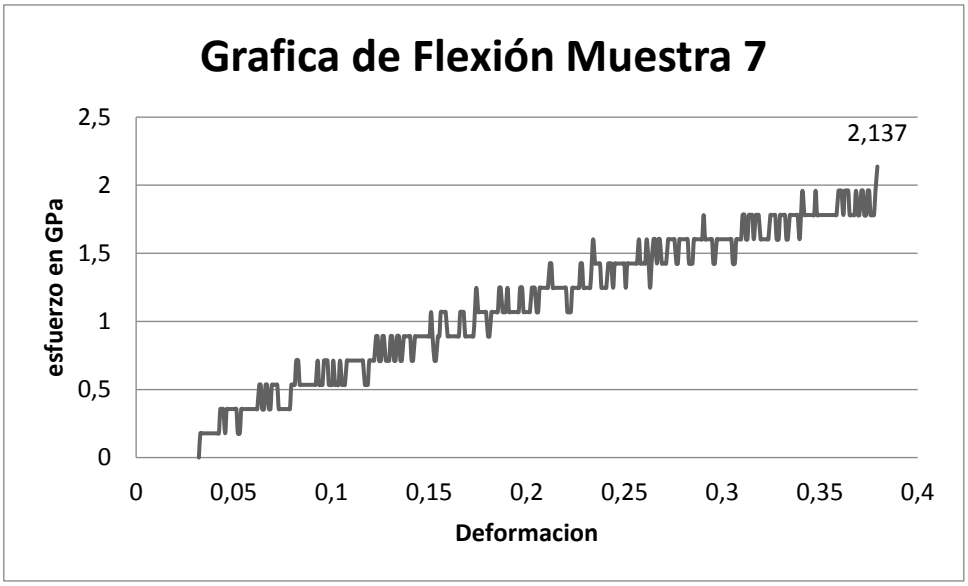
Anexo 25.Grafica de flexión muestra 5, prueba 1.



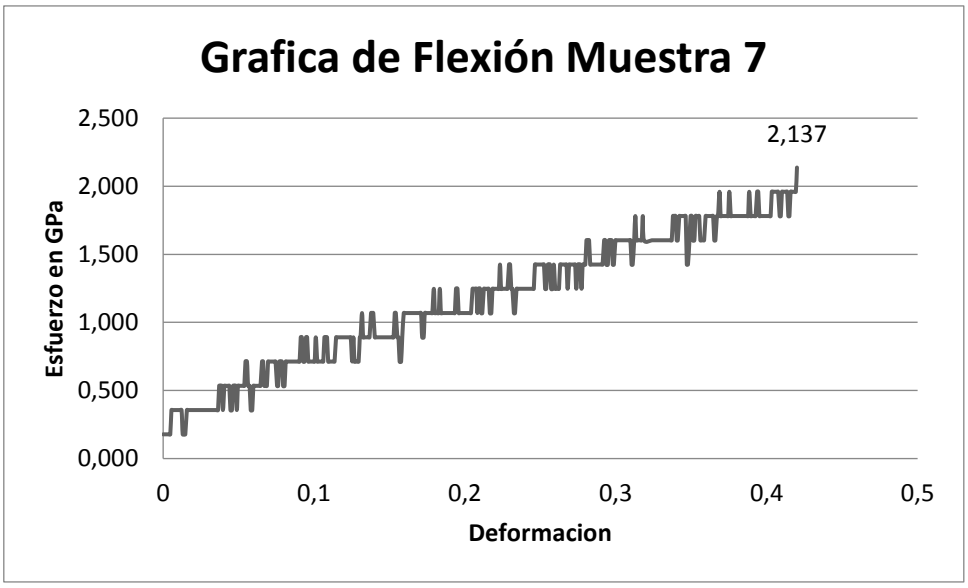
Anexo 26.Grafica de flexión muestra 6, prueba 1.



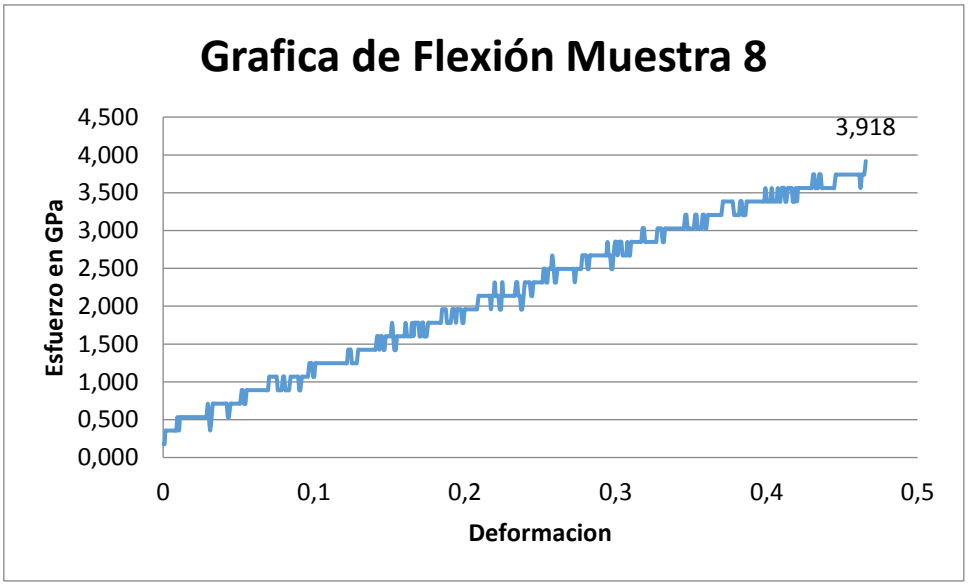
Anexo 27.Grafica de flexión muestra 6, prueba 2.



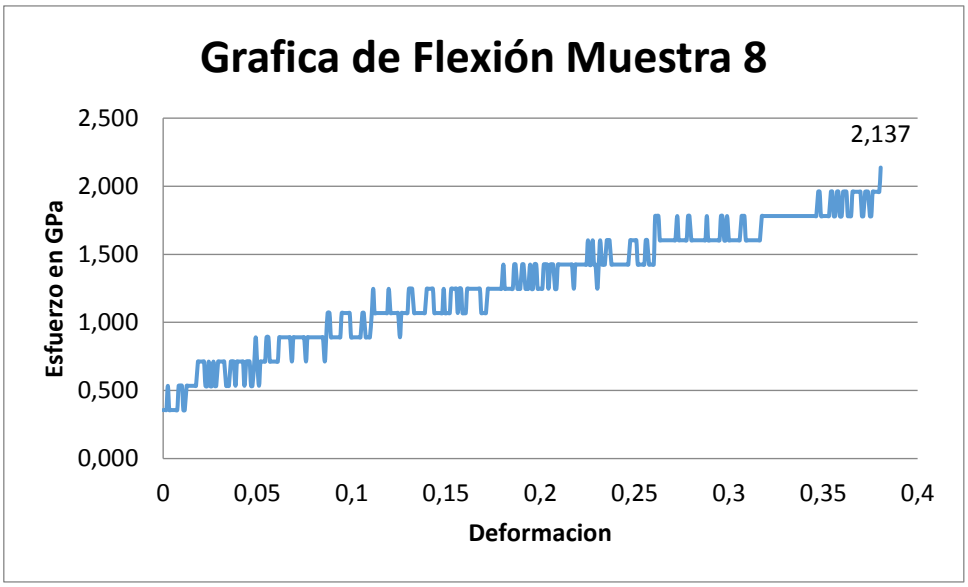
Anexo 28.Grafica de flexión muestra 7, prueba 1.



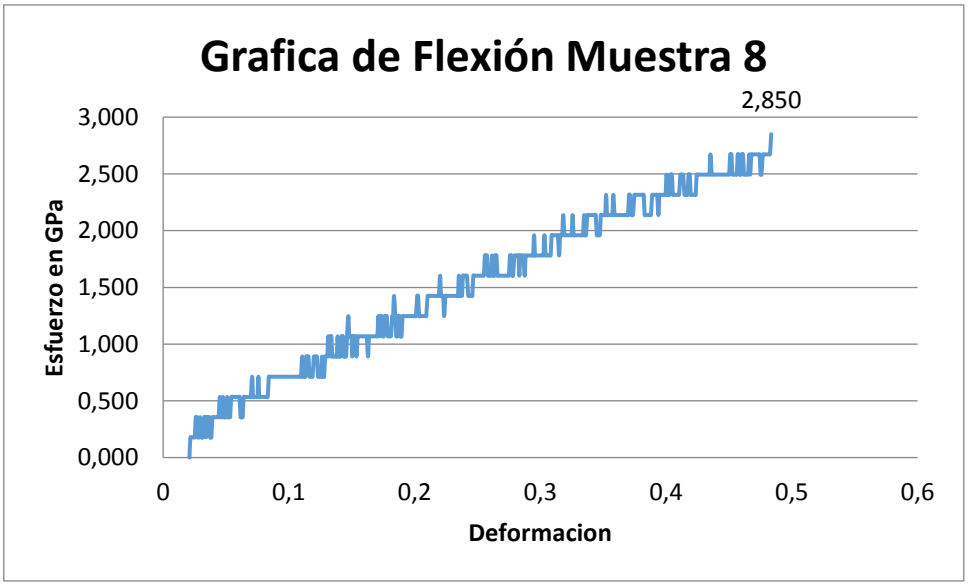
Anexo 29.Grafica de flexión muestra 7, prueba 2.



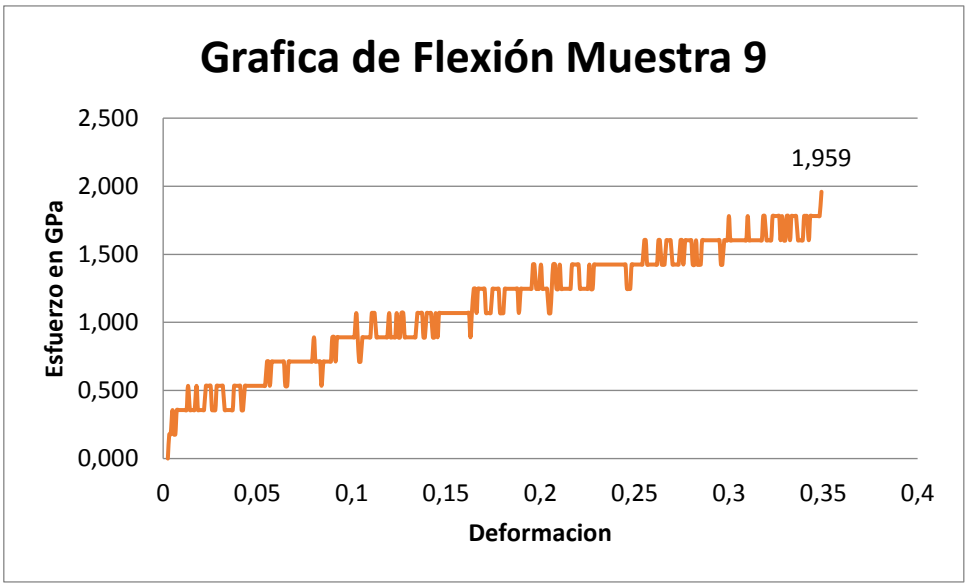
Anexo 30. Grafica de flexión muestra 8, prueba 1.



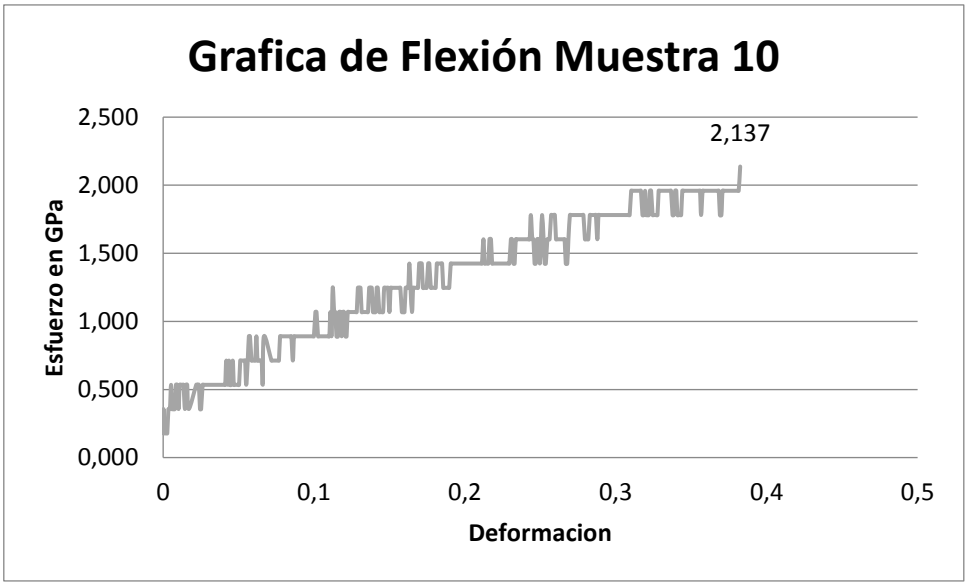
Anexo 31. Grafica de flexión muestra 8, prueba 2.



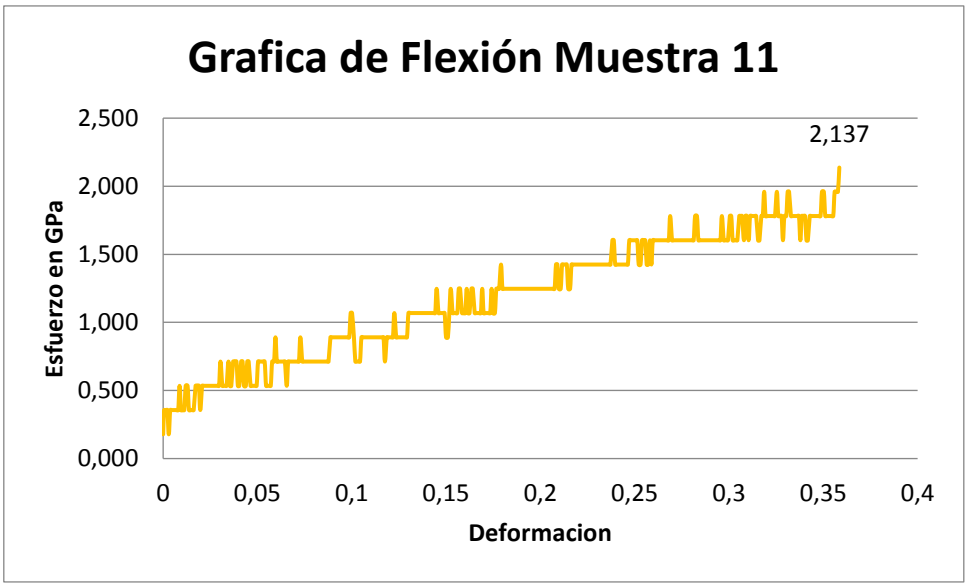
Anexo 32.Grafica de flexión muestra 8, prueba 3.



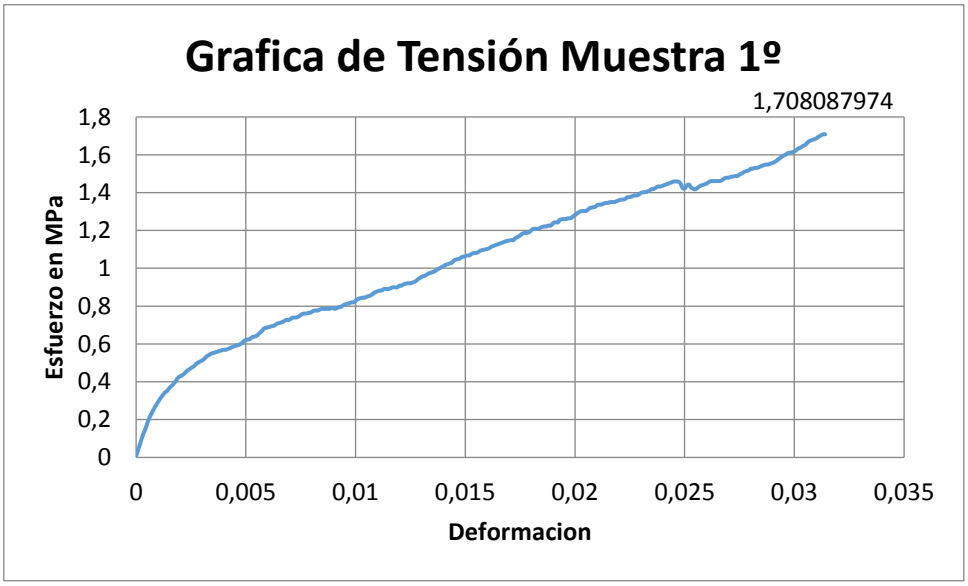
Anexo 33.Grafica de flexión muestra 9, prueba 1.



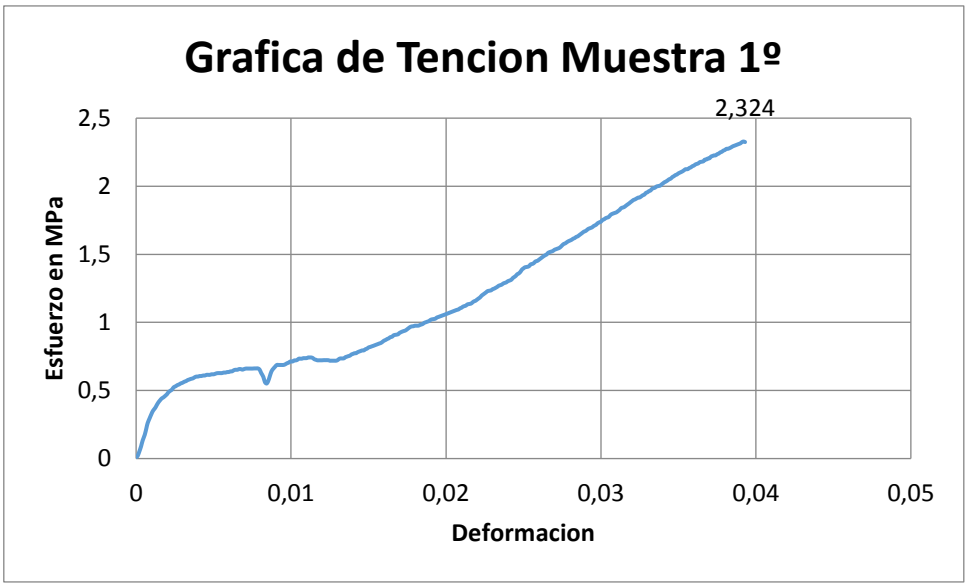
Anexo 34.Grafica de flexión muestra 10, prueba 1.



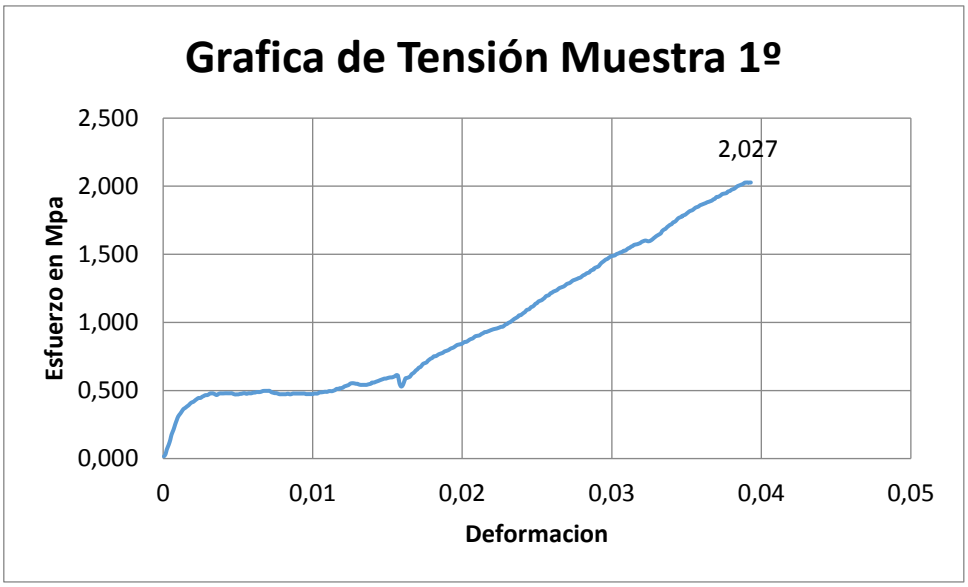
Anexo 35.Grafica de flexión muestra 11, prueba 1.



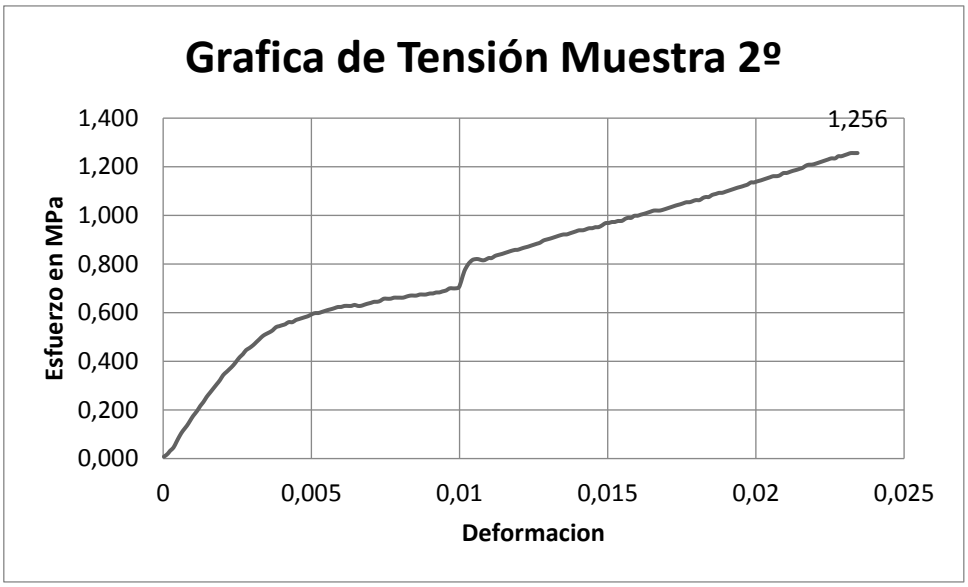
Anexo 36.Grafica de tensión muestra 1, prueba 1.



Anexo 37.Grafica de tensión muestra 1, prueba 2.



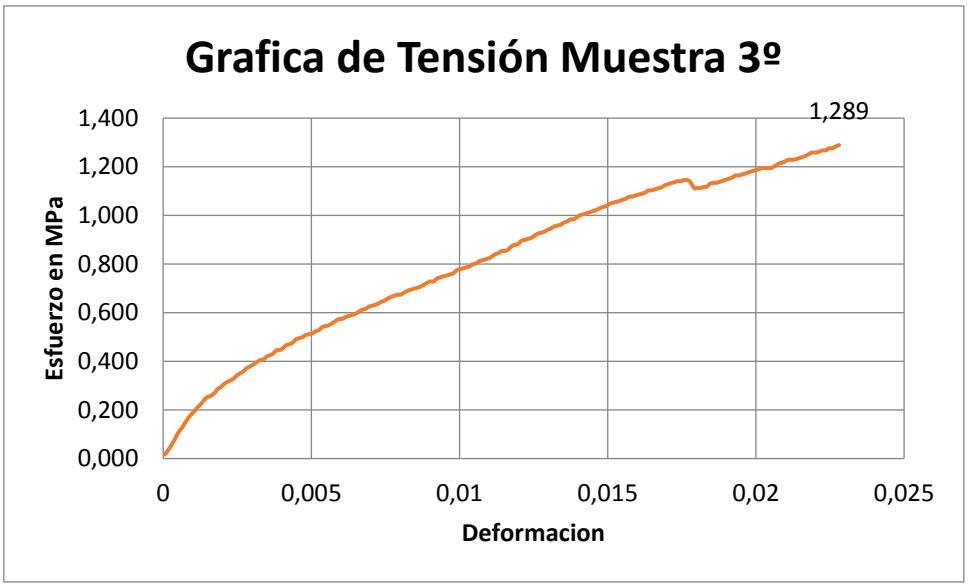
Anexo 38.Grafica de tensión muestra 1, prueba 3.



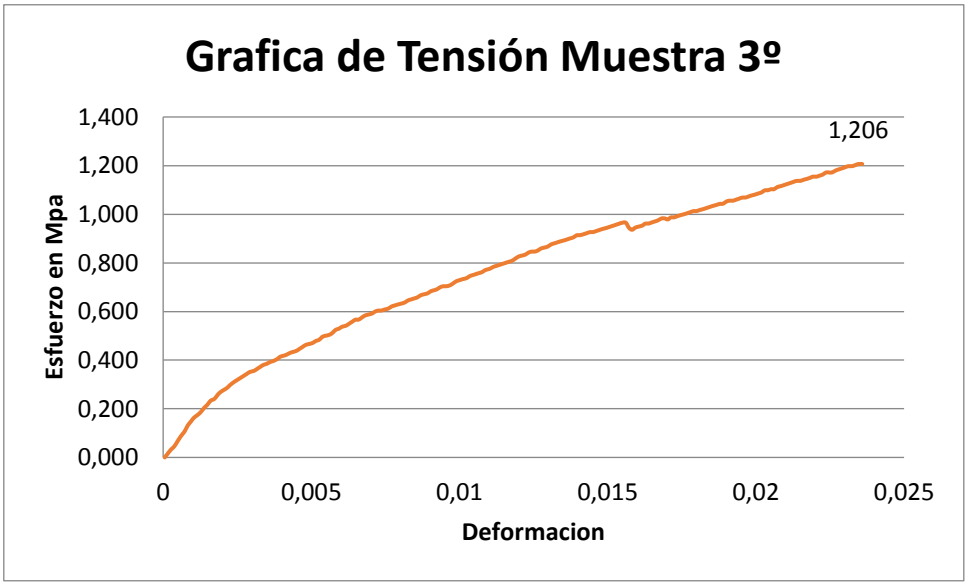
Anexo 39.Grafica de tensión muestra 2, prueba 1.



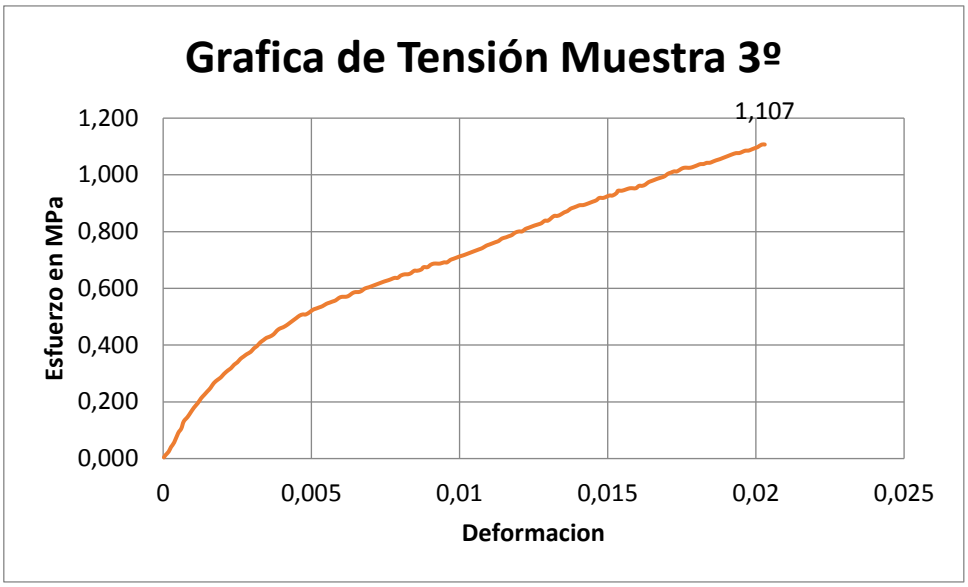
Anexo 40.Grafica de tensión muestra 2, prueba 2.



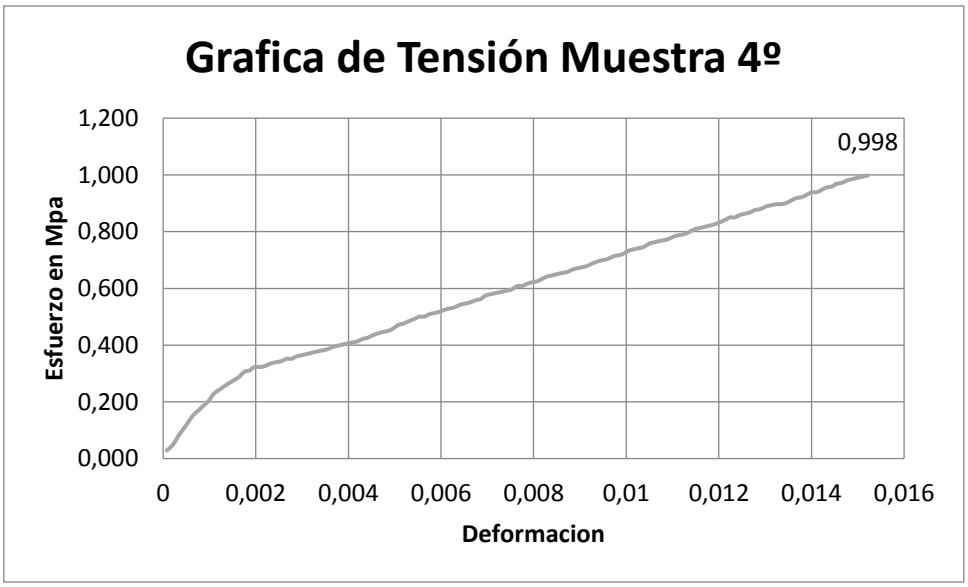
Anexo 41.Grafica de tensión muestra 3, prueba 1.



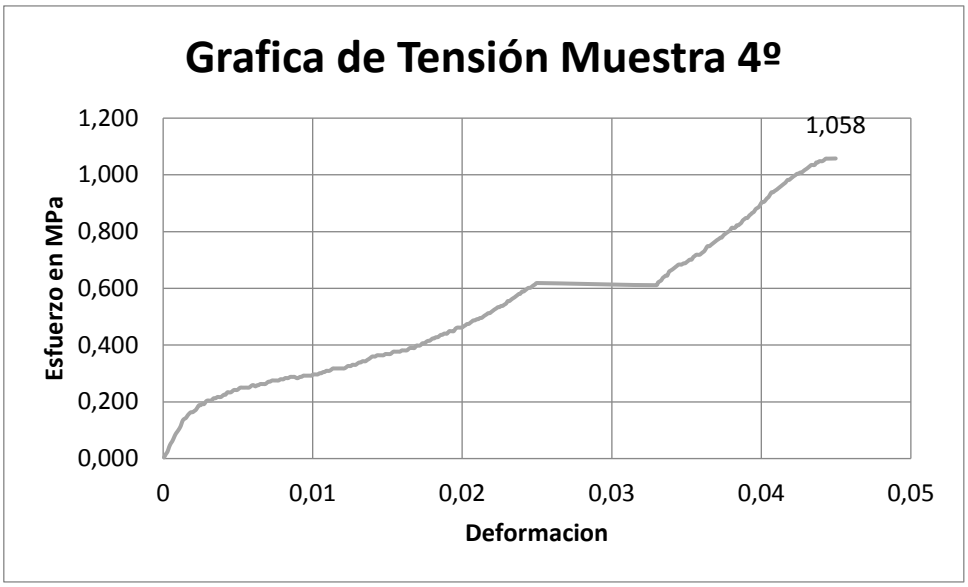
Anexo 42.Grafica de tensión muestra 3, prueba 2.



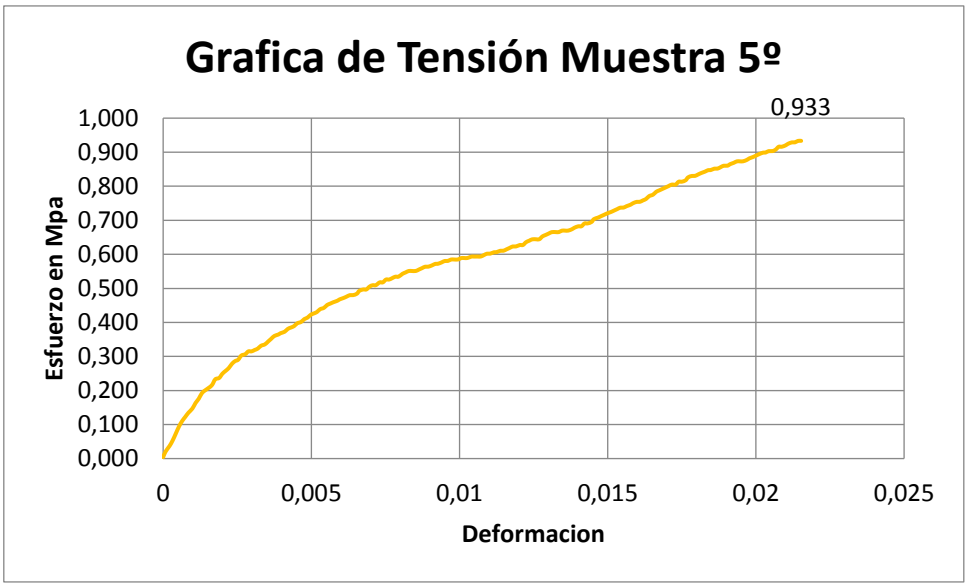
Anexo 43.Grafica de tensión muestra 3, prueba 3.



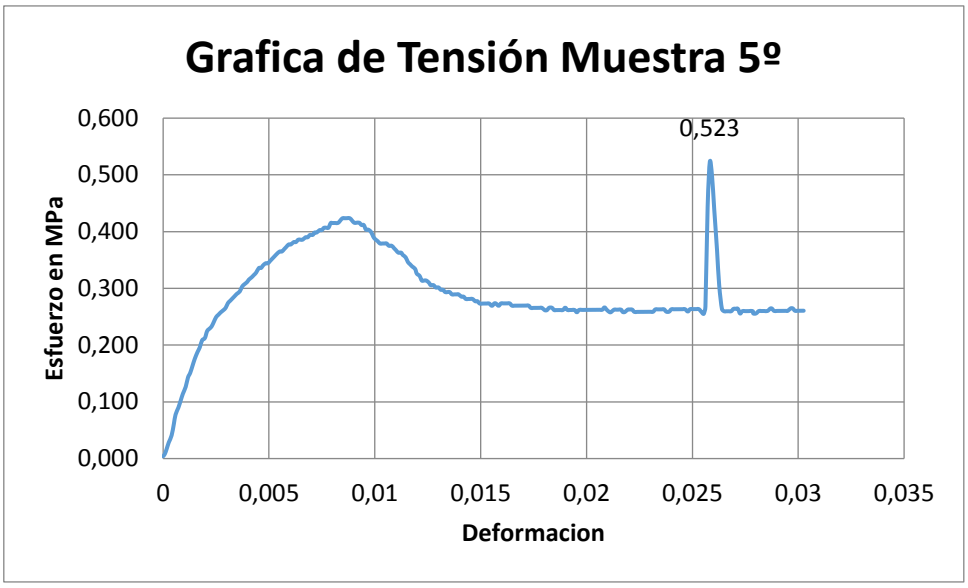
Anexo 44.Grafica de tensión muestra 4, prueba 1.



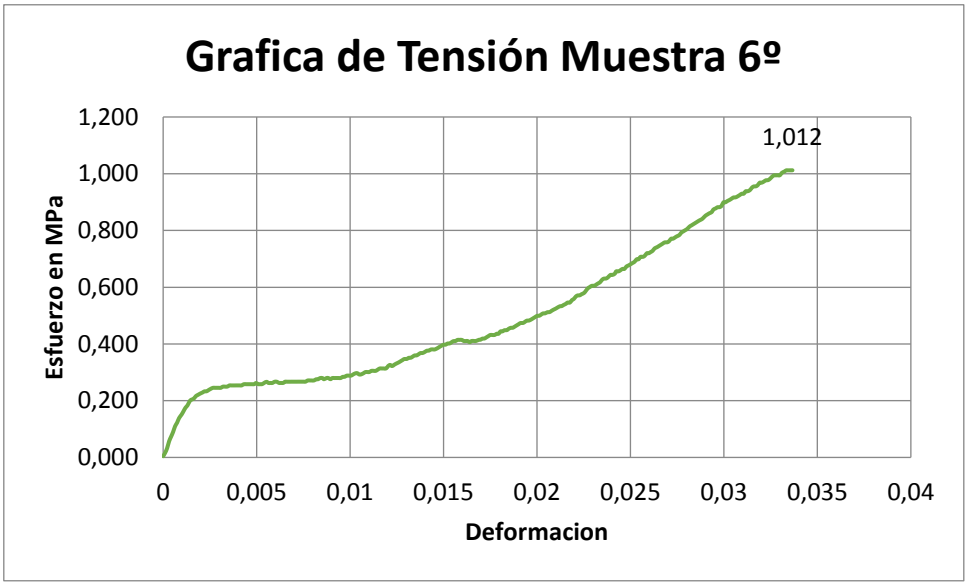
Anexo 45.Grafica de tensión muestra 4, prueba 2.



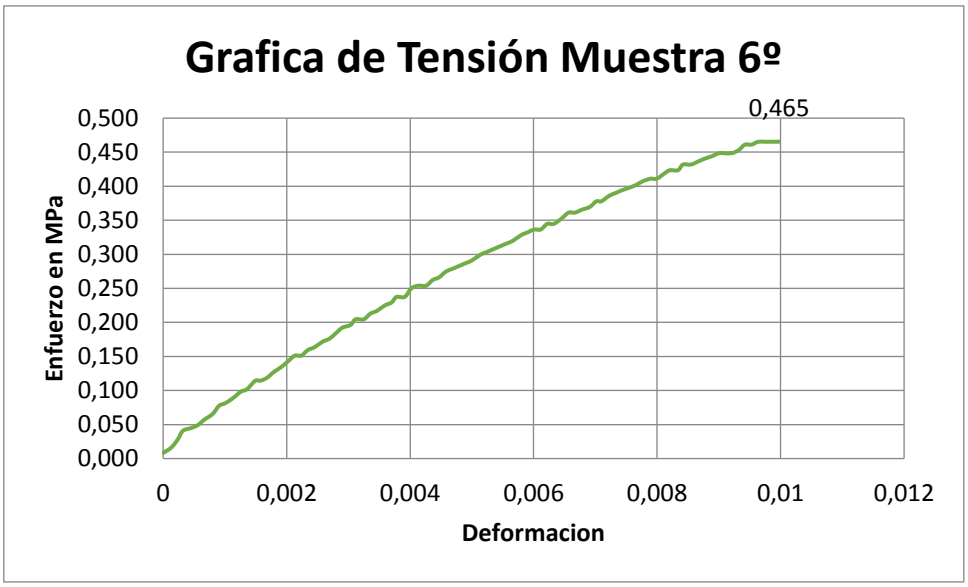
Anexo 46.Grafica de tensión muestra 5, prueba 1.



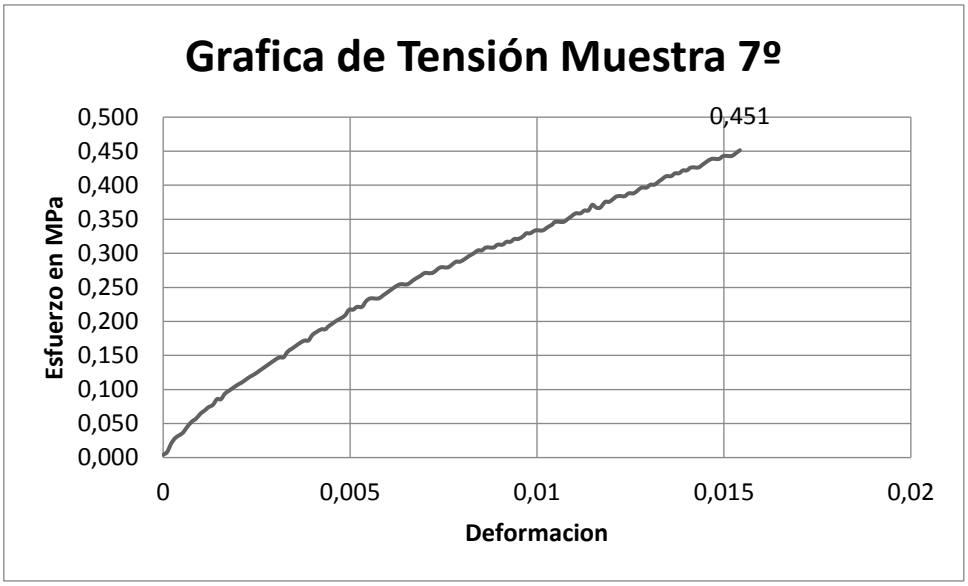
Anexo 47.Grafica de tensión muestra 5, prueba 2.(Prueba Fallida)



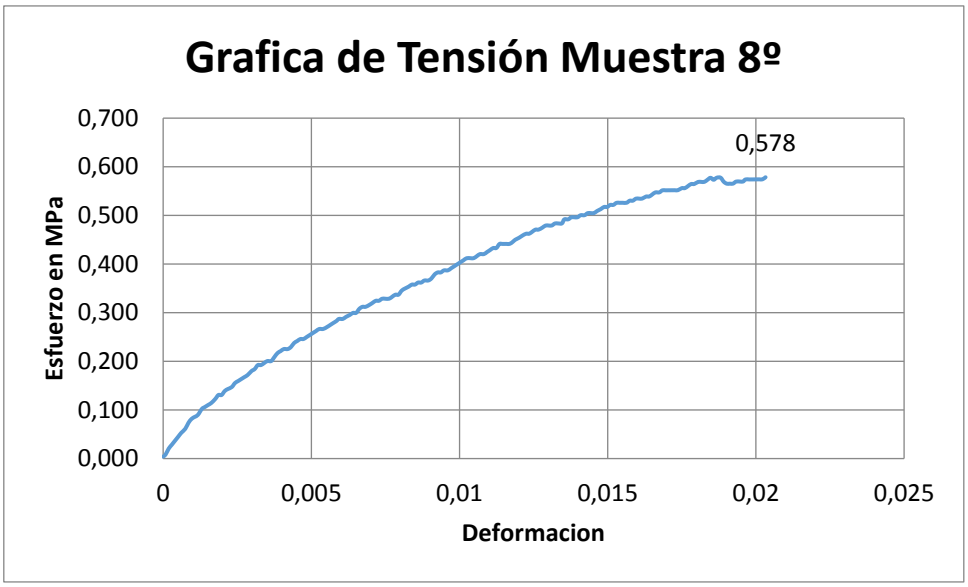
Anexo 48.Grafica de tensión muestra 6, prueba 1.



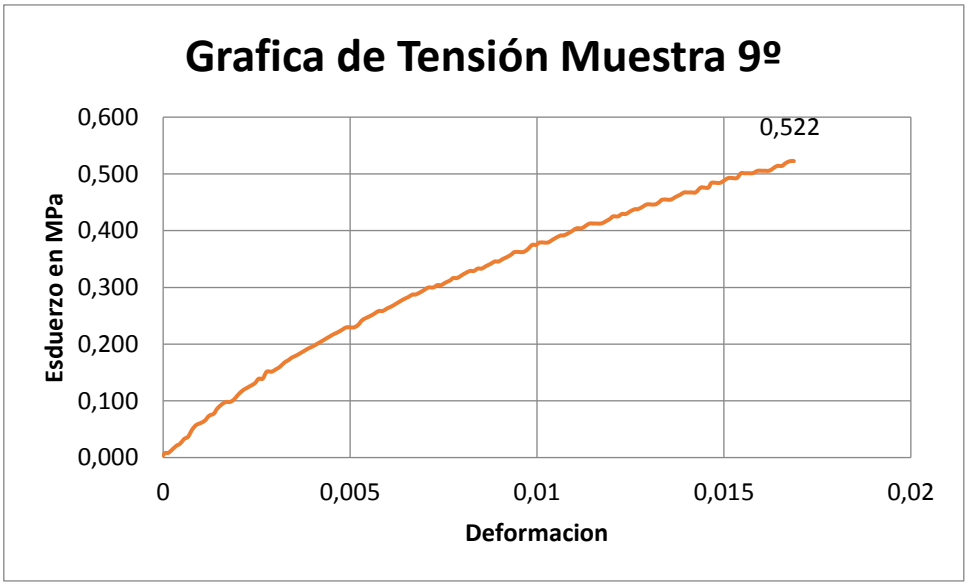
Anexo 49.Grafica de tensión muestra 6, prueba 2.



Anexo 50.Grafica de tensión muestra 7, prueba 1.



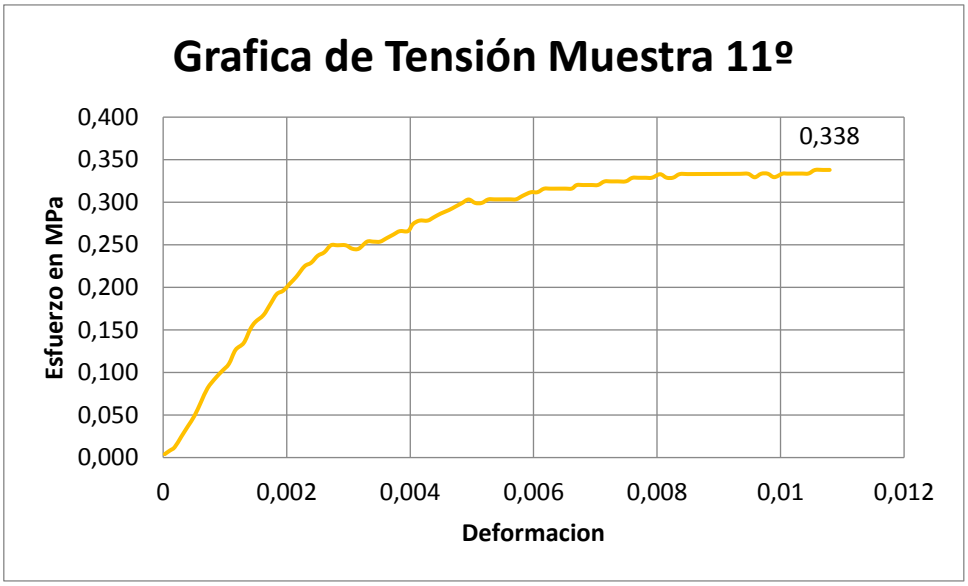
Anexo 51.Grafica de tensión muestra 8, prueba 1.



Anexo 52.Grafica de tensión muestra 9, prueba 1.



Anexo 53.Grafica de tensión muestra 10, prueba 1.



Anexo 54.Grafica de tensión muestra 11, prueba 1.