



**Universitat Rovira i Virgili**  
**Escola Tècnica Superiora d'Enginyeria Química**  
**Departamento d'Enginyeria Química**

**Despolimerización de lignina para su aprovechamiento  
en adhesivos para producir tableros de partículas**

**Memoria presentada por**  
**Nour-Eddine El Mansouri**  
**Para optar al Título de Doctor en Ingeniería Química y de Procesos.**  
**Tarragona, 2006.**

El Dr. Joan Salvadó Rovira, Profesor Titular de Universidad del Departamento d'Enginyeria Química de la Universitat Rovira i Virgili, director del trabajo realizado por Sr. Nour-Eddine El Mansouri titulado:

**Despolimerización de lignina para su aprovechamiento en adhesivos  
para producir tableros de partículas**

Para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química por la Universidad Rovira i Virgili,

HACE CONSTAR:

Que el citado trabajo es original y que todos los resultados presentados y los análisis realizados son fruto de su trabajo de investigación.

Y para vuestro conocimiento y los efectos que correspondan, firma este documento.

Tarragona, 29 de abril 2006

Dr. Joan Salvadó i Rovira.

Deseo expresar mi agradecimiento a todas las personas así como a los organismos que me han ayudado y han hecho posible la realización del presente trabajo.

En primer lugar, al presidente y los miembros del tribunal por aceptar ser miembros de éste.

Al Dr. Joan Salvadó Rovira, por haber dirigido este trabajo siempre de forma acertada, con gran profesionalismo y constante voluntad para ofrecer toda su experiencia y estímulo.

Al Dr. Antonio Pizzi por haberme recibido en su laboratorio durante mi estancia, y por su gran implicación y dirección para completar el presente trabajo.

Al Departamento d'Enginyeria Química por poner a mi disposición sus instalaciones y por su apoyo económico.

A la escuela nacional superior de las industrias de madera (ENSTIB) de la Universidad de Nancy 1 Francia por poner a mi disposición sus equipos y instalaciones.

Al equipo del laboratorio de estudios de investigaciones sobre la madera (LERMAB) de la Universidad de Nancy 1, dirigido por el Dr. Antonio Pizzi.

Al personal del Servicio de los Recursos Científicos

A los miembros del grupo de investigación Biopolímeros Vegetales.

A todos los amigos.

Quiero agradecer también a la Universitat Rovira i Virgili por el soporte económico que me ha brindado.

Por último, quiero manifestar el agradecimiento más especial a mis padres, Malika y Mohammed, mis hermanos y hermanas, Abdessamade, Omar, , Khadija, Hafsa, Sara; a Naima y Mhamed, a mi sobrino Anass; y a mi novia Florence y a su familia; a todos ellos, por su apoyo absoluto e incondicional que nunca dejaré de recordar con amor.

## RESUMEN

**PALABRAS CLAVES :** Ligninas industriales, lignosulfonato, técnicas de caracterización, grupos funcionales, fórmula  $C_9$  expandida, reacción Mannich, reactividad con el formaldehído, centros activos, despolimerización, hidroximetilación, aldehído no-tóxico, glioxal, adhesivos, pMDI, resina fenol-formaldehído, curado rápido, análisis termomecánico (TMA), madera, tableros de partículas, paneles.

Se han formulado adhesivos a partir de lignina despolimerizada en medio alcalino libres de formaldehído. Estos adhesivos se han aplicado a tableros de partículas y han generado resultados ( $IB > 0.35$ ) pasando las especificaciones estándar internacionales. Para lograr estos objetivos la investigación se ha desarrollado en diferentes etapas que se resumen a continuación.

La caracterización de diferentes ligninas técnicas de cinco orígenes distintos tal como la lignina Kraft, el lignosulfonato, lignina sosa-antraquinona, lignina organosolv y la lignina del proceso bioetanol. Estas ligninas han sido caracterizadas para determinar su composición química y sus características estructurales. En la determinación de sus grupos funcionales (hidroxilos fenólicos y alifáticos, metoxilos, carbonilos, carboxilos y sulfonatos) se ha comparado estadísticamente entre varios métodos analíticos permitiendo seleccionar los adecuados por cada grupo funcional. Se han comparado también entre todas las ligninas analizadas desde la perspectiva de sus grupos funcionales. Finalmente, se ha establecido por primera vez la fórmula expandida  $C_9$  más completa y representativa de cada lignina. Después, la caracterización se completó para determinar su potencial frente a su posterior incorporación en adhesivos, determinando sus distribuciones de peso molecular y reactividades.

Una vez se han caracterizado las diferentes ligninas técnicas surge la necesidad de seleccionar el material adecuado para su posterior utilización en los adhesivos. Así pues, la elección del tipo de lignina se basó en su precio y disponibilidad. Si se tiene en cuenta que los procesos organosolv todavía están en fase de desarrollo y que el proceso Kraft emplea dicha lignina como combustible en el proceso y para recuperar una parte de los reactivos, los lignosulfonatos serían los únicos disponibles en gran cantidad y a un precio capaz de hacer atractivo la posibilidad de incorporarlos parcialmente en adhesivos para paneles. Desafortunadamente, el lignosulfonato caracterizado presenta una baja reactividad para su utilización en adhesivos para paneles.

Así, se ha conseguido mejorar la reactividad del lignosulfonato mediante un proceso simple. Este proceso consiste en despolimerizar la lignina en medio alcalino, permitiendo obtener una lignina de buenas características para su comercialización como un compuesto fenólico destinado a su incorporación en adhesivos para paneles. Esta lignina posee un elevado contenido de OH-fenólicos, alto porcentaje de protones aromáticos, bajo peso molecular y presenta un incremento del 55% en sus sitios activos. Esto se traduce en su elevado grado de hidroximetilación. Se produjo una lignina con mejores características en las condiciones óptimas a escala piloto en un reactor discontinuo, con una capacidad de 10L, y se recuperó en forma sólida de su medio acuoso utilizando un *spray drier* a escala laboratorio. Esta lignina despolimerizada ha sido hidroximetilada en presencia de formaldehído y glioxal para su posterior incorporación en adhesivos.

Los adhesivos basados en la utilización de lignina despolimerizada e hidroximetilada han sido preparados y caracterizados y se han aplicado a paneles de uso exterior. Estos adhesivos han permitido obtener tableros de partículas de uso exterior que satisfacen las especificaciones estándar internacionales. Se han obtenido mejores resultados con formulaciones basadas en el uso de lignina con bajo peso molecular y que presenta un incremento en sus sitios activos comparando a ligninas con alto peso molecular utilizadas en el pasado. Se han obtenido resultados aceptables a unos tiempos de prensado suficientemente significativos respecto a los usados industrialmente.

Finalmente, se han preparado y ensayado adhesivos basados en la utilización de lignina despolimerizada, sin formaldehído en su preparación y sustituido con un aldehído no volátil y no tóxico denominado glioxal, para aplicarlos a tableros de partículas. Los adhesivos preparados han generado una buena cohesión interna de los tableros de partículas pasando las especificaciones estándar internacionales para paneles de uso exterior. Estos adhesivos muestran suficiente reactividad para generar paneles en tiempos de prensado comparables a los de los adhesivos comerciales preparados con el formaldehído. Se ha optimizado el porcentaje de adhesivo utilizado generando tableros con las características exigidas para uso exterior.

## RESUMÉ

**Mots clés :** Lignines industrielles, linosulfonate, techniques de caractérisation, groupes fonctionnels, formule expansée C<sub>9</sub>, réaction Mannich, réactivité avec le formaldéhyde, sites actifs, dépolymérisation, hydroxymethylation, aldéhyde non toxique, glyoxale, adhésifs, pMDI, résine phenol-formaldéhyde, analyse thermomécanique (TMA), bois, panneaux de particules, panneaux.

Des adhésifs sans formaldéhyde ont été formulés à partir de lignine dépolymérisée en milieu alcalin. Ces adhésifs appliqués à des panneaux de particules ont permis d'obtenir des résultats qui dépassent les normes internationales actuelles (IB>0,35MPa). L'étude a été menée comme suit :

Dans un premier temps, cinq lignines industrielles d'origines différentes, en l'occurrence la lignine Kraft, le lignosulfonate, la lignine soude-antraquinone, la lignine organosolv et la lignine du procédé bioéthanol, ont été caractérisées par rapport à leur composition chimique et caractéristique structurale. Concernant la détermination des groupements fonctionnels (hydroxyle phénolique, hydroxyle aliphatique, methoxy, carbonyles, carboxyles y sulfonates), nous avons appliqué des méthodes statistiques aux résultats obtenus par plusieurs méthodes d'analyses de ces groupements fonctionnels et nous avons sélectionné les plus adéquats dans chaque cas. D'autre part, nous avons comparé toutes les lignines analysées du point de vue de leurs groupements fonctionnels. Parallèlement, nous avons établi pour la première fois la formule C<sub>9</sub> la plus complète et représentative de chacune des 5 lignines étudiées. Enfin, l'éventuelle utilisation de ces lignines dans les adhésifs a été vérifiée, moyennant la détermination de la distribution de leur poids moléculaire et de leur réactivité envers le formaldéhyde.

Quand ces lignines industrielles ont été caractérisées, nous nous sommes attachés à sélectionner le matériel adéquat pour leur éventuelle incorporation dans les adhésifs. En effet, la sélection du type de la lignine est basée principalement sur son prix et sa disponibilité. Sachant que le procédé organosolv est encore en phase de développement et que le procédé Kraft utilise la lignine comme un combustible et pour récupérer les réactifs, les lignosulfonates restent les seuls disponibles en grandes quantités et à un prix compétitif suggérant la possibilité de les incorporés partiellement dans les adhésifs pour panneaux. Malheureusement, le lignosulfonate étudié présente une basse réactivité pour être utilisé sans modification dans la formulation des adhésifs destinés aux panneaux de particules.

Ainsi, nous nous sommes attachés à améliorer la réactivité du lignosulfonate avec un procédé simple et facile à réaliser. Ce procédé consiste à dépolymériser la lignine en milieu alcalin permettant d'obtenir une lignine possédant de bonnes caractéristiques pour sa commercialisation comme un composé phénolique destiné à être utilisé dans les adhésifs pour panneaux. Cette lignine possède une concentration élevée en groupements hydroxyles phénoliques, un pourcentage élevé de protons aromatiques, un poids moléculaire bas ; d'où une augmentation de 55% de ces sites actifs. Cette lignine est produite dans les conditions optimales à l'échelle laboratoire dans un réacteur en mode discontinu dotée d'une capacité de 10L et récupérée en forme solide moyennant un système de séchage par pulvérisation. Cette lignine dépolymérisée a été hydroxyméthylée en présence du formaldéhyde et du glyoxale dans la perspective de son incorporation dans les adhésifs pour panneaux.

Ensuite, des adhésifs composés de lignine dépolymérisée et hydroxyméthylée ont été préparés, testés et appliqués à des panneaux d'usage extérieur. Ces adhésifs ont permis d'obtenir des panneaux de particules d'usage extérieur qui satisfont les spécifications standards internationales. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des formulations utilisant une lignine dotée d'un poids moléculaire bas et d'une augmentation de sites actifs en comparaison avec la lignine utilisée dans le passé qui possède un poids moléculaire élevé. Nous avons aussi obtenu des résultats acceptables correspondant à des temps de pressage très significatifs par rapport à la pratique industrielle.

Finalement, des adhésifs basés sur l'utilisation de lignine dépolymérisé ont été préparés en substituant le formaldéhyde par un aldéhyde non volatil et non toxique, dénommé le glyoxale, testés et appliqués aux panneaux de particules. Ces adhésifs préparés ont résulté en une très bonne cohésion interne des panneaux de particules, dépassant aisément les spécifications standards internationaux pour panneaux d'usage extérieur. Ces adhésifs ont montré une bonne réactivité en produisant des panneaux dans des temps de pressage comparables à ceux générés par les adhésifs commerciaux basés sur l'utilisation du formaldéhyde. Enfin, nous avons optimisé le pourcentage d'adhésifs utilisés en fabriquant des panneaux possédant les caractéristiques requises pour usage extérieur.

## PUBLICACIONES EN REVISTAS INTERNACIONALES

- El Mansouri Nour-Eddine, Joan Salvadó. 2005. **Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins.** *Industrial crops and products*. **Acceptado.**
- El Mansouri Nour-Eddine, Xavier Farriol, Joan Salvadó. 2006. **Structural modification and characterization of lignosulfonate by reaction in alkaline medium for its incorporation into phenolic resins.** *Journal of Applied Polymer Science*. **Acceptado.**
- El Mansouri Nour-Eddine, Joan Salvadó, Pizzi Antonio. 2006. **Lignin-based wood panel adhesives of no formaldehyde content.** *Holz als Roh-und Werkstoff*. **Acceptado.**
- El Mansouri Nour-Eddine, Joan Salvadó, Pizzi Antonio. 2006. **Lignin-based polycondensation resins for wood adhesives.** *Journal of Applied Polymer Science*. **Acceptado.**
- El Mansouri Nour-Eddine, Joan Salvadó. 2006. **Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins.** *Industrial crops and products*. En revisión.

## Índice

<b>1.Introducción</b> .....	1
1.1 Lignina: definición, Tipos, características y situación de producción.....	1
1.1.1 Lignina Kraft.....	4
1.1.2 Lignosulfonato.....	4
1.1.3 Lignina organosolv.....	6
1.1.4 Otras ligninas.....	7
1.2 Posibilidades de aprovechamiento de la lignina.....	8
1.2.1 Aprovechamiento de lignina en adhesivos.....	8
1.2.2 Aprovechamiento de lignina en otras aplicaciones.....	9
1.3 Caracterización de lignina para evaluar su potencial.....	10
1.3.1 Grupos funcionales.....	10
1.3.1.1 Hidroxilos fenólicos.....	10
1.3.1.2 Hidroxilos alifáticos.....	11
1.3.1.3 Metoxilos.....	11
1.3.1.4 Carbonilos.....	12
1.3.1.5 Carboxilos.....	13
1.3.1.6 Sulfonatos.....	13
1.3.2 Otras técnicas analíticas de caracterización de lignina.....	14
1.4 Selección de la lignina para su aprovechamiento en adhesivos.....	14
1.5 Diferentes modificaciones estructurales de la lignina.....	15
1.5.1 Fenolación.....	16
1.5.2 Hidroximetilación.....	17
1.5.3 Desmetilación.....	18
1.5.4 Fraccionamiento.....	19
1.5.5 Despolimerización en medio alcalino.....	20
1.6 Adhesivos constituidos de varias resinas: pMDI/PF/lignina hidroximetilada.....	21
1.7 Referencias.....	24
<b>2. Métodos analíticos de determinación de los grupos funcionales en varias ligninas técnicas</b> .....	31
2.1 Resumen.....	31
2.2 Introducción.....	32
2.3 Materiales y métodos.....	34
2.3.1 Materias primas.....	34
2.3.2 Métodos analíticos.....	34
2.4 Resultados y discusión.....	36
2.4.1 Caracterización estructural con espectroscopía infrarrojo.....	36
2.4.2 Grupos hidroxilos: hidroxilos fenólicos y alifáticos.....	37
2.4.2.1 Hidroxilos fenólicos.....	37
2.4.2.2 Hidroxilos alifáticos.....	40
2.4.3 Grupos carbonilos.....	41
2.4.4 Grupos carboxilos.....	43
2.4.5 Grupos sulfonatos.....	45
2.4.6 Formula molecular expandida.....	45
2.5Conclusiones.....	47

2.6 Referencias.....	49
<b>3. Caracterizaci3n estructural de ligninas t3cnicas para producci3n de adhesivos: aplicaci3n al lignosulfonato, Kraft, Sosa-antraquinona, organosolv y lignina de proceso de bioetanol.....</b>	<b>51</b>
3.1 Resumen.....	51
3.2 Introducci3n.....	52
3.3 Materiales y m3todos.....	54
3.3.1 Materias primas.....	54
3.3.2 M3todos anal3ticos.....	55
3.4 Resultados y discusi3n.....	57
3.4.1 Composici3n qu3mica de las ligninas t3cnicas.....	57
3.4.2 An3lisis elementales y contenido de grupos metoxilos.....	58
3.4.3 Grupos hidroxilos fen3licos y alif3ticos.....	60
3.4.4 Centros activos por f3rmula C <sub>9</sub> .....	62
3.4.5 Distribuci3n del peso molecular M <sub>w</sub> , M <sub>n</sub> y M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> .....	63
3.5 Conclusiones.....	65
3.6 Referencias.....	67
<b>4. Modificaci3n Estructural y caracterizaci3n del lignosulfonato debido a reacci3n en medio alcalino.....</b>	<b>70</b>
4.1 Resumen.....	70
4.2. Introducci3n.....	71
4.3 Materiales y m3todos.....	73
4.3.1 Materiales utilizados.....	73
4.3.2 Hidr3lisis alcalina del lignosulfonato.....	73
4.3.3 T3cnicas anal3ticas.....	75
4.3.4 Dise1o experimental y an3lisis estad3stico.....	76
4.4 Resultados y discusiones.....	76
4.4.1 Hidr3lisis alcalina.....	76
4.4.2 Dise1o de los experimentos.....	76
4.4.2.1 Rendimiento en s3lido.....	77
4.4.2.2 Contenido de hidroxilos fen3licos.....	79
4.4.2.3 Contenido de protones arom3ticos.....	82
4.4.2.4 Peso molecular medio en peso (M <sub>w</sub> ).....	85
4.4.2.5 Peso molecular medio en numero (M <sub>n</sub> ).....	87
4.4.2.6 Polidispersidad.....	89
4.4.2.7 Reactividad de lignina con el formaldeh3do.....	89
4.4.2.8 Contenido del lignosulfonato.....	91
4.5 Conclusiones.....	93
4.6 Referencias.....	94
<b>5. Hidroximetilaci3n de lignina despolimerizada para producci3n de adhesivos y su aplicaci3n en tableros de part3culas.....</b>	<b>97</b>
5.1 Resumen.....	97
5.2 Introducci3n.....	97
5.3. Materiales y m3todos.....	99
5.3.1 Materias primas.....	99
5.3.2 Hidroximetilaci3n de lignina despolimerizada con formaldeh3do.....	101
5.3.3 Preparaci3n de la resina fenol formaldeh3do (PF).....	101

5.3.4 Análisis termomecánico.....	103
5.3.5 Preparación de adhesivos con lignina hidroximetilada-resina fenólica-pMDI.....	103
5.3.6 Producción de los tableros de partículas y sus caracterizaciones.....	104
5.4. Resultados y discusión.....	105
5.4.1 Análisis termomecánico de las diferentes formulaciones de adhesivos.....	105
5.4.2 Producción y caracterización de los tableros de partículas.....	113
5.5 Conclusiones.....	116
5.6. Referencias.....	117
<b>6. Glioxalación de lignina despolimerizada para producir adhesivos sin formaldehído para tableros de partículas.....</b>	<b>119</b>
6.1 Resumen.....	119
6.2. Introducción.....	119
6.3. Materiales y métodos.....	120
6.3.1 Glioxalación de la lignina despolimerizada.....	120
6.3.2 Análisis termomecánico.....	122
6.3.3 Preparación de adhesivos, producción y caracterización de los tableros.....	122
6.4 Resultados y discusión.....	123
6.4.1 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear del carbono trece .....	123
6.4.2 Análisis termomecánico de las diferentes formulaciones de adhesivos .....	125
6.4.3 Producción y caracterización de tableros de partículas.....	128
6.5. Conclusiones.....	131
6.6.Referencias.....	132
<b>7. Conclusiones.....</b>	<b>133</b>
<b>7. Conclusions.....</b>	<b>137</b>
<b>8.Anexos.....</b>	<b>141</b>

## Relación de Figuras

<b>Figura 1.1:</b> Unidades y monómeros básicos de la lignina.....	2
<b>Figura 1.2:</b> incremento de los centros activos en los fragmentos de lignina por fenolación.....	17
<b>Figura 1.3:</b> Polimerización de la lignina con el formaldehído en medio alcalino.....	18
<b>Figura 1.4:</b> mecanismo de entrecruzamiento a través de la formación de uretano.....	22
<b>Figura 2.1:</b> Tipos de estructuras fenólicas determinadas por espectroscopía ultravioleta en las diferentes ligninas técnicas.....	35
<b>Figura 2.2:</b> Tipos de estructuras carbonilo determinadas por espectroscopia ultravioleta en las diferentes ligninas técnicas.....	35
<b>Figura 2.3:</b> Espectros infrarrojo de las diferentes ligninas estudiadas.....	37
<b>Figura 3.1:</b> Estructuras fenólicas determinadas por espectroscopia ultravioleta en las diferentes ligninas.....	56
<b>Figura 3.2:</b> Reacción de lignina durante el ensayo de reactividad Mannich.....	57
<b>Figura 3.3:</b> Histograma del contenido de hidroxilos fenólicos determinados por espectroscopía ultravioleta y RMN- <sup>1</sup> H en diferentes ligninas técnicas (% en peso).....	61
<b>Figura 3.4:</b> Histograma del contenido de hidroxilos alifáticos determinados por RMN protónica en diferentes ligninas técnicas (% en peso).....	61
<b>Figura 3.5:</b> Distribución del peso molecular aparente de las diferentes ligninas acetiladas..	64
<b>Figura 4.1:</b> Estructuras fenólicas con posición C-3 libre en el anillo aromático determinadas en las ligninas modificadas.....	75
<b>Figura 4.2:</b> Rendimiento en sólido. Superficie de respuesta estimada.....	78
<b>Figura 4.3:</b> Rendimiento en sólido. Valores observados frente a valores predichos por el modelo.....	78
<b>Figura 4.4:</b> Hidroxilos fenólicos (%). Superficie de respuesta estimada.....	80
<b>Figura 4.5 :</b> Hidroxilos fenólicos (%). Valores observados frente a valores predichos por el modelo.....	81
<b>Figura 4.6:</b> protones aromáticos. Superficie de respuesta estimada.....	83
<b>Figura 4.7:</b> Protones aromáticos (%). Valores observados frente a valores predichos por el modelo.....	83
<b>Figura 4.8:</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H del lignosulfonato original.....	84
<b>Figura 4.9:</b> Espectro RMN- <sup>1</sup> H del lignosulfonato reaccionado a 170°C y 90min.....	84
<b>Figura 4.10:</b> Peso molecular medio en peso. Superficie des respuesta estimada.....	86
<b>Figura 4.11:</b> peso molecular medio en peso. Valores observados frente a valores predichos por el modelo.....	86
<b>Figura 4.12:</b> Peso molecular medio en número. Superficie de respuesta estimada.....	88
<b>Figura 4.13:</b> peso molecular medio en número. Valores observados frente a valores predichos por el modelo.....	88
<b>Figura 4.14:</b> Evolución de moles de CH <sub>2</sub> O reaccionado / 100g de lignina.....	90
<b>Figura 4.15:</b> Contenido del lignosulfonato. Superficie de respuesta estimada.....	91
<b>Figura 4.16:</b> Contenido del lignosulfonato. Valores observados frente a valores predichos por el modelo.....	91
<b>Figura 5.1:</b> Reactor en modo discontinuo a escala piloto utilizado para despolimerizar lignina.....	100
<b>Figura 5.2:</b> Secador a pulverización en pleno funcionamiento “ <i>Spray drier</i> ”.....	100

<b>Figura 5.3:</b> Esquema ilustrativo de la metodología de trabajo para preparar y ensayar adhesivos basados en lignina despolimerizada e hidroximetilada.....	102
<b>Figura 5.4:</b> Reactor de vidrio utilizado para preparar lignina hidroximetilada (ML) y la resina fenol-formaldehído (PF).....	102
<b>Figura 5.5:</b> Esquema del análisis termomecánico realizado a diferentes formulaciones de adhesivos (los porcentajes están basados en el contenido sólido de las resinas empleadas).....	104
<b>Figura 5.6:</b> Análisis termomecánico (TMA). Modulo de Young en función del endurecimiento del adhesivo debido al incremento de la temperatura y el tiempo del curado cuando se usan las formulaciones MLA, MLB, MLC.....	106
<b>Figura 5.7:</b> Análisis termomecánico (TMA). Modulo de Young en función del endurecimiento del Adhesivo debido al incremento de la temperatura y el tiempo del curado cuando se usan las Formulaciones MLA-triacetina, MLB-triacetina y MLC-triacetina. Relación en peso del sólido de lignina hidroximetilada / triacetina se fija en 81:19.....	106
<b>Figura 5.8:</b> Análisis termomecánico (TMA). Modulo de Young en función del endurecimiento del Adhesivo debido al incremento de la temperatura y el tiempo del curado cuando se usan las Formulaciones MLA-pMDI, MLB-pMDI, MLC-pMDI. Relación en peso del sólido de lignina hidroximetilada / pMDI se fija en 50:50.....	108
<b>Figura 5.9:</b> Análisis termomecánico (TMA). Modulo de Young en función del endurecimiento del adhesivo debido al incremento de la temperatura y el tiempo del curado cuando se usan las formulaciones MLA-pMDI-triacetin, MLB-pMDI-triacetina, y MLC-pMDI-triacetin. Relación en peso del sólido de lignina hidroximetilada/pMDI/triacetina se fija en 50:50:8.....	108
<b>Figura 5.10:</b> Análisis termomecánico (TMA). Módulo de Young en función del endurecimiento del adhesivo debido al incremento de la temperatura y el tiempo del curado cuando se usan las formulaciones MLB, MLB-pMDI (50:50), MLB-pMDI-triacetina (50:50:8), MLB-triacetina (81:19) y pMDI sólo.....	110
<b>Figura 5.11:</b> Análisis termomecánico (TMA). Módulo de Young en función del endurecimiento del adhesivo debido al incremento de la temperatura y el tiempo del curado cuando se usan las formulaciones MLA, MLA-pMDI (50:50), MLA-pMDI-triacetina (50:50:8), MLA-triacetina (81:19) y pMDI sólo.....	110
<b>Figura 5.12:</b> Análisis termomecánico (TMA). Módulo de Young en función del endurecimiento del adhesivo debido al incremento de la temperatura y el tiempo del curado cuando se usan las formulaciones MLC, MLC-pMDI (50:50), MLC-pMDI-triacetina (50:50:8), MLC-triacetina (81:19) y MDI sólo.....	111
<b>Figura 5.13:</b> Análisis termomecánico (TMA). Módulo de Young en función del endurecimiento del adhesivo debido al incremento de la temperatura y el tiempo del curado cuando se usan las formulaciones MLA-pMDI a diferentes relaciones de peso sólido tales 75/25, 60/40, 50/50, 43/57, 38/62, 23/77.....	112
<b>Figura 5.14:</b> Análisis termomecánico (TMA). Módulo de Young en función del endurecimiento del adhesivo debido al incremento de la temperatura y el tiempo del curado cuando se usan las formulaciones MLB-pMDI a diferentes relaciones de peso sólido tales 75/25, 60/40, 50/50, 43/57, 38/62, 23/77.....	113
<b>Figura 6.1:</b> Esquema ilustrativo de la metodología de trabajo para preparar y ensayar adhesivos basados en lignina despolimerizada e hidroximetilada.....	121
<b>Figura 6.2:</b> Esquema del análisis termomecánico realizado a diferentes formulaciones de	

adhesivos (los porcentajes están basados en el contenido sólido de las resinas empleadas).....	122
<b>Figura 6.3:</b> Espectro RMN <sup>13</sup> C de lignina despolimerizada obtenida bajo las condiciones óptimas de despolimerización.....	124
<b>Figura 6.4:</b> Espectro RMN <sup>13</sup> C de lignina despolimerizada y glioxalada GLA (3,5%).....	124
<b>Figura 6.5:</b> Espectro RMN <sup>13</sup> C de lignina despolimerizada y glioxalada GLB (7%).....	125
<b>Figure 6.6:</b> Análisis termomecánico (TMA). Módulo de Young en función del endurecimiento del adhesivo debido al incremento de la temperatura y el tiempo del curado cuando se usan las formulaciones GLA, GLA-pMDI (60-40), GLA-pMDI-triacetina (60-40-4% por lignina sólida), GLA-triacetina (4% por lignina sólida).....	126
<b>Figura 6.7:</b> Análisis termomecánico (TMA). Módulo de Young en función del endurecimiento del adhesivo debido al incremento de la temperatura y el tiempo del curado cuando se usan las formulaciones experimentadas son GLB, GLB-pMDI (60-40), GLB-pMDI-triacetina (60-40-4% por lignina sólida), GLB-triacetina (4% por lignina sólida).....	127

## Relaci3n de Tablas

<b>Tabla 1.1:</b> productores del lignosulfonato en el mundo.....	3
<b>Tabla 1.2:</b> Propiedades qu3micas de tres tipos de lignina.....	7
<b>Tabla 2.1:</b> Contenido de los hidroxilos fen3licos en las diferentes ligninas t3cnicas determinados por diferentes m3todos (% en peso).....	39
<b>Tabla 2.2:</b> Contenido de diferentes estructuras fen3licas en las ligninas determinado por espectroscopia ultravioleta (% en peso).....	40
<b>Tabla 2.3:</b> Comparaci3n entre los m3todos de determinaci3n de los hidroxilos fen3licos con el an3lisis estad3stico pareado (valor de p).....	40
<b>Tabla 2.4:</b> Contenido de hidroxilos alif3ticos en varias ligninas acetiladas determinado con espectroscop3a RMN <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C (% en peso).....	41
<b>Tabla 2.5:</b> Contenido de los grupos carbonilos en diferentes ligninas determinados con diferentes ligninas (% en peso).....	42
<b>Tabla 2.6:</b> Contenido de aldeh3dos y cetonas en las ligninas obtenido por espectroscop3a ultravioleta diferencial (% en peso).....	43
<b>Tabla 2.7:</b> Comparaci3n entre los m3todos de determinaci3n de los s carbonilos con el an3lisis estad3stico pareado (valor de p).....	43
<b>Tabla 2.8:</b> Contenido de los grupos carboxilos y sulfonatos en las diferentes ligninas obtenido por diferentes m3todos anal3ticos. (% en peso).....	44
<b>Tabla 2.9:</b> Comparaci3n entre los m3todos de determinaci3n de grupos carboxilos con el an3lisis estad3stico pareado (valor de p).....	45
<b>Tabla 2.10:</b> Formula molecular expandida por las diferentes ligninas estudiadas.....	46
<b>Tabla 3.1:</b> An3lisis de humedad, contenido de cenizas, contenido de lignina y carbohidratos en varias ligninas t3cnicas (% peso seco).....	59
<b>Tabla 3.2:</b> Composici3n elemental, contenido de metoxilos, formula C <sub>9</sub> , dobles enlaces equivalentes (DEE), peso molecular (PM) y % de prote3nas en las diferentes ligninas.....	59
<b>Tabla 3.3:</b> Posiciones libres C-3 y C-5 en varias ligninas t3cnicas por formula C <sub>9</sub> .....	63
<b>Tabla 3.4:</b> Resultados de M <sub>w</sub> , M <sub>n</sub> , y la polidespersidad de ligninas acetiladas.....	64
<b>Tabla 4.1:</b> Condiciones experimentales de las reacciones de la lignina en medio alcalino.....	74
<b>Tabla 4.2:</b> Resultados del dise1o de experimentos.....	77
<b>Tabla 4.3:</b> An3lisis de variancia para el rendimiento en s3lido recuperado.....	78
<b>Tabla 4.4:</b> An3lisis de variancia para el contenido de hidroxilos fen3licos.....	80
<b>Tabla 4.5:</b> An3lisis de variancia para el contenido de protones arom3ticos.....	85
<b>Tabla 4.6:</b> An3lisis de variancia para el peso molecular medio en peso.....	86
<b>Tabla 4.7:</b> An3lisis de variancia para el peso molecular medio en n3mero.....	88
<b>Tabla 4.8:</b> An3lisis de variancia para el contenido del lignosulfonato.....	92
<b>Tabla 5.1:</b> Efecto de diferentes adhesivos formulados a partir de ligninas hidroximetiladas/pMDI/PF sobre las caracter3sticas de los tableros de part3culas.....	114
<b>Tabla 5.2:</b> Efecto del tiempo de prensado por las dos formulaciones optimas de adhesivo preparados a partir de lignina hidroximetilada MLB/pMDI/PF sobre las caracter3sticas de los tableros de part3culas.....	115
<b>Tabla 6.1:</b> Efecto de diferentes adhesivos formulados a partir de las ligninas glioxaladas	

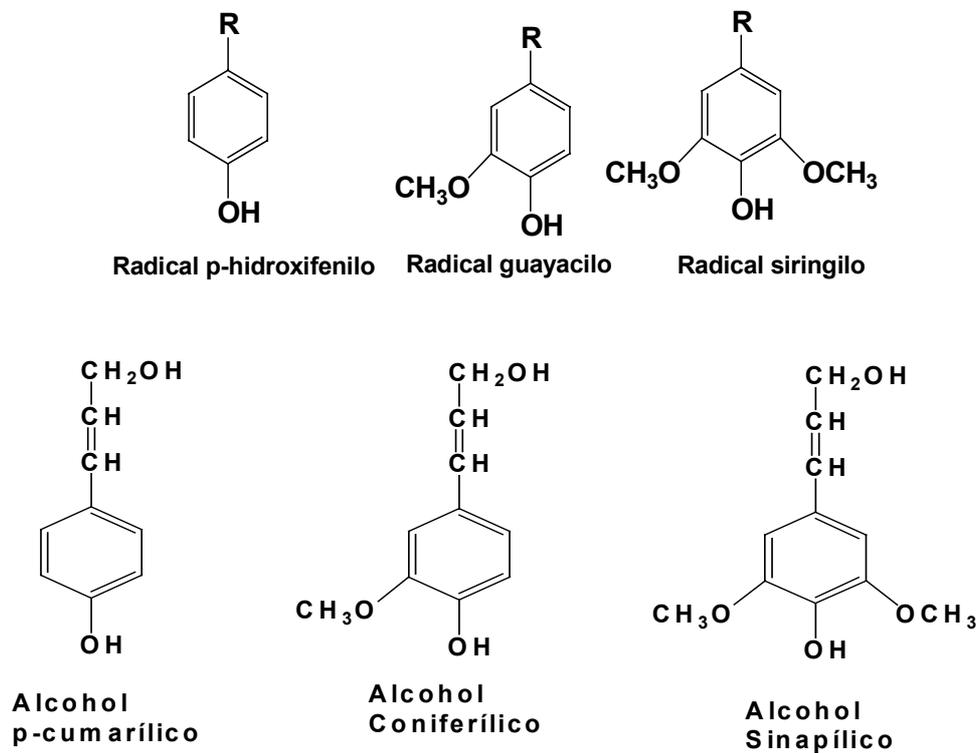
sobre las características de los tableros de partículas.....	128
<b>Tabla 6.2:</b> Efecto del tiempo de prensado por la formulaci3n optima de adhesivo de lignina glioxalada GLB sobre las características de los tableros de partículas.....	129
<b>Tabla 6.3:</b> Efectos del porcentaje del adhesivo sobre las características de los tableros de partículas.....	130

## 1. Introducción

### 1.1 Lignina: definición, tipos, características y situación de producción.

Después de la celulosa, la lignina se considera como el material orgánico de origen natural más abundante en el planeta. El contenido en masa de la misma depende del origen de la especie vegetal (Dence y Lin, 1992). En la madera, su contenido varía entre 19 y 35% (Dence y Lin, 1992). La lignina es un polímero tridimensional altamente ramificado con una gran variedad de grupos funcionales que proporcionan centros activos para interacciones químicas y biológicas. La lignina disponible en el mercado procede de una serie de procesos, mayoritariamente de la obtención de papel, lo cual provoca que en su caracterización pueden aparecer grupos funcionales distintos a los nativos. Los principales grupos funcionales en la lignina incluyen los hidroxilos fenólicos, hidroxilos alifáticos, metoxilos, carbonilos, carboxilos y sulfonatos.

La lignina también se define como un material polifenólico, amorfo generado por la copolimerización de tres monómeros fenil-propánicos denominados alcohol coníferilico, alcohol sinapílico, y alcohol p-cumarílico. Existen sensibles diferencias entre la lignina procedente de coníferas y la procedente de frondosas. La primera contiene unidades guayacilpropano, siendo el monómero básico el alcohol coníferilico. La segunda contiene junto a las unidades guayacilpropano otras de siringilpropano, en proporciones que varían desde 4:1 hasta 2:1, siendo los alcoholes coníferilico y sinapílico los monómeros básicos. Estas estructuras sirven para definir el modelo básico de distintos tipos de ligninas basándose en lo que se conoce como la fórmula  $C_9$ , correspondiente a los seis carbonos del anillo aromático y los tres de la cadena alifática. En la figura 1.1 se representan las unidades y monómeros básicos de la lignina. Estas estructuras están ligadas con varios enlaces tipo éter ( $\alpha$ -O-4,  $\beta$ -O-4, 4-O-5) y carbono-carbono; son muy complejas y presentan una gran heterogeneidad. Ésta se explica por las variaciones en la composición de la lignina, su tamaño, frecuencia de los enlaces presentes y sus grupos funcionales. La heterogeneidad depende de la especie de la planta del que se obtiene la lignina, el proceso de su separación del material lignocelulósico, y el método empleado para su recuperación del licor negro (Vázquez y col., 1997).



**Figura 1.1** : Unidades y mon3meros b3sicos de la lignina (García y col., 1984)

La lignina se extrae utilizando diferentes t3cnicas de pulpeo y, recientemente, en el proceso de producci3n de bioetanol, como un subproducto de bajo precio en grandes cantidades. Las ligninas t3cnicas se distinguen en dos categor3as (Gosselink y col., 2004b). Por un lado, ligninas comerciales con azufre en su contenido que incluyen los lignosulfonatos y la lignina kraft existentes desde ya hace mucho tiempo y cuya producci3n es la m3s elevada. Estas ligninas convencionales mayoritariamente usadas en la industria se obtienen de coníferas. La segunda categor3a incluye ligninas sin azufre en su composici3n, obtenidas a trav3s de diferentes procesos y la mayor3a de ellas a3n no est3n comercializadas: Lignina del proceso sosa, ligninas organosolv, ligninas del proceso de explosi3n de vapor, lignina de hidr3lisis de la biomasa, principalmente de la producci3n de bioetanol. En este 3ltimo grupo, s3lo la lignina del proceso sosa estar3a disponible para su comercializaci3n a medio plazo. La producci3n de bioetanol para reemplazar los carburantes de origen f3sil, en un futuro pr3ximo, hace de esta lignina un material potencialmente importante para diferentes usos. Estas ligninas proceden de madera y plantas anuales.

La producción de lignina en el mundo llega a 50 millones de toneladas de sólido por año procedente de los diferentes procesos de pulpeo (Gosselink y col., 2004b). Esta producción no tiene en cuenta ligninas derivadas de otros procesos de aprovechamiento de la biomasa. Dentro de las ligninas comercializadas señaladas anteriormente, el lignosulfonato se encuentra en grandes cantidades a nivel comercial (hasta 1.000.000 de toneladas de sólido por año), y la kraft está disponible comercialmente en cantidades moderadas de hasta 100.000 toneladas de sólido al año (Gosselink y col., 2004c). De hecho, la lignina Kraft se quema en hornos para producir energía necesaria para el proceso y recuperar parcialmente los reactivos que se reutilizarán posteriormente. Hoy en día los lignosulfonatos se consideran como la lignina disponible en mayor cantidad y la más comercializada en el mundo. Los mayores productores del lignosulfonato en el mundo se presentan en la tabla 1.1.

**Tabla 1.1** : productores del lignosulfonato en el mundo (Gargulak y Lebo, 2000).

Productores	País de producción	Capacidad anual (toneladas/año)
Borregaard Ligno tech	Noruega	160.000
Ligno Tech Sweden	Suecia	60.000
Borregaard Germany	Alemania	50.000
Ligno Tech España	España	30.000
Ligno Tech Finlandia	Finlandia	20.000
Ligno Tech USA	Estados Unidos	60.000
Georgia Pasicific	Estados Unidos	200.000
Westvaco	Estados Unidos	35.000
Flambeau paper	Estados Unidos	60.000
Tembec	Canadá	20.000
Avebene	Francia	40.000
Tolmezzo	Italia	30.000
Sanyo Kokusaka	Japón	50.000
Otros		150.000
		975.000

### **1.1.1 Lignina Kraft**

Este tipo de lignina se obtiene del proceso al sulfato o Kraft, que es el proceso más empleado debido a su versatilidad en el uso de materias primas y sus excelentes pastas. Sus principales desventajas derivan de su impacto ambiental. Se usa como agente químico de cocción una disolución acuosa de hidróxido de sodio y sulfuro sódico de pH entre 13 y 14. La presión y el tiempo de cocción pueden variar de 7-10 bar y de 0,5-2h, respectivamente. La temperatura de operación es generalmente en torno a 180°C. El licor negro obtenido se concentra en evaporadores y el residuo se quema en hornos para producir la energía necesaria para el proceso y recuperar los reactivos. Se suelen añadir antraquinona y algunos de sus derivados para proteger las cadenas de celulosa evitando así su degradación y obtener buenos rendimientos en pastas.

La deslignificación ocurre a través de la acción de NaOH y Na<sub>2</sub>S sobre los enlaces éter de la molécula de lignina. La rotura de estos enlaces libera grupos hidroxilos fenólicos favoreciendo la disolución de la lignina en medio alcalino. La lignina Kraft está más degradada y por ello posee un menor peso molecular que la lignina producida en el proceso al sulfito (lignosulfonato). Las ligninas Kraft presentan menor polidispersidad en su peso molecular que los lignosulfonatos y son solubles en medio acuso alcalino (pH>10,5), dioxano, acetona, dimetil formamida y 2-metoxietanol (Lin y Lin, 1990). Para aislar la lignina Kraft puede utilizarse un método de precipitación ácida en dos etapas (García y col., 1984 ; Norhey, 1992) empleando en la primera CO<sub>2</sub> y en la segunda etapa H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hasta un pH final de 2-3 (García y col., 1984).

### **1.1.2 Lignosulfonato**

Los lignosulfonatos se consideran las ligninas técnicas más importantes desde el punto de vista de las cantidades comercializadas, y se originan en el proceso de fabricación de pasta de papel al sulfito. Permite producir pastas fácilmente blanqueables con características específicas en la producción de papeles especiales, como papel para fotografía. Se subdivide en diferentes tipos de cocciones (ácido al bisulfito, Bisulfito, Neutro al sulfito, Alcalino al sulfito, Multietapas al sulfito, Sulfito catalizado con antraquinona).

En el proceso al sulfito se utiliza una mezcla de ácido sulfuroso e ión bisulfito para degradar y solubilizar la lignina. Además, el mecanismo de ataque químico elimina la lignina en forma de sales de ácido lignosulfónico, permaneciendo la estructura molecular casi intacta. El medio de cocción consiste en una solución de dióxido de azufre con cantidades variables de una de las bases anteriormente mencionadas. Suelen emplearse temperaturas de 120-135°C y tiempos de cocción superiores a las 4 h. Este proceso puede llevarse a cabo en un amplio intervalo de pH. La utilización de otras bases más solubles que la de calcio, como las de magnesio, sodio o amonio, permite operar en condiciones menos ácidas y que el ataque pueda extenderse a especies de madera que no son aptas para el proceso clásico al bisulfito ácido de calcio. Estos procedimientos de cocción más recientes producen pastas de alto rendimiento y con mejores propiedades.

La deslignificación en los procesos al sulfito se produce en cierta medida por la rotura de algunos enlaces, pero fundamentalmente se dan reacciones de sulfonación que solubilizan la molécula de lignina. Los lignosulfonatos se recuperan en su mayor parte del proceso al sulfito. Son difíciles de separar y purificar. Su separación por precipitación es posible sólo cuando se recurre al uso de reactivos químicos, tales como solventes orgánicos o agentes de complejación, por su total solubilidad en agua a todos los pH.

Los lignosulfonatos son considerados como un subproducto de bajo valor añadido que eran comercializados en forma de licor negro no purificados y concentrados para reducir el coste de transporte. Últimamente, se ha introducido varias operaciones de purificación en el proceso al sulfito: La fermentación y la evaporación de etanol para eliminar los azúcares; la filtración con membranas para una selección precisa de fracciones de lignina y la reducción de las sales, el secado por atomización para reducir el contenido de agua y para producir lignosulfonatos en forma de polvo. Los lignosulfonatos se diferencian por la naturaleza de sus cationes tales como magnesio, calcio, sodio, etc. Así, los lignosulfonatos existen en una amplia gama de productos a nivel comercial.

### 1.1.3 Lignina organosolv

La lignina organosolv deriva de los procesos conocidos como “*organosolv*” que usan solventes orgánicos como medio de cocción, mezclados con agua y, a veces, en presencia de catalizador, ácido o básico. La sencillez del sistema de recuperación es la razón del menor impacto ambiental de estos procesos respecto a los convencionales ya que los solventes orgánicos se recuperan fácilmente de las lejías negras por destilación. Otras ventajas residen en los altos rendimientos en pasta, la poca degradación que sufre la lignina y la facilidad de blanqueo de la pasta resultante.

Últimamente, se han desarrollado varios proyectos con el único fin de reemplazar los procesos convencionales, que en su mayor parte usan sulfuro, con tecnologías de pulpeo más limpia basadas en el uso de solventes orgánico. Se han usado como disolventes alcoholes, ácidos orgánicos, aminas, ésteres, etc (Rodríguez y col., 1998). La denominación de dichos procesos viene dada por el solvente usado, el nombre del proceso, o el de la empresa que lo está desarrollando: Fenol (Batelle), Etanol (Alcell, Repap), Metanol (Organocell, hyssen), Ácido acético (Acetosolv, Veba Oel), Ácido fórmico (Milox, Finish pulp and paper research institut) y otros. La mayoría de estos procesos no han tenido gran éxito, excepto los Organocell (metanol) y Alcell (etanol) que han tenido un avance considerable hacia su implementación industrial. El mayor inconveniente de estos procesos reside en la elevada presión de trabajo y en su inflamabilidad. El etanol ha sido más utilizado que el metanol por su menor toxicidad y volatilidad. Debido a problemas, principalmente financieros el proceso Organocell ha detenido su producción después de unos meses de funcionamiento.

La recuperación de lignina en los procesos organosolv alcalinos pasa por su precipitación acidulando las lejías negras hasta valores de pH en torno a 2, así como en otros procesos alcalinos convencionales y, por otra parte, eliminar simultáneamente el disolvente (Gilarranz y col., 1998). En los procesos organosolv ácidos, la precipitación de la lignina se consigue por dilución de la lejía negra con agua. La lignina producida por el proceso Alcell es representativa de las ligninas obtenidas en medio de cocción ácidos. Presenta un bajo contenido de cenizas (Iora y Aziz, 1985). La producción se estimó en 1500t/año durante los 10 años del funcionamiento del proceso (Alonso, 2002).

### 1.1.4 Otras ligninas

Además de las diferentes ligninas señaladas anteriormente existen otros tipos de ligninas de menor interés comercial. Dentro de ellas se encuentran la lignina procedente del proceso sosa-antraquinona, lignina del proceso bioetanol, lignina de explosión de vapor, y otras ligninas producidas a escala laboratorio.

Las ligninas técnicas señaladas presentan diferencias acusadas en cuanto a su estructura, propiedades físicas y químicas y posibilidades de aprovechamiento. En la tabla 1.2 se muestra un resumen de las diferentes características químicas más importantes de distintos tipos de ligninas anteriormente desarrolladas (lignina Kraft, lignosulfonato y lignina organosolv).

**Tabla 1.2:** Propiedades químicas de tres tipos de lignina (Glasser, 1981).

	Lignosulfonatos	Kraft	Organosolv
Composición elemental			
<i>C (%)</i>	53,0	66,00	63,00
<i>H (%)</i>	5,4	5,8	5,50
<i>S (%)</i>	6,5	1,6	
Contaminantes	Distintos productos de degradación (carbohidratos)	Ninguno	Ninguno
Grupos funcionales			
<i>OH-fenólicos (%)</i>	1,9	4,0	4.8
<i>OH-alifáticos (%)</i>	7,5	9,5	5.0
<i>Sulfonatos</i>	16,0	-	-
<i>HS (%)</i>	-	3,3	-
<i>OCH3 (%)</i>	12,5	14,00	19,0
Solubilidad	Agua en general		Disolventes orgánicos
Peso molecular (Da)	4000-150.000*	700*	700*
Enlaces predominantes entre unidades	Aril-alquil éteres ( $\beta$ -O-4)	C-C (tipo poliestireno) con cadenas laterales y anillos aromáticos y dialquil-éteres	C-C entre cadenas laterales y anillos aromáticos y diaril-éteres

\* Peso molecular predominante.

## **1.2 Posibilidades de aprovechamiento de la lignina**

La abundancia y la existencia de lignina como un subproducto de las industrias papeleras y recientemente de los procesos de producción de bioetanol ha despertado un gran interés en su aprovechamiento, por presentar una doble ventaja desde el punto de vista económico y ambiental. Estas posibilidades se basan en su capacidad química para desempeñar funciones como dispersante, aglomerante, emulsionante, y estabilizador de emulsiones (Rodríguez y col., 1990). Además, la lignina se utiliza para otras aplicaciones específicas y como adhesivo para paneles.

### **1.2.1 Aprovechamiento de lignina en adhesivos**

Hoy en día la lignina se aprovecha en la formulación de los adhesivos, principalmente las resinas fenol formaldehído (PF) y urea-formaldehído (UF). Las resinas fenólicas se consideran el área más atractiva para su aplicación ya que la producción mundial de dichas resinas en 2001 ha sido 2.9 millones de toneladas y se prevee que su consumo se incremente en 2.5% anualmente hasta 2006. En Estados Unidos, las resinas fenólicas representan el adhesivo usado en mayor cantidad y su destino es el de los productos de madera. En Europa occidental las resinas fenólicas se usan en menor cantidad y la resina urea-formaldehído (UF) es la predominante. Además, el uso de lignina para formular adhesivos preparados con mezclas de adhesivos como la lignina hidroximetilada, resina fenol-formaldehído y el difenilmetano diisocianato polimérico (pMDI) son también de gran interés industrial para su aprovechamiento (Pizzi y Mittal, 2003; Stephanou y Pizzi, 1993). Una discusión completa del desarrollo de adhesivos modificados por lignina ha sido documentada por Pizzi (Nimz, 1983; Pizzi, 1994; Pizzi y Mittal, 1994; Pizzi y Mittal, 2003) y Sellers (Sellers y col., 2004).

En realidad, la lignina existe como una materia prima menos tóxica y de precio más bajo comparado al fenol. Así, su uso para reemplazar el fenol en las resinas fenol-formaldehído o en mezclas de adhesivos con el pMDI, cuyos precios dependen de las fluctuaciones del precio del petróleo y una oferta menor a la demanda, se considera como una alternativa atractiva desde el punto de vista económico y ambiental. Además, este polímero es un recurso renovable, se puede

utilizar sin tratamientos previos y tiene una estructura química semejante a la de las resinas fenol-formaldehído (Nimz, 1983).

### 1.2.2 Aprovechamiento de lignina en otras aplicaciones

El potencial de utilización de las ligninas está lejos de ser aprovechado ya que la mayoría de ellas se incineran para generar energía y reciclar agentes químicos para el propio proceso. Sólo una cantidad limitada (1-2%) ha sido utilizada para diferentes aplicaciones (Lora y Glasser, 2002). Algunas de estas aplicaciones son: paneles, biodispersantes, poliuretano, surfactantes, carbón activo, etc... (Gargulak y Lebo, 2000; Lora y Glasser, 2002; Gosselink y col., 2004b). En nuestro laboratorio, la lignina Kraft ha sido convertida con éxito en carbón activo (Fierro y col., 2003) y usada para fabricar tableros de fibras con adhesivo natural (Velázquez y col., 2003). Otros derivados de otras ligninas técnicas tal como adhesivos para tableros de partículas, objetivo mayor de este trabajo de tesis, han sido elaborados con excelentes resultados (El Mansouri y col., 2006 a, b). Actualmente, la tendencia para mejorar el valor añadido de este subproducto se ha extendido a diferentes áreas en los que destacan los materiales “*composites*” y mejoría del índice de octano en combustibles para el transporte (Miller y col., 1999).

Sin embargo, estas aplicaciones no son factibles si no se mejora su valor añadido. Esto es posible si la investigación científica e industrial se intensifica para encontrar mejores usos. Las investigaciones actuales se enfrentan a varios problemas que pueden subsanarse. Estos problemas son la baja pureza, heterogeneidad, olor y el color de los productos basados en el uso de lignina por un lado y la ausencia de métodos analíticos fiables para su caracterización por otro lado (Gosselink y col., 2004a). Así, la disponibilidad de estos métodos analíticos para determinar las propiedades químicas y físicas de la lignina adoptados por proveedores y usuarios, puede permitir a cada laboratorio reproducir los resultados y analizar cualquier tipo de lignina. El uso de estos métodos fiables y reproducibles facilita la caracterización de la lignina y, por lo tanto, determinaran sus aplicaciones finales (Gosselink y col., 2004c).

### 1.3 Caracterización de lignina para evaluar su potencial

En la caracterización de ligninas se han realizado diferentes estudios para establecer nuevos métodos o comparar entre diferentes métodos existentes para la caracterización de lignina (Gosselink y col., 2004a; Milne y col., 1992; Faix y col., 1998). La mayor parte del interés se ha centrado en el análisis de los grupos funcionales. El análisis de dichos grupos se usa para ilustrar la estructura de la lignina. Sin embargo, el incremento del interés en el uso de los métodos analíticos para determinar estos grupos deriva de las siguientes razones:

- (i) La aparición de nuevas lignina técnicas derivadas del desarrollo de nuevos procesos de producción de pasta de papel más respetuosos con el medio ambiente. Para comprender los mecanismos de reacción durante el proceso de deslignificación, predecir y desarrollar diferentes usos de estas ligninas se necesita el estudio de sus propiedades funcionales.
- (ii) Actualmente, la lignina está en el punto de mira de varios especialistas que trabajan en varios campos de ciencia y tecnología buscando aplicaciones prácticas novedosas. Así que un análisis adecuado de los grupos funcionales se convierte en un método de clasificación de la potencialidad de uso de la lignina en cuestión.

#### 1.3.1 Grupos funcionales

Además de los enlaces monómeros existentes en la lignina, existe una variedad de grupos funcionales, que influyen sobre las características y propiedades de la lignina. Los principales grupos funcionales en la lignina incluyen los hidroxilos alifáticos y fenólicos, metoxilos, carbonilos, carboxilos y sulfonatos. La proporción de estos grupos depende del origen de la lignina y su proceso de separación.

##### 1.3.1.1 Hidroxilos fenólicos

La lignina posee un contenido de hidroxilos fenólicos entre 0,2 y 0,4 mol/C<sub>9</sub> (Alder, 1948). La determinación de dichos grupos proporciona una información decisiva relevante de la estructura y la reactividad de la lignina, y del mecanismo y la magnitud de su degradación en el proceso de

pulpeo. Precisamente, los hidroxilos fenólicos son de gran importancia cuando se requiere la preparación de varios derivados. Por ejemplo, la presencia de dichos grupos aumenta la reactividad de la lignina hacia el formaldehído en la formulación de resinas fenólicas o en la preparación de lignina hidroximetilada. No obstante, la determinación fiable de los hidroxilos fenólicos no es una tarea fácil, aunque se han desarrollado varias técnicas para este propósito, ninguna de ellas ha encontrado aceptación general hasta ahora.

Faix Oskar (1992) revisó algunas de estas técnicas exponiendo brevemente el principio, ventajas y desventajas de cada una de ellas con sus respectivas referencias (Faix, 1992). Entre estas técnicas se encuentran la aminólisis, el método del periodato de sodio, la metilación con diazometano, la espectroscopía UV, las conductimetría o potenciometría, la espectroscopía de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  aplicadas a lignina acetilada, la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), etc. Los protocolos experimentales de dichas técnicas han sido revisados y documentados por Zakis (Zakis, 1994), Lin y Dence (Lin y Dence, 1992) y Robert (Robert y Brünow, 1984). Además, existen otras técnicas como: RMN- $^1\text{H}$  aplicada a un nuevo derivado de lignina, la lignina propianato (Shiming, 1997), y la RMN- $^{31}\text{P}$  (Agyropoulos, 1994).

### **1.3.1.2. Hidroxilos alifáticos**

La lignina tiene un contenido de grupos hidroxilos alifáticos superior a  $1,1\text{mol}/\text{C}_9$  (Chen, 1992). Su determinación se basa generalmente en la sustracción de los hidroxilos fenólicos de los hidroxilos totales. Los hidroxilos totales se determinan por el método descrito por Chen (Chen, 1992). Las espectroscopías de resonancia magnética nuclear protónica y de carbono trece también permiten la determinación directa de dichos grupos.

### **1.3.1.3 Metoxilos**

Los grupos metoxilos existen en los diferentes materiales lignocelulósicos aunque en proporciones variadas ya que su contenido no depende sólo del origen de la planta, sino también del método de aislamiento. Su contenido en las coníferas y frondosas es entre 14-16% y 17-22%, respectivamente. Dado la importancia de ese grupo en el estudio de la funcionalidad de la lignina,

se han elaborado varios métodos analíticos para su análisis. Un resumen de estos métodos analíticos ha sido proporcionado por Zakis (Zakis, 1994) y Lin (Lin, 1992). Los más comúnmente usados son el método de Ziel de múltiples versiones adaptadas a cada laboratorio y el método basado en la cuantificación del metanol liberado tras una hidrólisis ácida descrito por Balogh (Balogh y col., 1992) que es de una realización más sencilla.

#### **1.3.1.4 Carbonilos**

El carbonilo es uno de los grupos reactivos de la lignina. Su cuantificación es de gran interés para evaluar las modificaciones que se producen en la lignina durante el pulpeo, blanqueo, o el envejecimiento de la pulpa. Sin embargo, la determinación de dichos grupos es difícil debido a su bajo contenido en las ligninas nativas. El contenido de los distintos tipos de carbonilo (totales, quinonas, cetonas, y aldehídos) depende del método usado para sus determinaciones. Así, la elección del método es de gran importancia cuando se requiere estudiar la estructura de la lignina.

Zakis (1994) y Lin (1992) han revisado la mayoría de los métodos de determinación de los carbonilos y han destacado el método de oximación y la reducción con el borohidruro sódico o el de hidrogenación catalítica como los más comúnmente usados para la determinación de los carbonilos totales. Asimismo, la espectroscopía UV permite determinar diferenciadamente distintos tipos de grupos carbonilos (cetonas y aldehídos) cuando se combina con la reducción con el  $\text{NaBH}_4$ . Según Faix el método de oximación es el preferido de los métodos húmedos y se considera como método de referencia cuando se requiere desarrollar otro método o comparar entre diferentes métodos analíticos de determinación de los grupos carbonilo Faix (Faix, O, 1998). Recientemente, Sevillano (Sevillano y col., 2001) ha desarrollado un nuevo método con RMN- $^{19}\text{F}$  que permite la distinción entre diferentes grupos carbonilo tales como los aldehídos, cetonas y quinonas. La espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) ha sido investigada últimamente por Faix Oskar (Faix y col., 1998).

### 1.3.1.5 Carboxilos

Los grupos carboxilos son presentes en concentraciones extremadamente pequeñas en las ligninas nativas, y en concentraciones significativas en ligninas sometidas a tratamientos biológicos o químicos por la ruptura de los anillos aromáticos de la lignina que lleva a un aumento de las entidades que poseen los carboxilos. Así, la cuantificación de dichos grupos proporciona información acerca del grado de su degradación y modificación. Proporciona también información adicional acerca de su solubilidad. Existen varias técnicas analíticas para su determinación, y la mayoría de las aceptadas están basadas directa o indirectamente en la acidez de estos grupos. En la neutralización de estos grupos se usa la conductometría o potenciometría para determinar el punto de equivalencia. Bajo condiciones óptimas, dichos métodos tienen la ventaja de determinar diferenciadamente los grupos carboxilos y los hidroxilos fenólicos de carácter ácido débil; cuando se combinan con un tratamiento de intercambio iónico, los métodos de valoración mencionados se usan también para determinar los grupos ácidos fuertes en los lignosulfonatos como son los grupos sulfonatos.

Dichas técnicas han sido documentadas por Dence (1992) y Zakis (1994). Recientemente, se han realizado estudios de diferentes técnicas de caracterización de ligninas focalizados en la composición química y los grupos funcionales de ligninas (Gosselink y col., 2004a). Referente a la determinación de grupos carboxilo se ha realizado una comparación entre métodos de valoración en medio acuoso y no-acuoso (Gosselink y col., 2004a). Se ha demostrado que la técnica de valoración en medio no-acuoso es fiable y reproducible en cuanto a los carboxilos.

### 1.3.1.6 Sulfonatos

Los lignosulfonatos generados en el proceso al bisulfito son una mezcla de un polímero derivado soluble en agua y los carbohidratos degradados. Los ácidos sulfónicos alifáticos forman parte de la lignina asegurando su solubilidad en agua en presencia de sus iones ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , etc). Existen distintas técnicas que permiten determinar estos grupos: Métodos basados en estimar el azufre y asumir que sólo existe en forma de sulfonatos (Lin, 1992), y métodos basados en la medición directa de los sulfonatos con conductometría (Kaltz, 1989) o potenciometría (Pobiner, 1983).

### **1.3.2 Otras técnicas analíticas de caracterización de lignina.**

Además de la determinación de los grupos funcionales en la lignina existen otras técnicas analíticas de caracterización de la misma, esencialmente para su aprovechamiento en adhesivos. Se destaca la determinación de la distribución del peso molecular (Chen y Li, 2000; Glasser y col., 1993; Yau y col., 1979). La determinación de los centros activos en la lignina por reacción de Mannich Modificada (Pan y Yoshihiro, 1999) y la determinación de las estructuras con posiciones C-3 libres en sus anillos aromáticos por espectroscopia UV (Lin, 1992; Zakis, 1994). Existe también la posibilidad de evaluar su reactividad con un ensayo estandarizado con el formaldehído (ISO 9397).

Antes de proceder a la caracterización de las ligninas en términos de grupos funcionales y evaluar sus reactividades se debe determinar su composición. Las técnicas comúnmente usadas para lograr la determinación de las diferentes ligninas propiamente dichas son: Lignina Klason (TAPPI standard 175 T-13), la fracción soluble en ácido (LSA) con espectroscopía ultravioleta (Maekawa y col., 1989). Los azúcares se determinan por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) (William y col., 1991). El contenido de lignosulfonato se determina por espectroscopía ultravioleta Lin (Lin, 1992a).

Una vez se han caracterizado las ligninas se deben elegir las más apropiadas para la preparación de adhesivos destinados a su aplicación en los tableros. La decisión se puede tomar en base a sus características estructurales, aunque también deben tenerse en cuenta la disponibilidad y el precio del mercado de la lignina.

### **1.4 Selección de la lignina para su aprovechamiento en adhesivos**

El uso de la lignina para formulación de adhesivos ha sido extensamente estudiada por Pizzi (Nimz, 1983 ; Pizzi, 1994; Pizzi y Mittal, 2003). Se han realizado muchos ensayos con ligninas procedentes de diversos vegetales y procesos, con una amplia variedad de resultados. La utilización de la lignina se ha centrado por lo general en tableros aglomerados y contrachapados, para ligninas procedentes de diferentes procesos papeleros. La elección de la lignina siempre ha

estado basada en su disponibilidad y su precio. Si se tiene en cuenta que los procesos organosolv todavía están en fase de desarrollo y que el proceso Kraft emplea dicha lignina como combustible en el propio proceso además de recuperar parte de los reactivos, los lignosulfonatos son los únicos disponibles en grandes cantidades y a un precio capaz de hacer atractiva la posibilidad de su utilización en adhesivos para paneles.

Diferentes investigaciones abogan por la utilización de lignosulfonato de calcio, fundamentalmente por cuestiones de precio, ya que es en esta forma en la que suelen obtenerse directamente del efluente de la fabricación de pastas al bisulfito (Lewis y Lantzy, 1989). Se encuentra también un buen número de trabajos en relación al empleo de lignosulfonato sódicos (Ahmad y Akhtar., 1992; Peng y col., 1993; Barry y col., 1993) y amónico (Alonso y col., 2005)

Además de la disponibilidad, se deben tener en cuenta las características estructurales de la lignina. En principio, las maderas más favorables son las procedentes de coníferas, ya que ofrecen una posición reactiva libre, la *orto* respecto al grupo hidroxilo, que no se encuentra en las maderas procedentes de frondosas. Así que dentro de las ligninas seleccionadas, las procedentes de coníferas serían las más aptas para su uso en adhesivos.

Dentro de estas ligninas estudiadas, la lignina Kraft y el lignosulfonato de calcio se encuentran disponibles, mientras que la lignina procedente del proceso sosa tiene un futuro prometedor así como la lignina organosolv, y la lignina del proceso bioetanol. Esta última se considera un material que se generará en grand cantidad en un futuro próximo dados las circunstancias actuales del gran incremento de producción de bioetanol para sustituir principalmente la gasolina procedente del petróleo que ha sufrido un espectacular incremento en los últimos años. En definitiva, la elección del material para elaborar adhesivos se basa en la disponibilidad, precio y sus características estructurales.

### **1. 5 Diferentes modificaciones estructurales de la lignina**

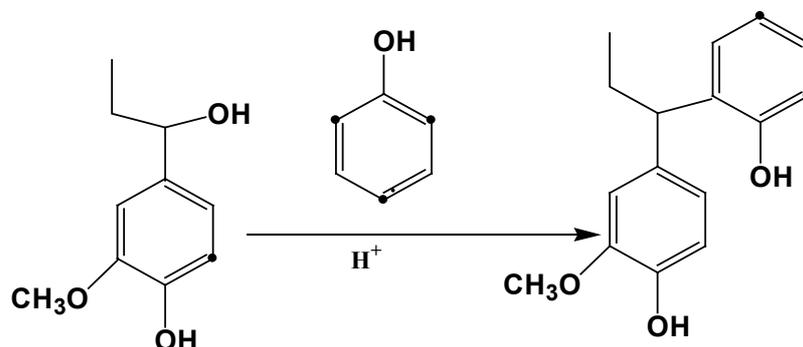
Las primeras investigaciones en las que se incorporó directamente la lignina sin modificar en adhesivos fueron las resinas fenol-formaldehído (Flakehag, 1975). Trabajos posteriores justifican las razones por las cuales los resultados obtenidos usando lignina sin modificar no son muy

satisfactorios (Dolenko y Clarke, 1978; Forss y Fuhrmann, 1979). Hoy en día, todos los estudios al respecto pasan por modificar la lignina debido a su baja reactividad hacia el formaldehído causado por su bajo contenido de los hidroxilos fenólicos y por la alta sustitución en su anillo aromático y por el impedimento estérico que se presentan en su estructura molecular (Kuo y col., 1991 ; Vázquez y col., 1999). El uso de lignina no modificada afecta notablemente la calidad de la resina formulada y sólo se pueden incorporar pequeñas cantidades en los adhesivos. Entre las diferentes técnicas de modificación destacan la hidroximetilación, la fenolación, la desmetilación y el fraccionamiento.

### 1.5.1 Fenolación

La reacción de fenolación tiene lugar en medio ácido a alta temperatura. La incorporación del fenol se produce a través del grupo hidroxilo del carbono  $\alpha$  de la cadena propánica de la lignina tal y como se muestra en la figura 1.2 (Kraztl y col., 1962; El-Saied y col., 1984 ; Nada y col., 1987; Ysbrandy y col., 1992; Vázquez y col., 1997; Alonso y col., 2002 y 2005). Esta reacción produce un aumento de los sitios activos y por consiguiente incrementa su reactividad hacia el formaldehído. Así que la presencia de un grupo hidroxilo fenólico en un anillo aromático supone la creación de dos centros activos (*orto* y *para* respecto al referido grupo) para la incorporación del formaldehído durante la formulación de resina fenólica. La fenolación de la lignina puede tener una limitación, ya que puede darse una condensación (Lindberg y col., 1989).

Se ha mostrado que la fenolación de lignina se acompaña con su fragmentación (reducción de su peso molecular), lo que mejora la compatibilidad de tamaño entre lignina fenolada y el prepolímero de la formulación de resina, así mejorando las características finales de la resina formulada (clavé y col., 1988, 1991). Por otro lado, se ha mostrado también que en las condiciones de dicha reacción, los carbohidratos cuya concentración es del orden del 10-30% en peso, reaccionan también con el fenol (Dubois y col., 1956; Mudde, 1980; Allan y col., 1989). Esto no impide la posibilidad de usar ligninas con elevados porcentajes de azúcares en su composición. Finalmente, se ha comprobado que la fenolación se acompaña con una desmetilación de la lignina generando así un aumento de grupos hidroxilos fenólicos disponibles (Nada y col., 1987).



**Figura 1.2:** incremento de los centros activos en los fragmentos de lignina por fenolaci3n (Gerrit y col., 1983).

### 1.5.2 Hidroximetilaci3n

La hidroximetilaci3n consiste en introducir grupos hidroximetilo ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) en el anillo arom3tico de la lignina mediante su reacci3n con el formaldeh3do (Wooten, 1988; Clav3, 1990). Con esta modificaci3n se consigue aumentar la reactividad de la lignina, ya que dichos grupos son los precursores de los enlaces metil3nicos y dimetil-3ter responsables del entrecruzamiento de las distintas mol3culas de resina entre s3.

La reacci3n de hidroximetilaci3n de la lignina con el formaldeh3do se lleva a cabo en medio b3sico a temperatura moderada ( $40\text{-}60^\circ\text{C}$ ). El fenol se hidroximetila a  $90^\circ\text{C}$  debido a la mayor energ3a de activaci3n de esta reacci3n (Peng, 1994). Las unidades de fenil-propano reaccionan con compuestos electrofilos como el formaldeh3do seg3n tres reacciones diferentes (Wooten y col., 1988). La primera es la reacci3n de Canizarro que consiste en la reacci3n del formaldeh3do consigo mismo a alta temperatura y en el medio b3sico dando 3cido f3rmico o la sal correspondiente y metanol. La segunda es la reacci3n de Tollens que consiste en la introducci3n de grupos hidroximetilo en la cadena lateral en la posici3n vecina de los grupos carbonilo o de los dobles enlaces. Esta reacci3n no es la favorecida ya que Marton y Col han observado que trabajando con lignina Kraft esta reacci3n secundaria se da en menos de 10% respecto a la deseada reacci3n de Lederer-Manasse. A trav3s de esta 3ltima reacci3n el formaldeh3do se incorpora a la lignina en las posiciones activas libres del anillo arom3tico, posici3n orto respecto al grupo hidroxilo. Se trata de una reacci3n exot3rmica. Esta reacci3n es la deseada y permite

incorporar los grupos hidroximetilo en los anillos aromáticos de la lignina, aumentando su reactividad. Los grupos hidroximetilo existentes en el anillo aromático condensan formando puentes metilénicos. La reacción de condensación es endotérmica y puede producirse con protones activos o con grupos hidroximetilo de otros anillos aromáticos. Se ha observado que la primera posibilidad es mucho más lenta que la condensación de dos grupos hidroximetilo fenólicos (Peng, 1994). Por ello, la lignina una vez hidroximetilada presenta mayor reactividad hacia la condensación y la subsiguiente formación de puentes metilénicos, con lo que se favorece el entrecruzamiento de las distintas moléculas de resina entre sí. En la figura 1.3 se presenta un esquema ilustrativo de lo comentado de la reacción de Lederer-Manasse y la reacción de condensación en la resina.

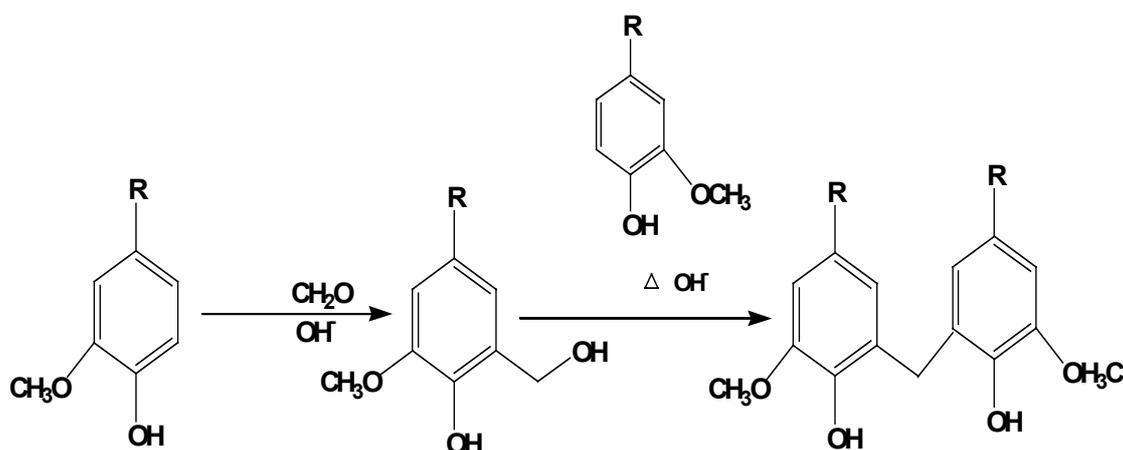


Figura 1.3: Polimerización de la lignina con el formaldehído en medio alcalino

### 1.5.3 Desmetilación

La desmetilación es un método de modificación estructural de la lignina que consiste en provocar la rotura de sus grupos metoxilos en medio ácido, generando nuevos grupos hidroxilos fenólicos. Se consigue así aumentar la reactividad de la lignina hacia el formaldehído que puede incorporarse al anillo aromático en las posiciones *orto* y *para* respecto al grupo hidroxilo fenólico. Este método es poco viable por el elevado coste de los reactivos empleados tales como el dicromato potásico (Hayashi y col., 1967), peryodato sódico (Marton y col., 1963), ácido clorhídrico (Gupta y Sehgal, 1978) y etanolamina (Wallis, 1976).

### 1.5.4 Fraccionamiento

El fraccionamiento es un proceso que permite obtener fracciones de lignina de diferentes intervalos de pesos moleculares. De esta forma se puede seleccionar aquella fracción de lignina de peso molecular más adecuado para su empleo en la formulación de adhesivos, al tiempo que se consigue aumentar la homogeneidad en cuanto al tamaño molecular. La preparación de lignina con distribución de peso molecular definida se puede llevar a cabo mediante ultrafiltración, extracción selectiva con disolventes y precipitación diferencial.

Respecto al uso de ligninas, sea con altos o bajos pesos moleculares, se encuentran en la bibliografía diferentes conclusiones contradictorias. Forss y Fuhrmann han logrado incorporar de 40%-70% de lignina en resinas lignina-fenol-formaldehído para uso en tableros de partículas, contrachapados y tableros de fibra usando fracciones de lignina Kraft y lignosulfonato con altos pesos moleculares. El fraccionamiento se consiguió con ultrafiltración (Forss y Fuhrmann., 1976). Según estos autores, la eficacia del uso de moléculas de lignina con alto peso molecular reside en su alto nivel de entrecruzamiento que a su vez requiere un pH bajo para formar un copolímero insoluble comparado a moléculas de ligninas con bajo peso molecular. En esta dirección, Pranda y col (Pranda y col., 1991) estudiaron el comportamiento de lignina Kraft de coníferas obtenidas por extracción sólido-líquido empleando como disolvente diclorometano o acetato de etilo. Los extractos obtenidos presentan menor contenido de metoxilos y mayor contenido de azufre, grupos hidroxilos fenólicos y estructuras reactivas hacia el formaldehído. Las fracciones de mayor peso molecular, aunque tienen menor número de posiciones reactivas, actúan como dispersante activo. Debido a estos aspectos, concluyeron que las fracciones de menor peso molecular presentan peor comportamiento en la formulación de resinas lignina-fenol-formaldehído. Sin embargo, se debe considerar el trabajo de Shen que ha confirmado la eficacia del uso de moléculas de lignina con bajo peso molecular usando el lignosulfonato amónico (Shen, 1980). Forss y Fuhrmann no tuvieron en cuenta la influencia de las sales inorgánicas que se separaron con la ultrafiltración del licor negro (Nimz, 1983). Forss y Fuhrmann asumen que la condensación entre lignina de bajo peso molecular y resina PF “no es capaz de contribuir a la formación de la red tridimensional”, lo cuál es poco probable porque las moléculas de lignina con bajo peso molecular son más reactivas comparados con moléculas de lignina con alto peso

molecular. Por su parte, las moléculas de lignosulfonato de bajo peso molecular ofrecen mejores resultados que las de elevado peso molecular (Clavé y col., 1991).

Por otra parte, está comprobado que el uso de ligninas Kraft fraccionada de un determinado peso molecular ofrece mejores resultados que los obtenidos con la misma lignina sin fraccionar (Olivares y col., 1988; Pranda y col., 1991).

### **1.5.5 Despolimerización en medio alcalino**

A raíz de lo expuesto anteriormente, se concluye que las ligninas de bajos pesos moleculares son las más aptas para usar en adhesivos. Esta propiedad es esencial pero también se deben verificar algunos criterios para lograr un mayor aprovechamiento de las ligninas en adhesivos. De estas propiedades se numeran el elevado contenido de hidroxilos fenólicos, mayor contenido de protones aromáticos, es decir, mayor número de centros activos en el anillo aromático de las moléculas de la lignina. Estas características se encuentran frecuentemente en ligninas con bajos pesos moleculares debido a su bajo grado de condensación, y la rotura de los enlaces  $\alpha$  y  $\beta$  éteres que permite generar los hidroxilos fenólicos.

Diferentes estudios se han enfocado en la producción de lignina con altas funcionalidades, que significa alta reactividad, que puede ser deseable para la mayoría de las aplicaciones en el mismo proceso de pulpeo optimizando las condiciones de operación para obtener a la vez una pasta con alta calidad y lignina con alta reactividad (Fernández y col., 2004; Vázquez y col., 1999). Desafortunadamente, estos estudios han confirmado que un tratamiento a altas severidades contribuye a la producción de lignina con alta funcionalidad acompañado con una pérdida en la calidad de la pasta fabricada. Estas condiciones no pueden ser utilizadas ya que la pasta de celulosa es el producto principal y esencial para la economía del proceso.

La hidrólisis de la lignina, sea en medio alcalino o ácido, degrada las moléculas de lignina y por lo tanto genera nuevos grupos hidroxilos fenólicos. Bajo condiciones determinadas, la hidrólisis alcalina de las ligninas industriales genera productos reactivos útiles para la reacción de condensación en los adhesivos fenólicos. Otra ventaja del uso de la hidrólisis alcalina para

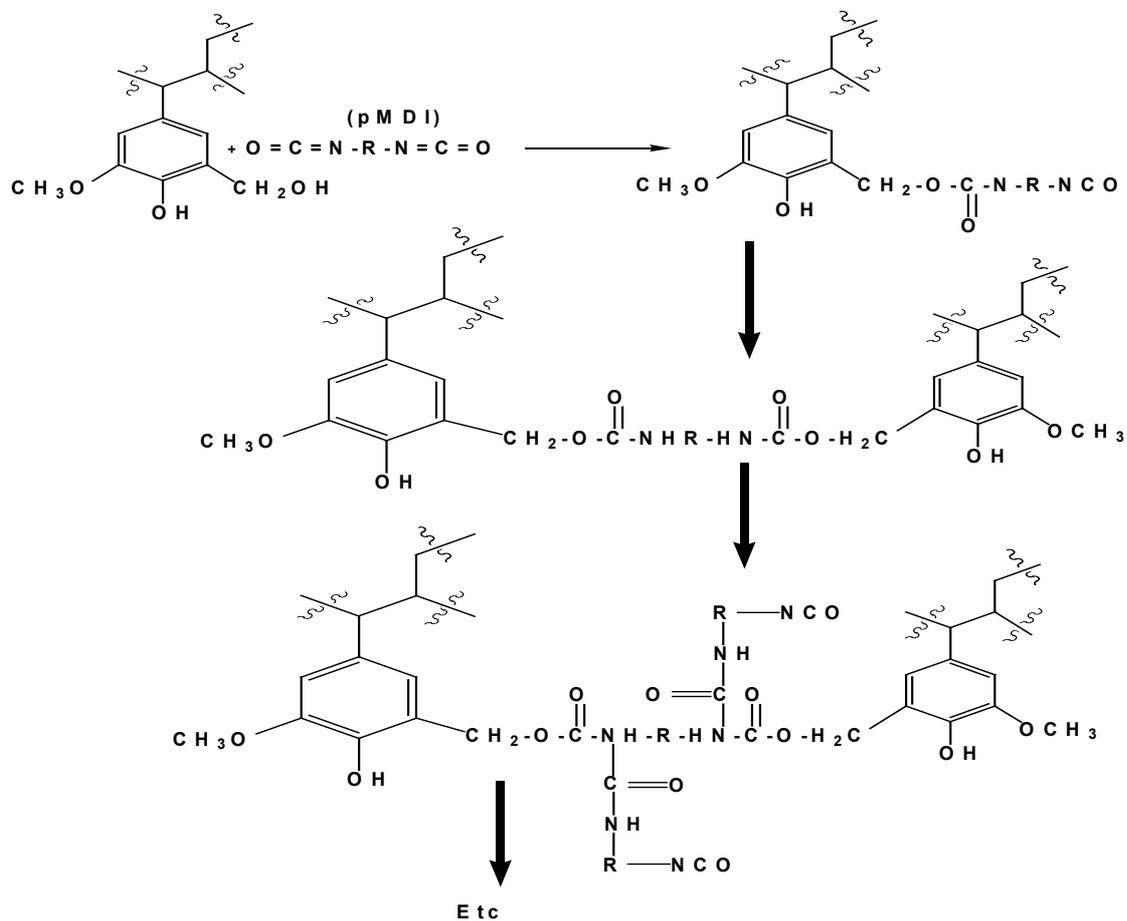
modificar las ligninas industriales deriva de la incorporación directa de estos productos hidrolizados en el proceso de síntesis de las resinas fenólicas. También, en el caso del proceso del lignosulfonato, se puede producir un lignosulfonato con buenas características para su comercialización como compuesto fenólico destinado a su incorporación en los adhesivos mediante un proceso simple. Aunque cantidades sustanciales de dichos compuestos fenólicos pueden ser generados con la hidrólisis ácida de la lignina, que se realiza en medio no acuoso, se deben separar del medio orgánico antes de su utilización. Además, Müller (Müller y col., 1984) ha demostrado que la hidrólisis ácida no es compatible con el proceso normal de la síntesis de las resinas fenólicas.

### **1.6 Adhesivos constituidos de varias resinas: pMDI/PF/lignina hidroximetilada**

El gran interés de usar la lignina en adhesivos para paneles se ha centrado en su introducción en resinas fenol-formaldehído (PF) y urea-formaldehído (UF). Las ligninas industriales se caracterizan por su baja reactividad respecto a las resinas fenólicas debido a su bajo contenido de los hidroxilos fenólicos, la alta sustitución en su anillo aromático y el impedimento estérico que se presentan en su estructura molecular (Vázquez y col., 1999). Esta baja reactividad hacia el formaldehído ha sido parcialmente superada con la introducción de lignina hidroximetilada en la resina fenol-formaldehído (Clavé, 1990; Tahir y Sellers, 1990). Se ha logrado de esta manera utilizar hasta 30% en combinación con la resina PF sin pérdida en las características de los tableros ni necesidad de aumentar el tiempo de prensado. Este sistema (lignina hidroximetilada + resina PF) se ha utilizado con éxito en algunas factorías de tableros contrachapados (Nimz, 1983). Esto es posible porque en este proceso la velocidad de prensado no es un parámetro crítico que determina si el proceso o el producto es económico o no. La situación es muy diferente cuando se requiere producir tableros de partículas o paneles similares, como los tableros orientados (OSB) y tableros de fibra de media densidad (MDF), donde la velocidad de prensado se considera un parámetro crítico técnico que determina el coste y el benéfico del proceso y del producto final (Stephanou y Pizzi, 1993 a y b).

Dentro de los parámetros que definen el problema a resolver cuando se requiere preparar adhesivos basados en la lignina o donde la lignina es el componente mayoritario para los tableros de partículas y contrachapados se destacan los siguientes:

- (i) El adhesivo debe presentar una gran rigidez, por lo tanto una alta densidad de entrecruzamiento en su estado curado.
- (ii) El adhesivo debe tener un curado rápido, así puede tolerar los tiempos rápidos de prensado equivalentes a los tiempos industrialmente usados.
- (iii) El adhesivo formulado se debe poder utilizar en los procesos existentes o con pocas modificaciones.



**Figura 1.4:** mecanismo de entrecruzamiento a través de la formación de uretano. (Stephanou y Pizzi, 1993)

El sistema propuesto desde 1990 para solucionar el problema señalado y la baja reactividad de la lignina esta basado en la introducción de otras reacciones de entrecruzamiento con la lignina reaccionada con el formaldehído independientemente de sus limitantes características de reactividad (Stephanou y Pizzi, 1993ayb). Dicho sistema se basa en la reacción entre el difenilmetano diisocianato polimérico con la lignina hidroximetilada al que se añade previamente pequeñas cantidades de resina fenol-formaldehído tipo resol. Las diversas reacciones de entrecruzamiento en este sistema son entre lignina-lignina, lignina-fenol, fenol-fenol vía la formación de enlaces metilenos, y también con la formación de enlaces uretano entre los grupos hiroximetilo de lignina, de resina fenol formaldehído y los grupos isocianato, y con estos últimos enlaces mayoritarios (Figura 1.4). Dicho sistema ha funcionado muy bien y se han producido paneles con buena cohesión interna con tiempos de prensado reducidos (Stephanou y Pizzi, 1993b; Batubenga y col., 1995). Sin embargo, no se ha optimizado el sistema propuesto por el menor interés de usar la lignina en el momento de elaboración de dichos trabajos y la necesidad de adicionar la resina fenol-formaldehído para obtener resultados significativos respecto a la velocidad de prensado.

Actualmente, la situación es muy diferente y existe un gran interés en su uso para producir adhesivos principalmente basados en materiales renovables y respetuosos con el medio ambiente. Desde los 1990 no se ha presentado ninguna mejora del sistema propuesto, pero con el reciente gran interés industrial en la lignina, es muy probable que en un futuro próximo aparezcan novedades excepcionales en este ámbito. Una de ellas es la que se expone en este trabajo. Este trabajo, trata la utilización de ligninas despolimerizadas e hidroximetiladas para producir adhesivos basados en este material no tóxico y renovable.

## 1.7 referencias

- Ahmad , M., Akhtar, T., **1992**. Manufacture of exterior grade plywood from lignin based phenolic resin. *Pakistan Journal of science industrial research*. 35 (5), 202-204.
- Alder, E., Hernestman, S., Walden, I., **1948**. Estimation of phenolic hydroxyl groups in lignin. *Papperstidn*. 61, 64-67.
- Alonso, M.V. **2002**. Formuación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo Resol con sustitución parcial del fenol por lignosulfonatos modificados. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias químicas.
- Alonso, M.V., Oliet, M., Rodríguez, F., García, J., Gilarranz, M.A., Rodríguez, J.J., **2005**. Modification of ammonium lignosulfonate by phenolation for use in phenolic resins. *Bioresource and Tehnology*. 96, 9, 1013-1018.
- Allan, G.G., Dalan, J.A., Foster, N.C., **1989**. Modification of lignins for use in phenolic resins. En : *Adhesives from renewable resources*. American Chemical Society, Symposium Series nº 385, 55-57.
- Argyropolous. D.S. **1994**. Quantitative phosphorus-31 NMR analysis of lignin, a new tool for the lignin chemist. *J of Wood Chem and Techn*. 14, 45-63.
- Balogh. D. T, A. A. S. Curvelo and R. A. M. C. De Groote. **1992**. Solvent Effect On Organosolv Lignin From Pinus Caribaea Hondurensis. *Holzforschung*. 46, 343-348.
- Barry, A.O., Peng, W., Rield, B., **1993**. The effect of lignin content on the cure properties of phenol-formaldehyde resin as determinted by differential scanning calorometry. *Holzforschung*. 47 (3), 247-252.
- Batubenga, D.B., Pizzi, A., Stephanou, A., Cheesman, P., Krause, R. **1995**. Isocyanate / phenolic wood adhesives by catalytic acceleration of copolymerization. *Holzforschung*, 49, 84-86.
- Clavé, L. **1990**. Industrial application of phenolic-lignin adhesives. Paper presented at XIX IUFRO World Congress, Montreal, Canada.
- Clavé, L.R., Shields, J.A., Blanchette, L., Fréchet, J.M.J., **1988**. A practical lignin-based adhesive for waferboard / OSB. *Forest Products Journal*. 38 (5), 15-20.
- Clavé, L.R., Shields, J.A., Sudan, K.K., **1991**. Commercial trials of a lignin-phenolic waferboard adhesive. *Forest Products Journal*. 41 (11/12), 36-42.
- Chen, C.I., **1992**. Determination of total and aliphatic hydroxyl groups. In: Lin, S.Y., Dence, C.W. (Eds.), *Methods in Lignin Chemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 409-422.

- Chen, F., Li, J., **2000**. aqueous gel permeation chromatographic methods for technical lignins. *Journal of wood chemistry and technology*. 20(3). 265-276.
- Dence, C. W., **1992**. Determination of carboxyl groups by Non-aqueous potentiometric titration. In: Lin, S.Y., Dence, C.W. (Eds.), *Methods in Lignin Chemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 458-463.
- Dence, C.W., Lin, S.Y., **1992**. General structural features of lignin. In: Lin, S.Y., Dence, C.W. (Eds.), *Methods in Lignin Chemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 3-6.
- Dence, C.W., Lin, S.Y., **1992**. General structural features of lignin. In: Lin, S.Y., Dence, C.W. (Eds.), *Methods in Lignin Chemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 3-6.
- Dolenko, A.J., Clarke, M.R., **1978**. Resin blinders from Kraft. *Forest Products Journal*, 28 (8), 41-46.
- Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A., Smith, F., **1956**. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*. 28, 350-356.
- El Mansouri, NE., Pizzi, A., Salvadó, J., **2006a**. Lignin-based wood panel adhesives of no formaldehyde content. *Holz als Roh-und Werkstoff*. Article in press.
- El Mansouri, NE., Pizzi, A., Salvadó, J., **2006b**. lignin-based polycondensation resins for wood adhesives. *Journal of Applied Polymer Science*. Article in press.
- El-Saied, H., Nada, A.M.A., Ibrahim, A.A., Youssef, M.A., **1984**. Waste liquors from cellulosic industries. III. Lignin from soda-spent liquor as a component in phenol-formaldehyde resin. *Die Angewandte Makromolekulare*. 122, 169-181.
- Enkvist, T., Turunen, J., Ashorn, T., **1962**. The demethylation and degradation of lignin or spent liquors by heating with alkaline reagents. *Tappi*, 45, 128-135.
- Faix, O., **1992**. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In: Lin, S.Y., Dence, C.W. (Eds.), *Methods in Lignin Chemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 83-109.
- Faix, O., Andersons, B., Zakis, G., **1998**. Determination of carbonyl groups of six round robin lignins by modified oximation and FTIR spectroscopy. *Holzforschung*. 52, 268-274.
- Falkehag, S.I., **1975**. lignin in materials. *Applied Polymer Symposium*. 28, 247-257.
- Fernández. A., Oliet. M., Gilarranz. M. A., Alonso. M. V., Rodríguez. F. **2004**. Caracterización de Ligninas Organosolv procedentes de Kenaf (*hibiscus Cannabinus L*). Congreso ibero americano de Celulosa y papel.

- Fierro, V., Torné, V., Montané, D., Salvadó, J., **2003**. Activated carbons prepared from Kraft lignin by phosphoric acid impregnation. Carbon'03. ISBN 84-607-8305-7.
- Fierro, V., Torné, V., Montané, D., Salvadó, J., **2003**. Activated carbons prepared from Kraft lignin by phosphoric acid impregnation. Carbon'03. ISBN 84-607-8305-7.
- Forss, K.G., Fuhrmann, A., **1976**. adhesive for use in producing wood products. DE patent, 601, 600.
- Forss, K.G., Fuhrmann, A., **1979**. Finnish plywood, particleboard, and fibreboard made with a lignin-base adhesive. Forest Products Journal. 29(7), 39-43.
- 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.
- Gargulak, J.G., Lebo, S.E., **2000**. Commercial use of lignin-based materials. In: Glasser, W.G., Northey, R.A., Schultz, T.P.(Eds.), Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives. ACS Symposium series. American Chemical Society, p.304-320.
- Gerrit, H., Van der Klashort, **1983**. Lignin-formaldehyde wood adhesives, in wood adhesives: Chemistry and Technology, Vol.2 (A. Pizzi Ed.), Marcel Dekker Inc., New York.
- Gilarranz, M.A., Rodríguez, F., Revenga, J.A., Oliet, M., **1998**. Acid preparation and purification of wheat straw lignin. Separation and Science Tehnology. 3(9), 1359-1377.
- Glasser, W.G., **1981**. Potential role of lignin in tomorrow's wood utilization technologies. Forest products Journal. 31 (3), 24-29.
- Glasser, W.G., Davé, V., Frazier, C.E., **1993**. Molecular weight distribution of semi-commercial lignin derivatives. Journal of wood chemistry and technology. 13(4), 545-559.
- Gosselink, R.J.A., Abächerli, A., Semke, H., Malherbe, R., Käuper, P., Nadif, A., Van Dam, J.E.G., **2004a**. Analytical protocols of characterization of sulphur-free lignin. Ind. Crops Prod. 19, 271-281.
- Gosselink, R.J.A., De Jong, E., Guran, B., Abächerli, A., **2004b**. Co-ordination network for lignin-Standardization, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). Ind. Crops Prod. 20, 121-129.
- Gosselink, R.J.A., Snijder, M.H.B., Kranenbarg, A., Keijsers, E.R.P., de Jong, E., Stigsson, L.L., **2004c**. Characterization and application of NovaFiber lignin. Ind. Crops Prod. 20. 191-203.
- Gupta, R.C., Sehgal, V.K., **1978**. Studies on the effect methylation and demethylation on resin forming properties of thioglignin from picea smithiana. Holzforschung, 30, 85-87.

- Hayashi, A., Namura, Y., Uekita, T., Lignosulfonate. XXVII. Demethylation of lignosulfonates during gelling reaction with dichromates. *Mokuzai Gakkaishi*, 13, 5, 1994-1997.
- ISO9397. **1997**. Plastics. Phenolic resins. Determination of free-formaldehyde content. Hydroxylamine hydrochloride method.
- Kaltz, S., Scallan, A. M., Argyropoulos, D. S. **1989**. Conductometric titration of cellulose fibers. In, *cellulose and wood chemistry and technology*. pp, 1457.
- Kraztl, K., Buchtela, K., Gratzl, J., Zauner, J., Ettingshausen, O., **1962**. Lignin and Plastics: the reactions of lignin with phenol and isocyanates. *Tappi*, 45(2), 113-119.
- Kuo, M., Hse, C.Y., Huang, D.H., **1991**. Alkali treated lignin as a component in flakeboard. *Holzforschung*. 45 (1), 47-54.
- Lewis, N.G., Lantzy, T.R. **1989**. Introduction and historical perspective, en : *Adhesives from renewable resources*. American Chemical Society, Symposium Series nº 385, 13-26.
- Lin, S.Y., Dence, C.W. (Eds.), **1992**. *Methods in Lignin Chemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Lin, S.Y., Lin, I.S. **1990**. lignin: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Fifth, completely revised edition. Editorial VCH. A15. 305-315.
- Lindberg, J.J., Levon, K., Kuusela, T., **1988**. Modification of lignin. 39(1/2), 47-50.
- Lora, H.L., Aziz, S., **1985**. Organosolv pulping, a versatile approach to wood refining. *Tappi Journal*. 68(8), 94-97.
- Lora, J.H., Glasser, W.G., **2002**. Recent application of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials. *J. Polym. Environ.* 10, 39-48.
- Maekawa, E., Ichizawa, T., Koshijima, T., **1989**. An evaluation of acid-soluble lignin determination in analyses of lignin by the sulfuric acid method. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 9(4), 549-567.
- Marton, J., Alder, E., Oxidative demethylation of lignin. **1963**. U.S.Patent. 3, 071, 570.
- Milne, T.A., Chum, H.L., Agblevor, F., Johnson, D.K., **1992**. Standardized analytical methods. Part 2: Two-dimensional round robin on lignin analysis. *Biomass Bioenergy*. 2 (1-6), 353-366.

- Miller, J.E., Evans, L., Littlewolf, A., trudell, D.E. **1999**. Batch microreactor studies of lignin and lignin model compounds depolymerization by bases in alcohol solvents. *Fuel* (78). 1363-1366.
- Mudde, J.P., **1980**. Corn starch: a low cost route to novolac resins. *Modern Plastics*. 57 (2), 69-74.
- Muller, P.C., Kelly, S.S., Glasser, W.G. **1984**. Engineering plastics from lignin. IX. Phenolic resin synthesis and characterization. *Journal of adhesion*. 17. 185-206.
- Nada, A.M.A., El-Saied, H., Ibrahim, A.A., Youssef, M.A., **1987**. Waste liquors from cellulosic industries. IV. Lignin as component in phenol formaldehyde resol resin. *Journal of Applied Polymer Science*. 33, 2915-2924.
- Nimz, H., **1983**. Lignin-based adhesives, in *wood Adhesives: Chemistry and Technology*, Vol. 1 (A. Pizzi Ed.), Marcel Dekker Inc., New York.
- Northey, R.A., **1992**. Low-cost uses of lignin. En: *materials and chemicals of biomass*. American Chemical Society, Symposium Series nº 476. 146-175.
- Olivares, M., Guzmán, J.A., Natho, A., Saavedra, A. **1988**. Kraft lignin utilization in adhesives. *Wood science and technology*. 22, 2, 157-165.
- Pan Xue-Jun., Yoshihiro. S., **1999**. Atmospheric acetic acid pulping of rice straw IV: physico-chemical characterization of acetic acid lignins from rice straw and woods. *Holzforschung*. 53, 590-596.
- Peng, W., **1994**. développement de nouveaux adhésifs basés sur des dérivés de lignine. Tesis doctoral, Universidad de Laval.
- Peng, W., Rield, B., Barry, O. **1993**. Study on kinetics of lignin methylation. *Journal of applied polymer science*. 48. 1757-1763.
- Pizzi, A and Mittal, K.L., **2003**. *Handbook of Adhesive Technology*, 2nd Edition, Marcel Dekker Inc., New York, pp 1022,
- Pizzi, A and Mittal. K. L, (Ed). **1994**. *Handbook of Adhesives Technology*, Marcel Dekker, New York.
- Pizzi, A., **1994**. advanced wood adhesives Technology. Marcel Dekker, New York, pp, 219-241.
- Pobiner H. **1983**. Improved Inflection points in the non-aqueous potentiometric titration of acid functionalities in lignin chemicals by using internal standardization and ion exchange. *Anal Chim Acta* 155: 57-65.

- Pranda, J., Brezny, R., Kosick, M., Micko, M.M. **1991**. Structure and performance of Kraft lignin fractions as components in resole adhesives. *Tapi Journal*, 74, 8, 176-182.
- Robert, D.R., Brünow .G., **1984**. Quantitative estimation of hydroxyl groups in milled wood lignin from spruce and in dehydrogenation polymer from coniferyl alcohol using  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. *Holzforshung*. 38, 85-90.
- Rodríguez, F., Gilarranz, M.A., Oliet, M., Tijero., **1998**. Pulping of lignocelulosics by organosolv proceses. *Recent Research Developments in Chemical Engineering*. 2, 9-47.
- Rodríguez, J.J, García, F., Cordero, T., **1990**. Posibilidades de aprovechamiento de los residuos lignocelulósicos. *Ingeniería química*, Mayo, 191-197.
- Sellers, T.Jr., Gary D. McGinnis., Thomas M.Ruffin., Eugene R. Janiga., **2004**. lignin-modified phenol-formaldehyde resin development for fibreboard. *Forest products journal*. 54 (9). 45-51.
- Sevillano. R. M., Mortha. G., Barrelle. M., Lachenal. D. **2001**.  $^{19}\text{F}$  NMR spectroscopy for quantitative analysis of carbonyl groups in lignins. *Holzforshung*. 55, 286-295.
- Shen, K.C., Clavé, L., **1980**. *Adhes. Age*. 25 (Aug. 1980).
- Shiming Li, Knut Lundquist. **1997**. Analysis of lignins as propionate derivatives by NMR spectroscopy. *J of Wood Chem and Techn*. 17 (4), 391-397.
- Stephanou, A., Pizzi, A., **1993a**. Rapid curing lignins-based exterior wood adhesives, Part 1: Diisocyanates reaction mechanisms and application to panel products, *Holzforshung*., 47, 439-445.
- Stephanou, A., Pizzi, A., **1993b**. Rapid curing lignins-based exterior wood adhesives, Part 2: Acceleration mechanisms and application to panel products. *Holzforshung*. 47, 501-506.
- Tahir, P.M., Sellers, T.Jr. **1990**. Organosolv lignin-modified phenolic resins for plywood adhesives. *Proceeding of division 5, XIX IUFRO World Congress, Montreal, Canada*, 207-214.
- TAPPI standard T-13.
- Vázquez, G., González, J., Freire, S., Antorrena, G., **1997**. Effect of chemical modification of lignin on the gluebond performance of lignin-phenolic resins. *Boiresource Technology*. 60, 191-198.
- Vázquez, G., Antorrena, G., González, J., Freire, S., **1997**. The influencing of pulping conditions on the structure of acetosolv eucalyptus lignins. *J. Wood Chem. Technol*. 17 (1 and 2), 147-162.

- Vázquez, G., Freire, S., Bona, C.R., González, J., Antorrena, G., **1999**. Structures and reactivities with formaldehyde, of some acetosolv pine lignins. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 19(4), 357-378.
- Velásquez, J, A., Ferrando, F., Salvadó, J., **2003**. Effects of Kraft lignin addition in the production of binderless fibreboard from steam exploded *Miscanthus Sinensis*. *Industrial crops and Products*. (18) 17-23.
- Wallis, A.F.A., **1976**. Reaction of lignin model compounds with etanolamine. *Cellulose hemistry and technology*,10, 3, 345-355.
- William, E.K, Lawrence, G.C., Michael, M.M., Brink, D.L., **1991**. The complete analysis of wood polysaccharides using HPLC. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 11(4), 447-463.
- Wooten, A.L., Sellers, T. Jr., Tahir, P.Md., **1988**. reaction of formaldehyde with lignin. *Forest Products Journal*. 38 (6). 45-46.
- Yau, W. W., Kirkland, J.J., Bly, D.D., **1979**. *Modern Size-exclusion liquid chromatography*. John Wiley and sons, Canada.
- Ysbrandy, R.E., Sanderson, R.D., Gerischer, G.F.R. **1992**. Adhesives from autohydrolysis bagasse lignin. Part I. *Holzforschung*, 46, 3, 249-252.
- Zakis, G.L., **1994**. *Functional analysis of lignins and their derivatives*. Tappi press, Atlanta, GA, (Eds.),.

## **2. Métodos analíticos de determinación de los grupos funcionales en varias ligninas técnicas**

### **2.1 Resumen**

En este capítulo se compararon varios métodos analíticos incidiendo en la caracterización de los grupos funcionales en ligninas técnicas de cinco orígenes distintos: Kraft, lignosulfonato, sosa-antraquinona, organosolv y lignina de proceso bioetanol. Las caracterizaciones realizadas son: Los grupos hidroxilos fenólicos y alifáticos, carbonilos, carboxilos y sulfonatos. Las técnicas analíticas empleadas han sido: Cromatografía de gases, aminólisis, espectroscopía ultravioleta, espectroscopía de resonancia magnética nuclear  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , método de oximación con y sin corrección, espectroscopía infrarrojo, determinación del índice de acidez, y la potenciometría tanto en medio acuoso como en no-acuoso.

La comparación estadística entre los diferentes métodos analíticos de análisis de los grupos hidroxilos (fenólicos y alifáticos) muestra que los resultados obtenidos no son totalmente comparables. La aminólisis y la potenciometría en medio no-acuoso son consideradas las más fiables para los hidroxilos fenólicos. La misma tendencia se ha observado para los métodos empleados en la determinación de los carbonilos y se ha seleccionado el método de oximación como el fiable y reproducible para determinar el contenido de dichos grupos. Los resultados obtenidos con los métodos empleados para los grupos carboxilos presentan una correspondencia a un nivel de significación del 0.05. En este caso, la potenciometría tanto en medio acuoso y no-acuoso es fiable para determinar los grupos carboxilos en las ligninas estudiadas. Además de la comparación entre los métodos analíticos para la determinación de los grupos funcionales en diferentes ligninas se han comparado todas las ligninas analizadas en este trabajo desde la perspectiva de sus grupos funcionales.

Finalmente, y con la caracterización completa de los grupos funcionales en las ligninas técnicas, se ha establecido la fórmula expandida  $\text{C}_9$  más completa y representativa de cada lignina estudiada.

## 2.2 Introducción

Con excepción de la celulosa, no existe otro recurso natural más abundante que la lignina. La lignina es un polímero tridimensional altamente ramificado con una gran variedad de grupos funcionales que proporcionan centros activos para interacciones químicas y biológicas. En la madera, su contenido varía entre 19 y 35% (Dence y Lin, 1992). Se extrae con diferentes técnicas de pulpeo y en el proceso de producción de bioetanol, como un subproducto de bajo precio en grandes cantidades. Las ligninas técnicas se distinguen en dos categorías (Gosselink y col., 2004b). Por un lado, ligninas comerciales con azufre en su contenido que incluyen los lignosulfonatos y la lignina kraft existentes desde ya hace mucho tiempo y cuya producción es la más elevada en el mundo. Estas ligninas convencionales mayoritariamente usadas en la industria se obtienen de coníferas. En la segunda categoría se incluyen las ligninas sin azufre en su composición, entre las que se encuentran las ligninas organosolv, sosa-antraquinona y lignina procedente de producción de bioetanol. Estas ligninas provienen de leñosas y coníferas.

El potencial de utilización de las ligninas está lejos de ser aprovechado ya que la mayoría de ellas se incineran para generar energía y reciclar agentes químicos para el propio proceso. Sólo una cantidad limitada ha sido utilizada para diferentes aplicaciones tal como los biomateriales, bioestabilizantes, alimentos de animales, productos sanitarios y cultivos de cosechas (Lora y Wolfgang, 2002). Sin embargo, estas aplicaciones no son posibles si no se mejora su valor añadido. Esto es posible si la investigación científica e industrial se intensifica para encontrar mejores usos. Las investigaciones actuales se enfrentan a varios problemas que pueden subsanarse. Estos problemas son la baja pureza, heterogeneidad, olor y el color de los productos basados en el uso de lignina y la ausencia de métodos analíticos fiables para su caracterización (Gosselink y col., 2004a). Así, la disponibilidad de estos métodos analíticos para determinar las propiedades químicas y físicas adoptados por proveedores y usuarios puede permitir a cada laboratorio reproducir los resultados y analizar cualquier tipo de lignina. El uso de estos métodos fiables y reproducibles facilita su caracterización y por lo tanto se determinarían sus aplicaciones finales (Gosselink y col., 2004c).

Diferentes estudios han establecido nuevos métodos o comparado entre diferentes métodos existentes para caracterizar la lignina (Gosselink y col., 2004a; Milne y col., 1992; Faix y col., 1998). La mayor parte del interés se ha centrado en el análisis de los grupos funcionales. Los principales grupos funcionales en la lignina incluyen los hidroxilos alifáticos y fenólicos, metoxilos, carbonilos, carboxilos y sulfonatos. La proporción de estos grupos depende del origen de la lignina y su proceso de separación. Los análisis de los grupos funcionales se usan para ilustrar la estructura de la lignina. Sin embargo, el incremento del interés en el uso de los métodos analíticos para determinar estos grupos deriva de estas razones:

- (i) La aparición de nuevas lignina técnicas derivadas del desarrollo de nuevos procesos de producción de pasta de papel más respetuosos con el medio ambiente. Para comprender los mecanismos de reacción durante el proceso de deslignificación, predecir y desarrollar diferentes usos de estas ligninas se necesita el estudio de sus propiedades funcionales.
- (ii) Actualmente, la lignina está en el punto de mira de especialistas que trabajan en diferentes campos de ciencia y tecnología buscando aplicaciones prácticas novedosas. Así que un análisis adecuado de los grupos funcionales se convierte en un método de clasificación de la potencialidad de uso de la lignina en cuestión.

El único camino para lograr este objetivo es una comparación entre diferentes métodos analíticos para la determinación de los grupos funcionales y seleccionar el/los más fiables y reproducibles en cada caso. En este sentido, hemos intentado revisar la mayoría de los métodos analíticos para determinar los grupos funcionales existentes en la literatura de la química de la lignina, tal y como se señaló en la introducción de esta tesis. De estos métodos revisados hemos seleccionado 11 métodos. Para llevar esta comparación se dispone de cinco ligninas industriales de orígenes distintos. Así, la caracterización de estas ligninas con los métodos seleccionados permite una comparación crítica entre ellos, y seleccionar el más adecuado en cada análisis. Asimismo, se ha realizado la comparación entre las ligninas en términos de los grupos funcionales. Finalmente, se ha establecido por primera vez la fórmula  $C_9$  más expandida y representativa de cada lignina estudiada la cual posee toda la información respecto a su estructura.

## 2.3 Materiales y métodos

### 2.3.1 Materias primas

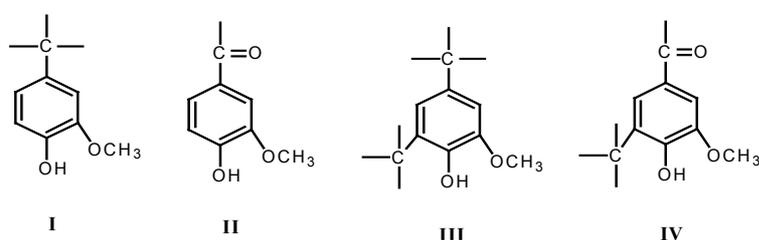
La lignina Kraft (LK) y el lignosulfonato (LS) derivados de coníferas fueron suministrados por la empresa Ligno-Tech Ibérica. La lignina sosa-antraquinona (LSA) fue obtenida de la empresa CELESA-Celulosa de Levante S.A de Tortosa en Cataluña-España. La lignina organosolv (LORS) derivada del pulpeo de *Mischantus Sinensis* en el proceso formosolv fue cedida por la Universidad de Santiago de Compostela en Galicia-España. La lignina del proceso bioetanol (LPBE) fue cedida por el CIEMAT-Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas en Madrid-España. Esta última lignina deriva de madera de chopo negra (*Populus nigra*) pretratada con el proceso explosión de vapor y sometida al proceso de sacarificación y fermentación simultáneas (SSF).

Todas las ligninas fueron secadas a temperatura ambiente hasta tener un humedad constante y guardadas en bolsas de plástico antes de proceder a su análisis. Estas ligninas han sido analizadas con los métodos que se señalan brevemente a continuación. El detalle de cada uno de los métodos se encuentre en el anexo 8.2.3 de este trabajo.

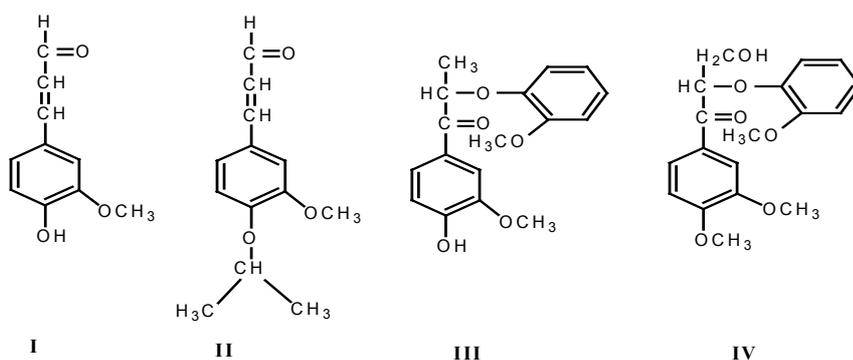
### 2.3.2 Métodos analíticos

Las ligninas estudiadas se han caracterizado por espectroscopía de infrarrojo con transformada de fourrier (Faix, 1992). Los hidroxilos fenólicos se determinaron por cinco métodos tales como la aminólisis (Lai, 1992), la espectroscopía ultravioleta (Zakis, 1994), la potenciometría en medio no-acuoso (Dence, 1992; Gosselink y col., 2004a), la espectroscopía de resonancia magnética nuclear protónica (Lundquist, 1992) y del carbono trece (Robert y col., 1984). Estas dos últimas técnicas permiten determinar, además, los hidroxilos alifáticos. Las diferentes estructuras fenólicas determinadas por la espectroscopía ultravioleta se representan en la figura 2.1. Los grupos carbonilos se han determinado por el método de oximación modificado con y sin técnica de corrección (Faix y col., 1998), y la espectroscopía ultravioleta diferencial (Lin, 1992; Zakis, 1994). La técnica de corrección permite determinar los carbonilos sin tener en cuenta los

carbonilos derivados de los grupos carboxilos. Las diferentes estructuras de carbonilo determinadas por espectroscopía UV diferencial se ven reflejadas en la figura 2.2. Los grupos carboxilos se determinaron por el método de determinaci3n del índice de acidez (Gosselink y col., 2004a), potenciometría en medio acuoso (Gosselink y col., 2004a) y la potenciometría en medio no acuoso (Dence, 1992; Gosselink y col., 2004a). Los sulfonatos se determinaron por esta última técnica. Se procedió a acetilar las ligninas siguiendo el protocolo desarrollado por Chum (Chum y col., 1985). Estas ligninas se han caracterizado por los métodos basados en esta derivatizaci3n tales como las RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y la aminólisis.



**Figura 2.1:** Tipos de estructuras fen3licas determinadas por espectroscopía ultravioleta en las diferentes ligninas técnicas.



**Figura 2.2:** Tipos de estructuras carbonilo determinadas por espectroscopía ultravioleta en las diferentes ligninas técnicas.

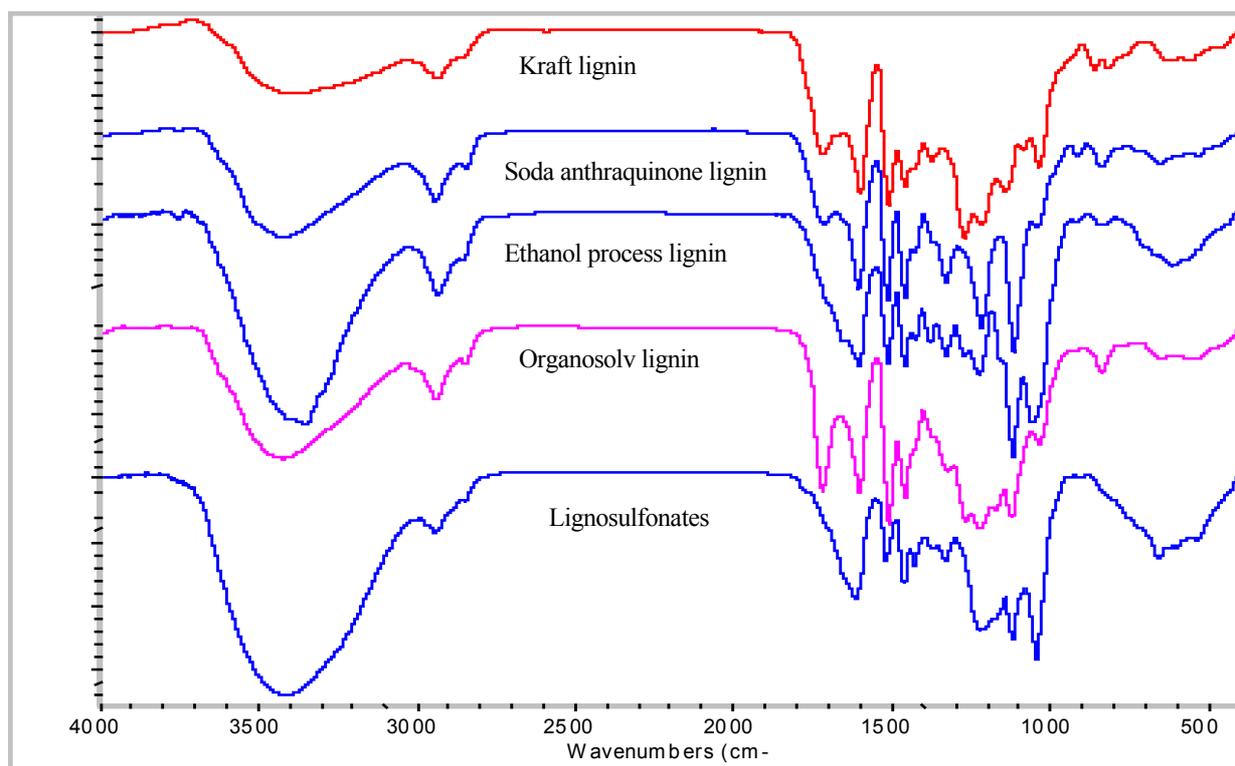
La fórmula  $C_9$  más expandida y representativa de cada una de las ligninas técnicas estudiadas se obtuvo combinando los resultados del análisis elemental y de los grupos funcionales. Los detalles del método de su determinación se presentan en el anexo 8.2.4.2.

La comparación entre los métodos analíticos de determinación de diferentes grupos funcionales ha sido efectuada utilizando métodos estadísticos pareados a un nivel de confianza del 95% para las medias de cada dos análisis.

## **2.4 Resultados y discusión**

### **2.4.1 Caracterización estructural con espectroscopía infrarrojo**

Los espectros infrarrojos de las cinco ligninas técnicas estudiadas se realizaron en la región entre  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  (Figura 2.3). Estos espectros revelan una clara diferencia entre estas ligninas. La banda a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , atribuida a los grupos OH en la lignina, tiene una baja intensidad para la lignina Kraft (LK) y la lignina sosa / antraquinona (LSA) comparando con la lignina organosoluble (LORS), la lignina proceso bioetanol (LPBE) y el lignosulfonato (LS). Esto se atribuye a la alta oxidación y degradación causadas por la sosa durante los procesos de pulpeo primero mencionados. La región  $3000-2800\text{ cm}^{-1}$  de la tensión C-H en grupos metilos y metilenos presentan una diferencia en su intensidad para las diferentes ligninas. Estas bandas, atribuidas principalmente a los grupos metoxilos, son considerablemente intensas para LSA, LPBE y LORS y presenta una intensidad de absorbancia relativamente baja para LK y LS. La tensión carbonilo a  $1720\text{ cm}^{-1}$  aparece en los espectros de LK, LSA y la LORS y no se encuentra en el espectro de LPBE y LS. En  $1600$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a las vibraciones del anillo aromático, se encuentran en todas las ligninas. Entre  $1300$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$ , existen diferentes bandas difíciles de comparar debido a la interacción de varios modos de vibración como C-O, C-H y C=O. La banda a  $620\text{ cm}^{-1}$  en el espectro del lignosulfonato asignada a los grupos sulfónicos (S-O stretching vibration) generada por la reacción del sulfito de sodio con el OH secundario de la cadena alifática de la lignina. La espectroscopía infrarrojo muestra que todas estas ligninas son estructuralmente diferentes.



**Figura 2.3:** Espectros infrarrojo de las diferentes ligninas estudiadas.

#### 2.4.2 Grupos hidroxilos: hidroxilos fen3licos y alif3ticos

Los grupos hidroxilos fen3licos se determinaron en todas las ligninas por varios m3todos anal3ticos tal como se se1al3 en la parte experimental. Estas t3cnicas fueron la amin3lisis, espectroscop3a ultravioleta, potenciometr3a en medio no acuoso, espectroscop3a de resonancia magn3tica nuclear prot3nica y del carbono trece (tabla 2.1). Los hidroxilos alif3ticos se determinaron por est3s dos 3ltimas t3cnicas (tabla 2.4). El contenido de varias estructuras fen3licas se determin3 por la espectroscop3a ultravioleta (tabla 2.2).

##### 2.4.2.1 Hidroxilos fen3licos

La determinaci3n de los hidroxilos fen3licos proporciona informaci3n decisiva ligada a la estructura y la reactividad de la lignina, y al mecanismo y la magnitud de su degradaci3n. Precisamente, estos grupos son de gran importancia cuando se requiere la preparaci3n de varios

materiales a partir de la lignina. Por ejemplo, la presencia de dichos grupos aumenta su reactividad hacia el formaldehído en la formulación de adhesivos tales como la resina lignina-fenol-formaldehído y mezclas de lignina hidroximetilada con el difenilmetano diisocianato polimérico. No obstante, la determinación fiable de los hidroxilos fenólicos no es una tarea fácil, aunque se han desarrollado varias técnicas para este propósito ninguna de ellas ha encontrado una aceptación generalizada hasta ahora.

La comparación entre los métodos usados para determinar los hidroxilos fenólicos con el análisis estadístico pareado indicado en la tabla 2.3 muestra que los tratamientos pareados: aminólisis / RMN  $^{13}\text{C}$ , espectroscopía UV / RMN  $^{13}\text{C}$  y potenciometría en medio no acuoso / RMN  $^1\text{H}$  no presentan correspondencia a un nivel de significación del 0.05. Por el contrario, el resto de los análisis pareados presentan una correspondencia a un nivel de significación de 0.05. Esta variabilidad en los resultados es atribuida a diferentes defectos de algunos métodos usados. Dentro de ellos, la incompleta acetilación de la lignina resultando en una subestimación de dichos grupos como en el caso de la aminólisis, RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  basadas en el uso de ligninas acetiladas. La acetilación incompleta ha sido confirmada por Gosselink y col. analizando ligninas libres de azufre y compuestos modelos de lignina y se debe al impedimento estérico causado por los grupos metoxilos presentes en la lignina (Gosselink y col., 2004a). Además, la espectroscopia de resonancia magnética nuclear tanto  $^1\text{H}$  como  $^{13}\text{C}$  proporciona espectros de ligninas con señales principalmente superpuestos, no bien separados, lo que influye en la precisión de estas técnicas. La espectroscopía ultravioleta determina sólo algunas estructuras fenólicas resultando en una subestimación del contenido de hidroxilos fenólicos. En la potenciometría en medio no acuoso resulta difícil observar el punto de inflexión en el caso del lignosulfonato. Así, dichos grupos en el lignosulfonato debería ser analizado sólo con la espectroscopía ultravioleta.

**Tabla 2.1:** Contenido de los hidroxilos fen3licos en las diferentes ligninas t3cnicas determinados por diferentes m3todos (% en peso).

	Amin3lisis	Potenciometr3a en medio no acuoso	RMN <sup>1</sup> H	RMN <sup>13</sup> C	Espectroscop3a-UV
LK	4.60 (0.04)	4.54 (0.15)	4.10	4.99	4.50 (0.32)
LSA	4.90 (0.07)	5.10 (0.23)	4.50	5.31	4.40 (0.30)
LORS	2.80 (0.10)	3.56 (0.12)	3.33	3.23	2.66 (0.32)
LPBE	2.55 (0.08)	2.92 (0.18)	2.65	2.70	2.30 (0.36)
LS	NA	2.55 (0.31)	NA	NA	2.00 (0.16)

NA: No acetilada ; ( ): desviaci3n est3ndar.

A partir de los resultados presentados en la tabla 2.1 y los an3lisis estad3sticos efectuados (tabla 2.3) se concluye que los m3todos anal3ticos estudiados no son totalmente comparables. La desviaci3n est3ndar de cada an3lisis nos lleva a asumir que la amin3lisis y la potenciometr3a en medio acuoso son los m3s reproducibles para determinar los hidroxilos fen3licos y por tanto se seleccionaron estos dos para su medici3n. Est3s conclusiones est3n de acuerdo con las presentadas por Milne y col. y Gosselink y col. (Milne y col., 1992; Gosselink y col., 2004a). Los dos m3todos seleccionados proporcionan datos cuantitativos del contenido de los hidroxilos fen3licos en la lignina, pero no revelan el entorno estructural en que se encuentran. Esta informaci3n acerca del entorno estructural se puede obtener con las t3cnicas espectrales. Dentro de ellas se presentan la resonancia magn3tica nuclear <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C y la espectroscop3a ultravioleta. Esta 3ltima es una t3cnica r3pida y f3cil de usar para determinar diferentes estructuras fen3licas de gran inter3s. Esta t3cnica es muy 3til cuando se requiere evaluar el potencial de lignina para ser utilizada en la formulaci3n de adhesivos.

Los resultados de la tabla 2.1 indican que el contenido de los hidroxilos fen3licos es muy alto para la lignina Kraft y la sosa-antraquinona, alto para la organosolv y relativamente bajo para el lignosulfonato y la lignina del proceso bioetanol.

**Tabla 2.2:** Contenido de diferentes estructuras fenólicas en las ligninas determinado por espectroscopía ultravioleta (% en peso).

		LK	LS	LSA	LORS	LPBE
Estructuras fenólicas no conjugadas (I+III)	[OH] <sub>I</sub>	2.63	1.34	2.74	0.89	1.43
	[OH] <sub>III</sub>	0.49	0.48	0.57	0.44	0.68
Estructuras fenólicas conjugadas (II+IV)	[OH] <sub>II</sub>	1.30	0.14	1.10	1.31	0.14
	[OH] <sub>IV</sub>	0.08	0.03	0.02	0.02	0.05

**Tabla 2.3:** Comparación entre los métodos de determinación de los hidroxilos fenólicos con el análisis estadístico pareado (valor de p).

Métodos	Aminólisis	Espectroscopía ultravioleta	RMN <sup>1</sup> H	RMN <sup>13</sup> C	Potenciometría en medio no acuoso
Aminólisis		0.07	0.79	0.01	0.16
Espectroscopía ultravioleta			0.48	0.013	0.05
RMN <sup>1</sup> H				0.20	0.02
RMN <sup>13</sup> C					0.88
Potenciometría en medio no acuoso					

#### 2.4.2.2 Hidroxilos alifáticos

Los resultados del análisis RMN-<sup>1</sup>H no corresponden a los del RMN-<sup>13</sup>C a un nivel de significación del 0.05 para los hidroxilos alifáticos (Valor-p es 0.04<0.05). Esto es atribuido a señales superpuestas que fácilmente pueden introducir errores significativos y a la incompleta acetilación de las ligninas usadas en estos análisis. Discrepancias similares se han detectado por Gosselink y col. cuando se determinó la relación OH-fenólicos / OH-alifáticos con las espectroscopías RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C (Gosselink y col., 2004a). Por lo tanto, las dos técnicas espectroscópicas utilizadas en este análisis (RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C) no son comparables para la cuantificación de los hidroxilos alifáticos. La RMN-<sup>1</sup>H requiere un tiempo de análisis menor comparado a la RMN-<sup>13</sup>C. En la tabla 2.4 el contenido de los hidroxilos alifáticos es muy alto para la lignina Kraft y relativamente bajo en el resto de las ligninas estudiadas.

**Tabla 2.4:** Contenido de hidroxilos alifáticos en varias ligninas acetiladas determinado con espectroscopía RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  (% en peso).

	$^1\text{H}$ -RMN	$^{13}\text{C}$ -RMN
LK	10.09	9.80
LSA	3.10	2.45
LORS	3.50	3.20
LPBE	4.73	4.55

### 2.4.3 Grupos carbonilos

Los carbonilos son unos de los grupos reactivos existentes en la lignina. Su cuantificación es de gran interés para evaluar las modificaciones que ocurren en la lignina durante el pulpeo, blanqueo, o el envejecimiento de la pasta. Sin embargo, la determinación de dichos grupos no es una tarea fácil por su bajo contenido en las ligninas nativas y técnicas comparado a los otros grupos funcionales que llevan oxígeno. El contenido de los distintos tipos de carbonilos (totales, quinonas, cetonas y aldehídos) dependen del método usado para sus determinaciones. Así que la elección del método también es de gran importancia cuando se requiere estudiar la estructura de la lignina.

Los resultados de la determinación de los grupos carbonilos por espectroscopía ultravioleta y el método de oximación con y sin técnica de corrección se muestran en la tabla 2.5. Se observa que el método de oximación presenta valores mayores a la espectroscopía ultravioleta debido a la existencia de otras formas de grupos carbonilos subestimados por la espectroscopia UV. Por ejemplo, en formas de quinonas existentes en ligninas técnicas altamente oxidadas. Cabe señalar que la espectroscopía ultravioleta permite solamente determinar las estructuras tipo aldehídos y cetonas en la lignina. También se explica por la reacción completa de los grupos carbonilos menos reactivos durante la oximación (por ejemplo,  $\alpha$ -CO en las unidades de OH-fenólicos libres).

**Tabla 2.5:** Contenido de los grupos carbonilos en diferentes ligninas determinados con diferentes técnicas analíticas (% en peso).

Tipos de ligninas	Método de oximación		Espectroscopía UV Diferencial
	Sin corrección	Con corrección	
LK	3.13 (0.05)	2.91 (0.05)	2.35 (0.32)
LSA	2.62 (0.10)	2.13 (0.10)	1.94 (0.25)
LS	5.30 (0.10)	4.50 (0.10)	4.70 (0.27)
LORS	4.05 (0.10)	3.94 (0.09)	2.90 (0.19)
LPBE	6.48 (0.11)	5.73 (0.11)	5.20 (0.23)

(): Desviación estándar

La tabla 2.7 muestra que no hay correspondencia entre los resultados de los grupos carbonilos determinados por el método de oximación sin corrección frente a la oximación con corrección y la espectroscopía ultravioleta diferencial a un nivel de significación del 0.05. Estas diferencias en los resultados son atribuidos a la técnica de corrección de los grupos carboxilos introducidas para sustraer los carbonilos de origen carboxílico en el método de oximación y la existencia de otras formas de grupos carbonilo no determinados por la espectroscopía ultravioleta diferencial como las quinonas. De otra parte, los resultados de los análisis con espectroscopia ultravioleta y el método de oximación con técnica de corrección presentan una correspondencia a un nivel de significación de 0.05.

En conclusión, estos resultados indican que estos métodos no son completamente equivalentes. A partir de las desviaciones estándares de cada análisis de las diferentes ligninas, se concluye que el método de oximación con corrección es un método reproducible para la cuantificación de los grupos carbonilo totales en las ligninas analizadas. La precisión de este método ha sido confirmada por Faix y col (Faix y col., 1998). La espectroscopía ultravioleta diferencial permite la determinación de algunas estructuras carbonilo como aldehídos y cetonas.

Las ligninas de los procesos de bioetanol y lignosulfonato presentan un alto contenido de dichos grupos comparado al resto de ligninas analizadas. Se observa que los valores encontrados por las ligninas kraft y organosolv están en el rango encontrado por Faix y col (Faix y col., 1998)

analizando la lignina organosolv Alcell de *yellow poplar* (4.40, %) y la kraft Indultin-AT (3.32%) (Faix y col., 1998). La diferencia en los grupos carbonilos entre la lignina *MEL(ball milled enzyme lignin)* (2.2%) y las ligninas analizadas es espectacular porque estas ligninas analizadas han sufrido una oxidación durante su proceso de tratamiento (Faix y col., 1998). En la tabla 2.6 se muestra la cantidad de diferentes estructuras carbonilo presentes en las diferentes ligninas analizadas por la espectroscopía ultravioleta.

**Tabla 2.6:** Contenido de aldehídos y cetonas en las ligninas obtenido por espectroscopía ultravioleta diferencial (% en peso).

		KL	LS	SAL	LORS	LPBE
Estructuras aldehídos tipo I o tipo II según figura 2.2.	[CO] <sub>I</sub>	0.38	0.98	0.31	1.03	1.50
	[OC] <sub>II</sub>	1.09	1.80	0.56	1.14	1.53
Estructuras cetonas tipo III o tipo IV según figura 2.2.	[CO] <sub>III</sub>	0.51	0.90	0.73	0.66	1.28
	[CO] <sub>IV</sub>	0.37	1.02	0.34	0.07	0.89

**Tabla 2.7:** Comparación entre los métodos de determinación de los grupos carbonilos con el análisis estadístico pareado (valor de p).

Métodos	Oximación sin corrección	Oximación con corrección	Espectroscopía ultravioleta
Oximación sin corrección		0.03	0.01
Oximación con corrección			0.11
Espectroscopía ultravioleta			

#### 2.4.4 Grupos carboxilos

Los grupos carboxilos se presentan en concentraciones extremadamente pequeñas en las ligninas nativas, y en concentraciones significativas en ligninas sometidas a tratamientos biológicos o químicos por la ruptura de los anillos aromáticos de la lignina que lleva a un aumento de las entidades que poseen carboxilos. Por tanto, la cuantificación de dichos grupos proporciona informaciones adicionales acerca de su solubilidad. Existen varias técnicas analíticas para su determinación, y la mayoría de las aceptadas son basadas en la valoración de la acidez de estos grupos.

En la tabla 2.8 se indica el contenido de carboxilos en las diferentes ligninas obtenido por el método de determinación del índice de acidez y la potenciometría acuosa y no acuosa referidos anteriormente. La comparación estadística entre los tres métodos muestra que no hay diferencias significativas a un nivel de confianza del 95% (Tabla 2.9). Sin embargo, el contenido de los grupos carboxilos entre los tres métodos es diferente para los tres métodos. Estas diferencias se deben a la solubilidad de las ligninas analizadas en los solventes empleados en cada método. La misma tendencia ha sido observada por Gosselink cuando ha analizado diferentes ligninas procedentes del proceso sosa con los mismos métodos (Gosselink y col., 2004a). La accesibilidad a los grupos carboxilos es por tanto alta cuando se usa el dimetilsulfoxido como disolvente para la potenciometría en medio no acuoso y cuando se alarga el tiempo de agitación en el medio alcalino en la potenciometría en medio acuoso. A partir de las desviaciones estándar para cada análisis de ligninas, se concluye que la potenciometría en medio no acuoso y acuoso, en este orden, presentan resultados reproducibles para la determinación de los grupos carboxilos. El método de determinación del índice de acidez no se puede aplicar al lignosulfonato por no ser soluble en etanol 95%. Con este solvente, las otras ligninas no presentan una mejor solubilidad y esto se ve reflejado en los valores bajos de los grupos carboxilos obtenidos por este método.

**Tabla 2.8:** Contenido de los grupos carboxilos y sulfonatos en las diferentes ligninas obtenido por diferentes métodos analíticos (% en peso).

Ligninas	Potenciometría en medio no acuoso	Índice de acidez	Potenciometría en medio acuoso	Sulfonato
LK	7.06 (0.15)	5.97 (0.50)	7.10 (0.31)	-
LSA	6.91 (0.22)	5.42 (0.56)	6.90 (0.37)	-
LORS	3.15 (0.20)	2.79 (0.60)	2.86 (0.45)	-
LPBE	2.02 (0.27)	1.82 (0.69)	2.17 (0.41)	-
LS	4.63 (0.21)	*	4.30 (0.42)	12.23 (0.39)

\* muestras no se disuelven completamente. (): desviación estándar

El contenido de los grupos carboxilos en la lignina kraft y sosa-antraquinona son altos comparado con el resto de las ligninas. Esto indica que estas dos ligninas han sido altamente degradadas durante su proceso de obtención. La lignina procedente del proceso de producción de bioetanol parece la menos degradada.

**Tabla 2.9:** Comparación entre los métodos de determinación de grupos carboxilos con el análisis estadístico pareado (valor de p)

Método	Potenciometría en medio no acuoso	Índice de acidez	Potenciometría en medio acuoso
Potenciometría en medio no acuoso		0.08	0.40
Índice de acidez			0.10
Potenciometría en medio acuoso			

#### 2.4.5 Grupos sulfonatos

En la tabla 2.8 se muestra el contenido de los grupos sulfonatos presentes en el lignosulfonato. La presencia de este grupo en el lignosulfonato asegura su solubilidad en agua en presencia de un catión adecuado ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , etc). El resultado encontrado está en el rango de los valores señalados en la bibliografía. El resultado de la potenciometría en medio no acuoso y el contenido de azufre del análisis elemental indican que no todo el azufre presente en la lignina esta en forma de sulfonatos.

#### 2.4.6 Formula molecular expandida

En la tabla 2.10 se presentan las fórmulas moleculares expandidas de las varias ligninas técnicas estudiadas. Estas fórmulas expandidas  $C_9$ , han sido obtenidas combinando el análisis de los grupos funcionales y el análisis elemental, y presentan el número de cada grupo funcional existente en la lignina por la formula  $C_9$ . Por lo tanto, cada formula expandida  $C_9$  resume toda la información requerida por el usuario acerca de la estructura de estas ligninas técnicas.

**Tabla 2.10** : Formula molecular expandida para las diferentes ligninas estudiadas

Ligninas	Formula C <sub>9</sub> expandida
LK	$C_9H_{6,010}O_{0,269}N_{0,006}S_{0,065}(OCH_3)_{0,597}(OH^{Ar})_{0,425}(OH^{Al})_{1,046}(OCO)_{0,183}(OOHCOOH)_{0,277}$
LSA	$C_9H_{6,825}O_{0,560}N_{0,020}S_{0,065}(OCH_3)_{1,166}(OH^{Ar})_{0,493}(OH^{Al})_{0,338}(OCO)_{0,141}(OOHCOOH)_{0,286}$
LS	$C_9H_{10,360}O_{2,880}N_{0,003}S_{0,070}(OCH_3)_{0,730}(OH^{Ar})_{0,260}(OCO)_{0,354}(OOHCOOH)_{0,227}(HSO_3)_{0,330}$
LORS	$C_9H_{6,705}O_{1,205}N_{0,002}(OCH_3)_{0,971}(OH^{Ar})_{0,396}(OH^{Al})_{0,380}(OCO)_{0,260}(OOHCOOH)_{0,130}$
LPBE	$C_9H_{9,036}O_{2,270}N_{0,166}(OCH_3)_{0,646}(OH^{Ar})_{0,289}(OH^{Al})_{0,515}(OCO)_{0,378}(OOHCOOH)_{0,083}$

OCH<sub>3</sub>: grupos metoxilos,

OH<sup>Ar</sup>: hidroxilos fen3licos,

OH<sup>Al</sup>: hidroxilos alif3ticos,

OCO: grupos carbonilos,

OOHCOOH: grupos carboxilos,

HSO<sub>3</sub>: grupos sulfonatos.

## 2.5 Conclusiones

Se ha realizado un estudio comparativo entre varios métodos analíticos de análisis de diferentes grupos funcionales presentes en las ligninas técnicas de cinco orígenes distintos: Kraft, lignosulfonato, sosa-antraquinona, organosolv y lignina proceso bioetanol. Las diferentes conclusiones derivadas de esta parte del trabajo se resumen a continuación.

La comparación estadística entre los métodos empleados para determinar los grupos hidroxilos fenólicos indica que no son totalmente equivalentes. Cada método tiene algunos defectos tales como: la incompleta acetilación de ligninas, señales superpuestas cuando se usa RMN, dificultad de observar algunos puntos de inflexión de los hidroxilos fenólicos en la potenciometría en medio acuoso y la subestimación del contenido de dichos grupos por la espectroscopía ultravioleta. A pesar de las diferencias entre los resultados, y basándose en las desviaciones estándares de cada análisis, se eligió la aminólisis y la potenciometría en medio no acuoso como métodos reproducibles para determinar los hidroxilos fenólicos. La potenciometría en medio no acuoso permite determinar además de los grupos hidroxilos fenólicos, los grupos carboxilos y los sulfonatos en el caso de los lignosulfonatos.

Los métodos de determinación de hidroxilos alifáticos tampoco son equivalentes porque las técnicas espectrales utilizadas están basadas en la acetilación, la cual es incompleta, y la presencia de señales superpuestas en los espectros, afectando su precisión.

Los métodos de análisis de carbonilo no son equivalentes. La espectroscopía ultravioleta diferencial permite solamente determinar algunas estructuras carbonilo (cetonas y aldehídos) mientras que el método de oximación determina el contenido de carbonilos totales. Basándonos en la magnitud de las desviaciones estándares se eligió la técnica de oximación como la más reproducible para cuantificar dichos grupos.

Los métodos empleados para determinar los grupos carboxilos son equivalentes. Se seleccionó la potenciometría en medio no acuoso y acuoso en este orden como los más reproducibles para las ligninas analizadas en este estudio.

El análisis de dichos grupos funcionales en las ligninas técnicas revela la existencia de diferencias entre sus características estructurales. Varias técnicas analíticas han confirmado el alto contenido de hidroxilos fenólicos en las ligninas Kraft y sosa-antraquinona, moderado en la organosolv y relativamente bajo en el lignosulfonato y la lignina proceso bioetanol. La lignina kraft exhibe también un alto contenido de hidroxilos alifáticos comparado con las demás ligninas. El lignosulfonato y la lignina del proceso bioetanol exhiben un alto contenido de grupos carbonilo. Las ligninas kraft y la sosa-antraquinona presentan un alto contenido de carboxilos por ser las más degradadas.

La caracterización completa de los grupos funcionales en las ligninas estudiadas permite establecer la fórmula expandida  $C_9$  más completa y representativa de cada lignina la cual contiene toda la información respecto a su estructura.

## 2.6 Referencias

- Chum, H.L., Johnson, D.K., Ratcliff, M., Black, S., Oiticica, B., Wallace, K., Schroeder, H.A., Robert, D., Sarkanen, K.V., 1985. Lignin characterization research: a process report. In: Biochemical conversion program Semi-annual Review Meeting. Solar Energy research Institute. Prepared for the U.S. department of Energy. Contract No. DE-AC02-83CH10093, 25-50.
- Dence, C.W., Lin, S.Y., 1992. General structural features of lignin. In: Lin, S.Y., Dence, C.W. (Eds.), *Methods in Lignin Chemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 3-6.
- Dence, C. W., 1992. Determination of carboxyl groups by Non-aqueous potentiometric titration. In: Lin, S.Y., Dence, C.W. (Eds.), *Methods in Lignin Chemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 458-463.
- Faix, O., 1992. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In: Lin, S.Y., Dence, C.W. (Eds.), *Methods in Lignin Chemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 83-109.
- Faix, O., Andersons, B., Zakis, G., 1998. Determination of carbonyl groups of six round robin lignins by modified oximation and FTIR spectroscopy. *Holzforschung*. 52, 268-274.
- Gosselink, R.J.A., Abächerli, A., Semke, H., Malherbe, R., Käuper, P., Nadif, A., Van Dam, J.E.G., 2004a. Analytical protocols of characterization of sulphur-free lignin. *Industrial Crops and Products*. 19, 271-281.
- Gosselink, R.J.A., De Jong, E., Guran, B., Abächerli, A., 2004b. Co-ordination network for lignin-Standardization, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). *Industrial Crops and Products*. 20, 121-129.
- Gosselink, R.J.A., Snijder, M.H.B., Kranenbarg, A., Keijsers, E.R.P., de Jong, E., Stigsson, L.L., 2004c. Characterization and application of NovaFiber lignin. *Industrial Crops and Products*. 20, 191-203.
- Lai, Y. Z., 1992. Determination of phenolic hydroxyl groups. In: Lin, S.Y., Dence, C.W. (Eds.), *Methods in Lignin Chemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 423-434.
- Lora, J.H., Glasser, W.G., 2002. Recent application of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials. *J. Polym. Environ.* 10, 39-48.
- Lundquist, K., 1992. Proton ( $^1\text{H}$ ) NMR spectroscopy. In: Lin, S.Y., Dence, C.W. (Eds.), *Methods in Lignin Chemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 242-247.
- Milne, T.A., Chum, H.L., Agblevor, F., Johnson, D.K., 1992. Standardized analytical methods. Part 2: Two-dimensional round robin on lignin analysis. *Biomass Bioenergy*. 2 (1-6), 353-366.

- Robert, D.R., Brünow .G., 1984. Quantitative estimation of hydroxyl groups in milled wood lignin from spruce and in dehydrogenation polymer from coniferyl alcohol using <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. *Holzforschung*. 38, 85-90.
- Zakis, G.L., 1994. Functional analysis of lignins and their derivatives. Tappi press, Atlanta, GA, (Eds.),.

### **3. Caracterización estructural de ligninas técnicas para la producción de adhesivos**

#### **3.1 Resumen**

El objetivo de este capítulo es caracterizar ligninas técnicas para su posterior incorporación en adhesivos como resinas fenólicas y/o mezclas de lignina hiroximetilada y difenilmetano diisocianato polimérico (pMDI). Para ello, distintas ligninas técnicas como la Kraft (LK), lignosulfonato (LS), sosa-antraquinona (LSA), organosolv (LORS) y lignina del proceso bioetanol (LPBE) se han caracterizado teniendo en cuenta algunos grupos funcionales, análisis elemental, distribución del peso molecular, ensayo de reactividad Mannich y otras técnicas analíticas.

Los resultados del análisis elemental (% Nitrógeno), contenido de cenizas y la determinación de polisacáridos indican que las ligninas estudiadas presentan un alto nivel de pureza después de su tratamiento, con excepción del lignosulfonato y de la lignina del proceso bioetanol. El lignosulfonato presenta un alto contenido de cenizas y la lignina proceso bioetanol presenta un alto contenido de nitrógeno probablemente debido a residuos proteicos del proceso. Se han evaluado los resultados de los grupos funcionales y la distribución del peso molecular ( $M_w$ ,  $M_n$  y  $M_w/M_n$ ) para las ligninas con el objetivo de seleccionar el mejor material para la producción de adhesivos.

El estudio de la reactividad de las ligninas con el ensayo de reactividad Mannich y la espectroscopía ultravioleta indican que la lignina Kraft y la lignina sosa-antraquinona son las más aptas para modificaciones, comparadas al resto de las ligninas. Estas ligninas pueden ser una buena materia prima para la formulación de adhesivos en la fabricación de tableros de partículas.

### 3.2 Introducción

Después de la celulosa, la lignina se considera como el material orgánico más abundante en el planeta. El porcentaje en masa y las características de la lignina dependen fundamentalmente de la especie vegetal (Dence y Lin., 1992). La lignina se define como un material polifenólico, amorfo generado por la copolimerización de tres monómeros fenilpropanoicos llamados alcohol coniferílico, alcohol sinapílico, y alcohol p-cumarílico. Estas estructuras están ligadas por varios enlaces simples que incluye varios enlaces tipos éteres ( $\alpha$ -O-4,  $\beta$ -O-4, 4-O-5) y carbón-carbón. Estas estructuras son muy complejas y presentan una gran heterogeneidad. La heterogeneidad de la lignina se explica por las variaciones en su composición, tamaño, frecuencia de los enlaces presentes y los grupos funcionales. Esta heterogeneidad depende de la especie de la planta del que se obtiene la lignina, el proceso de su separación del material lignocelulósico, y el método de su recuperación de la lejía negra (Vázquez y col., 1997).

Las ligninas comerciales se distinguen en dos categorías. La primera incluye ligninas convencionales, con azufre en su composición, tal como la kraft y el lignosulfonato. Estos subproductos hace mucho tiempo que existen en el mercado debido a los dos métodos clásicos en la producción de pasta de papel. El lignosulfonato se encuentra en grandes cantidades a nivel comercial (hasta 1 millón de toneladas de sólido por año), y la lignina kraft en cantidades moderadas de hasta 100.000 toneladas de sólido por año (Gosselink y col., 2004a). Las ligninas convencionales utilizadas industrialmente proceden principalmente de coníferas. La segunda categoría incluye ligninas sin azufre en su composición obtenidas con diferentes procesos y la mayoría de ellas aún no están comercializadas: lignina del proceso sosa, ligninas organosolv, lignina de hidrólisis de la biomasa principalmente de la producción de bioetanol. En este último grupo, sólo la lignina del proceso sosa estaría disponible para comercializar a medio plazo. El incremento de la producción de bioetanol para reemplazar los carburantes de origen fósil, en un futuro próximo, hace de esta lignina un material importante con diferentes usos. Estas ligninas proceden de madera y plantas anuales.

La mayoría de ligninas extraídas de los materiales lignocelulósicos en la industria de pasta y papel se queman por fines de generar energía y recuperar reactivos del proceso. Sólo cantidades menores (1-2%) de ligninas comercializadas se utilizan en varias aplicaciones. Algunas de éstas aplicaciones son paneles, biodispersantes, poliuretano, resinas epoxi, surfactantes y resinas fenólicas (Gargulak y Lebo, 2000; Lora y Glasser, 2002; Gosselink y col., 2004a). Los adhesivos, y precisamente las resinas fenólicas se consideran un área muy atractiva para la aplicación de ligninas. La producción mundial de estas resinas en 2001 fue de 2.9 millones de toneladas y se prevee que su consumo se incremente en un 2.5% anualmente hasta 2006. En Estados Unidos, las resinas fenólicas son el principal adhesivo usado y su mayor destino son los productos de madera. En Europa occidental las resinas fenólicas se usan principalmente como adhesivos para tableros y materiales de aislamiento aunque la resina más utilizada es la urea- formaldehído. Además de las resinas fenólicas, el uso de la lignina para formular adhesivos preparados con mezclas de resinas como la lignina hidroximetilada, resina fenol-formaldehído y el pMDI son también una área muy atractiva y de gran interés de investigación para el aprovechamiento de este material (Pizzi y Mittal, 2003).

En nuestro laboratorio, la lignina Kraft se ha convertido con éxito en carbón activo (Fierro y col., 2003) y se ha usado para mejorar el proceso de fabricación de tableros de fibras como un adhesivo natural (Velásquez y col., 2003). Otros derivados de otras ligninas técnicas tales como adhesivos para tableros de partículas se han formulado con excelentes resultados. Realmente, la lignina existe como materia menos tóxica y de menor precio comparado con el fenol. Así, su uso para reemplazar fenol en las resinas fenol-formaldehído o en mezclas de adhesivos con el difenilmetano diisocianato polimérico (pMDI), cuyos precios dependen de las fluctuaciones del precio del petróleo y una oferta menor a la demanda, se considera como una alternativa atractiva desde el punto de vista económico y ambiental. Además, este polímero es un recurso renovable, y se puede utilizar sin tratamientos previos y tiene estructura química semejante a la de resinas fenol-formaldehído (Nimz, 1983).

En estudios anteriores, ligninas como la Kraft, el lignosulfonato y la organosolv se caracterizaron antes de su incorporación en resinas fenólicas (Vázquez y col., 1999; Alonso y col., 2001). Algunas ligninas alcalinas como la kraft y del proceso sosa se utilizaron con buenos resultados en

combinación con el pMDI y resinas fenólicas para producir tableros de partículas de uso exterior (Stephanou y Pizzi., 1993). Por tanto, es importante caracterizar estas ligninas en gran detalle para determinar su potencial frente a varias aplicaciones. Por ejemplo, las ligninas deseadas para formular resinas lignina-fenol-formaldehído o en mezclas de adhesivos con el difenilmetano diisocianato polimérico y la resina fenol formaldehído dependen en gran medida del origen de la madera y la intensidad del proceso de deslignificación. Estos parámetros son los más influyentes si tienen suficientes grupos hidroxilos fenólicos y si las posiciones para y orto en su anillo aromático estén bloqueadas por los grupos metoxilos y las cadena laterales (Vázquez y col., 1997).

Con el objetivo de tener más información, respecto a la composición y características estructurales de las ligninas deseables para su incorporación en los adhesivos, hemos caracterizado varias ligninas técnicas por el análisis elemental, algunos grupos funcionales, distribución del peso molecular ( $M_w$ ,  $M_n$ ,  $M_w/M_n$ ) y otras técnicas. Por otra parte, su reactividad se determinó tanto por la espectroscopía ultravioleta como por el ensayo de reactividad de Mannich.

### **3.3 Materiales y métodos**

#### **3.3.1 Materias primas**

Las ligninas utilizadas en esta parte del trabajo son: lignina Kraft (LK), lignina sosa-antraquinona (LSA), lignosulfonato (LS), lignina organosolv (LORS) y la lignina del proceso bioetanol (LPBE) descritas en el capítulo anterior.

La lignina kraft posee un alto contenido de cenizas (27%) y debe ser purificada antes de su análisis (anexo 8.2.1.2). Por lo cual se ha procedido a su lavado con ácido sulfúrico diluido (1%) durante 4 horas seguido de lavados con agua desionizada caliente a una temperatura de ~60°C hasta que su contenido en cenizas fuese inferior al 0.5%. La lignina sosa / antraquinona fue suministrada en forma de licor negro por lo que se precipitó para su recuperación en forma de sólido y posterior análisis (anexo 8.2.1.1). Esta lignina se calentó a una temperatura entre 90-95°C asegurando una agitación rápida de la solución y fue acidificada hasta un pH 2 con ácido

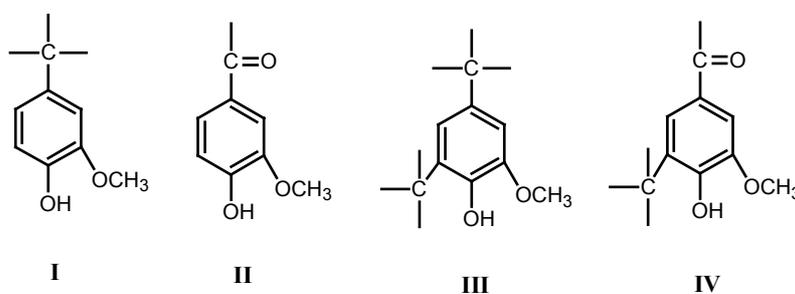
sulfúrico 20%. Se dejó una noche para su decantación y se recuperó a través de filtración. Posteriormente se lavó con agua desionizada caliente para solubilizar los azúcares residuales (Lin, 1992b). De la misma manera, la lignina del proceso bioetanol se lavó con ácido sulfúrico diluido y agua desionizada caliente para disminuir su contenido en azúcares (anexo 8.2.1.2). Las ligninas organosolv y el lignosulfonato se utilizaron sin tratamiento previo a su análisis. Todas estas ligninas se secaron a temperatura ambiente hasta una humedad constante y fueron almacenadas en botellas de plástico para su posterior análisis con diferentes métodos que se desarrollan brevemente en el apartado siguiente.

### **3.3.2 Métodos analíticos**

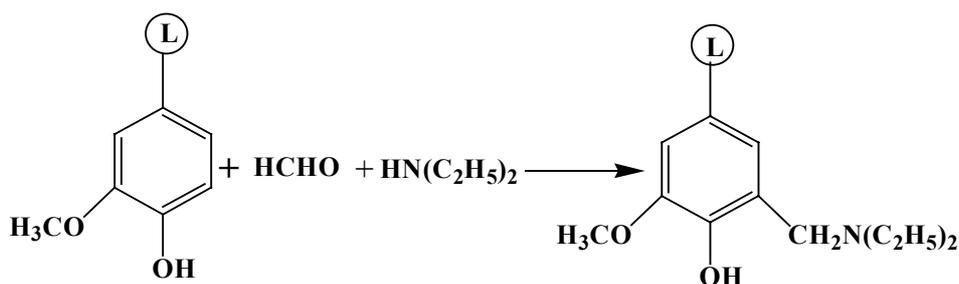
Los métodos analíticos utilizados son: Determinación de la humedad, dadas las características higroscópicas de la lignina y para poder presentar todos los resultados referidos al peso seco (anexo 8.2.2.1) ; las cenizas por gravimetría después de su calcinación en un horno a altas temperaturas (anexo 8.2.2.2) ; el análisis elemental, para conocer su composición en cuanto a su contenido en carbono, hidrógeno, azufre, nitrógeno y por diferencia el oxígeno después de la corrección de cenizas (anexo 8.2.2.3) ; el contenido de proteínas y los dobles enlaces equivalentes se determinaron a partir del análisis elemental (anexo 8.2.2.3) tal y como se describió por Robert (Robert y col., 1984).

La composición en azúcares elementales y ligninas propiamente dichas (lignina Klason o residual (LR) y lignina soluble en ácido) se determinaron con el método convencional. Este método determina la lignina Klason (LR) como la fracción residual después de dos etapas de hidrólisis (TAPPI standard 175 T-13) (anexo 8.2.2.4), y la fracción soluble en ácido (LSA) se determinó por espectroscopía ultravioleta (Maekawa y col., 1989) por el filtrado obtenido al final de las etapas de hidrólisis (anexo 8.2.2.5). Los azúcares elementales se determinaron a través de cromatografía líquida de alta precisión (HPLC) (anexo 8.2.2.7) en el mismo filtrado recuperado de las dos etapas de hidrólisis (William y col., 1991). El porcentaje de lignosulfonato se determinó por espectroscopía ultravioleta (anexo 8.2.2.6) tal como se describe por Lin (Lin, 1992a).

Dentro de los grupos funcionales, se determinaron los metoxilos segun el m3todo basado en la cuantificaci3n de metanol liberado, durante el ataque de la lignina con 3cido sulf3rico concentrado, utilizando cromatograf3a de gases (anexo 8.2.3.1). La cantidad de metanol liberada es equivalente a la cantidad de los metoxilos existentes en la lignina (Balogh y col., 1992; V3zquez y col., 1997, 1999). Los hidroxilos fen3licos se determinaron por espectroscop3a ultravioleta (Lai, 1992; Zakis, 1994) permitiendo determinar varias estructuras fen3licas presentes en la lignina y que se muestran en la figura 3.1 (I, II, III, IV) (anexo 8.2.3.2.1). La espectroscop3a de resonancia magn3tica nuclear prot3nica (RMN-<sup>1</sup>H) (anexo 8.2.3.2.3) permiti3 cuantificar a la vez el contenido de hidroxilos alif3ticos y hidroxilos fen3licos (Lundquist, 1992). Las ligninas utilizadas para el an3lisis de espectroscop3a de resonancia magn3tica nuclear prot3nica se acetilaron segun el procedimiento (anexo 8.2.6) descrito por Chum (Chum y col., 1985). La distribuci3n del peso molecular se determin3 por cromatograf3a de permeaci3n de gel (GPC) (anexo 8.2.7) para las ligninas acetiladas (Glasser y col., 1993; Yau y col., 1979). La reactividad de estas ligninas se determin3 por la espectroscop3a ultravioleta (anexo 8.2.8.4) y por el ensayo de reactividad Mannich (anexo 8.2.8.1) tal y como se describe por Pan (Pan y Yoshihiro, 1999). En la figura 3.2 se muestra el esquema de la reacci3n de Mannich.



**Figura 3.1:** Estructuras fen3licas determinadas por espectroscop3a ultravioleta en las diferentes ligninas.



**Figura 3.2:** Reacci3n de lignina durante el ensayo de reactividad Mannich.

### 3.4 Resultados y discusi3n

#### 3.4.1 Composici3n qu3mica de las ligninas t3cnicas.

En la tabla 3.1 se indican los resultados de la humedad, cenizas, az3cares elementales, contenido del lignosulfonato, contenido en lignina Klason (LR) y lignina soluble en 3cido (LSA) para las ligninas t3cnicas estudiadas. Las ligninas Klason y soluble en 3cido reaccionan con el formaldeh3do cuando se incorpora en los adhesivos como las resinas fenolicas y mezclas de adhesivos de lignina hidroximetilada y difenilmetano diisocianato polim3rico. Las diferentes ligninas crudas presentan un bajo contenido de lignina total (LR + LSA) antes de su lavado con 3cido sulf3rico y agua caliente desionizada por tener un alto contenido de az3cares elementales, caso de la lignina del proceso bioetanol, y alto contenido de cenizas en la lignina Kraft. El contenido de ambos, cenizas y az3cares elementales, puede disminuirse lavando estas ligninas con 3cido sulf3rico (1%) y agua caliente (Lin, 1992b). Esto se ve claramente si comparamos los resultados de la lignina Kraft y de proceso bioetanol antes y despu3s de su tratamiento. As3, que todas las ligninas lavadas presentan un alto contenido de lignina total que excede 94%, excepto la lignina de proceso bioetanol cuyo contenido en lignina total es alrededor del 88%.

La composici3n de az3cares en las diferentes ligninas depende del origen gen3tico y del proceso utilizado para su fraccionamiento (Gosselink y col., 2004b). Su presencia disminuye la reactividad de las ligninas crudas, y por lo tanto, la tenacidad y la resistencia al agua de las resinas en las que se incorpora (V3zquez y col., 1999). Todas las ligninas caracterizadas en este estudio poseen un contenido de az3cares elementales cerca del 2%, que es similar al de la lignina

de madera molida (MWL) analizada por Hortling (Hortling y col., 1991). Se ha encontrado una gran cantidad de azúcares elementales en la lignina de proceso bioetanol que necesita más purificación. El alto contenido de azúcares elementales en esta lignina se explica por la resistencia de los enlaces químicos entre la lignina y los carbohidratos a la hidrólisis ácida. En la tabla 3.1, se muestra la relativa abundancia de distintos azúcares elementales en las diferentes ligninas. La glucosa y xilosa fueron las más predominantes mientras la arabinosa se ha detectado en cantidades menores. La galactosa y la manosa no se han detectado.

### 3.4.2 Análisis elementales y contenido de grupos metoxilos

En la tabla 3.2 se presentan la composición elemental, contenido de grupos metoxilos y la fórmula  $C_9$  correspondiente a cada lignina. También se indican el número de dobles enlaces equivalentes (DEE), contenido de proteínas y el peso molecular correspondiente a cada fórmula  $C_9$ . La lignina de madera molida (MWL) se ha introducido en esta tabla 3.2 con fines comparativos.

La fórmula  $C_9$  no tiene en cuenta la presencia de carbohidratos y otras impurezas, pero se ve que en todas las ligninas el contenido de nitrógeno, que indica la contaminación con proteínas y otros componentes nitrogenados, es menor al 0.2% excepto la lignina del proceso etanol sometida a un tratamiento biológico (%N=1.26). El análisis elemental de estas ligninas muestra que la lignina kraft y la lignina sosa-antraquinona tienen un alto contenido de carbono comparado al resto de ligninas. Por ejemplo, el contenido de carbono en la kraft y sosa-antraquinona es de 65% mientras que en la lignina del proceso etanol es de 58.3%. Esto puede ser resultante de la deshidratación de estas ligninas durante sus procesos de pulpeo.

Las ligninas Kraft, lignosulfonato y del proceso bioetanol presentan un bajo contenido en cuanto a los grupos metoxilos comparando a la antraquinona y la organosolv. El bajo contenido de los grupos metoxilos indica que estas ligninas presentan más posiciones orto en su anillo aromático no bloqueadas por dichos grupos y por lo tanto son deseables para la producción de adhesivos tal como las resinas lignina-fenol-formaldehído y mezclas de adhesivos de lignina hidroximetilada y difenilmetano diisocianato polimérico.

**Tabla 3.1:** Análisis de humedad, contenido de cenizas, contenido de lignina y carbohidratos en varias ligninas técnicas (% peso seco)

	LK	LSA	LORS	LPBE	LS	
Contenido de humedad	3.90	2.58	7.51	4.14	5.82	Resultados entre paréntesis son del análisis de ligninas antes de su purificación. NE: no encontrados. ND: no determinado. *Contenido de carbohidratos calculado a base en los polisacáridos.
Contenido de cenizas	0.44 (27.10)	0.74	1.71	0.21 (2.86)	9.30	
Lignina total	94.1	97.9	94.2	88.0	-----	
Lignina Klason, (LR)	91.3 (61.2)	86.4	92.3	86.6 (68.6)	-----	
Lignina soluble en ácido, (Lsa)	2.8 (4.9)	11.5	1.9	1.4 (2.9)	-----	
<i>Contenido de lignosulfonato</i>	-----	-----	-----	-----	56.5	
Carbohidratos*	1.58 (3.28)	2.39	1.16	3.3 (22.37)	ND	
Composición de carbohidratos						
Glucosa	0.32 (0.94)	0.29	0.36	2.70 (19.84)	ND	
Xilosa	1.03 (1.83)	1.80	0.46	0.60 (2.23)	ND	
Arabinosa	0.23 (0.51)	0.30	0.34	NE	ND	
Galactosa	NE	NE	NE	NE	ND	
Manosa	NE	NE	NE	NE	ND	

**Tabla 3.2:** Composición elemental, contenido de metoxilos, formula C<sub>9</sub>, dobles enlaces equivalentes (DEE), peso molecular (PM) y % de proteínas en las diferentes ligninas (w/w en peso).

	%C	%H	%N	%S	%O	%, OCH <sub>3</sub>	Formula C <sub>9</sub>	BEE	PM(C <sub>9</sub> ) (g/mol)	% Protei
<u>LK</u>	<u>48.60</u>	<u>4.50</u>	<u>0.05</u>	<u>1.68</u>	<u>45.17</u>					<u>0.31</u>
LK	65.00	5.41	0.05	1.25	28.24	10.47	C <sub>9</sub> H <sub>7,759</sub> O <sub>2,479</sub> N <sub>0,006</sub> S <sub>0,065</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>0,597</sub>	5.50	176.09	0.31
LSA	65.00	6.12	0.17	0.00	28.64	19.30	C <sub>9</sub> H <sub>7,942</sub> O <sub>2,104</sub> N <sub>0,020</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>1,166</sub>	4.92	186.03	1.06
LS	44.84	5.15	0.02	5.85	44.14	8.70	C <sub>9</sub> H <sub>11,18</sub> O <sub>4,94</sub> N <sub>0,003</sub> S <sub>0,40</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>0,73</sub>	3.79	220.89	0.12
LORS	63.51	5.55	0.02	0.00	30.92	15.20	C <sub>9</sub> H <sub>7,61</sub> O <sub>2,50</sub> N <sub>0,002</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>0,917</sub>	5.28	184.07	0.12
LPBE	<u>57.09</u>	<u>5.90</u>	<u>1.39</u>	<u>0.00</u>	<u>35.65</u>					<u>8.68</u>
LPBE	58.34	6.01	1.26	0.00	34.40	10.10	C <sub>9</sub> H <sub>9,95</sub> O <sub>3,62</sub> N <sub>0,166</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>0,646</sub>	4.44	185.12	7.87
MWL	63.00	5.90	0.00	0.00	31.10	13.53	C <sub>9</sub> H <sub>8,50</sub> O <sub>2,79</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>0,86</sub>	5.32	187.80	0.00

Valores de ligninas no purificadas. MLW: lignina de madera molida, datos analíticos de la referencias de Robert y col., (1984).

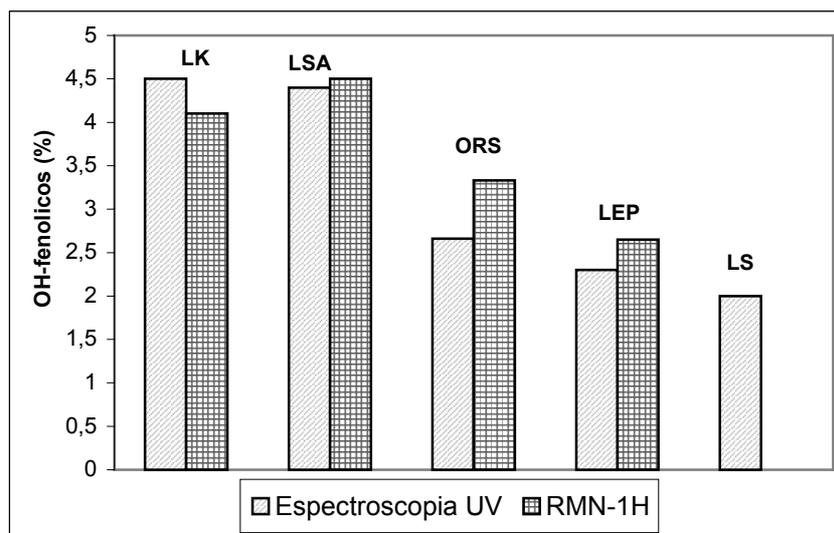
De otro lado, hemos determinado el número de dobles enlaces equivalentes, existente en cada lignina estudiada. Estos valores dan una idea de la condensación de la lignina y la presencia de estructuras con anillo aromático. El número de dobles enlaces equivalentes es bajo para LS y LPBE comparando a las otras ligninas. Esto puede ser resultante de las reacciones de “*cracking*” durante el pulpeo de LK, LSA y LORS lo cual lleva a la formación de dobles enlaces en las estructuras de la lignina (Angèles y col., 2003). El bajo número de DEE puede ser atribuido a la rotura de enlaces  $\beta$ -aril éteres y extensiva formación de hidroxilos fenólicos libres que son deseables en una lignina destinada a formular resinas fenólicas. El bajo contenido de las DEE en LS puede ser también atribuido a la presencia de carbohidratos en esta lignina, lo que interfiere en su cálculo cuando se usa el método propuesto por Robert (Robert y col., 1984).

La tabla 3.2 también indica el peso molecular de la unidad  $C_9$  de cada lignina. Se ha encontrado un alto peso molecular para el lignosulfonato, por el hecho de tener grupos sulfónicos, mientras que las otras ligninas estudiadas presentan pesos moleculares similares excepto la lignina kraft que presenta un valor bajo. Las ligninas del proceso bioetanol y sosa-antraquinona presentan un peso molecular similar al señalado por Robert para la lignina de madera molida (MWL) (Robert y col., 1984).

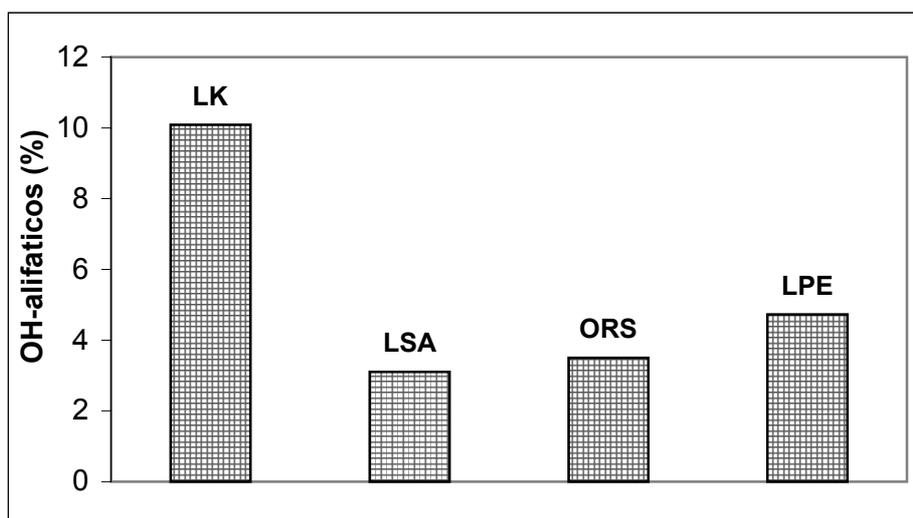
### 3.4.3 Grupos hidroxilos fenólicos y alifáticos

Los resultados del análisis de los hidroxilos fenólicos se reflejan en el histograma de la figura 3.3. El contenido de dichos grupos se determinó por espectroscopía ultravioleta y espectroscopía de resonancia magnética nuclear protónica para todas las ligninas acetiladas. Con esta última técnica también se determinó el contenido de hidroxilos alifáticos representados en la figura 3.4.

La reactividad de la lignina está influenciada principalmente por el número de hidroxilos fenólicos. Esto se debe a la activación del anillo aromático en la posición orto y por el hecho que estas unidades con grupos hidroxilos fenólicos libres son capaces de formar estructuras intermedias tipo quinonas, que son susceptibles a la reacción nucleófila en los carbonos benzílicos. La presencia de estos grupos, por lo tanto, incrementa la reactividad de la lignina con el formaldehído cuando se usa en la formulación de adhesivos.



**Figura 3.3:** Histograma del contenido de hidroxilos fenólicos determinados por espectroscopía ultravioleta y RMN-<sup>1</sup>H en diferentes ligninas técnicas (% en peso).



**Figura 3.4:** Histograma del contenido de hidroxilos alifáticos determinados por RMN protónica en diferentes ligninas técnicas (% en peso).

La lignina Kraft y la lignina sosa-antraquinona poseen un alto contenido de los grupos hidroxilos fenólicos (figura 3.3). Esto se debe principalmente al método de pulpeo y el material usados. El uso de Na<sub>2</sub>S con el hidróxido de sodio en el proceso Kraft, y la antraquinona con el hidróxido de sodio en el proceso de sosa-antraquinona, causan la degradación extensiva de los enlaces entre lignina y carbohidratos. Esto favorece la disolución de la lignina en el licor de cocción con menos degradación y oxidación de las moléculas de lignina (Abda Alla y col., 1998). Por otra parte, también se puede atribuir a la importante hidrólisis de los grupos metoxilos y los enlaces éteres en las moléculas de lignina. Las

ligninas utilizadas en la reacción de polimerización en los adhesivos para paneles deben tener un alto contenido de hidroxilos fenólicos, bajo contenido de grupos metoxilos (posiciones 3 y 5 no sustituidas en la unidad C<sub>9</sub>) y un alto contenido de hidroxilos alifáticos. Se encontró un alto contenido de estos últimos grupos funcionales en la lignina Kraft comparado a los valores relativamente bajos encontrados en las demás ligninas (figura 3.4).

### 3.4.4 Centros activos por fórmula C<sub>9</sub>

En la tabla 3.4 se muestra el número de centros activos por fórmula C<sub>9</sub> determinado por espectroscopía ultravioleta y el método de Mannich modificado (Figura 3.2). Las diferencias en los resultados entre los dos métodos son debidas a la determinación sólo de posiciones C-3 libres (estructuras fenólicas tipo I y II) por espectroscopía ultravioleta, mientras que con la reacción Mannich se determinaron las posiciones C-3 y C-5 libres en el anillo aromático.

Los centros activos (posiciones C-3 y C-5 no sustituidos en el anillo aromático de la unidad C<sub>9</sub>) en la lignina son importantes para la preparación de materiales basados en el uso de lignina (adhesivos, resinas quelatentes, resinas de intercambio iónico, etc.) bajo condiciones alcalinas. Por ejemplo, el potencial de uso de lignina en la formulación de adhesivos está estrictamente relacionado con el número de los centros activos en los fragmentos de lignina que reaccionan con el formaldehído (Pizzi y col., 1989). La lignina Kraft y la lignina sosa-antraquinona poseen un alto contenido de centros activos comparado a las demás ligninas analizadas, como el lignosulfonato, lignina organosolv y la lignina del proceso bioetanol. Esto se debe en el caso de la lignina Kraft por su origen de coníferas donde las unidades tipo guayacol (figura 1.1) son las predominantes. Otro motivo es el debido al método de aislamiento alcalino, en el proceso Kraft y sosa-antraquinona, donde la desmetilación de los metoxilos es el proceso predominante. Por lo tanto estas dos ligninas no están muy condensadas y contienen un número moderado de posiciones libres capaces de reaccionar con el formaldehído.

**Tabla 3.3** : Posiciones libres C-3 y C-5 en varias ligninas técnicas por formula C<sub>9</sub>.

Ligninas	Centros activos / C <sub>9</sub>	
	Espectroscopía-UV	Reacción de Mannich
LK	0.32	0.40
LSA	0.36	0.36
LS	0.23	0.24
LORS	0.16	0.21
LPBE	0.23	0.28

En conclusión, los resultados de la determinación de los centros activos sugieren que las ligninas Kraft y sosa-antraquinona son mejores materiales para la formulación de adhesivos por tener más centros activos comparando a las otras ligninas estudiadas. Esto corrobora los resultados del análisis de los grupos funcionales.

### 3.4.5 Distribución del peso molecular $M_w$ , $M_n$ y $M_w/M_n$

Las distribuciones de los pesos moleculares de las ligninas acetiladas han sido obtenidas por la cromatografía de permeación de gel (GPC). La acetilación se ha realizado para poder disolver totalmente las ligninas en tetrahidrofurano. En la figura 3.5 se muestran las correspondientes distribuciones de los pesos moleculares de cada lignina estudiada. Los pesos moleculares deben considerarse relativos dado que la calibración se ha realizado por patrones de poliestireno (PS).

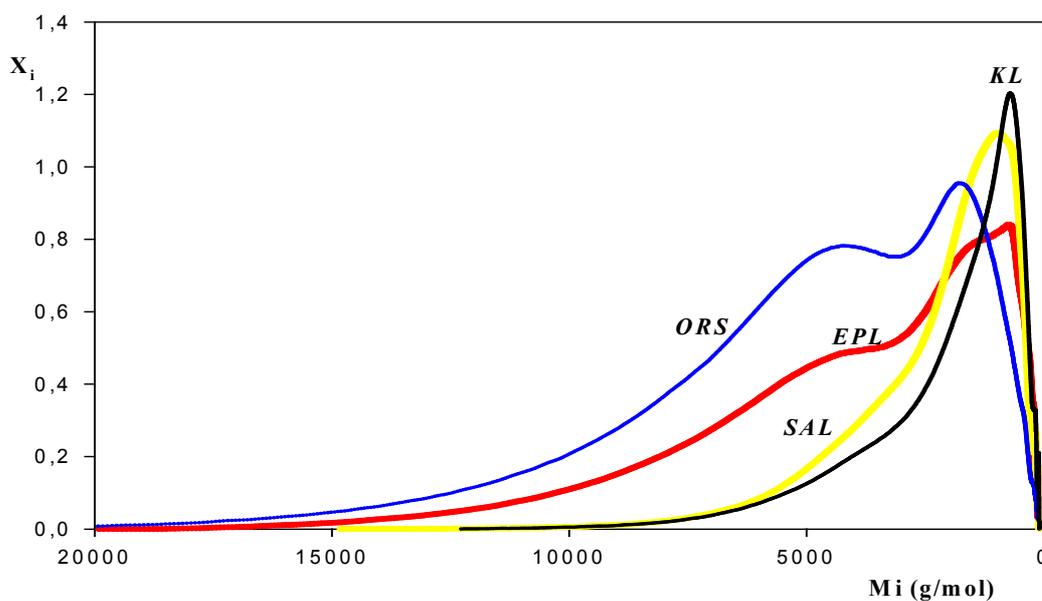
En la figura 3.5 se observa una clara diferencia entre las distribuciones de los pesos moleculares entre las diferentes ligninas técnicas. Las lignina Kraft y sosa-antraquinona tienen una curva normal con fracción de moléculas de bajo peso molecular. La lignina organoslov presenta una curva bimodal, mostrando la existencia de dos fracciones de ligninas con diferentes cantidades y distintos pesos moleculares.

El peso molecular medio en peso ( $M_w$ ), en número ( $M_n$ ), y la polidespersidad ( $M_w/M_n$ ) de los cuatro ligninas acetiladas se muestra en la tabla 3.4. Las ligninas Kraft y la sosa-antraquinona tienen un bajo  $M_w$  y  $M_n$  comprado a las otras ligninas. Esto corrobora claramente su alto contenido en los hidroxilos fenólicos en estas dos ligninas en los cuales la rotura de los enlaces  $\alpha$  y  $\beta$ -O-4 es el proceso predominante en medio alcalino.

Todas las ligninas tienen relativamente baja polidespersidad, lo cual indica que todas las ligninas tienen una alta fracci3n de bajo peso molecular. Estas ligninas con altas fracciones de mol3culas de bajo peso molecular son deseables en las reacciones de condensaciones en resinas fenol formaldehido por ser m3s reactivos comparados con ligninas de alto peso molecular (Pizzi, 1994).

**Tabla 3.4** Resultados de  $M_w$ ,  $M_n$ , y la polidespersidad de ligninas acetiladas.

Ligninas	$M_w$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)	$M_w/M_n$
LK	1098.7	545.2	2.01
LSA	1300.6	646.6	2.01
LORS	2800.8	1123.4	2.50
LPBE	2106.7	794.8	2.65



**Figura 3.5:** Distribuci3n del peso molecular aparente de las diferentes ligninas acetiladas.  $X_i \times 10^{-2}$ : Fracci3n en peso, LK: Lignina Kraft, LSA: Lignina sosa-antraquinona, LORS: Lignina Organosolv, LEP: Lignina proceso bioetanol.

### 3.5 Conclusiones

Hemos caracterizado varias ligninas técnicas tal como la lignina Kraft, sosa-antraquinona, organosolv, lignosulfonato y la lignina del proceso bioetanol con diferentes técnicas analíticas para evaluar su potencial de incorporación en adhesivos tales como resinas fenólicas y mezclas híbridas de adhesivos utilizadas en la producción de tableros de partículas y contrachapados, caso del pMDI, lignina hidroximetilada y las resinas fenólicas.

Después de un proceso de lavado, estas ligninas poseen una alta pureza, reflejada en el bajo contenido de cenizas y azúcares elementales. El análisis elemental indica que la lignina del proceso bioetanol presenta un alto contenido de nitrógeno, lo cual refleja su contaminación con compuestos producto de la fermentación alcohólica (proteínas).

La caracterización estructural de las diferentes ligninas se ha logrado mediante el análisis de los grupos funcionales tales como los grupos metoxilos, hidroxilos alifáticos y hidroxilos fenólicos. Se ha dedicado una atención especial a estos últimos analizándolos con dos métodos diferentes. Los resultados obtenidos indican que las ligninas Kraft y la sosa-antraquinona poseen un alto contenido de hidroxilos fenólicos. La lignina organosolv presenta un contenido moderado de estos grupos funcionales. El lignosulfonato y la lignina del proceso bioetanol presentan un bajo contenido de hidroxilos fenólicos. La lignina Kraft vuelve a presentar el más elevado contenido de hidroxilos alifáticos. Para los grupos metoxilos, un bajo contenido se presenta en las ligninas Kraft, lignosulfonato y la lignina del proceso bioetanol. El orden de pesos moleculares ( $M_w$  y  $M_n$ ) para las ligninas que han podido ser analizadas es LORS > LPBE > LSA > LK.

Las ligninas deseables para las reacciones de polimerización en los adhesivos para paneles deben tener las siguientes características estructurales:

1. Alto contenido de grupos hidroxilos fenólicos.
2. Alto contenido de grupos hidroxilos alifáticos.
3. estructuras capaces de formar los productos intermedios tipo quinones (caso 1 y 2).
4. posiciones C-3 y C-5 libres, lo que se traduce en más centros activos en el anillo aromático.
5. bajo peso molecular relativo ( $M_w$ ).

A partir de estos criterios, la lignina Kraft parece el mejor material dentro de los estudiados para la producción de adhesivos para paneles.

Los resultados de la reacción Mannich muestran que la lignina Kraft y sosa-antraquinona son las más reactivas para las reacciones de modificación. Estas ligninas pueden ser una buena materia prima en los materiales derivados de la lignina tal como los adhesivos para paneles.

Aunque estas ligninas presentan las mejores características para formular adhesivos para su utilización en tableros de partículas, la elección de la lignina para formular adhesivos se basó principalmente en la disponibilidad y el precio de las ligninas estudiadas. Por tanto, si se tiene en cuenta que los procesos de organosolv todavía están en fase de desarrollo y que el proceso Kraft emplea dicha lignina como combustible en el proceso de recuperación de reactivos, los lignosulfonatos serían los únicos disponibles en gran cantidad y a un precio capaz de hacer atractiva la posibilidad de incorporarlos parcialmente en adhesivos para paneles. Desafortunadamente, el lignosulfonato presenta una baja reactividad para su utilización en adhesivos para paneles. La mejora de sus propiedades deseables en la formulación de adhesivos será el objetivo del siguiente capítulo.

### 3.6 Referencias

- Abda-Alla, M., Nada, A., Youssef, M.A., Shaffei, K.A., Aalah, A.M., **1998**. Infrared spectroscopy of some treated lignins. *Polymer degradation and stability*. 62, 157-163.
- Alonso, M.V., Rodríguez, J.J., Oliet, M., Rodríguez, F., García, J., Gilarranz, M.A., **2001**. Characterization and structural modification of ammoniac lignosulfonate by methylolation. *Journal of applied polymer science*. 82, 2661-2668.
- Anglès, M.N., Reguant, J., Garcia-Valls, R., Salvadó, J.R., **2003**. Characteristics of lignin obtained from steam-exploded softwood with soda/anthraquinone pulping, *Wood Science and Technology*. 37 (3), 309-320.
- Balogh, D.T., Curvelo, A.A.S., De Groote, R.A., **1992**. Solvent effect on organosolv lignin from *Pinus Caribaea Hondurensis*. *Holzforschung*. 46, 343-348.
- Chum, H.L., Johnson, D.K., Ratcliff, M., Black, S., Oiticica, B., Wallace, K., Schroeder, H.A., Robert, D., Sarkanen, K.V., **1985**. Lignin characterization research: a process report. In: *Biochemical conversion program Semi-annual Review Meeting*. Solar Energy research Institute. Prepared for the U.S. Department of Energy. Contract No. DE-AC02-83CH10093, 25-50.
- Dence, C.W., Lin, S.Y., **1992**. General structure features of lignin, In: Lin, S.Y., Dence, C.W.(Eds), *Methods in Lignin Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 3-6.
- Fierro, V., Torné, V., Montané, D., Salvadó, J., **2003**. Activated carbons prepared from Kraft lignin by phosphoric acid impregnation. *Carbon'03*. ISBN 84-607-8305-7.
- Gargulak, J.G., Lebo, S.E., **2000**. Commercial use of lignin-based materials. In: Glasser, W.G., Northey, R.A., Schultz, T.P.(Eds.), *Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives*. ACS Symposium series. American Chemical Society, p.304-320.
- Gosselink, R.J.A., de Jong, E., Guran, B., Abächerli, A. **2004a**. Co-ordination network for lignin-standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). *Industrial crops and products*. 20, 121-129.
- Gosselink, R.J.A., Abächerli, A., Semke, H., Malherbe, R., Käuper, P., Nadif, A., Van Dam, J.E.G., **2004b**. Analytical protocols of characterization of sulphur-free lignin. *Ind. Crops Prod*. 19, 271-281.
- Glasser, W.G., Davé, V., Frazier, C.E., **1993**. Molecular weight distribution of semi-commercial lignin derivatives. *Journal of wood chemistry and technology*. 13(4), 545-559.

- Hortling. B., Poppius. K., Sundquist. J., **1991**. Formic acid peroxyformic acid pulping: 4.Lignins isolated from spent liquors of 3-stage peroxyformic. *Holzforschung*, 45, 109-120.
- Lai, Y. Z., **1992**. Determination of phenolic hydroxyl groups. In: Lin, S.Y., Dence, C.W. (Eds.), *Methods in Lignin Chemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 423-434.
- Lin. S.Y., **1992a**. Ultraviolet spectrophotometry, In: Lin, S. Y., Dence, C. W. (Eds), *Methods in Lignin Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 215-232.
- Lin. S.Y.,**1992b**. Commercial spent pulping liquors, In: Lin, S.Y., Dence, C.W. (Eds), *Methods in Lignin Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 75-80.
- Lora. J.H., Glasser W.G., **2002**. Recent application of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials. *Journal fo polymer and Environment*. 10, 39-48.
- Lundquist. K., **1992**. Proton ( $^1\text{H}$ ) NMR spectroscopy, In: Lin, S. Y., Dence, C. W. (Eds), *Methods in Lignin Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 242-247.
- Maekawa. E., Ichizawa. T., Koshijima. T., **1989**. An evaluation of acid-soluble lignin determination in analyses of lignin by the sulfuric acid method. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 9(4), 549-567.
- Nimz, H.H., **1983**. Lignin-based wood adhesives. In Pizzi, A. (Eds), *Wood Adhesives Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, New York, pp. 247-288.
- Pan Xue-Jun., Yoshihiro. S., **1999**. Atmospheric acetic acid pulping of rice straw IV: physico-chemical characterization of acetic acid lignins from rice straw and woods. *Holzforschung*. 53, 590-596.
- Pizzi, A., Flora-Ann, C., Van der Klashorst, G. H., **1989**. Soda bagasse lignin adhesives for particleboard. Preliminary results. In: *Adhesives from Renewable Resources*. American chemical society, Washington, pp. 82-95.
- Pizzi. A., **1994**. *Advanced Wood Adhesives Technology*, Marcel Dekker, New York. pp. 219-241.
- Pizzi and Mittal. K. L, (Ed). **1994**. *Handbook of Adhesives Technology*, Marcel Dekker, New York.
- Pizzi, A., Mittal, K.L. **2003**. *Handbook of Adhesive Technology*, 2nd Edition, Marcel Dekker Inc., New York, pp 1022.

- Stephanou, A., Pizzi, A. **1993**. Rapid curing lignins-based exterior wood adhesives, Part 1: Diisocyanates reaction mechanisms and application to panel products. *Holzforschung*, 47: 439-445.
- Robert, D. R., Michel, B., Gellerstedt, G. and Lindfors, L., **1984**. Structural changes in lignin during Kraft cooking. Part 3: On the structure of dissolved lignins. *Journal of wood Chemistry and Technology*, 4 (3), 239-263.
- TAPPI standard T-13.
- Vázquez, G., Antorrena, G., González, J., Freire, S., **1997**. The influencing of pulping conditions on the structure of acetosolv eucalyptus lignins. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 17 (1 and 2), 147-162.
- Vázquez, G., Freire, S., Bona, C.R., González, J., Antorrena, G., **1999**. Structures and reactivities with formaldehyde, of some acetosolv pine lignins. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 19(4), 357-378.
- Velásquez, J.A., Ferrando, F., Salvadó, J., **2003**. Effects of Kraft lignin addition in the production of binderless fiberboard from steam exploded *Miscanthus sinensis*. *Industrial Crops and Prod.* 18, 17-23.
- William, E.K, Lawrence, G.C., Michael, M.M., Brink, D.L., **1991**. The complete analysis of wood polysaccharides using HPLC. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 11(4), 447-463.
- Yau, W.W., Kirkland, J.J. and Bly, D.D., **1979**. *Modern size-exclusion liquid chromatography*. John Wiley and sons, Canada.
- Zakis, G.F., (Ed.). **1994**. In: *Functional Analysis of Lignins and their Derivatives*, Tappi press, Atlanta, GA, pp.65.

## **4. Modificación estructural y caracterización del lignosulfonato debido a reacción en medio alcalino**

### **4.1 Resumen**

El estudio de mejorar la reactividad de la lignina a través de una reacción en medio alcalino se ha realizado en microreactores diseñados para este fin usando hidróxido de sodio. Se ha determinado la composición química y la caracterización estructural del lignosulfonato reaccionado en términos de hidroxilos fenólicos, protones aromáticos,  $M_w$ ,  $M_n$  y el contenido del lignosulfonato. Las técnicas empleadas fueron: Espectroscopía ultravioleta, la espectroscopía de resonancia magnética nuclear protónica y cromatografía de permeación de gel (GPC).

Usando la metodología de superficie de respuesta se han estudiado los efectos de temperatura y el tiempo de reacción sobre las propiedades de la lignina. Las condiciones de reacción se establecieron en una temperatura entre 116-180°C y unos tiempos de reacción de 18-103min. Las superficies de respuesta modelizadas muestran que los dos factores afectan las propiedades de la lignina en los rangos estudiados. Los hidroxilos fenólicos, protones aromáticos y el contenido del lignosulfonato aumentan con la severidad del tratamiento. Los pesos moleculares medios en peso ( $M_w$ ) y en número ( $M_n$ ) y el porcentaje del sólido recuperado disminuyen con el aumento de la severidad del tratamiento. Dentro del rango estudiado, las altas severidades del tratamiento generan ligninas con mejores características para la formulación de adhesivos.

La reactividad de las ligninas modificadas se ha estudiado realizando un ensayo con el formaldehído. Las condiciones de alta severidad presentan el mejor incremento en la reactividad con el formaldehído corroborando las conclusiones del estudio estructural.

## 4.2. Introducción

Las ligninas se obtienen por diferentes procesos de pulpeo en la industria papelera , además de la producción de bioetanol. De los distintos tipos disponibles comercialmente el lignosulfonato existe en grandes cantidades (Gosselink y col., 2004). El mayor objetivo de las investigaciones respecto al uso de las ligninas se ha centrado en su uso directo como adhesivo o en su incorporación en adhesivos fenólicos para producir paneles. Una discusión completa del desarrollo de adhesivos modificados por lignina ha sido desarrollado por Pizzi (Nimz, 1983, Pizzi, 1994, Pizzi y Mittal, 2003) y Sellers (Sellers y col., 2004). Actualmente, la tendencia para mejorar el valor añadido de este subproducto se ha extendido a diferentes áreas en los que se destacan los materiales “*composites*” y la mejora del índice de octano en combustibles de transportes a partir de la obtención de moléculas tipo aril-alquil éteres (Miller y col., 1999).

Respecto a la sustitución parcial del fenol por la lignina en las resinas fenólicas existe una considerable aportación científica respecto a este tema (Nimz, 1983; Pizzi, 1994; Pizzi y Mittal, 2003). Se ha detectado un gran interés para usar la lignina en combinación con el pMDI por parte de Pizzi (Pizzi, 1994; Pizzi y Mittal, 2003). En nuestro laboratorio se ha intentado con éxito el uso directo de la lignina para mejorar las características propiedades de los tableros de fibras como adhesivo natural (Salvadó y col., 2003). La reactividad de las ligninas industriales es muy baja comparando a las resinas fenólicas por su bajo contenido de hidroxilos fenólicos y su alta substitución en el anillo aromático y el impedimento estérico que se presentan en su estructura molecular (Vázquez y col., 1999). Por estas razones, sólo unas cantidades limitadas de ligninas industriales pueden ser utilizadas directamente en la formulación de adhesivos sin afectar sus propiedades (Nimz, 1983; Hemingway y col., 1989). Sin embargo, es posible conseguir un alto porcentaje de sustitución usando ligninas modificadas. El objetivo de estas modificaciones es aumentar su reactividad, aumentando su funcionalidad, a través de su desmetilación, hidroximetilación y fenólación. Estas técnicas persiguen las modificaciones que se han estudiado extensivamente en las últimas décadas (Clavé, 1990 ; Tahir y Sellers., 1990; Pizzi, 1994; Beñar y col., 1999, Gonçalves y col., 2001, Alonso y col., 2001).

Existen algunos estudios que persiguen obtener una lignina con alta funcionalidad adaptando las condiciones de operación del propio proceso de pulpeo, sin perder calidad en la pasta obtenida (Fernández y col., 2004; Vázquez y col., 1999). Desafortunadamente, estos estudios han confirmado que un tratamiento a altas severidades contribuye a la producción de lignina con alta funcionalidad acompañado con una pérdida en la calidad de la pasta fabricada. Estas condiciones no pueden utilizarse ya que la pasta de celulosa es el producto principal de la economía del proceso.

La hidrólisis de la lignina, sea en medio alcalino o ácido, degrada las moléculas de la lignina y por lo tanto genera nuevos grupos hidroxilos fenólicos. Bajo condiciones determinadas, la hidrólisis alcalina de las ligninas industriales genera productos reactivos útiles para la reacción de condensación en los adhesivos fenólicos. Otra ventaja del uso de la hidrólisis alcalina para modificar las ligninas industriales deriva de la incorporación directa de estos productos hidrolizados en el proceso de síntesis de las resinas fenólicas. También, en el caso del proceso del lignosulfonato, se puede producir un lignosulfonato con buenas características para su comercialización como compuesto fenólico destinado a su incorporación en adhesivos mediante un proceso simple. Aunque se pueden generar cantidades importantes de dichos compuestos fenólicos con la hidrólisis ácida de la lignina, realizada en medio no acuso, se deben separar del medio orgánico antes de su utilización. Además, Muller y col. ha demostrado que la hidrólisis ácida no es compatible con el proceso normal de la síntesis de las resinas fenolicas (Muller y col., 1984).

Una vez se caracterizaron y se discutieron los resultados de diferentes ligninas técnicas en el capítulo anterior, surge la necesidad de seleccionar el material adecuado para su posterior utilización en los adhesivos. Así pues, la elección del tipo de la lignina se basó en su precio y disponibilidad. Si se tiene en cuenta que los procesos de organosolv todavía están en fase de desarrollo y que el proceso Kraft emplea dicha lignina como combustible en el proceso de recuperación de reactivos, los lignosulfonatos serían los únicos disponibles en gran cantidad y a un precio capaz de hacer atractiva la posibilidad de incorporarlos parcialmente en adhesivos para paneles. No se ha procedido a su purificación por creer que el tratamiento en medio alcalino mejorará a la vez sus características estructurales y pureza.

El cambio estructural y la pureza del lignosulfonato se han estudiados por RMN-<sup>1</sup>H, espectroscopía ultravioleta, y cromatografía de permeación de gel. La reactividad de diferentes ligninas, que presentan las mejores características estructurales para ser utilizadas en los adhesivos, con el formaldehído se ha determinado con un ensayo estandarizado.

## **4.3 Materiales y métodos**

### **4.3.1 Materiales utilizados**

El lignosulfonato de calcio utilizado en el presente trabajo proviene de coníferas y fue adquirido a la empresa LignoTech Ibérica-España. Esta lignina ha sido caracterizada con detalle en los capítulos 1 y 2, en cuanto a su composición química y sus grupos funcionales. Sus principales características incluyen la formula C<sub>9</sub> (C<sub>9</sub>H<sub>11,18</sub>O<sub>4,94</sub>N<sub>0,003</sub> S<sub>0,40</sub> (OCH<sub>3</sub>)<sub>0,73</sub>), contenido en lignosulfonato 62,5%, contenido de cenizas 9,30%, los grupos hidroxilos fenólicos 1,15% (El Mansouri y Salvadó, 2005).

### **4.3.2 Hidrólisis alcalina del lignosulfonato**

El lignosulfonato utilizado estaba en forma de sólido. En un vaso de precipitado se disuelve una cantidad de lignina en una solución de hidróxido de sodio (2% en peso) en relación de peso Sólido / líquido = 1/10. La disolución obtenida se transfiere al microreactor. Los microreactores utilizados para llevar estos experimentos son de acero inoxidable diseñados para aguantar las diferentes severidades (temperatura, tiempo y presión) estudiadas y cuya capacidad es del orden de 25ml. Dichos microreactores se sumergen en un baño de aceite para su reacción en las temperaturas planteadas. Las diferentes condiciones de reacción se muestran en la tabla 4.1. En valores medios, se necesita unos 7-8 minutos para llegar a la temperatura de reacción partiendo de la temperatura ambiente para casi todas las condiciones. Al final de la reacción, los reactores se introducen en un baño de agua fría para llegar a la temperatura ambiente en unos 10 minutos. Posteriormente, se abren los reactores y se transfiere su contenido a otro recipiente para determinar el pH del medio reactante. Para recuperar la lignina en forma sólida se utilizó una evaporación a presión reducida y a baja temperatura después de la neutralización del medio reactante (pH=7). Las diferentes muestras obtenidas se secan a vacío y se pesan para determinar el contenido del sólido recuperado. En total se han realizado 11 reacciones de hidrólisis. Posteriormente, la lignina ha sido analizada

en términos de los grupos hidroxilos fenólicos, protones aromáticos y distribución del peso molecular tal y como se muestra en la tabla 4.2. Estos análisis han sido posibles gracias a las técnicas que se mencionan brevemente en el apartado siguiente.

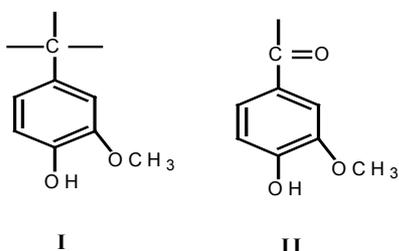
**Tabla 4.1:** Condiciones experimentales de las reacciones de la lignina en medio alcalino

Muestras	Condiciones de reacción*		PH		Rendimiento en sólido (%)
	Temperatura <b>Tr</b> (°C)	Reacción time <b>tr</b> (min)	Inicial	Final	
LS <sub>1</sub>	125	30	12,70	9,50	96,78
LS <sub>2</sub>	125	90	12,70	9,10	93,73
LS <sub>3</sub>	170	30	12,70	9,00	92,90
LS <sub>4</sub>	170	90	12,70	8,60	87,15
LS <sub>5</sub>	147,5	60	12,70	8,80	90,49
LS <sub>6</sub>	147,5	60	12,70	8,80	90,95
LS <sub>7</sub>	147,5	60	12,70	8,80	90,86
LS <sub>8</sub>	180	60	12,70	8,50	87,32
LS <sub>9</sub>	116	60	12,70	9,45	95,84
LS <sub>10</sub>	147,5	18	12,70	9,50	94,56
LS <sub>11</sub>	147,5	103	12,70	8,42	89,74

\*La relación S/L = 1/10 en peso y [NaOH]= 2% en peso se han mantenido constantes.

### 4.3.3 Técnicas analíticas

Las técnicas analíticas utilizadas para llevar a cabo la caracterización estructural y determinar la pureza de las diferentes ligninas modificadas son la RMN-<sup>1</sup>H, espectroscopía ultravioleta, cromatografía de permeación de gel (GPC). La espectroscopía ultravioleta permitió determinar el contenido de hidroxilos fenólicos (Zakis, 1994), expresado como el porcentaje de las estructuras fenólicas tipo I y II (figura 4.1) que presentan una posición C-3 libre en el anillo aromático, deseables en la formulación de adhesivos para paneles (anexo 8.2.3.2.1). La espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones permite seguir la evolución del contenido de los protones aromáticos en la lignina durante su reacción a diferentes condiciones de reacción (Alonso y col., 2004) (anexo 8.2.5.1). Se ha seguido la evolución del área del pico >6ppm de los protones aromáticos en las unidades fenólicas de la lignina. El porcentaje de los protones aromáticos se ha referido al área total de las resonancias dentro de una región específica sin tener en cuenta el área del disolvente. Las distribuciones de los pesos moleculares de las ligninas han sido determinados con cromatografía de permeación de gel (GPC) en medio acuoso descrita por Chen (Chen y Li, 2000) (anexo 8.2.7). Se han utilizado patrones de polietileno glicol (PEG) para el calibrado. Se ha seguido el procedimiento normal de cálculo desarrollado por Yau (Yau y col., 1979). El contenido en lignosulfonato se determinó con espectroscopía ultravioleta Lin (Lin, 1992) (anexo 8.2.2.6). La reactividad de las ligninas hacia el formaldehído se determinó con el método descrito por Wooten (Wooten y col., 1988). Este ensayo consiste en la reacción de lignina con el formaldehído en medio alcalino para lograr su hidroximetilación. La cantidad del formaldehído reaccionado se determina mediante el método de la hidroxilamina hidrocloreto con valoración hasta el punto de equivalencia (ISO 9397) (anexo 8.2.8.3).



**Figura 4.1** : Estructuras fenólicas con posición C-3 libre en el anillo aromático determinadas en las ligninas modificadas

#### **4.3.4 Diseño experimental y análisis estadístico**

Para estudiar y cuantificar los efectos de las variables sobre los parámetros que definen eficientemente las propiedades de la lignina, hemos usado un diseño factorial de experimentos similar al usado para investigar el comportamiento de la lignina durante el proceso organosolv (Fernández y col., 2004; Gilarranz y col., 2000). Se ha seguido la metodología de la superficie de respuesta utilizando un diseño central compuesto. Este diseño permite estudiar el efecto de dos factores en 11 experimentos en bloque singular. Los dos variables fueron el tiempo reacción (**tr**) y la temperatura de reacción (**Tr**) ; y las respuestas estudiadas fueron los hidroxilos fenólicos, sólido recuperado, protones aromáticos, contenido en lignosulfonato,  $M_w$  y  $M_n$ . Los rangos explorados fueron 116-180°C y 18-103min para la temperatura y el tiempo de reacción respectivamente. El orden de los experimentos se ha aleatorizado completamente. La matriz experimental con los resultados se muestran en las tablas 4.1 y 4.2. Las diferentes respuestas han sido analizadas con el programa STATGRAPHICS PLUS 5.0 (2000).

### **4.4 Resultados y discusión**

#### **4.4.1 Hidrólisis alcalina**

Por la concentración del hidróxido de sodio utilizada, el porcentaje adecuado de la solución de lignina es alrededor del 10%. En la tabla 4.1 se reflejan las variaciones del pH de las soluciones de lignina obtenidas en diferentes condiciones de reacción. Sin ninguna excepción el pH de las soluciones de lignina disminuye incrementando la severidad del tratamiento. Esta disminución en el pH es consecuencia de la formación de compuestos ácidos que a su vez reaccionan con el hidróxido de sodio provocando su neutralización.

#### **4.4.2 Diseño de los experimentos**

Los variables de respuesta del diseño de experimentos incluyen los hidroxilos fenólicos, protones aromáticos, rendimiento en sólido, contenido en lignosulfonato,  $M_w$  y  $M_n$  (tablas 4.1 y 4.2). Cada una de ellas se analiza independientemente a luz de los métodos estadísticos del diseño de experimentos. Todas las pruebas de hipótesis se han realizado a un nivel de confianza del 95%.

#### 4.4.2.1 Rendimiento en sólido

El ANOVA para el rendimiento en sólido recuperado se muestra en la tabla 4.3 y los gráficos en las figuras 4.2 y 4.3. Se observa claramente que los dos factores, tiempo y temperatura del tratamiento, son significativos. El modelo ajustado en este caso da una  $R^2$  de 98.0% y una desviación estándar de los residuos (SDR) de 0.629%.

La superficie de respuesta modelada correspondiente indica que un incremento en la severidad del tratamiento contribuye a una disminución de la cantidad del lignosulfonato recuperado. La misma tendencia ha sido observada por Miller (Miller y col., 1999) estudiando la despolimerización de la lignina con diferentes bases en medio orgánico en microreactores en modo discontinuo. Esto se debe a la evaporación, durante la fase de recuperación, de los compuestos volátiles generados a altas severidades del tratamiento durante la reacción.

**Tabla 4.2:** Resultados del diseño de experimentos

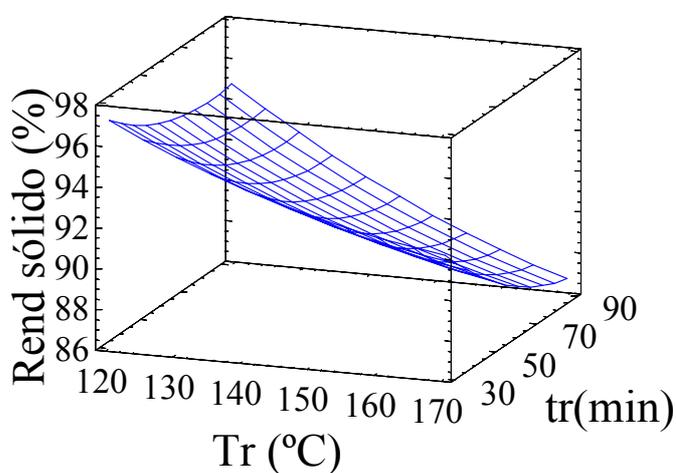
Muestras	Tr (°C)	tr (min)	OH-fen <sup>a</sup>	LS	OH-fen <sup>b</sup>	% H-arilos	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	incremento de centros activos (%)
LS <sub>0</sub>	-----	----	1.15	62.5	1.84	10.25	8512	1377	6.2	
LS <sub>1</sub>	125	30	1.39	66.5	2.09	12.55	6917	1383	5.0	<b>21</b>
LS <sub>2</sub>	125	90	1.54	68.4	2.25	12.26	5820	1277	4.6	<b>34</b>
LS <sub>3</sub>	170	30	1.55	68.3	2.27	12.42	5392	1290	4.2	<b>35</b>
LS <sub>4</sub>	170	90	1.78	70.8	2.51	14.42	4634	1148	4.0	<b>55</b>
LS <sub>5</sub>	147.5	60	1.60	66.9	2.39	12.40	5520	1346	4.1	<b>39</b>
LS <sub>6</sub>	147.5	60	1.64	66.8	2.45	12.41	5740	1290	4.5	<b>43</b>
LS <sub>7</sub>	147.5	60	1.58	66.1	2.39	11.65	5810	1277	4.6	<b>37</b>
LS <sub>8</sub>	180	60	1.72	69.6	2.49	12.72	4718	1228	3.8	<b>50</b>
LS <sub>9</sub>	116	60	1.30	64.3	2.02	12.76	7025	1380	5.1	<b>13</b>
LS <sub>10</sub>	147.5	18	1.51	65.4	2.30	12.54	6125	1330	4.6	<b>31</b>
LS <sub>11</sub>	147.5	103	1.70	66.8	2.54	12.89	5290	1280	4.1	<b>48</b>

<sup>a</sup> tipos de fenoles I y II en la figura 4.1.

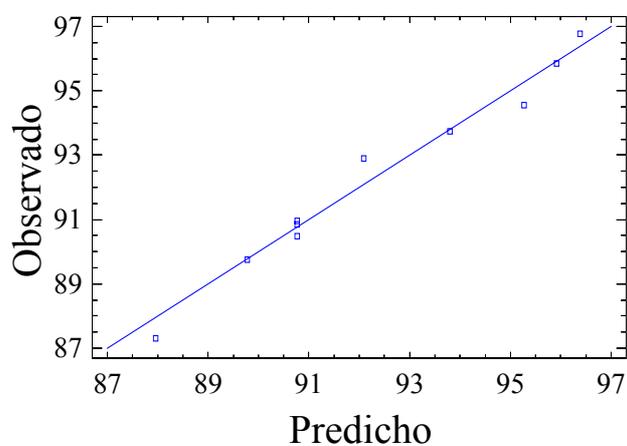
<sup>b</sup> OH fenólicos relacionados al contenido en lignosulfonato.

**Tabla 4.3:** Análisis de variancia para el rendimiento en sólido recuperado.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Media de cuadrados	Razón F	Área bajo la curva
A:Tr	63,9946	1	63,9946	161,45	0,0001
B:tr	30,9758	1	30,9758	78,15	0,0003
AA	2,11942	1	2,11942	5,35	0,0687
AB	1,8225	1	1,8225	4,60	0,0849
BB	4,50192	1	4,50192	11,36	0,0199
Error total	1,98186	5	0,396371		
Total (corr.)	102,909	10			



**Figura 4.2 :** Rendimiento en sólido. Superficie de respuesta estimada.



**Figura 4.3 :** Rendimiento en sólido. Valores observados frente a valores predichos por el modelo.

Se puede constatar una muy buena correlación entre los valores observados y los valores predichos por el modelo, tal como se observa en el gráfico respectivo. El modelo ajustado es el siguiente:

$$\text{Rendimiento en sólido (\%)} = 134,02 - 0,419348*Tr - 0,0368664*tr + 0,00119978*Tr^2 - 0,001*Tr*tr + 0,000990108*t^2$$

A partir de este modelo, y si el objetivo fuera sólo maximizar el rendimiento en sólido, se obtendrá el 99.08% en las condiciones de temperatura de 116°C y tiempo de reacción de 18 minutos. Así que se puede recuperar el máximo de sólido reaccionado cuando se trabaja en los extremos bajos de los dos factores. Desafortunadamente estas condiciones, como se demostrará posteriormente, no coinciden con los niveles de los dos factores correspondientes que han generado buenas características deseables en las ligninas destinadas para formular adhesivos. Por tanto, este factor se tendrá en cuenta, como factor económico en este procesos.

#### 4.4.2.2 Contenido de hidroxilos fenólicos

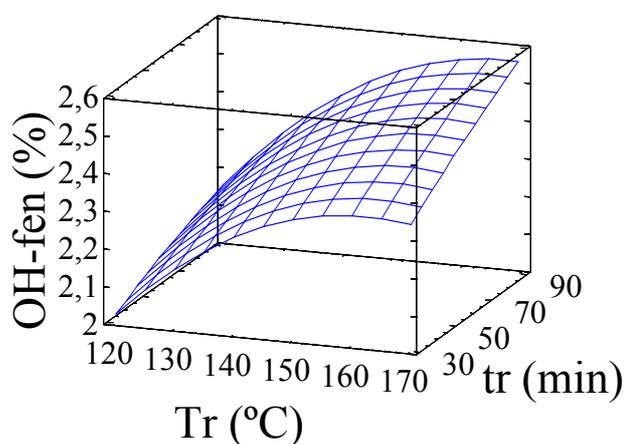
El ANOVA para los hidroxilos fenólicos se muestra en la tabla 4.4 y los gráficos en las figuras 4.4 y 4.5. Se observa claramente que los dos factores, temperatura y tiempo, son significativos. El modelo ajustado en este caso da una R<sup>2</sup> de 94,35% y una desviación estándar de los residuos (SDR) de 0.057%.

La superficie de respuesta modelizada indica que un incremento en la severidad del tratamiento contribuye de forma espectacular al incremento en el contenido de los hidroxilos fenólicos. El aumento de dichos grupos es atribuido a la ruptura de los enlaces  $\alpha$ - y  $\beta$ -éteres. En efecto, la ruptura, de dichos enlaces,  $\alpha$ -O-4 y  $\beta$ -O-4, da lugar a un aumento de grupos hidroxilos en la posición 4 del anillo aromático (Sarkanen y col., 1990; McDonough y col., 1993). El mismo comportamiento ha sido observado por Gilárranz (Gilárranz y col., 2000) en su estudio del comportamiento de la lignina del *Eucliptus glóbulus* durante el pulpeo organosolv con metanol como agente de cocción.

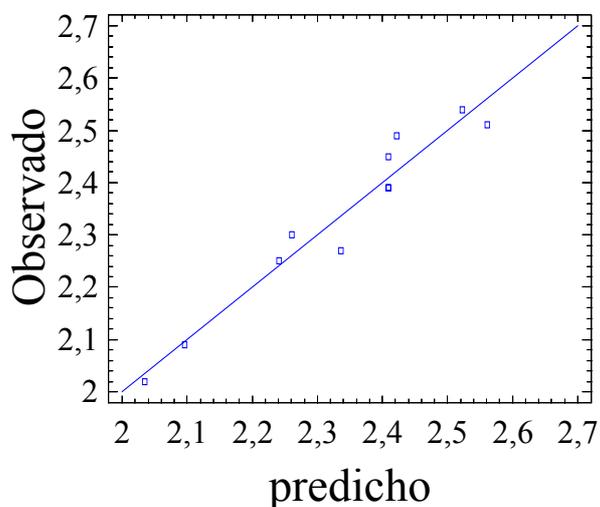
Los valores encontrados para los hidroxilos fen3licos en las diferentes ligninas reaccionadas oscilan entre 2.1-2.6% y son del mismo rango comparados a otras ligninas industriales del tipo Kraft y otras ligninas derivadas del proceso sosa. Estas 3ltimas presentan altos valores de hidroxilos fen3licos, y por lo tanto, son las m3s deseables para la formulaci3n de adhesivos. Se han encontrado altos valores de hidroxilos fen3licos para las muestras LS<sub>4</sub>, LS<sub>8</sub>, y LS<sub>11</sub>.

**Tabla 4.4:** An3lisis de variancia para el contenido de hidroxilos fen3licos

Fuente de variaci3n	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Media de cuadrados	Raz3n F	3rea bajo la curva
A:Tr	0,157423	1	0,157423	48,42	0,0009
B:tr	0,0687046	1	0,0687046	21,13	0,0059
AA	0,0475131	1	0,0475131	14,62	0,0123
AB	0,0016	1	0,0016	0,49	0,5143
BB	0,000519255	1	0,000519255	0,16	0,7059
Error total	0,0162549	5	0,00325097		
Total (corr.)	0,287855	10			



**Figura 4.4:** Hidroxilos fen3licos (%). Superficie de respuesta estimada



**Figura 4.5:** Hidroxilos fen3licos (%). Valores observados frente a valores predichos por el modelo

Se observa también de la superficie de respuesta que la temperatura de reacción tiene mayor influencia a tiempos largos de reacción. La única interacción significativa es la temperatura de reacción que genera una pérdida en los OH fen3licos. Así se ve claro que el aumento de la temperatura puede favorecer la formación de los OH fen3licos y al mismo tiempo generar efectos contrarios.

Se puede constatar una muy buena correlación entre los valores observados y los valores predichos por el modelo, tal como se observa en el gráfico de la figura 4.5. El modelo ajustado es el siguiente:

$$\text{OH-fen (\%)} = -2,37803 + 0,0574359 \cdot \text{Tr} - 0,0000070677 \cdot \text{tr} - 0,000179639 \cdot \text{Tr}^2 + 0,0000296296 \cdot \text{Tr} \cdot \text{tr} - 0,0000106335 \cdot \text{tr}^2$$

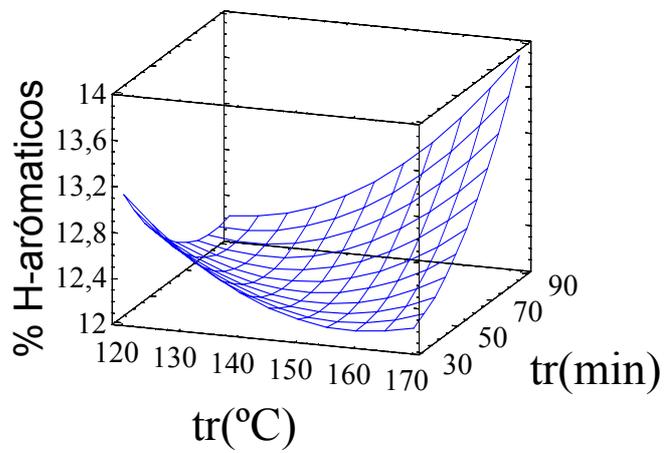
A partir de este modelo, y con el objetivo de maximizar el contenido de los hidroxilos fen3licos, se puede obtener un contenido máximo de hidroxilos fen3licos del orden de 2,60% en las condiciones de temperatura de 168,5 y a un tiempo de 103 minutos.

### 4.4.2.3 Contenido de protones aromáticos

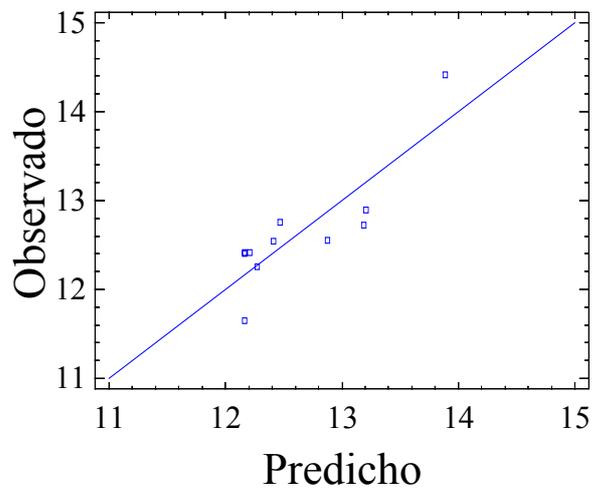
La espectroscopía de resonancia magnética nuclear es una técnica muy útil para seguir la evolución de los grupos funcionales, como los grupos aromáticos. El ANOVA para los protones aromáticos se muestra en la tabla 4.5 y los gráficos en las figuras 4.6 y 4.7. El modelo ajustado en este caso da una  $R^2$  de 0.730 y una desviación estándar de los residuos (SDR) de 0.495. Los dos factores, temperatura y tiempo de reacción, no son significativos a un nivel de confianza de 95%. Pero, en todos los experimentos realizados (tabla 4.2), las ligninas reaccionadas presentan un alto contenido de protones aromáticos respecto a la lignina original. En la figuras 4.8 y 4.9 se presentan los espectros de la lignina original y la lignina que presenta el máximo contenido de los protones aromáticos para visualizar la evolución del área de dichos protones.

La superficie de respuesta modelada (figura 4.6) indica que a temperaturas bajas, el aumento en el tiempo de reacción provoca una disminución del contenido de los protones aromáticos. Esto se debe probablemente a las reacciones de condensación de la lignina que son frecuentes en el medio alcalino. Por el contrario, a altas temperaturas, el incremento del tiempo de reacción resulta en un aumento del contenido de los protones aromáticos. Así, se ha encontrado un alto contenido de protones aromáticos en LS<sub>4</sub>, LS<sub>8</sub> y LS<sub>11</sub>. Esto se debe al bajo grado de sustitución en el anillo aromático respecto a la lignina original. Por lo tanto, se espera que se pueden introducir un elevado contenido de grupos hidroximetilo en el anillo aromático durante su reacción con el formaldehído, o en la formulación de resinas lignina-fenol-formaldehído, o en la formulación de mezclas de adhesivos de ligninas hidroximetiladas y pMDI.

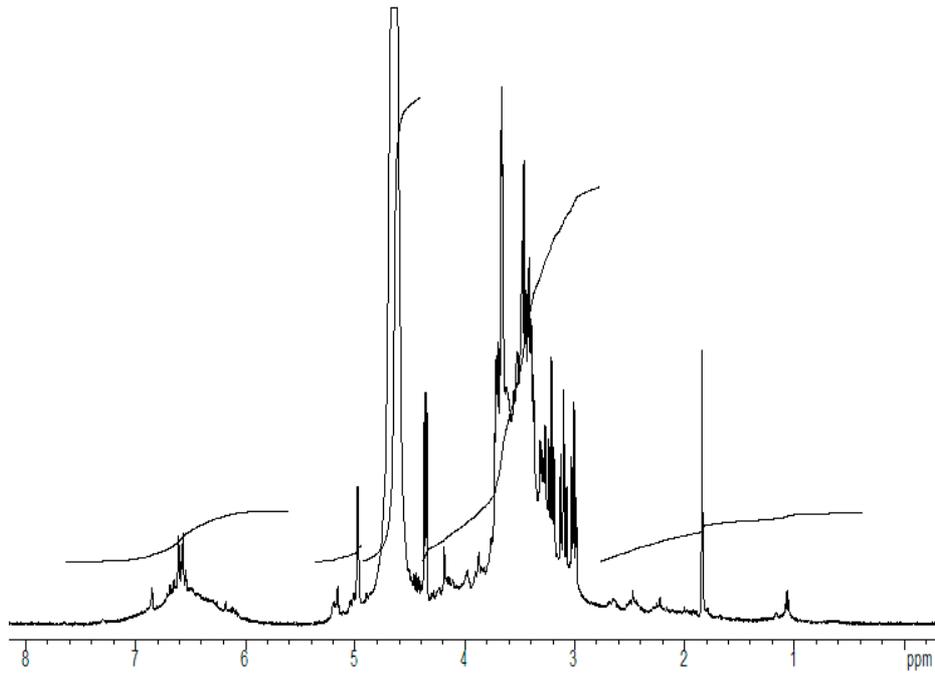
Diferentes estudios sobre la despolimerización de lignina en medio alcalino han demostrado que mientras mayor es la severidad del tratamiento se generan más compuestos fenólicos (Monlin y col., 1991). Por otro lado, también existe un gran riesgo de repolimerización entre las unidades de lignina y en consecuencia pérdidas de los protones aromáticos que es una de las características buscadas en las ligninas modificadas. Estas características son un mayor contenido de los OH fenólicos a la vez que un mayor contenido en protones aromáticos.



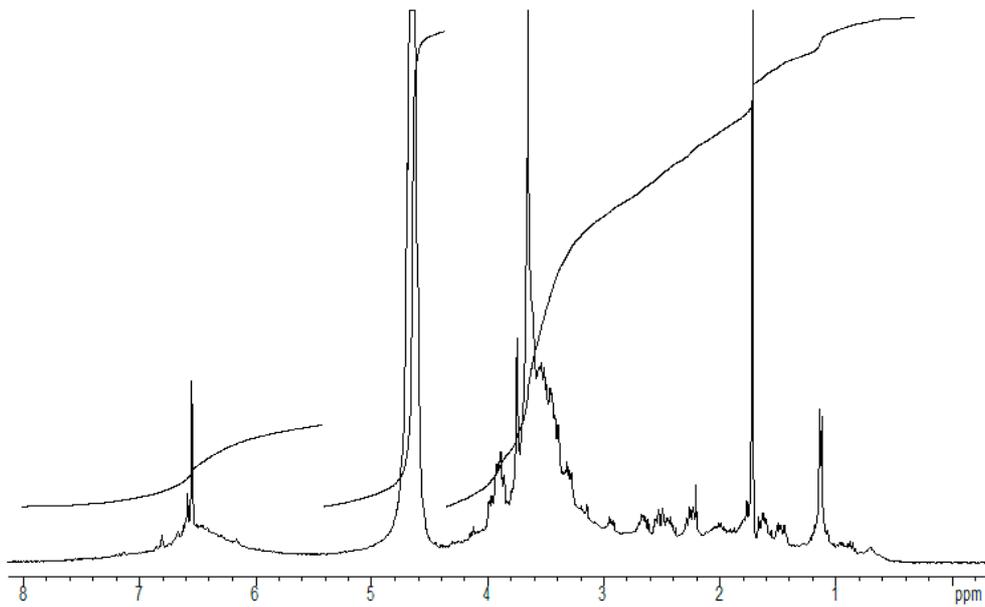
**Figura 4.6:** Protones arom3ticos. Superficie de respuesta estimada.



**Figura 4.7:** Protones arom3ticos (%). Valores observados frente a valores predichos por el modelo.



**Figura 4.8:** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del lignosulfonato original.



**Figura 4.9:** Espectro RMN-<sup>1</sup>H del lignosulfonato reaccionado a 170°C y 90min.

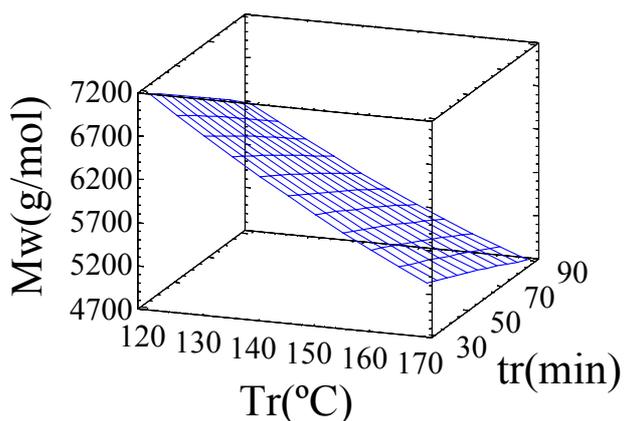
**Tabla 4.5:** Análisis de variancia para el contenido de protones aromáticos.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Media de cuadrados	Razón F	Área bajo La curva
A:Tr	0,453285	1	0,453285	1,84	0,2332
B:tr	0,581781	1	0,581781	2,36	0,1851
AA	0,607767	1	0,607767	2,46	0,1772
AB	1,31103	1	1,31103	5,32	0,0693
BB	0,578648	1	0,578648	2,35	0,1861
Total error	1,23285	5	0,24657		
Total (corr.)	4,55316	10			

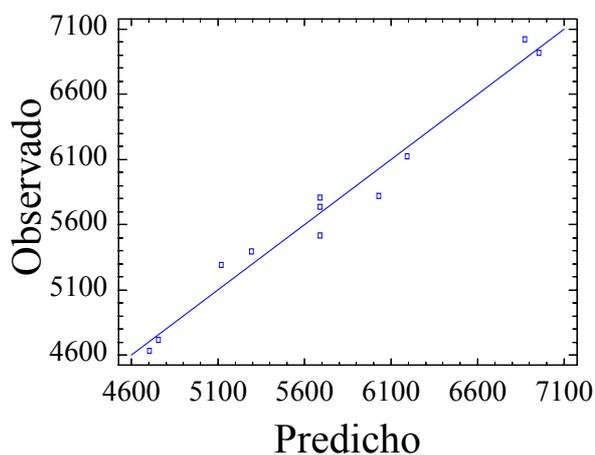
#### 4.4.2.4 Peso molecular medio en peso ( $M_w$ )

El ANOVA para el peso molecular medio en peso ( $M_w$ ) se muestra en la tabla 4.6 y los gráficos en las figuras 4.10 y 4.11. El modelo ajustado en este caso da una  $R^2$  del orden de 0.971 y una desviación estándar de residuos (SDR) de 181.5 g/mol. Los dos factores, temperatura y tiempo de reacción, son significativos a un nivel de confianza de 95%. La superficie de respuesta modelizada indica que un aumento en la severidad del tratamiento contribuye drásticamente a una disminución del peso medio molecular en peso ( $M_w$ ), y por consiguiente, una extensiva despolimerización de las moléculas de la lignina.

La disminución del peso medio molecular en peso está corroborado por el incremento en los grupos hidroxilos fenólicos. Esto se debe principalmente a la rotura de los enlaces éteres-  $\alpha$  y  $-\beta$ . En efecto, la rotura de estos enlaces produce una disminución del peso molecular de la lignina. El rango de peso molecular determinado (4634-6917g/mol) es bajo comparando a otros señalados en la literatura del análisis del lignosulfonato (Fredheim y col., 2003; Chen y Li, 2000).



**Figura 4.10:** Peso molecular medio en peso. Superficie de respuesta estimada.



**Figura 4.11:** Peso molecular medio en peso. Valores observados frente a valores predichos por el modelo.

**Tabla 4.6:** Análisis de variancia para el peso molecular medio en peso.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Media de cuadrados	Razón F	Área bajo la curva
A:Tr	4,47303E6	1	4,47303E6	135,74	0,0001
B:tr	1,14824E6	1	1,14824E6	34,84	0,0020
AA	27988,6	1	27988,6	0,85	0,3990
AB	28730,3	1	28730,3	0,87	0,3933
BB	1075,17	1	1075,17	0,03	0,8638
Error total	164769,0	5	32953,8		
Total (corr.)	5,83378E6	10			

Se puede constatar una muy buena correlación entre los valores observados y los valores predichos por el modelo, tal como se observa en el gráfico de la figura 4.11. El modelo ajustado es el siguiente:

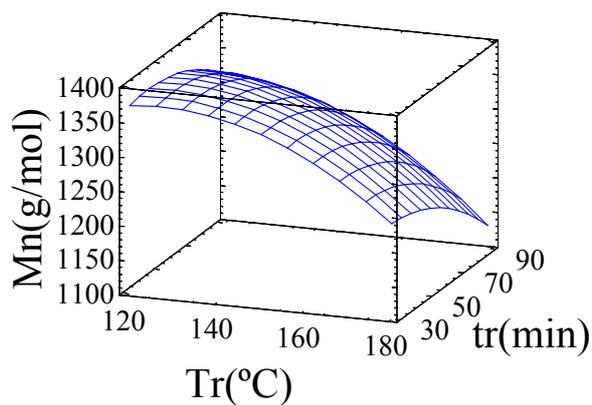
$$\text{Mw} = 15393,2 - 81,3629 \cdot \text{Temp} - 29,3045 \cdot \text{time} + 0,137875 \cdot \text{Temp}^2 + 0,125556 \cdot \text{Temp} \cdot \text{time} - 0,0153011 \cdot \text{time}^2$$

A partir de este modelo, y con el objetivo de minimizar el peso molecular medio en peso dentro del intervalo de estudio se puede trabajar a una temperatura de 180°C y un tiempo de 103 minutos. El peso molecular correspondiente a estas condiciones es 4362.1(g/mol).

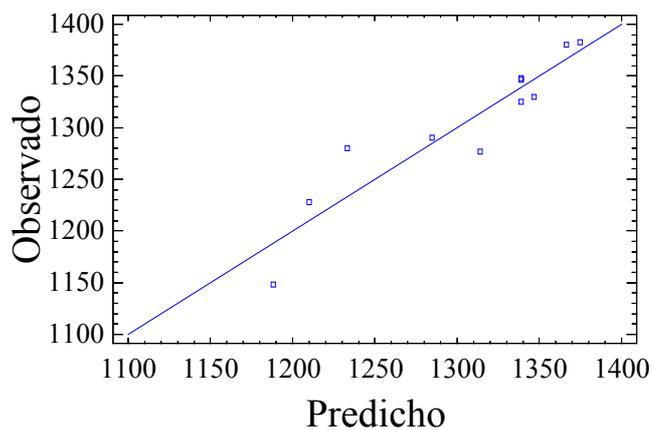
#### 4.4.2.5 Peso molecular medio en número (Mn)

El ANOVA para el peso molecular medio en número se muestra en la tabla 4.7 y los gráficos en las figuras 4.12 y 4.13. El modelo ajustado en este caso presenta una  $R^2$  de 0,868 y una desviación estándar de residuos (SDR) de 36g/mol. Los dos factores estudiados, temperatura y tiempo, son significativos a un intervalo de confianza de 95%.

La superficie de respuesta modelada en este caso indica que el aumento en la severidad del tratamiento conduce a una disminución del peso molecular medio en número y por consiguiente un peso molecular medio en número de las diferentes ligninas despolimerizadas muy bajo. La disminución del peso molecular medio en número tiene las mismas explicaciones ya señaladas por el peso molecular medio en peso. El rango de Mn determinado para todas las ligninas reaccionadas esta entre 1148-1383 g/mol.



**Figura 4.12:** Peso molecular medio en número. Superficie de respuesta estimada.



**Figura 4.13:** Peso molecular medio en número. Valores observados frente a valores predichos por el modelo.

**Tabla 4.7:** Análisis de variancia para el peso molecular medio en número.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Media de cuadrados	Razón F	Área bajo la curva
A:Tr	23289,1	1	23289,1	18,22	0,0080
B:tr	12382,5	1	12382,5	9,69	0,0265
AA	3429,24	1	3429,24	2,68	0,1624
AB	324,0	1	324,0	0,25	0,6360
BB	3298,33	1	3298,33	2,58	0,1691
Error total	6391,34	5	1278,27		
Total (corr.)	48439,6	10			

Se puede constatar una muy buena correlación entre los valores observados y los valores predichos por el modelo, tal como se observa en el gráfico de la figura 4.13. El modelo ajustado es el siguiente:

$$\text{Mn} = 506,041 + 12,6444 \cdot \text{Temp} + 3,87198 \cdot \text{time} - 0,0482607 \cdot \text{Temp}^2 - 0,0133333 \cdot \text{Temp} \cdot \text{time} - 0,0267998 \cdot \text{time}^2$$

A partir de este modelo, y con el objetivo de minimizar el peso molecular medio en número, se puede operar a una temperatura de 180°C y un tiempo de 103 minutos para obtener un Mn de 1085,69 (g/mol).

#### 4.4.2.6 Polidispersidad

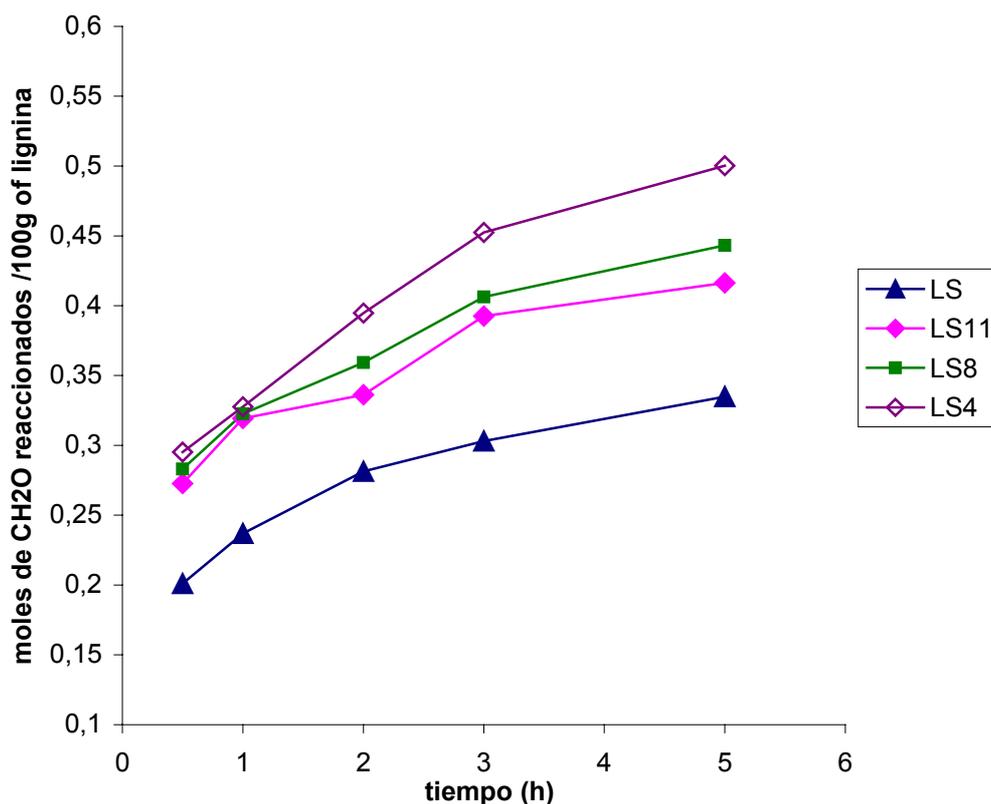
La polidispersidad de las ligninas reaccionadas ( $M_w/M_n$ ) también disminuye aumentando la severidad del tratamiento. Este parámetro presenta valores de entre 3.8-4.1 para LS<sub>8</sub>, LS<sub>11</sub> y LS<sub>4</sub>. En efecto, el incremento de la severidad del tratamiento aumenta la fragmentación de la lignina y conduce a la obtención de una estrecha distribución de pesos moleculares. Este comportamiento ha sido reportado por Gilarránz (Gilarránz y col., 2000), quien ha observado la disminución de la polidispersidad, de diferentes fracciones de lignina recuperada, con el aumento de la severidad del tratamiento durante el proceso de pulpeo organosolv con metanol.

#### 4.4.2.7 Reactividad de lignina con el formaldehído

El objetivo de este experimento es la evaluación de la reactividad de la lignina con el formaldehído y demostrar cuál de las ligninas producidas a diferentes condiciones de reacción puede ser incorporada en la formulación de adhesivos. Para formular adhesivos tipo lignina-fenol-formaldehído o mezclas de adhesivos con el pMDI, la lignina en primer lugar debe reaccionar con el formaldehído para introducir los grupos hidroximetilos en su anillo aromático (Wooten y col., 1988). Para evitar presencia de lignina no reaccionada o alto contenido de formaldehído libre en los adhesivos formulados, es necesario conocer su reactividad a priori, es decir, la estequiometría de la reacción (Jin y col., 1990). Así, cuando se requiere sustituir una parte del fenol por la lignina, es deseable definir qué cantidad de formaldehído se necesita para reaccionar con el lignosulfonato por las diferencias que se

presentan entre una lignina y otra. La relaci3n lignina-formaldehído ha sido determinada por el ensayo de reactividad de lignina con el formaldehído desarrollado por Wooten (Wooten y col., 1988), lo cual define la cantidad en moles de formaldehído por 100g de lignina que se debe usar en los experimentos de formulaciones de adhesivos. La representaci3n gráfica de  $\text{CH}_2\text{O}/100\text{g}$  a  $45^\circ\text{C}$  se ve reflejada en la figura 4.14.

En la figura 4.14 se representan las ligninas  $\text{LS}_4$ ,  $\text{LS}_8$  y  $\text{LS}_{11}$  cuya reactividad es mayor a la lignina original  $\text{LS}$ . Se ha logrado mejorar en más del 50% de la reactividad de la lignina con el formaldehído. Esto se corrobora por el incremento en los centros activos en estas ligninas que se observa en la tabla 4.2 , el aumento de los grupos hidroxilos fen3licos y el contenido en protones aromáticos, que son las características necesarias y deseables en las ligninas destinadas al uso en adhesivos para paneles, además de un bajo peso molecular.



**Figura 4.14** : Evoluci3n de moles de  $\text{CH}_2\text{O}$  reaccionado / 100g de lignina.

#### 4.4.2.8 Contenido del lignosulfonato

El ANOVA para el contenido del lignosulfonato se muestra en la tabla 4.8 y los gr3ficos en las figuras 4.15 y 4.16. El modelo ajustado en este caso da una  $R^2$  del orden de 0.703 y una desviaci3n est3ndar de los residuos del 0.439%. Los dos factores, temperatura y tiempo, son significativos a un nivel de confianza de 95%. La superficie de respuesta modelizada (Figura 4.15) indica que un incremento de la severidad del tratamiento incrementa el contenido en lignosulfonato, generando una lignina m3s pura que la lignina original. Esto se debe esencialmente, a la degradaci3n de los carbohidratos en compuestos vol3tiles y su subsiguiente evaporaci3n en el proceso de aislamiento.

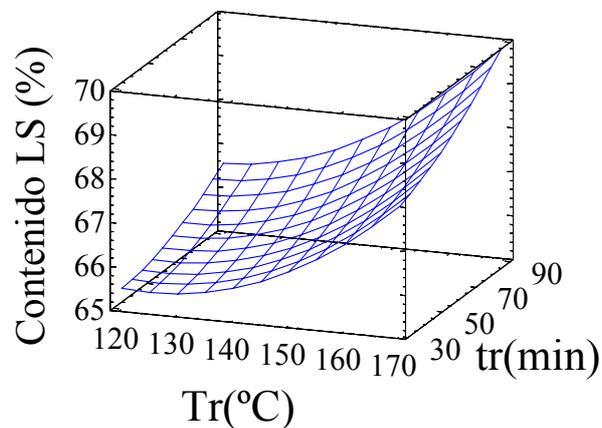


Figura 4.15: Contenido del lignosulfonato. Superficie de respuesta estimada

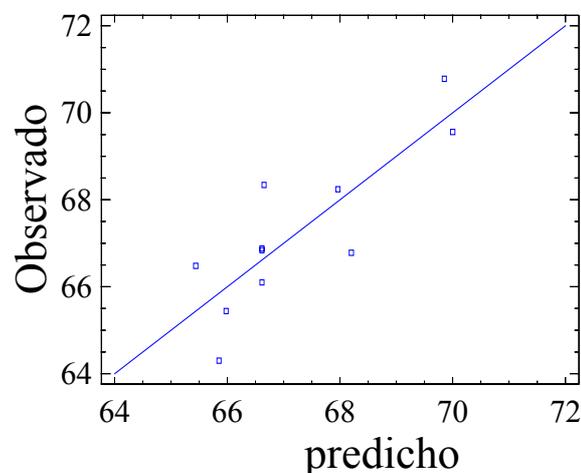


Figura 4.16: Contenido del lignosulfonato. Valores observados frente a valores predichos por el modelo.

**Tabla 4.8 :** Análisis de variancia para el contenido del lignosulfonato

Fuente de variaci3n	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Media de cuadrados	Raz3n F	Área bajo la curva
A:Tr	16,4567	1	16,4567	85,30	0,0115
B:tr	4,83254	1	4,83254	25,05	0,0377
AA	2,31095	1	2,31095	11,98	0,0743
AB	0,112225	1	0,112225	0,58	0,5253
BB	0,300547	1	0,300547	1,56	0,3383
Error total	0,385867	2	0,192933		
Total (corr.)	34,4116	10			

Se puede constatar una muy buena correlaci3n entre los valores observados y los valores predichos por el modelo, tal como se observa en el grÁfico respectivo. El modelo ajustado es el siguiente:

$$LS = 86,0516 - 0,320874 * Tr - 0,0414083 * t + 0,00125282 * Tr^2 + 0,000248148 * Tr * t + 0,000255823 * t^2$$

A partir de este modelo, y si el objetivo fuera maximizar el contenido del lignosulfonato, se debe operar a una temperatura de 180°C y a un tiempo de reacci3n de 103 minutos para obtener una lignina con un contenido de lignosulfonato del orden de ~ 72%.

## 4.5. Conclusiones

En este capítulo se han estudiado los efectos de las variables del proceso, temperatura y tiempo, sobre las propiedades deseables en ligninas destinadas a la producción de adhesivos para paneles. Las superficies de respuesta modelizadas muestran que estos dos factores estudiados afectan los hidroxilos fenólicos, protones aromáticos y distribución de peso molecular.

A raíz de estos resultados se pueden sacar dos conclusiones de gran importancia:

- (i) El tratamiento alcalino de ligninas altamente condensadas como el lignosulfonato produce un aumento de sus grupos funcionales tal como los hidroxilos fenólicos y los protones aromáticos. Este efecto los convierte en materiales más deseables para la formulación de adhesivos.
- (ii) El lignosulfonato producido a 170 °C y 90 min (muestra LS<sub>4</sub>) muestra las mejores características para la formulación de adhesivos modificados con lignina debido a su alto contenido en los hidroxilos fenólicos y protones aromáticos. También, exhibe una alta reactividad hacia el formaldehído respecto a las diferentes ligninas producidas en otras condiciones.

## 4.6 Referencias

- Alonso. M. V., J. J. Rodríguez., Oliet. M., Rodríguez. F., García. J., Gilarranz. M. A., **2001**. Characterization and structural modification of ammoniac lignosulfonate by methylation. *Journal of applied polymer science*, vol. 82. 2661-2668.
- Alonso. M. V., Oliet. M., Rodríguez. F., Astarloa. G., Echeverría. J. M. **2004**. Use of methylated softwood ammonium lignosulfonate as partial substitute of phenol in resin manufacture. *Journal of applied polymer science*. 94. 643-650.
- Benar. P, Adilson. R.G, Dalmo. M, Ulf. S. **1999**. Eucalyptus organosolv lignins: study of the hydroxylation and use in resins. *Bioresource technology* (68). 11-16.
- Clavé, L. **1990**. Industrial application of phenolic-lignin adhesives. Paper presented at XIX IUFRO World Congress, Montreal, Canada.
- Chen, F., Li. J., **2000**. aqueous gel permeation chromatographic methods for technical lignins. *Journal of wood chemistry and technology*. 20(3). 265-276.
- El Mansouri N. E., Salvadó. J. **2005**. Structural Characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, Kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. *Industrial crops and products*. Article in press.
- Fernández. A., Oliet. M., Gilarranz. M. A., Alonso. M. V., Rodríguez. F. **2004**. Caracterización de Ligninas Organosolv procedentes de Kenaf (*hibiscus Cannabinus* L). Congreso ibero americano de Celulosa y papel.
- Fredheim, G.E., braaten, S.M., Christensen, B.E. **2003**. Comparison of molecular weight and molecular weight distributions of softwood and hardwood lignosulfonates. *Journal of wood chemistry and technology*. 23(2). 197-215.
- Gonçalves. A. R., Benar. P. **2001**. Hydroxylation and oxidation of organosolv lignins and utilization of the products. *Bioresource technology* (79). 103-111.
- Gosselink, R.J.A., de Jong, E., Guran. B., Abächerli. A. **2004**. Co-ordination network for lignin-standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). *Industrial Crops and Products*. 20, 121-129.
- Gilarranz. M. A., Rodríguez. F., Oliet. M. **2000**. Lignin Behavior During the autocatalyzed methanol pulping of Eucalyptus Globulus: Changes in molecular weight and functionality. *Holzforschung*. 54. 373-380.
- Hemingway, R.W., Connors, A.H., Branham, S.J., **1989**. Adhesives from Renewable Resources. ACS Symposium series. American chemical society . Washington.
- ISO9397. **1997**. Plastics. Phenolic resins. Determination of free-formaldehyde content. Hydroxylamine hydrochloride method.

- Jin, L., Sellers, T.Jr., Schultz, T.P., Nicholas, D.D. **1990**. Utilization of lignin modified by brown-rot fungi. Properties of flakeboard produced with a brown-rotted lignin modified phenolic adhesives. *Holzforschung*. 44. 207-210.
- Lin, S.Y., **1992**. Ultraviolet spectrophotometry, In: Lin, S. Y., Dence, C. W. (Eds), *Methods in Lignin Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 215-232.
- McDonough, T.J. **1993**. The chemistry of organosolv delignification. *Tappi Journal*. 76 (8). 186-193.
- Miller, J.E., Evans, L., Littlewolf, A., Trudell, D.E. **1999**. Batch microreactor studies of lignin and lignin model compounds depolymerization by bases in alcohol solvents. *Fuel* (78). 1363-1366.
- Monlin, K., Hse, C.Y., Dee, H.H., **1991**. Alkali treated Kraft lignin as a component in flakeboard resins. *Holzforschung*. 45, 47-54.
- Muller, P.C., Kelly, S.S., Glasser, W.G. **1984**. Engineering plastics from lignin. IX. Phenolic resin synthesis and characterization. *Journal of Adhesion*. 17. 185-206.
- Nimz, H.H., **1983**. Lignin-based wood adhesives. In Pizzi, A. (Eds), *Wood Adhesives Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, New York, pp. 247-288.
- Pizzi, A. and Mittal, K.L, **2003**. *Handbook of Adhesive Technology*, 2nd Edition, Marcel Dekker Inc., New York, pp 1022,
- Pizzi, A., **1994**. *Advanced Wood Adhesives Technology*. Marcel Dekker, New York, pp, 219-241.
- Salvadó, J., Velásquez, J, A., Ferrando, F., **2003**. Effects of Kraft lignin addition in the production of binderless fibreboard from steam exploded *Miscanthus Sinensis*. *Industrial Crops and Products*. (18) 17-23.
- Sarkanen, K.V., **1990**. Chemistry of solvent pulping. *Tappi Journal*. 73(10). 215-219.
- Sellers, T.Jr., Gary D. McGinnis, Thomas M. Ruffin, Eugene R. Janiga, **2004**. Lignin-modified phenol-formaldehyde resin development for fiberboard. *Forest Products Journal*. 54 (9). 45-51.
- Tahir, P.M., Sellers, T.Jr. **1990**. Organosolv lignin-modified phenolic resins for plywood adhesives. *Proceeding of Division 5, XIX IUFRO World Congress, Montreal, Canada*, 207-214.
- Vázquez, G., Freire, S., Rodríguez-Bona, C., González, J., Antorrena, G., **1999**. Structures, and reactivities with formaldehyde, of some acetosolv pine lignins. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 19(4), 537-378.

- Wooten, A.L., Sellers, T. Jr., Tahir, P.Md., **1988**. reaction of formaldehyde with lignin. Forest Products Journal. 38 (6). 45-46.
- Yau, W. W., Kirkland, J.J., Bly, D.D., **1979**. Modern Size-exclusion liquid chromatography. John Wiley and sons, Canada.
- Zakis, G.F. (Ed), **1994**. Functional Analysis of lignins and their derivatives. Tappi Press, Atlanta, GA, p. 65.

## **5. Hidroximetilación de lignina despolimerizada para producción de adhesivos y su aplicación en tableros de partículas**

### **5.1 Resumen**

Se han preparado, caracterizado y ensayado adhesivos basados en la utilización de lignina despolimerizada e hidroximetilada para producir tableros de partículas de uso exterior. Estos adhesivos han permitido obtener paneles de uso exterior que satisfacen las especificaciones estándar internacionales. Los mejores resultados se han obtenido con formulaciones basadas en el uso de lignina con bajo peso molecular y que presenta un incremento en sus sitios activos comparando con ligninas de alto peso molecular utilizadas en el pasado. Se han obtenido resultados aceptables a unos tiempos de prensado suficientemente bajos y cercanos a los usados industrialmente.

### **5.2 Introducción**

La abundancia y la existencia de ligninas como un subproducto de las industrias papeleras y recientemente de los procesos de producción de bioetanol por fines energéticos ha despertado un gran interés en su aprovechamiento. Su utilización en los adhesivos, ha sido y sigue siendo investigada por científicos e industriales por presentar una doble ventaja desde el punto de vista económico y ambiental. La literatura que trata la utilización de la lignina para preparar adhesivos para paneles es abundante y extensa. Las mejores referencias han sido publicados por Pizzi (Nimz, 1983). Aunque existe un gran número de artículos que tratan el uso de la lignina en adhesivos para paneles, sus aplicaciones industriales son muy escasas. En realidad, existen algunos casos de aplicaciones industriales documentados de la utilización de la lignina para adhesivos, y debido a problemas técnicos, económicos, y de proceso la mayoría de ellos no han logrado aplicaciones industriales o se han suspendido después de un corto funcionamiento (Nimz, 1983).

El gran interés de usar la lignina en adhesivos para paneles se ha centrado en su introducción en las resinas fenol-formaldehído (PF) y urea-formaldehído (UF). Las ligninas industriales se caracterizan por su baja reactividad respecto a las resinas fenólicas debido a su bajo contenido de los hidroxilos fenólicos, la alta sustitución en su anillo aromático y el impedimento

estérico que se presentan en su estructura molecular (Vázquez y col., 1999). Esta baja reactividad con el formaldehído ha sido parcialmente superada con la introducción de lignina hidroximetilada en la resina fenol-formaldehído (Clavé, 1990; Tahir y Sellers, 1990). Se han utilizado con éxito mezclas de lignina hidroximetilada y resina fenol-formaldehído en algunas fabricas de tableros contrachapados (Nimz, 1983). Esto es posible porque en este proceso la velocidad de prensado no es un parámetro crítico que determina si el proceso o el producto es económico. La situación es muy diferente cuando se requiere producir tableros de partículas o paneles similares, como los tableros orientados (OSB) y tableros de fibra de media densidad (MDF), donde la velocidad de prensado se considera un parámetro técnico crítico que determina el coste, el beneficio del proceso y del producto final (Stephanou y Pizzi, 1993 ayb).

Los parámetros que definen el problema a resolver cuando se quiere preparar adhesivos basados en la lignina o donde la lignina es el componente mayoritario para los tableros de partículas y contra-chapados son: (i) El adhesivo debe presentar una gran rigidez, por lo tanto una alta densidad de entrecruzamiento en su estado curado. (ii) El adhesivo debe tener la propiedad de un curado rápido, así puede tolerar los tiempos rápidos de prensado equivalentes a los tiempos industrialmente usados. (iii) El adhesivo formulado debe poderse utilizar en los procesos existentes o con poca modificaciones de los mismos.

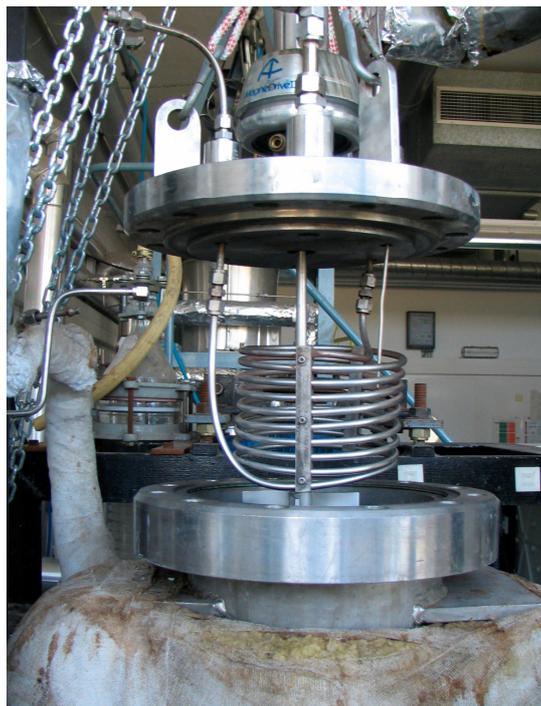
El sistema propuesto desde 1990 para solucionar el problema señalado y la baja reactividad de la lignina esta basado en la introducción de otras reacciones de entrecruzamiento con la lignina hidroximetilada independientemente de sus limitantes características de reactividad. Dicho sistema se basa en la reacción entre el difenilmetano diisocianato polimérico (pMDI) con la lignina hidroximetilada al que se añade previamente pequeñas cantidades de resina fenol-formaldehído tipo resol (Stephanau y Pizzi, 1993ayb). Las diversas reacciones de entrecruzamiento en este sistema son entre lignina-lignina, lignina-fenol, fenol-fenol para formar enlaces metilénicos (-CH<sub>2</sub>-), y también con la formación de enlaces uretano entre los grupos hidroximetilo (-CH<sub>2</sub>OH) de la lignina, de la resina fenol formaldehído y los grupos isocianato (figura 1.4). Estos últimos enlaces son los mayoritarios. Dicho sistema ha funcionado bien y se han producido paneles con buena cohesión interna en tiempos de prensado cortos (Stephanau y Pizzi, 1993b; Batubenga y col., 1995). Sin embargo, no se ha optimizado el sistema propuesto debido al menor interés de usar la lignina en el momento de elaboración de dichos trabajos.

Actualmente, la situación es muy diferente y existe un gran interés en su uso para producir adhesivos basados principalmente en materiales renovables y con menor impacto ambiental. Desde los 1990 no se ha presentado ninguna mejora del sistema propuesto, pero con el reciente interés industrial por la lignina, es muy probable que en un futuro próximo aparecerán grandes novedades en este ámbito. Una de ellas se expone en este trabajo en donde se trata de la utilización de ligninas despolimerizadas e hidroximetiladas para producir adhesivos basados en este material no tóxico y renovable. Se han intentado optimizar las diferentes formulaciones para producir tableros de partículas de uso exterior basándose en el sistema propuesto por Stephanou y Pizzi (Stephanou y Pizzi, 1993a). También se han producido tableros de partículas con tiempos de prensado significativamente reducidos. Todo ello, conservando las características requeridas en los paneles de uso exterior, cumpliendo holgadamente las especificaciones estándar internacionales.

### **5.3. Materiales y métodos**

#### **5.3.1 Materias primas**

La lignina utilizada en el presente trabajo es un lignosulfonato de calcio adquirido a la empresa Ligno-Tech Ibérica en España. Esta lignina se ha despolimerizado en medio alcalino a alta temperatura en el reactor que se presenta en la figura 5.1 (Neus, 2000). La lignina despolimerizada en forma sólida se ha recuperado del medio acuoso a través de un sistema de secado a pulverización “*spray drier*” que se muestra en la figura 5.2. La descripción detallada de los dos equipos se presenta en los anexos (8.1.1 y 8.1.2). El tratamiento para despolimerizar la lignina se ha producido a una temperatura de 170 °C durante 90 min y con un pH de 12.7 en la solución acuosa de lignina. Las principales características de la lignina despolimerizada son: contenido de humedad 5%, contenido de cenizas 4%, contenido del lignosulfonato 66%, grupos hidroxilos fenólicos 2.60%, protones aromáticos 14,5%,  $M_w=4634$  g/mol,  $M_n=1148$ g/mol y  $M_w/M_n=4.0$ . El incremento de los sitios activos resultante es 55%, tal y como se ha descrito en el capítulo 3 (El Mansouri y col., 2006).



**Figura 5.1:** Reactor en modo discontinuo a escala piloto utilizado para despolimerizar lignina.



**Figura 5.2 :** Secador a pulverización en pleno funcionamiento “*Spray drier*”.

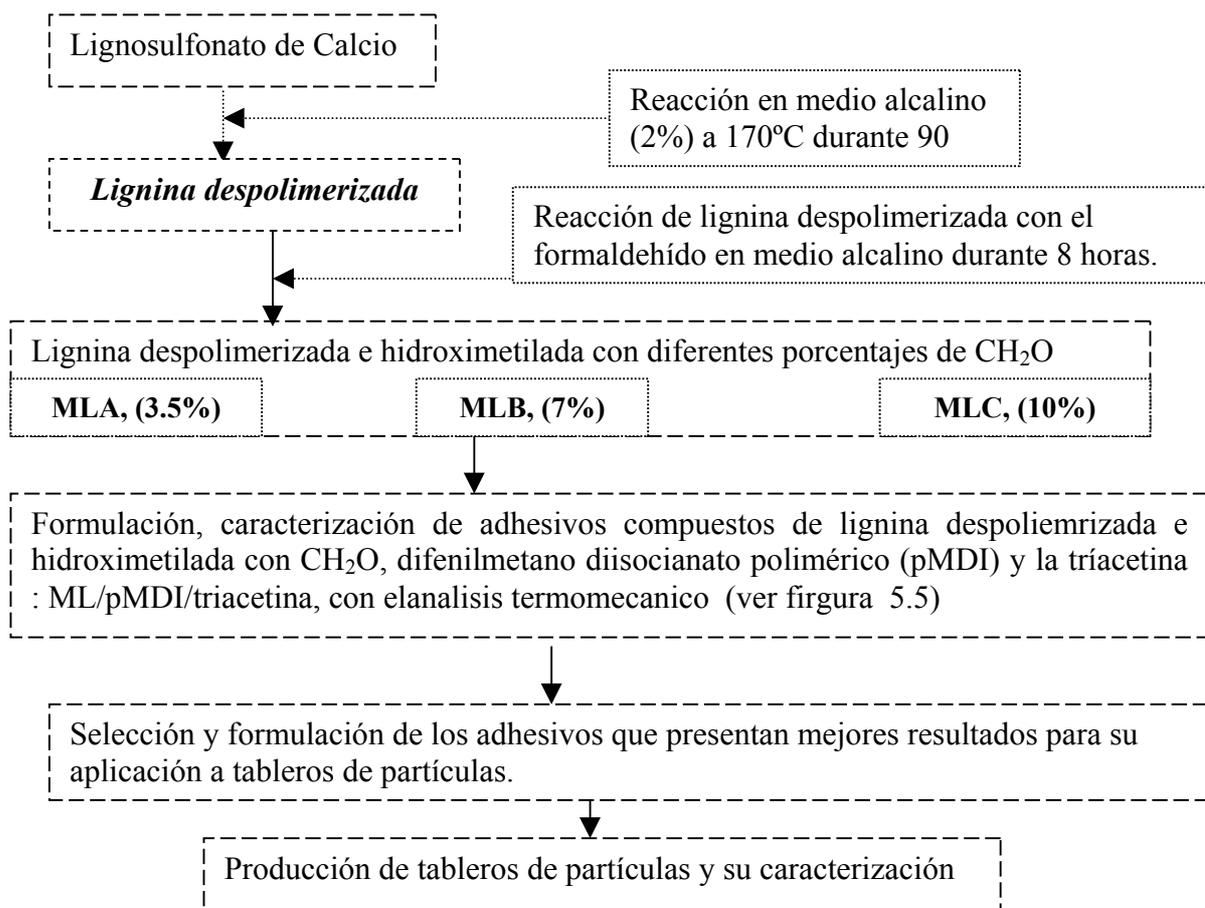
Después de obtener la lignina despolimerizada, la metodología del trabajo que se siguió hasta la producción de los tableros de partículas se resume en el esquema de la figura 5.3.

### **5.3.2 Hidroximetilación de lignina despolimerizada con formaldehído**

En un vaso de 500 ml se añadió a una cantidad de agua de 58.9g unos 29.5g de lignina en forma sólida. Se lleva el pH de esta mezcla a un valor entre 11 y 12 añadiendo pequeñas cantidades de una solución de NaOH (30%, en peso) para facilitar su disolución y lograr un pH adecuado de la mezcla para la reacción de hidroximetilación. La disolución de la lignina se facilitó agitando la disolución durante unos minutos. Se añadió un total de 8.1 g de NaOH (30%) resultando en un pH final de la mezcla de 12.5. Esta disolución se transfiere a un matraz reactor de 250 ml con tres cuellos equipado con un condensador, termómetro y un agitador magnético y se calentó a una temperatura de 58 °C tal y como se muestra en la figura 5.4. Después se añaden 3.5 g de paraformaldehído (96%) a la solución de lignina y se mezcla constantemente con el sistema de agitación/calentamiento durante 8 horas. Esta lignina hidroximetilada preparada con 3.5g de formaldehído la hemos denominado MLA. Del mismo modo, hemos preparado otras ligninas hidroximetiladas con diferentes cantidades de paraformaldehído de 7 g y 10 g denominados MLB y MLC, respectivamente. El contenido sólido de estas resinas resoles oscila entre 30-31%.

### **5.3.3 Preparación de la resina fenol formaldehído (PF)**

En un matraz reactor de 500 ml de tres cuellos con fondo plano equipado con un condensador, un termómetro y un agitador magnético, se introdujeron 94 g de fenol, 40 g de una solución metanol/agua (20/80) y 55 g de paraformaldehído (96%). Esta mezcla se agitó continuamente durante unos 30 minutos a una temperatura de 40°C. Pasado este tiempo se incrementa la temperatura de reacción a 94°C. En ese momento se añadió 20g de una solución de hidróxido de sodio (33%) en cuatro partes de 5g cada uno a 15 minutos. Se procedió al reflujo de la mezcla durante 60 minutos e inmediatamente se enfrió en un baño de hielo para tener una resina de un color amarillo pálido transparente. La resina (PF) obtenida presenta una viscosidad del 750 cps y un contenido de sólido de 60%.



**Figura 5.3** : Esquema ilustrativo de la metodología de trabajo para preparar y ensayar adhesivos basados en lignina despolimerizada e hidroximetilada.



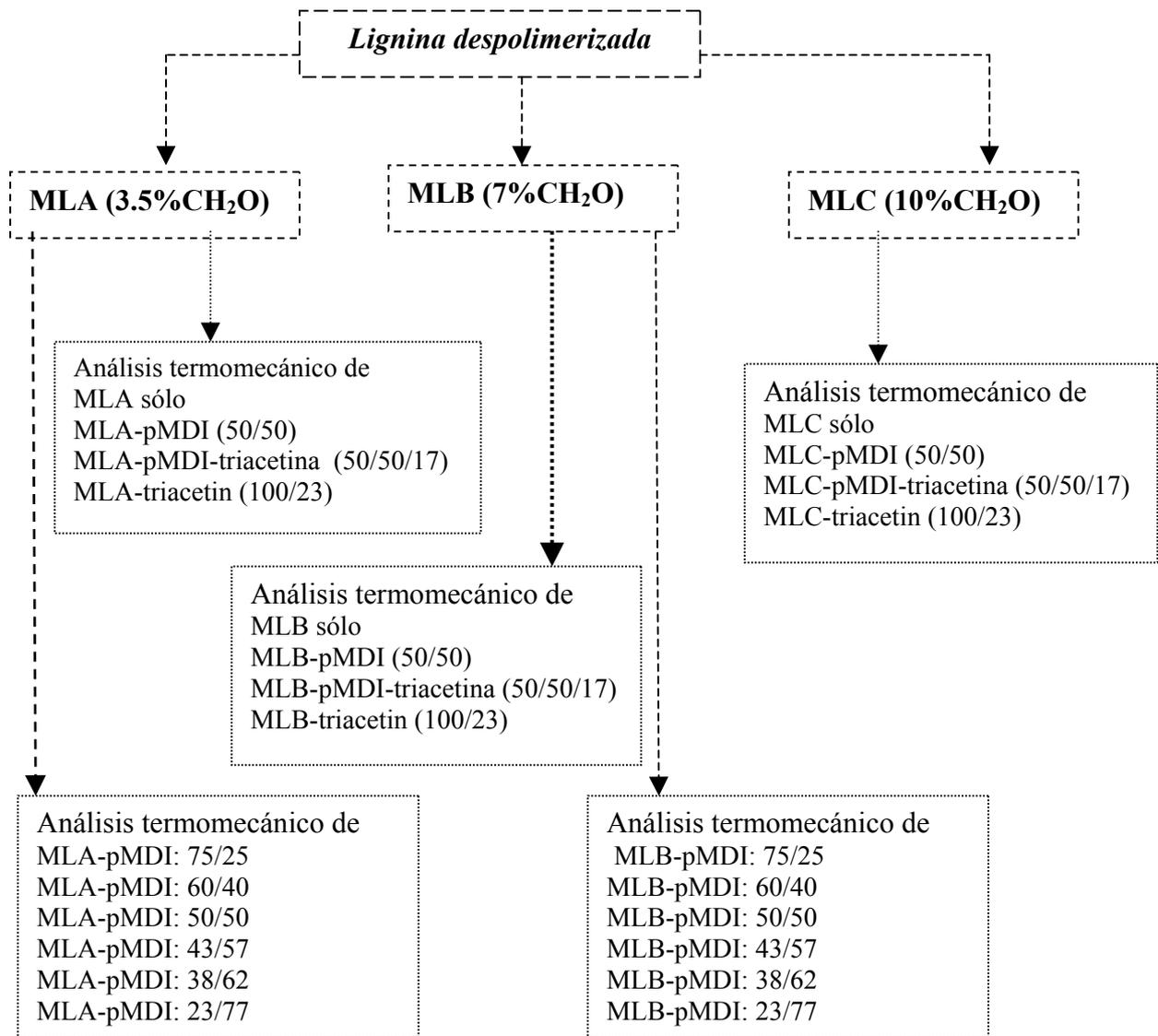
**Figura 5.4**: Reactor de vidrio utilizado para preparar lignina hidroximetilada (ML) y la resina fenol-formaldehído (PF).

### **5.3.4 Análisis termomecánico**

El curado de una resina o una mezcla de adhesivos puede ser evaluado mediante el análisis termomecánico determinando la rigidez que experimenta el adhesivo, estudiando la rigidez de un sistema de laminas finas de madera-resina en función de la temperatura. La caracterización del curado determina la bondad de una resina, sintetizada a unas condiciones dadas, con vistas a su aplicación final (Pizzi y Garnier, 2002). Así, se caracterizaron con el análisis termomecánico diferentes mezclas de adhesivos compuestos de diferentes proporciones en peso de ligninas hidroximetiladas, difenilmetano diisocianato polimérico (pMDI) y la tríacetina como acelerador: ML (MLA, MLB y MLC), ML-pMDI, ML-pMDI-tríacetina y ML-tríacetina (Figura 5.5). Todos los experimentos se condujeron bajo las mismas condiciones: velocidad de calentamiento = 10 °C/min, 30 mg de resina, rango de temperatura entre 25-250°C. El equipo utilizado es un analizador TMA40 de Mattler Toledo. El software usado para tratar los datos es STARe. Las curvas de deflexión que permiten la determinación del módulo de elasticidad, MOE, se han obtenido por el modo de flexión en tres puntos. El incremento del módulo MOE en función de la temperatura y el tiempo del sistema madera-resina prevee y da una buena indicación de la rigidez y la aplicación final de los adhesivos experimentados.

### **5.3.5 Preparación de adhesivos con lignina hidroximetilada-resina fenólica-pMDI**

Se mezclan y se agitan constantemente la solución de la lignina hidroximetilada con la resina fenol-formaldehído en las proporciones indicadas en las tablas 5.1 y 5.2. El difenilmetano diisocianato polimérico (pMDI) se añade justo antes de mezclar el adhesivo con las partículas de madera y se mezcla muy bien durante un corto tiempo. Los sistemas de adhesivos usados en la preparación de los tableros de partículas poseen un pH de entre 12 y 12.5.



**Figura 5.5:** Esquema del análisis termomecánico realizado a diferentes formulaciones de adhesivos (los porcentajes están basados en el contenido sólido de las resinas empleadas).

### 5.3.6 Producción de los tableros de partículas y sus caracterizaciones

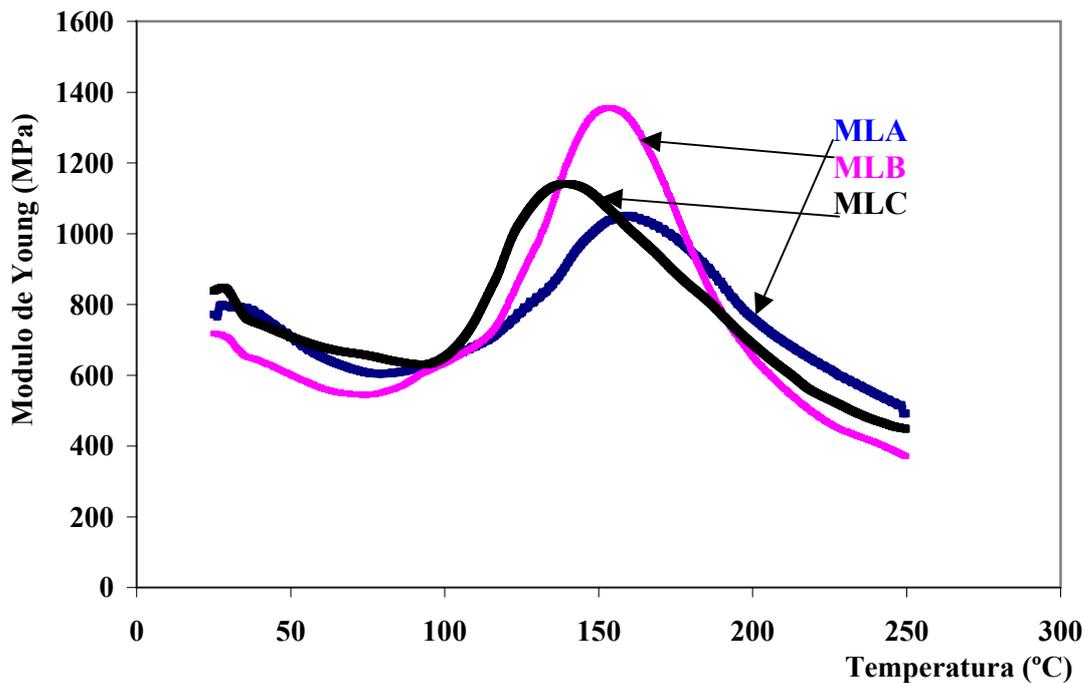
Se fabricaron tableros de partículas de una sola capa interna de dimensiones de  $350 \times 300 \times 14$  mm con mezcla de partículas de maderas *haya* (*Fagus sylvatica*) y *Abeto Noruego* (*Picea abies*) a una presión y temperatura de prensados de  $24\text{kg/cm}^2$  y  $195\text{-}200^\circ\text{C}$  respectivamente. El porcentaje de resinas sólido es del 10%. El tiempo de prensado se ha variado entre 3.5-7.5 minutos (tabla 5.2). Todos los tableros de partículas se han caracterizado en términos de cohesión interna (IB) (EN 319, 1993). El ensayo del envejecimiento acelerado consiste en calentar las probetas en agua a ebullición, secar a  $103^\circ\text{C}$  durante 16 horas y determinar, entonces, su cohesión interna (IB) (NF B 51-262, método denominado “V100”).

## 5.4. Resultados y discusión

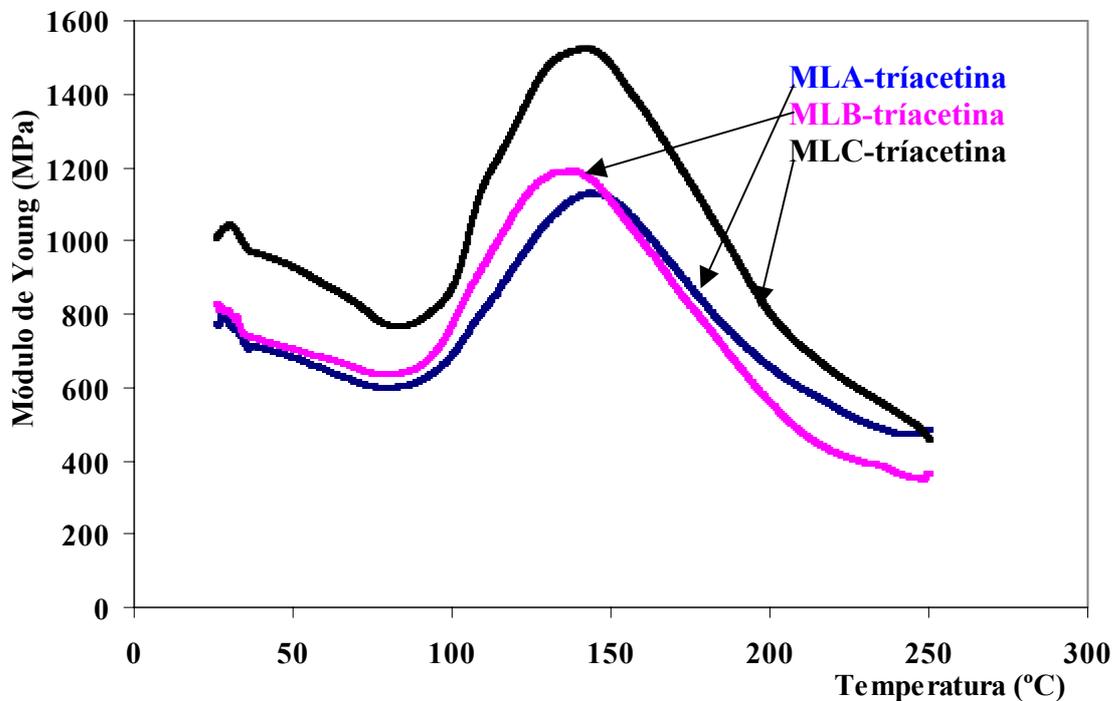
### 5.4.1 Análisis termomecánico de las diferentes formulaciones de adhesivos

Los resultados del análisis termomecánico (TMA) indican que se han obtenido diferentes características para las diferentes combinaciones de adhesivos formulados. En las figuras 5.6, 5.7 y 5.8 se ha comparado la eficacia de las ligninas hidroximetiladas de diferentes niveles de hidroximetilación, preparados reaccionando la lignina despolimerizada con diferentes cantidades de formaldehído. En la figura 5.6 se muestra que existe una cantidad óptima de formaldehído que se debe añadir a la lignina durante su reacción de hidroximetilación para obtener una resina que presenta un módulo de Young máximo (MOE)<sub>max</sub>. Así, la lignina hidroximetilada con un porcentaje de formaldehído 7%, denominada MLB, presenta los mejores resultados. Cuando se incrementa la cantidad de formaldehído (MLC, 10%) utilizado en la reacción de hidroximetilación se detecta una pérdida en la rigidez del adhesivo en las mismas condiciones.

En estudios anteriores se han formulado adhesivos para el mismo fin con una cantidad óptima del formaldehído (3.5%) correspondiente a la lignina hidroximetilada MLA (Stephanou, 1993 ayb). El incremento en la reactividad de la lignina despolimerizada hacia el formaldehído es debido a su bajo peso molecular medio en número (1148g/mol) respecto a la lignina utilizada por Stephanou y col. (25000g/mol) (Stephanou y col., 1993a), su elevado contenido de grupos hidroxilos fenólicos y protones aromáticos, y un incremento en sus centros activos. Así que el nivel de hidroximetilación depende en gran medida de la verificación de estos criterios en la lignina utilizada. Se concluye que mientras se consigue un elevado nivel de hidroximetilación, es mejor el resultado obtenido respecto a la rigidez que experimenta el material usado en la formulación de adhesivos (Stephanou y Pizzi, 1993 ayb).



**Figura 5.6:** Análisis termomecánico (TMA). Módulo de Young en función del endurecimiento del adhesivo debido al incremento de la temperatura y el tiempo del curado cuando se usan las formulaciones MLA, MLB, MLC.

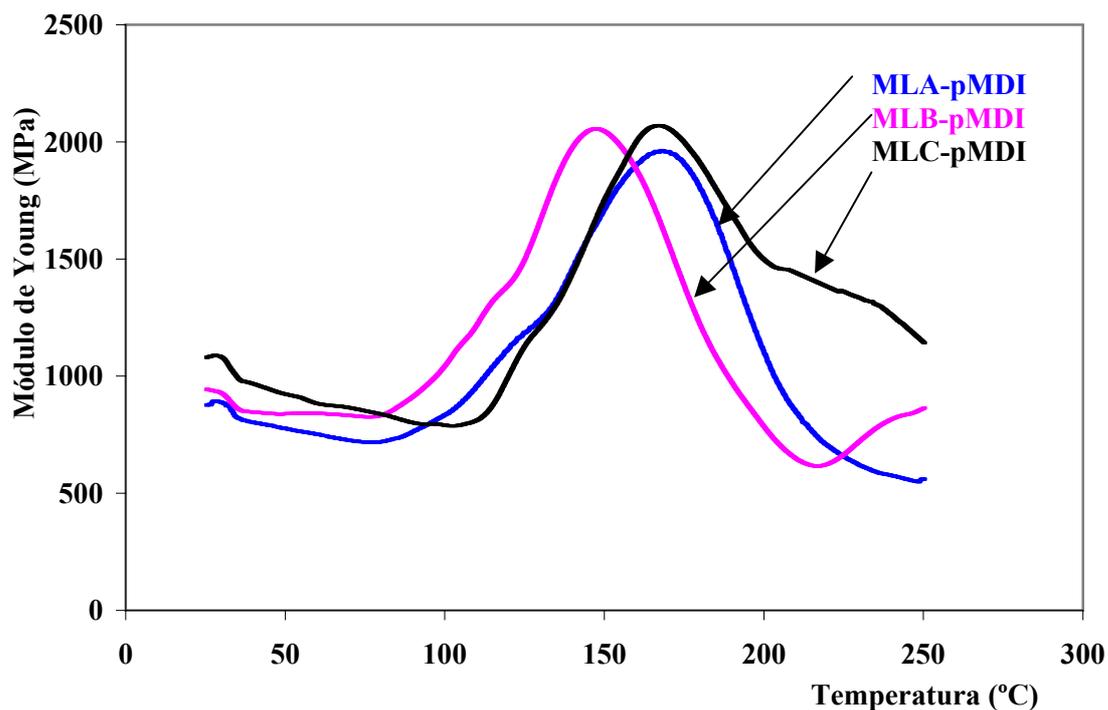


**Figura 5.7:** Análisis termomecánico (TMA). Módulo de Young en función del endurecimiento del adhesivo debido al incremento de la temperatura y el tiempo del curado cuando se usan las formulaciones MLA-triacetina, MLB-triacetina y MLC-triacetina. Relación en peso del sólido de lignina hidroximetilada / triacetina se fija en 81:19.

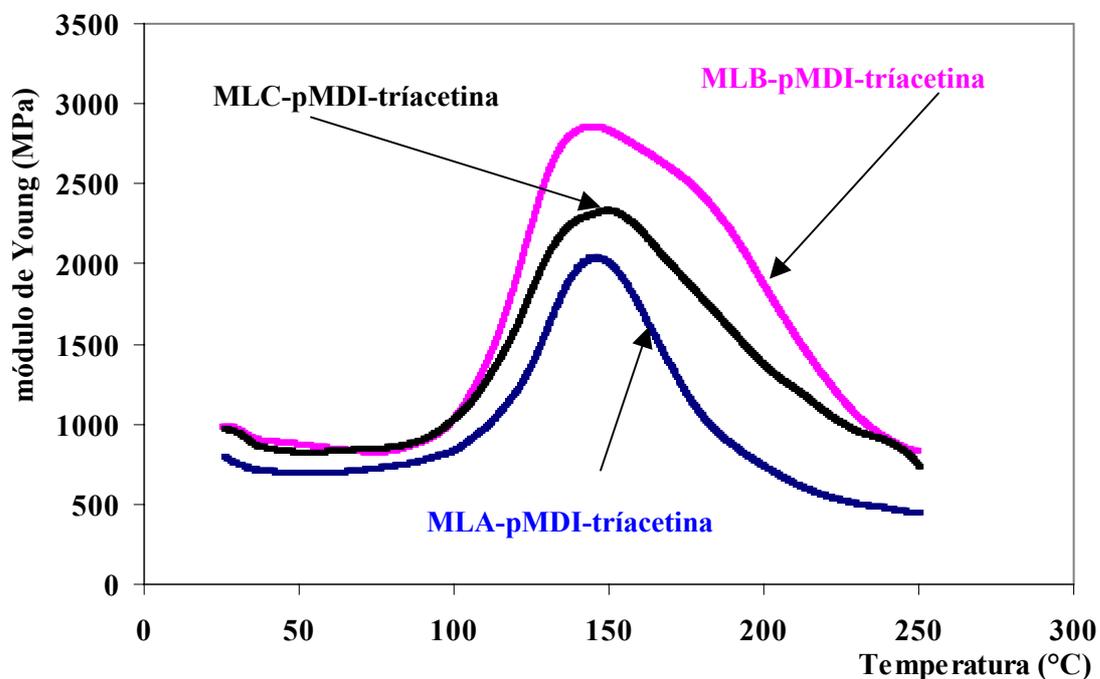
Aunque la lignina MLC se ha preparado con un alto porcentaje de formaldehído (10%), se ha obtenido un MOE)max bajo comparado al de la lignina MLB. Esto se debe principalmente a la posici3n de la curva de la lignina MLC (Figura 5.6). El valor de MOE)max se logra en la curva MLC antes que en la curva MLB. Así, que un alto nivel de hidroximetilaci3n acelera el curado de la lignina MLC. Mientras es rápida la formaci3n de la red endurecida durante la reacci3n de policondensaci3n tambi3n se produce una temprana inmovilizaci3n en dicha red endurecida causando, por tanto, una baja densidad de entrecruzamiento y en consecuencia una menor rigidez en el material ensayado (Pizzi, 1999).

La tendencia en la mejora del MOE)max es diferente cuando se añaede un acelerador de la velocidad de curado, tipo ester, como la tríacetina (figura 5.7). La velocidad del curado es similar para los tres niveles de hidroximetilaci3n (MLA, MLB y MLC) pero con un MOE)máx elevado para MLC. Esto se explica por el hecho de que la tríacetina es un acelerador de la reacci3n de los grupos hidroximetilo para formar enlaces metilénicos en las resinas basadas en formaldehído (Stephanou y Pizzi, 1993 ayb ; Pizzi y col., 1997; Zhao y col., 1999; Lei y col., 2006). Así, se concluye que a medida que se incrementa el nivel de hidroximetilaci3n de la lignina se logra un nivel avanzado del entrecruzamiento durante la reacci3n de policondensaci3n, y por tanto, se manifiesta un elevado valor de MOE para MLC.

Esta tendencia ha cambiado en la figura 5.8 donde se ha añaedido pMDI. El valor del MOE)max se incrementa para las tres ligninas hidroximetiladas y se ve que no existen grandes diferencias en el MOE)max obtenidos para las tres ligninas. Esto se debe al efecto del entrecruzamiento del pMDI (Stephanou y Pizzi, 1993 ayb). La principal diferencia es el efecto de aceleraci3n que ha generado el pMDI sobre la MLB comparado a las ligninas MLA y MLC. Esto se puede explicar por la probabilidad de la existencia de una relaci3n estequiometría entre los grupos hidroximetilo y los grupos isocianato que se acerca a la relaci3n ideal.



**Figura 5.8:** An3lisis termomec3nico (TMA). M3dulo de Young en funci3n del endurecimiento del adhesivo debido al incremento de la temperatura y el tiempo del curado cuando se usan las Formulaciones MLA-pMDI, MLB-pMDI, MLC-pMDI. Relaci3n en peso del s3lido de lignina hidroximetilada / pMDI se fija en 50:50.

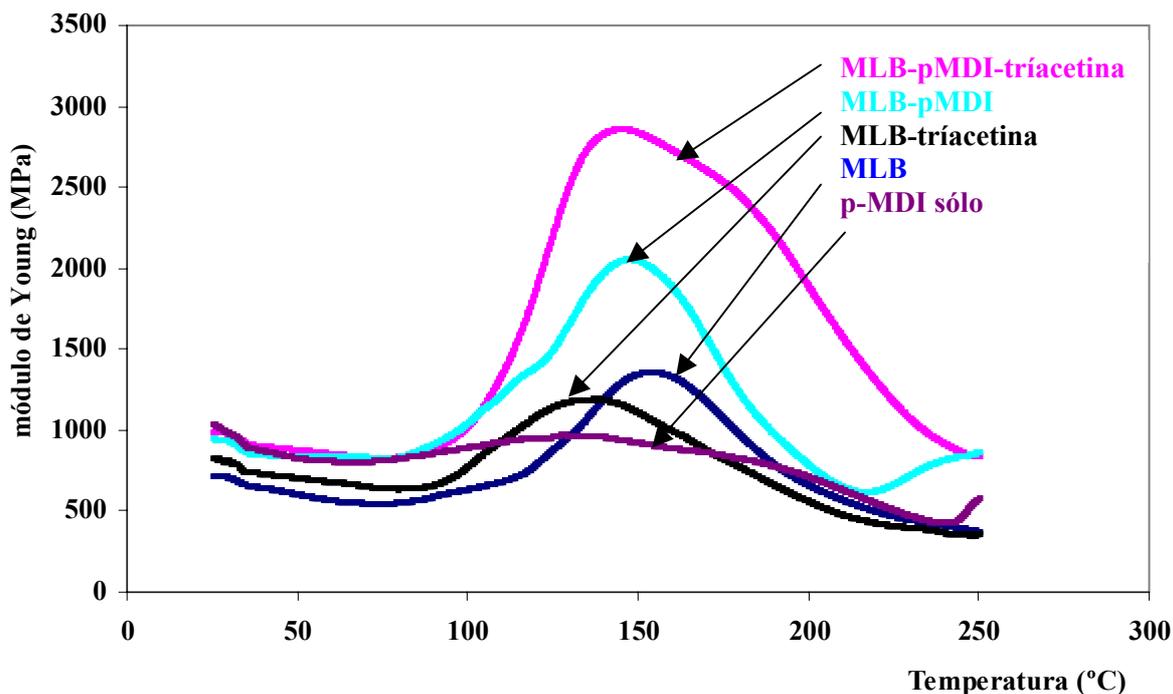


**Figura 5.9:** An3lisis termomec3nico (TMA). M3dulo de Young en funci3n del endurecimiento del adhesivo debido al incremento de la temperatura y el tiempo del curado cuando se usan las formulaciones MLA-pMDI-triacetina, MLB-pMDI-triacetina, y MLC-pMDI-triacetina. Relaci3n en peso del s3lido de lignina hidroximetilada / pMDI / triacetina se fija en 50:50:8.

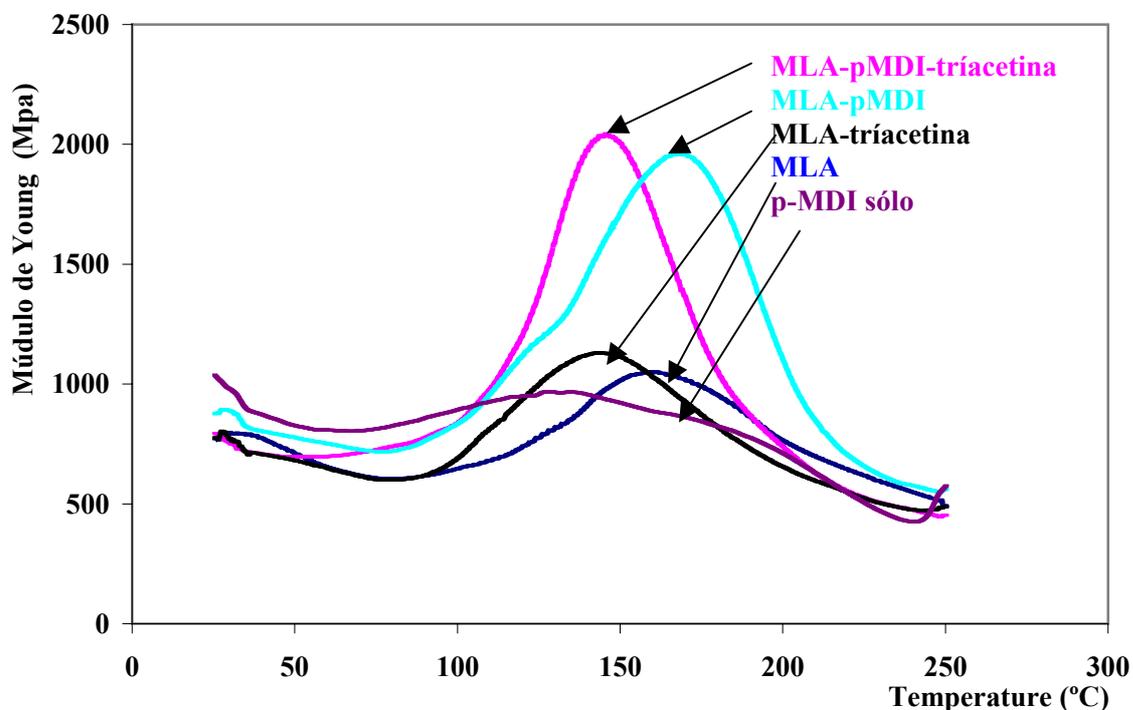
En la figura 5.9 se presentan los resultados obtenidos para las diferentes combinaciones de, lignina hidroximetilada-pMDI-triacetina, para las diferentes ligninas hidroximetiladas (MLA, MLB y MLC). Los valores de MOE)max se han incrementado para las tres ligninas hidroximetiladas pero en cantidades notablemente diferentes. La lignina MLB presenta un alto valor de MOE)max. Esto es debido a su nivel de hidroximetilación óptimo.

En la figura 5.10 se comparan las distintas posibilidades de formulación para la lignina MLB que es con la que se han obtenido mejores resultados. Tomando como base el efecto adhesivo de MLB sin ningún otro aditivo (MOE)max  $\approx$  1375 MPa, Tmax  $\approx$  160°C, vamos a determinar el efecto de la reacción con triacetina, pMDI o combinación de ambos. Cuando se añade triacetina a MLB, existe una ligera reducción en el MOE)max, de 1375 a 1250 MPa y al mismo tiempo que una aceleración de las reacciones de entrecruzamiento (Tmax  $\approx$  150°C). Probablemente, este incremento de velocidad de reacción provoca una formación rápida de la red endurecida que provoca su temprana inmovilización y en consecuencia un baja densidad de dicha red manifestada en una ligera disminución del MOE)max. Cuando MLB se combina únicamente con pMDI se produce un notable incremento de MOE)max  $\approx$  2100 MPa y un incremento en la velocidad de la reacción de policonsensación T $\approx$ 150°C. Cuando se combina MLB con los dos aditivos, entonces se produce una sinergia que conlleva, respecto al MLB base, un muy gran incremento del MOE)max  $\approx$  2900 MPa y una notable reducción del tiempo de curado (Tmax  $\approx$  140°C). A modo de comparación se añade en la figura 5.10 el efecto de utilizar únicamente el pMDI, para destacar que, en si mismo, tiene un pobre poder adhesivo. Lo importante, pues, es conseguir los efectos sinérgicos de la lignina despolimerizada e hidroximetilada con los aditivos ensayados. Las curvas equivalentes para MLA y MLC se muestran en las figuras 5.11 y 5.12 en donde se pueden realizar un análisis similar.

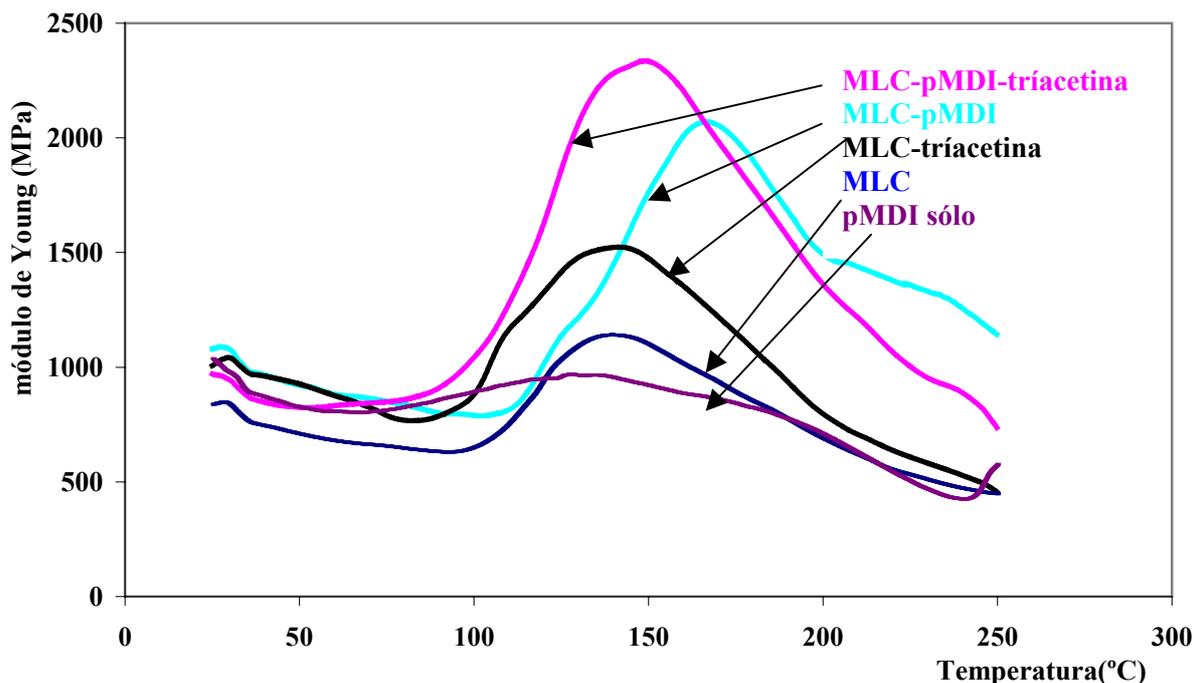
En resumen, el incremento progresivo del valor del MOE)max y la aceleración del curado, observado por el incremento de la primera parte recta de cada curva a bajas temperaturas, cuando se pasa de ML a ML+triacetina es únicamente rápida, de ML a ML+pMDI es fuerte y rápida, de ML a ML+ pMDI + triacetina (más fuerte y rápida).



**Figura 5.10:** Análisis termomecánico (TMA). Módulo de Young en función del endurecimiento del adhesivo debido al incremento de la temperatura y el tiempo del curado cuando se usan las formulaciones MLB, MLB-pMDI (50:50), MLB-pMDI-triacetina (50:50:8), MLB-triacetina (81:19) y pMDI sólo.



**Figura 5.11:** Análisis termomecánico (TMA). Módulo de Young en función del endurecimiento del adhesivo debido al incremento de la temperatura y el tiempo del curado cuando se usan las formulaciones MLA, MLA-pMDI (50:50), MLA-pMDI-triacetina (50:50:8), MLA-triacetina (81:19) y pMDI sólo.



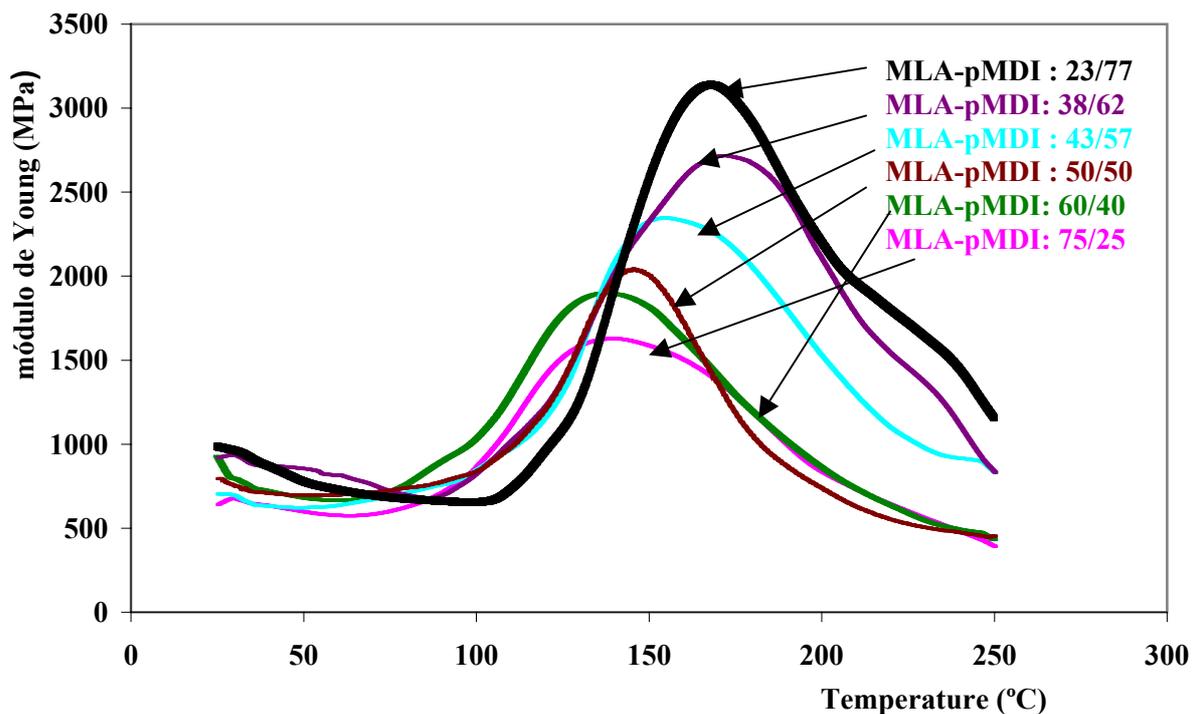
**Figura 5.12:** Análisis termomecánico (TMA). Módulo de Young en función del endurecimiento del adhesivo debido al incremento de la temperatura y el tiempo del curado cuando se usan las formulaciones MLC, MLC-pMDI (50:50), MLC-pMDI-triacetina (50:50:8), MLC-triacetina (81:19) y MDI sólo.

En conclusión, la triacetina acelera la formación de los enlaces entre los anillos aromáticos de la lignina hidroximetilada indicado por el rápido incremento en la curva del MOE, y la adición del pMDI mejora la rigidez del adhesivo evidenciado por el mayor aumento del MOE)max.

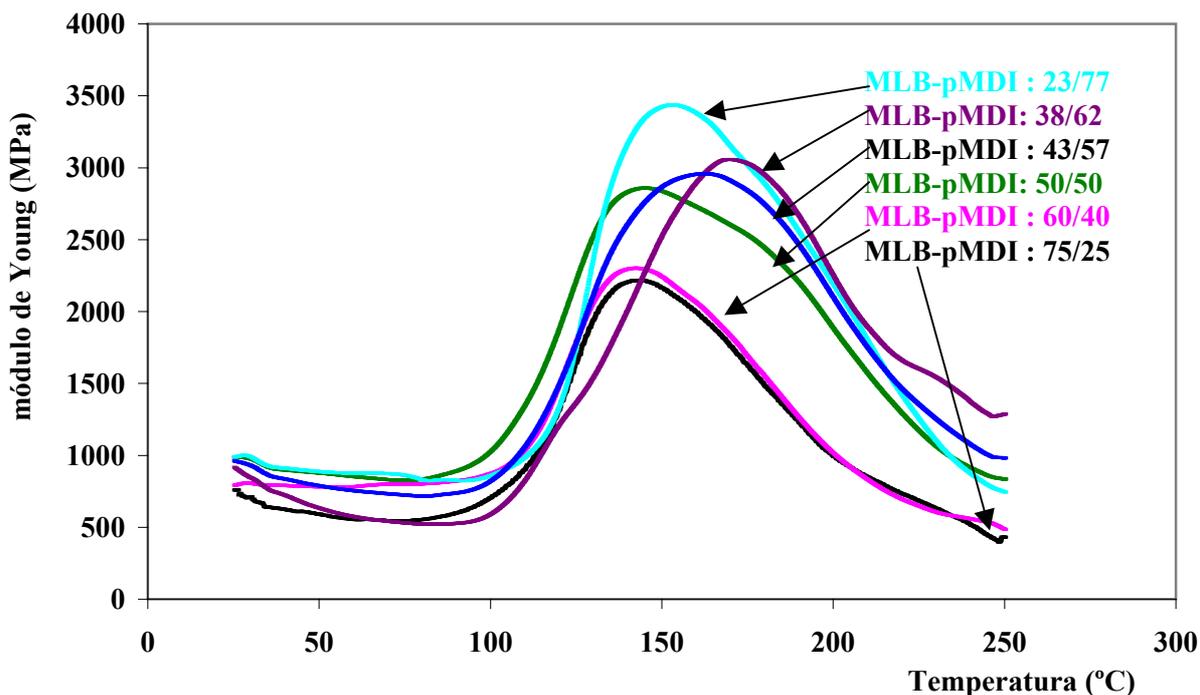
Una vez constatado que el pMDI mejora el MOE)max se pretende evaluar que proporciones de lignina hidroximetilada / pMDI permiten obtener los mejores resultados, a un coste razonable. Así, se ha estudiado este efecto (ML / pMDI) en el Rango de 75/25 a 23/77 (% en peso) para las ligninas MLA y MLB y sus respectivos resultados se muestran en las figuras 5.13 y 5.14. Los resultados muestran a medida que se incrementa progresivamente la proporción relativa de pMDI, se incrementa el valor del MOE)max para las dos ligninas estudiadas (MLA y MLB). La relación típica de adhesivo / partículas de madera en el ámbito industrial es de 10%. Teniendo en cuenta esta base, y desde el punto de vista de coste, el máximo contenido de pMDI en un tablero no supera 5-6% en peso del tablero. Por tanto una formulación 60/40 (ML/pMDI) en la resina se traduce en un contenido del 4% del pMDI en el tablero final. Debemos, pues, considerar la calidad de las resinas obtenidas con una

proporci3n de pMDI menor a 60% (lo que significa un contenido m3ximo de pMDI en el tablero de 6%). En nuestro caso esto corresponde a las relaciones ML/pMDI 75/25, 60/40, 50/50, y 43/57.

Por otro lado, mejores resultados con contenidos de pMDI que no sobrepasa el 5% se han obtenido con la MLB (figura 5.14). Por ejemplo, para lograr resultados similares con el mismo MOE)max para una formulaci3n MLB/pMDI de 75/25 se necesitan 43/57 MLA/pMDI que significa una elevada proporci3n del pMDI en el caso de la lignina hidroximetilada MLA. Desde el punto de vista econ3mico, y sabiendo que el coste de la lignina es bajo y el del pMDI es alto, se debe usar la lignina MLB para tener mejores paneles a un coste lo m3s bajo posible.



**Figura 5.13:** Análisis termomecánico (TMA). M3dulo de Young en funci3n del endurecimiento del adhesivo debido al incremento de la temperatura y el tiempo del curado cuando se usan las formulaciones MLA-pMDI a diferentes relaciones de peso s3lido: 75/25, 60/40, 50/50, 43/57, 38/62, 23/77.



**Figura 5.14:** Análisis termomecánico (TMA). Módulo de Young en función del endurecimiento del adhesivo debido al incremento de la temperatura y el tiempo del curado cuando se usan las formulaciones MLB-pMDI a diferentes relaciones de peso sólido tales 75/25, 60/40, 50/50, 43/57, 38/62, 23/77.

#### 5.4.2 Producción y caracterización de los tableros de partículas

El análisis termomecánico permite un estudio comparativo y rápido entre los diferentes sistemas de adhesivos ensayados aunque, a veces, tiende a exagerar las diferencias entre los diferentes casos estudiados. Por lo tanto, es necesario comparar, las diferentes formulaciones más deseables, en su aplicación en casos reales, como su uso en tableros de partículas. En la tabla 5.1 se muestran los resultados de diferentes series de tableros de partículas usando las dos ligninas hidroximetiladas MLA y MLB en diferentes proporciones en peso con el pMDI y la resina fenol-formaldehído (PF). El concepto de mezclar las tres resinas viene del estudio realizado por Stephanou (Stephanou y col., 1993 ayb). Los resultados presentados en la tabla 5.1 confirman varias conclusiones del análisis termomecánico aunque también se han generado algunas nuevas conclusiones. Primero, para todas las formulaciones realizadas con MLB se han obtenido mejores resultados confirmando la mejor reactividad que presenta dicha lignina y verificando los resultados obtenidos por el análisis termomecánico analizado anteriormente. Segundo, todas las formulaciones ensayadas generan paneles que satisfacen los requerimientos de las especificaciones estándar internacionales en cuanto a la cohesión

interna para tableros secos (EN 312-5, 2004). La cohesión interna (IB) requerida, después del envejecimiento acelerado se satisface para MLA y MLB en las proporciones (ML/pMDI/PF) de 55/20/25 y 60/40/0 (EN 312-5, 2004). Esta última es especialmente interesante ya que en ella no se ha utilizado la resina fenol formaldehído.

**Tabla 5.1:** Efecto de diferentes adhesivos formulados a partir de ligninas hidroximetiladas/pMDI/PF sobre las características de los tableros de partículas.

Tipos de ligninas hidroximetiladas	M L/pMDI/PF	Ensayo seco		Ebullición (2horas)	
		Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	IB (MPa)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	IB (MPa)
MLA	75/25/0	0.710	0,42	0.714	0,10
MLA	55/20/25	0.698	0,57	0.722	0,20
MLA	60/40/0	0.699	0,72	0.691	0,27
<b>MLB</b>	75/25/0	0.687	0,48	0.680	0,13
<b>MLB</b>	80/20/0	0.687	0,41	0.693	0,12
<b>MLB</b>	55/20/25	0.710	0,70	0.700	0,21
<b>MLB</b>	60/40/00	0.703	0,82	0.724	0,29
<b>Control</b>	00/40/00	0.700	0,67	0.713	0,21
<b>Control</b>	00/20/00	0.667	0,38	0.672	0,11
<b>EN 312</b>			≥ 0.35		≥ 0.15

Contenido de adhesivo a base de las partículas de madera 10% , tiempo de prensado es de 7 ½ min, temperatura de prensado es de 195-200°C, el espesor del tablero es de 14mm.

Los resultados obtenidos en el análisis de envejecimiento acelerado también son mejores en el caso de la lignina MLB comparado con la lignina MLA. Es de gran interés el resultado obtenido para la formulación MLB/pMDI 75/25 sin usar la resina fenol formaldehído y que presenta un valor de cohesión interna (IB) después de ebullición, cercano del valor requerido por las especificaciones estándar. Esto indica que formulaciones MLB/pMDI con un contenido únicamente de alrededor de 30% de pMDI pueden generar paneles que satisfagan los requerimientos estándar. En la tabla 5.1 se muestran los resultados de los paneles de control con las mismas cantidades de pMDI y sin añadir ninguno de los otros compuestos (lignina hidroximetilada, resina fenol formaldehído). Se nota que la combinación de los otros componentes con el pMDI incrementa significativamente los resultados comparado a los obtenidos solamente con el pMDI. Así que la mejora generada en la cohesión interna (IB) no

deriva sólo del uso del pMDI, sino que es debido a las combinaciones de las diferentes resinas utilizadas.

En la tabla 5.2 se muestran los resultados de los tableros de partículas preparados con las dos mejores formulaciones de adhesivos basados en el uso de la lignina bajando progresivamente el tiempo de prensado. En esta ocasi3n las resinas utilizadas contienen un 3% de tríacetina para acelerar la velocidad de curado y explorar tiempos mínimos del mismo. El tiempo de prensado se considera un parámetro determinante en el rendimiento de dichos tableros. Se muestra que todos los valores de las cohesiones internas (IB), sea seco o después de ebullición, satisfacen los requerimientos estándar con tiempos de pensado reducidos y asimilables a aplicaciones industriales (EN 312-5, 2004).

**Tabla 5.2:** Efecto del tiempo de prensado por las dos formulaciones óptimas de adhesivo preparados a partir de lignina hidroximetilada MLB/pMDI/PF sobre las características de los tableros de partículas.

Tipos de ligninas hidroximetiladas	ML/pMDI/PF	Tiempo de prensado	Ensayo seco		Ebullición (2 horas)	
			Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	IB (MPa)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	IB (MPa)
<b>MLB</b>	55/20/25	7 ½ min	0,710	0,697	0,700	0,214
<b>MLB</b>	55/20/25	5 ½ min	0,713	0,684	0,705	0,201
<b>MLB</b>	55/20/25	4 ½ min	0,695	0,666	0,690	0,182
<b>MLB</b>	55/20/25	3 ½ min	0,707	0,624	0,701	0,194
<b>MLB</b>	60/40/00	7 ½ min	0,703	0,823	0,724	0,292
<b>MLB</b>	60/40/0	5 ½ min	0,711	0,783	0,695	0,252
<b>MLB</b>	60/40/0	4 ½ min	0,691	0,755	0,693	0,262
<b>MLB</b>	60/40/0	3 ½ min	0,702	0,771	0,697	0,201
<b>EN 312</b>			≥ 0.35		≥ 0.15	

Contenido de adhesivo en el tablero es de 10%, tríacetina 3% para 60/40/00 y 4% para 55/20/25 respecto a los grupos metilolos, Temperatura de prensado 195-200°C, espesor de 14mm.

## 5.5 Conclusiones

- Se han obtenido adhesivos basados en el uso de lignina despolimerizada e hidroximetilada que han generado paneles que satisfacen los requerimientos estándar para la manufacturación de tableros de partículas de uso exterior.
- Las formulaciones basadas en el uso de lignina de bajo peso molecular, alto contenido de hidroxilos fenólicos y protones aromáticos, y que presentan un incremento en los centros activos, generan mejores resultados comparandas a las ligninas de altos pesos moleculares utilizados en estudios anteriores.
- Se han obtenido tableros de partículas de uso exterior sin necesidad de adicionar resina fenol-formaldehído en su composición y donde la lignina es el componente mayoritario.
- Los adhesivos basados en el uso de la lignina despolimerizada e hidroximetilada formulados han generado resultados aceptables en tiempos de prensado suficientemente bajos, equivalente a los tiempos industriales.

## 5.6. Referencias

- Batubenga, D.B., Pizzi, A., Stephanou, A., Cheesman, P., Krause, R. **1995**. Isocyanate / phenolic wood adhesives by catalytic acceleration of copolymerization. *Holzforshung*, 49, 84-86.
- Clavé, L. **1990**. Industrial application of phenolic-lignin adhesives. Paper presented at XIX IUFRO World Congress, Montreal, Canada.
- El Mansouri, NE., Farriol, X., Salvado, J. **2006**. Structural modification and characterisation of lignosulfonate by reaction in alkaline medium for its incorporation into phenolic resins. *Journal of applied polymer science*. Article in press.
- European Norm (NF) EN 319. **1993**. Panneaux de particules et panneaux de fibres. Determination de la résistance á la traction perpendiculaire aux faces du panneau (Juin 1993).
- European Norm EN 312-5 Particleboard- exterior grade (February **2004**).
- Lei, H., Pizzi, A., Despres, A., Pasch, H., DD G., **2006**. Esters acceleration mechanism in phenol-formaldehyde resin adhesives. *Journal of applied polymer science*. *Journal of applied polymer science*. In press.
- Neus María Anglès llauradó. 2000. Producció de taulers amb material residual sense addició d'adhesius sintetics. Tesis Doctoral. Univeridad Rovira i Virgili.
- NF B 51-262. método denominado "V100". **1972**. NF B 51-262. Panneaux de particules – Epreuve d'immersion dans l'eau bouillante.
- Nimz, H. **1983**. Lignin-based Adhesives, in *Wood Adhesives: Chemistry and Technology*, Vol. 1 (A.Pizzi Ed.) , Marcel Dekker Inc., New York.
- Pizzi, A., García, R., Wang, S., **1997**. On the networking mechanisms of additives accelerated PF polycondensations. *Journal of applied polymer science*. 66. 255-266.
- Pizzi, A., Lu, X., García, R. **1999**. Lignocellulosic substrates influence on TTT and CHT curing diagrams of polycondensation resins. *Journal of applied polymer science*, 71, 915.
- Pizzi, A., Garnier, S., **2002**. Dry I.B. forecasting of commercial tannin adhesives-bonded particleboard by TMA bending. *Holz als Roh und Werkstoff*. 60, 372.
- Stephanou, A., Pizzi, A., **1993a**. Rapid curing lignins-based exterior wood adhesives, Part 1: Diisocyanates reaction mechanisms and application to panel products, *Holzforshung*, 47, 439-445.
- Stephanou, A., Pizzi, A., **1993b**. Rapid curing lignins-based exterior wood adhesives, Part 2: Acceleration mechanisms and application to panel products. *Holzforshung*. 47, 501-506.

- Tahir, P.M., Sellers, T.Jr. **1990**. Organosolv lignin-modified phenolic resins for plywood adhesives. Proceeding of division 5, XIX IUFRO World Congress, Montreal, Canada, 207-214.
- Vázquez. G., Freire. S., Rodríguez-Bona. C., González. J., Antorrena. G., **1999**. Structures, and reactivities with formaldehyde, of some acetosolv pine lignins. Journal of wood chemistry and technology. 19(4), 537-378.
- Zhao, C., Pizzi, A., Garnier, S., **1999**. Fast advancement and hardening acceleration of low condensation alkaline PF resins by esters and copolymerized urea. Journal of Applied Polymer Science. 74, 359-378.

## **6. Glioxalación de lignina despolimerizada para producir adhesivos sin formaldehído para tableros de partículas**

### **6.1 Resumen**

Se han preparado y ensayado adhesivos basados en la utilización de lignina despolimerizada, sin formaldehído en su preparación y sustituido con un aldehído no volátil y no tóxico denominado glioxal, para aplicarlos en paneles, como los tableros de partículas. Los adhesivos preparados han generado una buena cohesión interna de los tableros de partículas pasando confortablemente las especificaciones estándar internacionales para paneles de uso exterior. Estos adhesivos muestran suficiente reactividad para generar paneles en tiempos de prensado comparables a los de adhesivos comerciales basados en el uso del formaldehído. Se ha optimizado el porcentaje de adhesivo utilizado generando tableros con las características exigidas para uso exterior.

### **6.2. Introducción**

El sistema de adhesivos propuesto por Pizzi y col., en los 1990 esta basado en la introducción de otras reacciones de entrecruzamiento con la lignina hidroximetilada independientemente de sus limitaciones de reactividad (Stephanau y Pizzi, 1993 ayb). Con el reciente interés en el uso de lignina para producir adhesivos basados en materiales renovables se ha optimizado este sistema (El Mansouri y col., 2006) y cuyos resultados se han presentado en el capítulo anterior. Dicho sistema ha funcionado aceptablemente y se han producido paneles con buena cohesión interna en tiempos de prensado aceptables respecto a los usados a escala industrial (Stephanau y Pizzi, 1993b; Batubenga y col., 1995; El Mansouri y col., 2006).

La legislación que se prevee aplicar en Japón a partir del año 2008 en materia de emisiones respecto al formaldehído ha obligado a los industriales a encontrar alternativas y desarrollar adhesivos no basados en el uso del formaldehído, especialmente en las resinas aminoplásticos (Pizzi, 2004). Ante la posibilidad de la extensión de esta legislación al resto del mundo especialmente Europa y el continente americano, existe un interés por parte de la comunidad científica e industrial en el uso de materiales no tóxicos y respetuosos con el medio ambiente

en la producción de adhesivos para paneles. Por lo tanto, disminuir o eliminar completamente las emisiones de formaldehído en los paneles preparados con adhesivos basados en el uso de formaldehído abre nuevas líneas de investigaciones en el ámbito de adhesivos.

Los adhesivos optimizados en el capítulo anterior, por tanto, se tienen que mejorar evitando el uso del formaldehído en la etapa de hidroximetilación de la lignina para aumentar su reactividad. En este capítulo se ha estudiado la sustitución total del formaldehído, material tóxico y cancerígeno, por el glioxal. El glioxal es un aldehído no tóxico (DL50 rata  $\geq$  2960 mg/kg; LD50 rata  $\geq$  1280 mg/kg) (NIOSH 2000), no volátil aunque menos reactivo que el formaldehído (DL50 rata  $\geq$  100 mg/kg; LD50 rata  $\geq$  42mg/kg) (NTIS 2005). También se ha tratado de eliminar la resina fenol-formaldehído e incrementar la proporción de la lignina en la formulación propuesta. Finalmente, se han optimizado los parámetros técnicos (tiempo de prensado y el porcentaje de adhesivo) aplicados a los tableros de partículas.

### **6.3. Materiales y métodos**

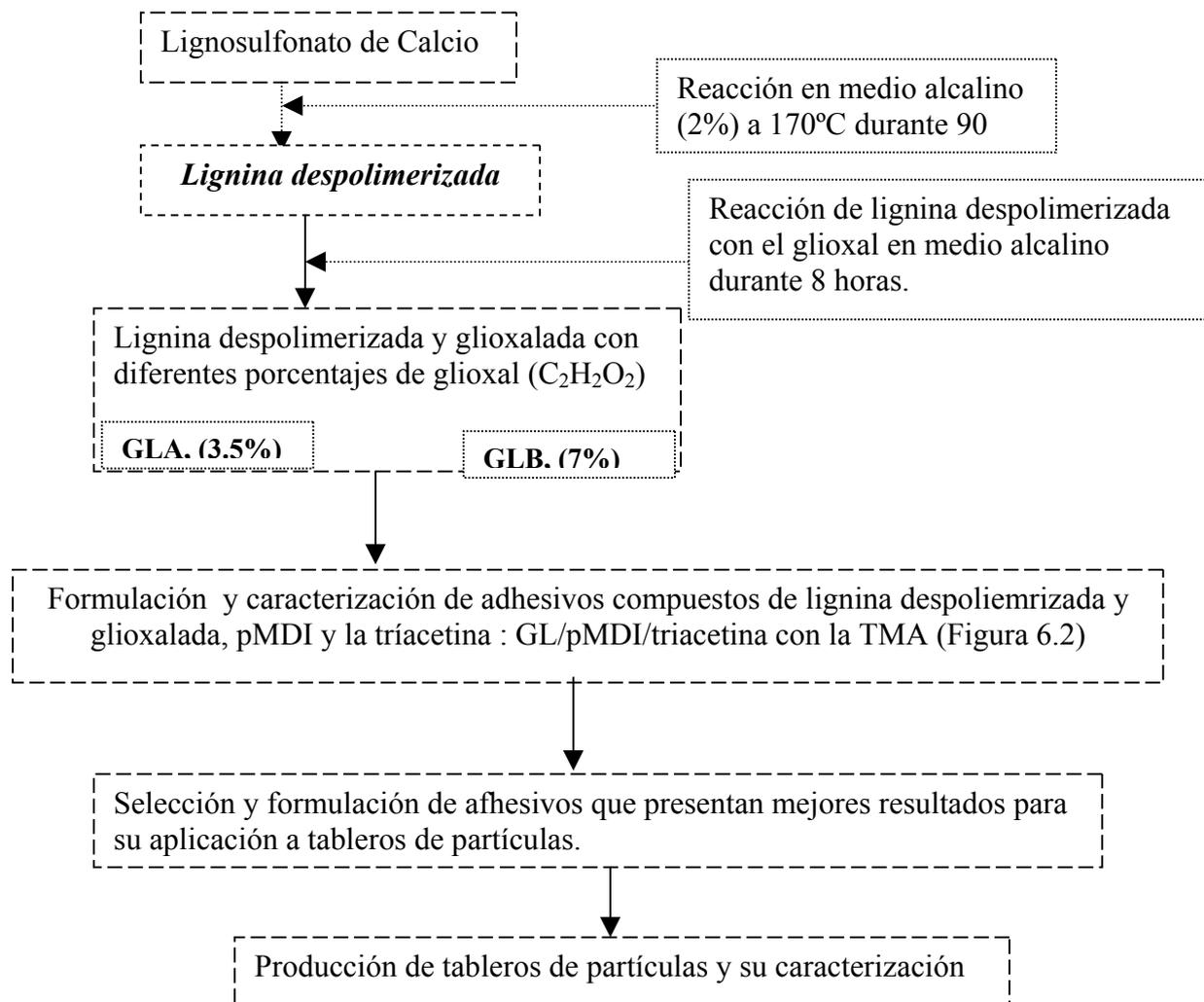
La lignina despolimerizada y la resina fenol-formaldehído (PF) utilizadas en esta parte del trabajo se prepararon del mismo modo que el descrito en los capítulos 3 y 4 respectivamente. La metodología del trabajo seguida hasta la producción de los tableros de partículas se resume en el esquema de la figura 6.1.

#### **6.3.1 Glioxalación de la lignina despolimerizada**

En un vaso de 500ml se introdujeron 47.65 g de agua y 29.5 g de lignina en forma sólida. Se lleva el pH de esta solución a un valor entre 12 y 12.5 añadiendo una solución de NaOH (30% en peso) para facilitar su disolución y lograr un pH adecuado de la mezcla para la reacción de glioxalación. La disolución de la lignina se facilitó agitando la mezcla descrita, durante unos minutos. Se añadió un total de 14.1g de NaOH (30%) resultando en un pH final de la mezcla de 12.5. Esta disolución se transfirió a un matraz reactor de tres cuellos equipado con un condensador, termómetro y un agitador magnético y se calentó a una temperatura de 58°C. Se añadió 8.75 g de glioxal 40% (3.5g de glioxal puro) y la solución resultante se agitó permanentemente manteniendo la temperatura constante durante 8 horas. El contenido en sólido de esta resina resol fue del 31%. Esta lignina despolimerizada y glioxalada se

denomina GLA. Se preparó del mismo modo otra lignina despolimerizada y glioalada, denominada GLB, con 17.5% de glioal 40% (7g de glioal puro), 18.1g de NaOH (30%), 29.5 g de lignina y 38.4 g de agua.

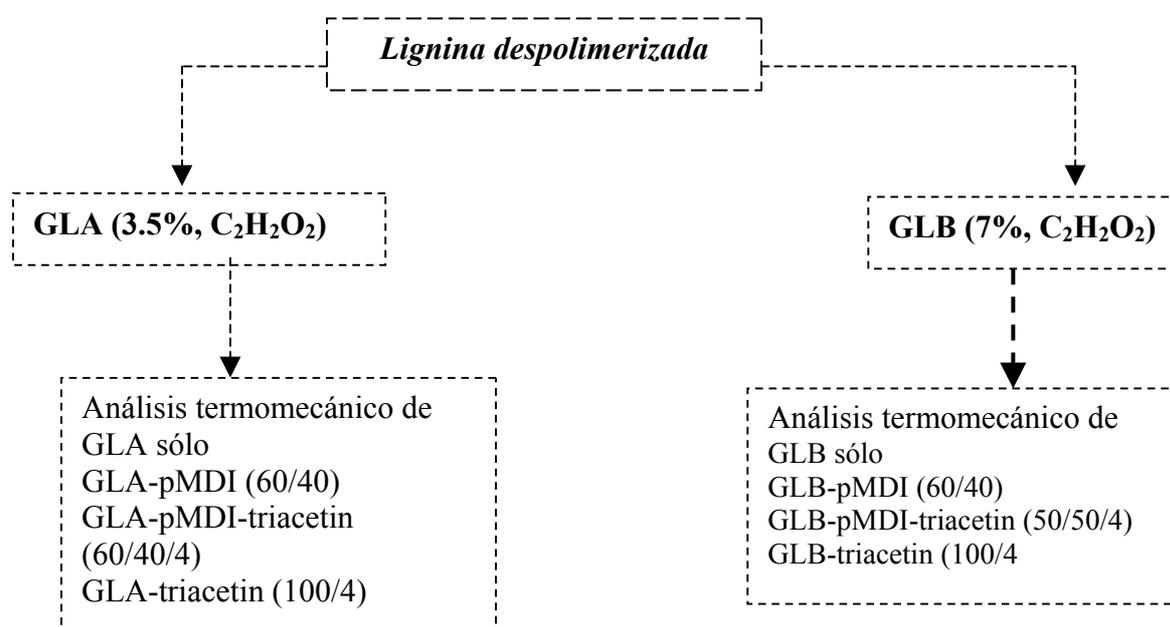
La metodología del trabajo que se siguió hasta la producción de los tableros de partículas se resume en el esquema presentando en la figura 6.1.



**Figura 6.1:** Esquema ilustrativo de la metodología de trabajo para preparar y ensayar adhesivos basados en lignina despolimerizada y glioalada.

### 6.3.2 Análisis termomecánico

Con el análisis termomecánico se analizaron los diferentes adhesivos preparados con diferentes proporciones en peso de ligninas glioxaladas, difenilmetano diisocianato polimérico y la triacetina como acelerador: GL (GLA y GLB), GL-pMDI=60%-40%, GL-pMDI-triacetina=60%-40%-4% y GL-triacetina (4%) (figura 6.2). Todos los experimentos se condujeron bajo las mismas condiciones señaladas en el capítulo anterior. El modulo MOE del sistema madera-resina experimentado da una buena indicación de la rigidez y la aplicación final de los adhesivos experimentados.



**Figura 6.2** : Esquema del análisis termomecánico realizado a diferentes formulaciones de adhesivos (los porcentajes están basados en el contenido de sólidos de las resinas empleadas).

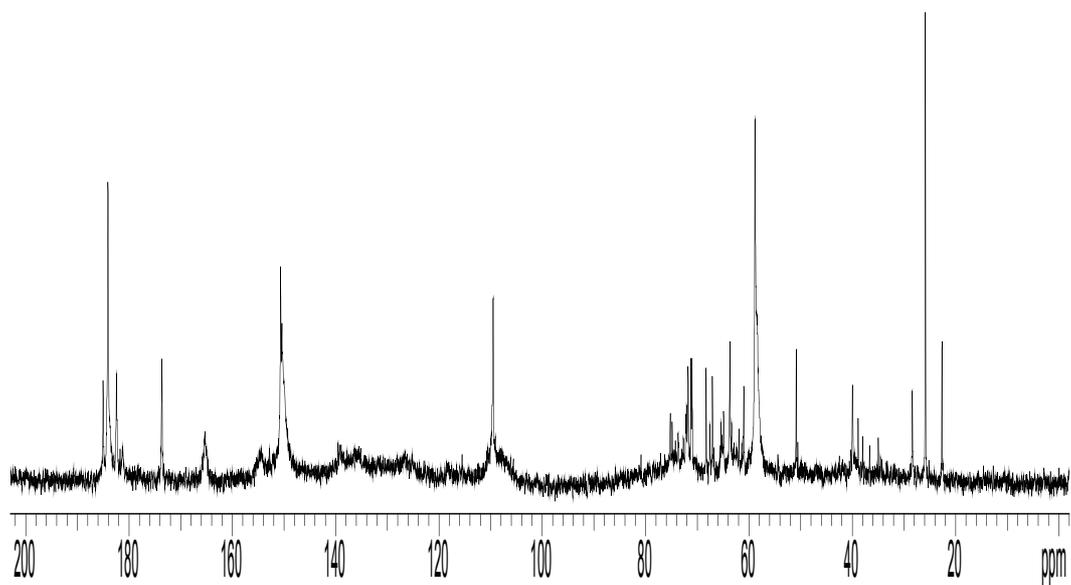
### 6.3.3 Preparación de adhesivos, producción y caracterización de los tableros

Los adhesivos se prepararon del mismo modo que el descrito en el capítulo anterior y sus composiciones se ven reflejadas en las tablas 6.1, 6.2 y 6.3. Los adhesivos preparados poseen un pH entre 11.5 y 12. Los tableros se han producido en las mismas condiciones señaladas en el capítulo anterior y caracterizados en términos de cohesión interna (IB) (EN 319, 1993) y un ensayo de envejecimiento acelerado (NF B 51-262). El tiempo de prensado se ha variado entre 3.5 y 7.5 minutos y el porcentaje de adhesivo entre 6 y 10%.

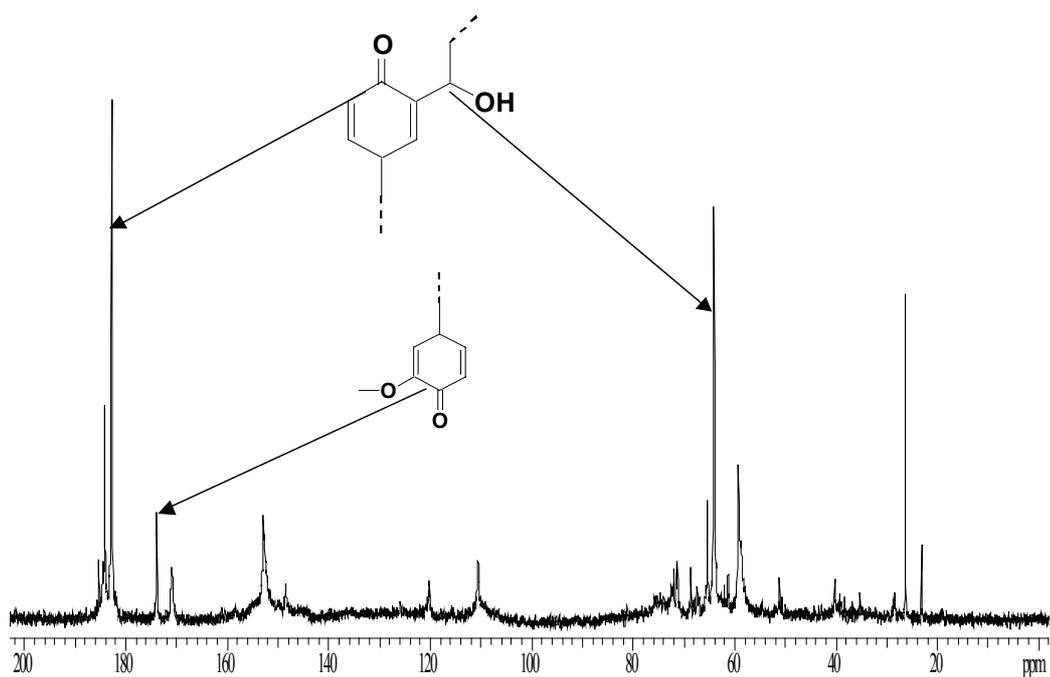
## 6.4 Resultados y discusión

### 6.4.1 Espectroscopias de resonancia magnética nuclear del carbono trece

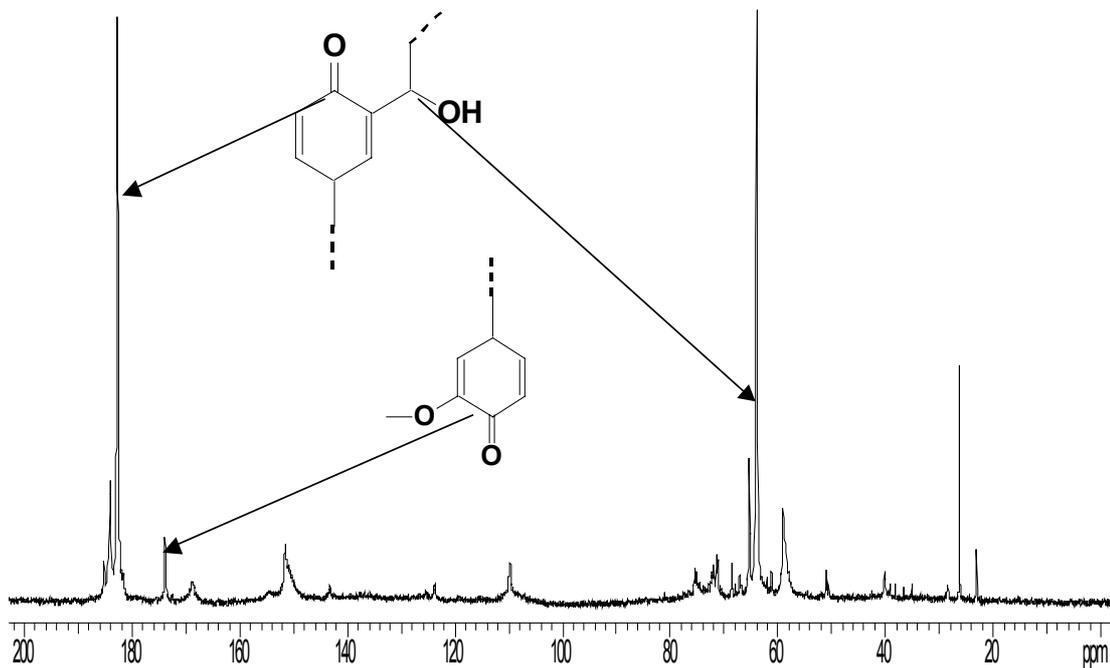
Los espectros RMN-<sup>13</sup>C de la lignina despolimerizada antes (figura 6.3) y después de su glioxalación (figuras 6.4 y 6.5) indican que sólo algunos picos interesantes han aumentado, variado o aparecido después de la glioxalación de la lignina. El más importante es el pico aparecido a 64 ppm correspondiente a los grupos alcoholes bencílicos formados por la reacción de glioxal con los sitios orto del anillo aromático de la unidad fenólica de la lignina sin grupos metoxilos en esta posición. Los anillos aromáticos en los que se introducen estos grupos alcoholes bencílicos se encuentran en forma de estructuras quinonas. Esto se corrobora no sólo por el desplazamiento de los grupos alcoholes bencílicos formados, sino que también por el incremento espectacular de la intensidad del pico a 182.6 ppm correspondiente al desplazamiento de los carbonos aromáticos de las estructuras quinonas en donde se introdujeron los alcoholes bencílicos. Así pues, se comprueba que el glioxal se introdujo en el anillo aromático de la lignina. El gran aumento de la banda 182.6 ppm se puede atribuir también a los grupos ácidos carboxílicos generados por la reacción de Canizzaro del glioxal y/o la formación de esteres durante la reacción de glioxal con la lignina. Es notable que este pico (182.6 ppm) es más alto en el espectro de la lignina GLB que en la GLA. El incremento de esta banda es proporcional al aumento de los picos 64 y 65 ppm (grupos alcoholes bencílicos) en los dos espectros de las ligninas GLA y GLB. También, aparece el pico a 174 ppm debido a las formas quinonas provenientes de guayacilos metoxilados de la lignina. El calentamiento de la lignina en presencia de aire durante la glioxalación explica el incremento de formas quinonas generadas por la oxidación de algunos grupos hidroxilos fenólicos de la lignina.



**Figura 6.3:** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  de lignina despolimerizada obtenida bajo las condiciones óptimas de despolimerización.



**Figura 6.4:** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  de lignina despolimerizada y glicoxalada GLA (3,5%).

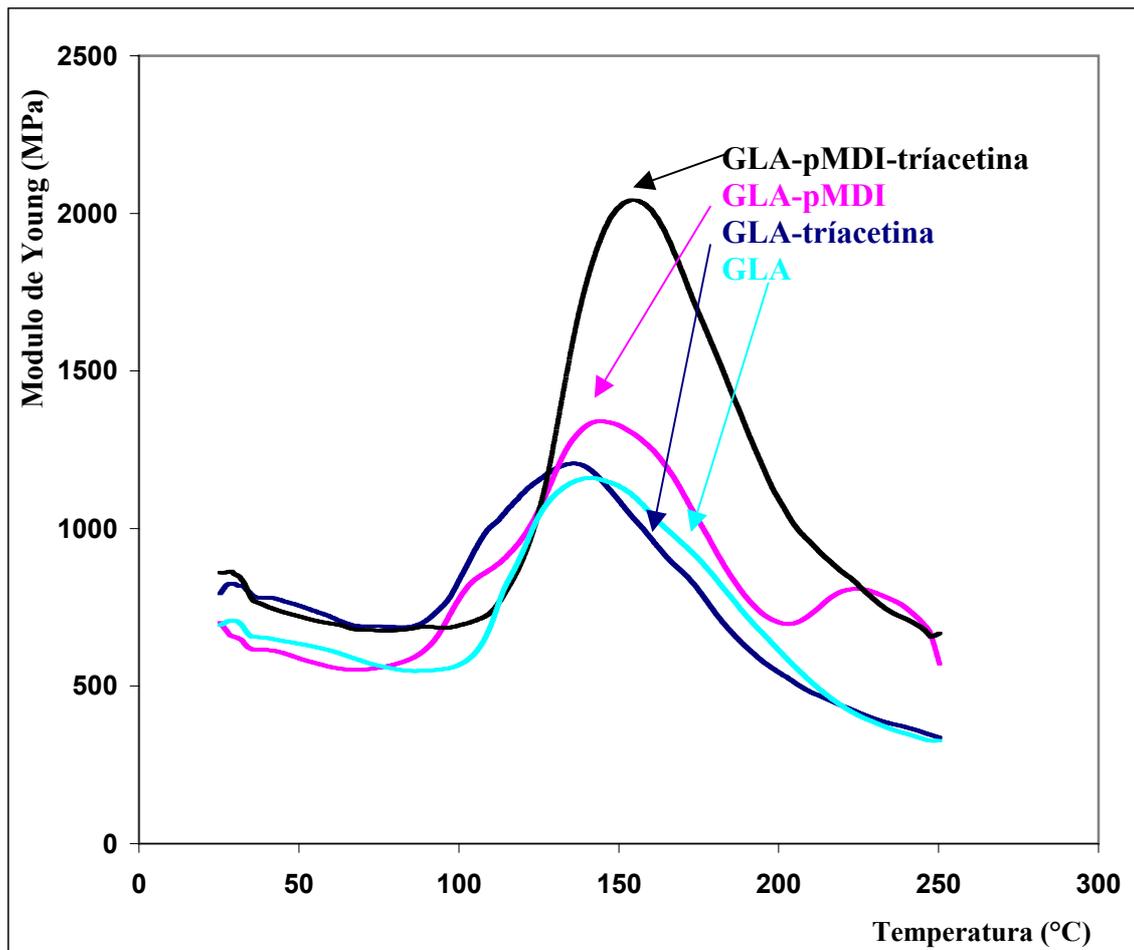


**Figura 6.5:** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  de lignina despolimerizada y glicoxalada GLB (7%).

#### 6.4.2 Análisis termomecánico de las diferentes formulaciones de adhesivos

En las figuras 6.6 y 6.7 se muestra una comparación con el análisis termomecánico de las diferentes formulaciones de adhesivos preparadas con ligninas despolimerizadas y glicoxaladas (GLA y GLB) en las combinaciones con el pMDI y la tríacetina señaladas en la figura 6.2.

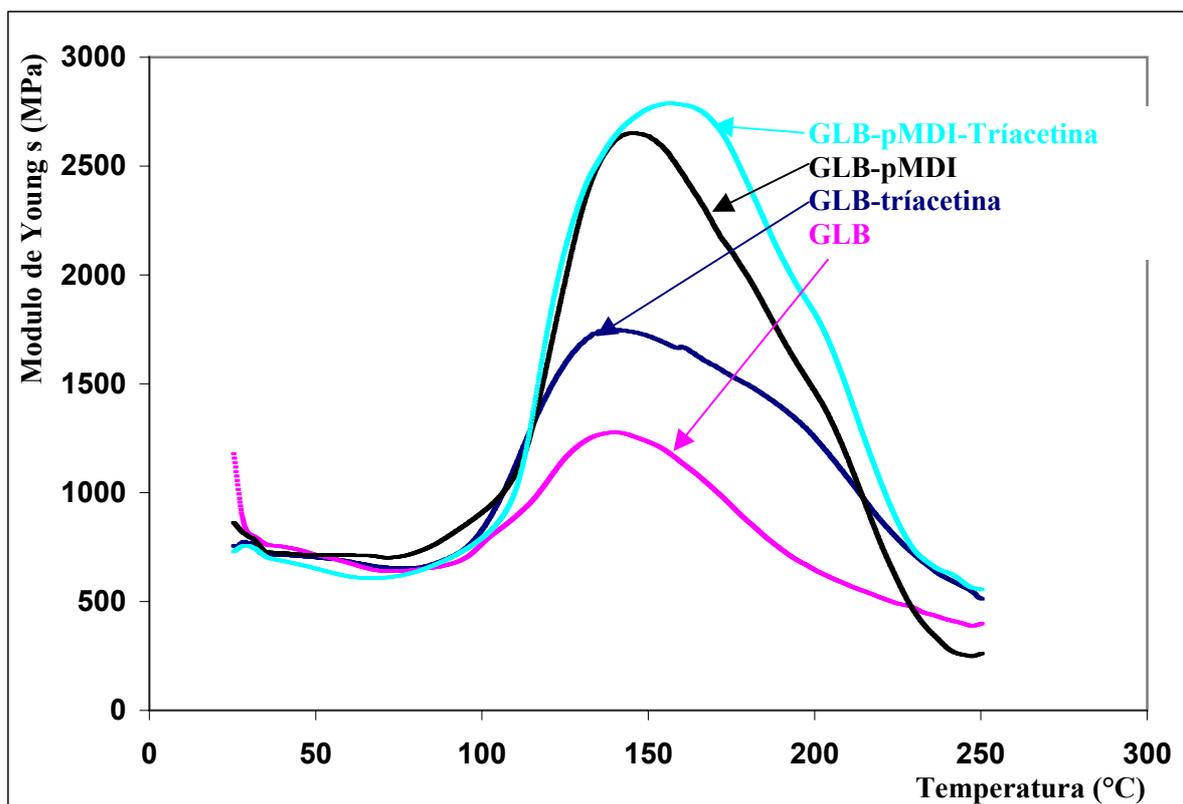
En la figura 6.6, donde se usó un bajo contenido de glicoxal (GLA, 3.5% de glicoxal), se observa que la tríacetina acelera la condensación entre los núcleos aromáticos de la lignina, mostrado por el incremento rápido de la curva del MOE a bajas temperaturas. La adición del pMDI mejora el poder adhesivo manifestado en el mayor aumento del valor del MOE)max. Por lo tanto, la combinación de la tríacetina y pMDI con la lignina despolimerizada y glicoxalada mejora considerablemente la rigidez que experimenta el adhesivo. En la figura 6.7 (GLB, 7% de glicoxal) se puede realizar un análisis similar con poca diferencia para la tríacetina en que se ha notado una ligera aumento en el valor del MOE)max.



**Figure 6.6:** Análisis termomecánico (TMA). Módulo de Young en función del endurecimiento del adhesivo debido al incremento de la temperatura y el tiempo del curado cuando se usan las formulaciones GLA, GLA-pMDI (60-40), GLA-pMDI-triacetina (60-40-4% por lignina sólida), GLA-triacetina (4% por lignina sólida).

Hay dos diferencias principales entre las formulaciones analizadas para las dos ligninas preparadas con diferentes cantidades de glicolal. En primer lugar, se han obtenido unos valores más altos del módulo de elasticidad para las formulaciones preparadas con la lignina GLB que para las formulaciones preparadas con la GLA. En segundo lugar, existe una pequeña diferencia en el módulo de elasticidad resultante cuando se añade o no la triacetina al pMDI y a la lignina GLB. Aún así su adición resulta en una mejora en los resultados, incrementando el módulo de elasticidad, pero la diferencia no es considerable. Es de gran importancia señalar que la adición del acelerador triacetina en la lignina glicolalada con alto contenido de glicolal (GLB) resulta en una sensible mejora en los resultados. Dicha mejora se comprueba al comparar las curvas de los módulos de elasticidad entre las figuras 6.6 y 6.7 de

las formulaciones donde se añade la triacetina. Esto se explica por su participaci3n en la red polim3rica del adhesivo curado, tanto m as cuando su nivel de hidroximetilaci3n es alto. En estudios anteriores se confirm3 su participaci3n en la red polim3rica de las resinas fenol formaldehído, m as a un cuando su nivel de hidroximetilaci3n es elevado (Pizzi y col., 1997; Zhao y col., 1999; Lei y col., 2006).



**Figura 6.7:** Análisis termomecánico (TMA). M3dulo de Young en funci3n del endurecimiento del adhesivo debido al incremento de la temperatura y el tiempo del curado cuando se usan las formulaciones experimentadas son GLB, GLB-pMDI (60-40), GLB-pMDI-triacetina (60-40-4% por lignina s3lida), GLB-triacetina (4% por lignina s3lida).

### 6.4.3 Producción y caracterización de tableros de partículas

En la tabla 6.1 se presentan los resultados de las dos formulaciones de adhesivos, previamente optimizados para la preparación de adhesivos basados en lignina hidroximetilada con formaldehído (Stephanou y Pizzi, 1993 ayb; El Mansouri y col., 2006), aplicados a las dos ligninas glioxaladas. El tiempo de prensado utilizado es largo en comparación a la practica industrial. Todas las formulaciones dan excelentes resultados con valores de cohesión interna (IB) de los tableros de partículas que satisfacen las especificaciones estándar internacionales para tableros de uso exterior (EN 312-5, 2004). Es de gran interés el resultado de las formulaciones 60:40, tanto con GLA como con GLB, en donde no ha habido la necesidad de añadir resinas fenol formaldehído.

**Tabla 6.1:** Efecto de diferentes adhesivos formulados a partir de las ligninas glioxaladas sobre las características de los tableros de partículas.

Lignina glioxalada	GL/pMDI/PF	Ensayo seco		Ebullición (2horas)	
		Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	IB (MPa)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	IB (MPa)
GLA	55/20/25	0.697	0.69	0.692	0.15
GLA	60/40/00	0.714	0.73	0.720	0.20
GLB	55/20/25	0.716	0.76	0.714	0.20
GLB	60/40/00	0.706	0.78	0.697	0.19
EN 312			≥ 0.35	≥ 0.15	

Contenido de adhesivo a base de las partículas de madera 10%, tiempo de prensado es 7.5 minutos, temperatura de prensado es 195-200°C, el espesor del tablero de 14mm.

Aunque el glioxal es menos reactivo que el formaldehído, la prueba real de que los adhesivos pueden ser usados en aplicaciones industriales se da cuando el prensado del tablero y el curado del adhesivo son rápidos y cumplen con las exigencias de las especificaciones estándar del producto final. En la tabla 6.2 se presentan los resultados de las cohesiones internas (IB) obtenidos por GLB /pMDI 60/40 ensayados a diferentes tiempos de prensado entre 7.5 min y un tiempo corto de 3.5 min, que equivale a 15 s/mm del espesor del tablero a 195°C. Esto indica (tabla 6.2) que en un tiempo de prensado de 4.5 minutos la cohesión interna después del ensayo de envejecimiento acelerado del tablero aún satisface las especificaciones estándar internacionales y que a un tiempo de prensado de 3.5 min los resultados son relativamente bajos pero no están lejos de satisfacer las exigencias de las especificaciones. Si se considera

que en las industrias modernas de tableros de part3culas se trabaja a una temperatura de prensado de 220°C, y que cuando mayor es la temperatura de prensado menor es el tiempo de prensado aplicado, los resultados de la tabla 6.2 indican que con la formulaci3n ensayada puede prensarse a3n en tiempo de prensado m3s cortos, lo cual no se pudo realizar por las limitaciones f3sicas de la prensa del laboratorio.

**Tabla 6.2:** Efecto del tiempo de prensado de la formulaci3n optima de adhesivo de lignina glioxalada GLB sobre las caracter3sticas de los tableros de part3culas.

Contenido de adhesivos GLB/pMDI	Tiempo de prensado (min)	Ensayo de seco		Ebullici3n (2horas)	
		Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	IB (MPa)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	IB (MPa)
60/40 (10%)	<b>7.5</b>	0.706	0.81	0.713	0.20
60/40 (10%)	<b>5.5</b>	0.716	0.73	0.727	0.20
60/40 (10%)	<b>4.5</b>	0.711	0.71	0.708	0.16
60/40 (10%)	<b>3.5</b>	0.719	0.67	0.692	0.12
EN 312			≥ 0.35		≥ 0.15

Contenido de adhesivo en el tablero 10%,% de triacetina en base a la lignina glioxalada 4%.

Un par3metro importante en la producci3n de los tableros de madera es el porcentaje del adhesivo utilizado por su influencia en el coste final del mismo, y en especial el porcentaje de pMDI, m3s costoso en las formulaciones utilizadas para tableros de uso exterior. Por ello se estudi3 el efecto de disminuir el porcentaje de adhesivo. En la tabla 6.3 se presentan los resultados de las cohesiones internas de los diferentes tableros preparados reduciendo progresivamente el porcentaje del adhesivo en base a las part3culas de madera del 10% a 6%. Estos resultados indican que esta formulaci3n es capaz de superar las exigencias para todos los paneles de uso exterior con un porcentaje de adhesivo bajo de 8%. En consecuencia, el uso del 3% de pMDI, muy bajo comparado al 5%-6% utilizado normalmente para obtener las mismas exigencias usando 3nicamente el difenilmetano diisocianato polim3rico. De igual importancia es la cohesi3n interna obtenida con la formulaci3n GLB/pMDI =70/30. Esta formulaci3n genera resultados por debajo de las exigencias est3ndar, bajo las condiciones de obtenci3n, pero es muy probable que superen las exigencias est3ndar si se prensan los tableros a una temperatura del 220°C en lugar de 195°C que no se pudo realizar por limitaciones f3sicas de la prensa de laboratorio.

**Tabla 6.3** : Efectos del porcentaje del adhesivo sobre las características de los tableros de partículas

Contenido de adhesivos GLB/pMDI			Ensayo seco		Ebullición (2horas)	
GLB / pMDI	%, adhesivo / tablero	Proporciones de GLB/pMDI usadas	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	IB (MPa)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	IB (Mpa)
60/40	<b>(10%)</b>	60/40	0.715	0.77	0.698	0.21
60/40	<b>(9 %)</b>	54/36	0.717	0.74	0.684	0.21
60/40	<b>(8%)</b>	48/32	0.708	0.70	0.712	0.17
60/40	<b>(7%)</b>	42/28	0.720	0.60	0.703	0.09
60/40	<b>(6%)</b>	36/24	0.695	0.49	0.721	0.06
70/30	<b>(10%)</b>	70/30	0.687	0.65	0.692	0.13
<b>EN 312</b>				≥ 0.35		≥ 0.15

Tiempo de prensado 7.5 minutos, temperatura de prensado 195-200°C, espesor del tablero de partículas 14mm.

## 6.5 Conclusiones

Se han preparado y ensayado adhesivos basados en el uso de lignina sin utilizar formaldehído en el método de su preparación. El formaldehído se ha sustituido por un aldehído no volátil y no tóxico, denominado glioxal, para aplicaciones de paneles de partículas de uso exterior .

Estos adhesivos han generado una buena cohesión interna de los tableros de partículas producidos pasando las exigencias de las especificaciones estándar internacionales, y también han demostrado una suficiente reactividad para generar tableros de partículas en tiempos de prensado comparables a los de adhesivos comerciales basados en el uso del formaldehído.

De igual importancia, es la minimización del porcentaje del difenilmetano diisocianato polimérico (pMDI) a un porcentaje bastante más bajo (3%) al utilizado cuando se usa únicamente el pMDI (5-6%); generando beneficios y manteniendo las mismas características de los tableros producidos y cumpliendo las exigencias de las especificaciones estándar internacionales.

## 6.6 Referencias.

- Batubenga, D.B., Pizzi, A., Stephanou, A., Cheesman, P., Krause, R. **1995**. Isocyanate / phenolic wood adhesives by catalytic acceleration of copolymerization. *Holzforshung*, 49, 84-86.
- El Mansouri N-E., Salvadó, J., Pizzi, J., **2006**. lignin-based polycondensation resins for wood adhesives. *Jornal of applied polymer science*. In press.
- European Norm (NF) EN 319. **1993**. Panneaux de particules et panneaux de fibres. Determination de la résistance á la traction perpendiculaire aux faces du panneau (Juin 1993).
- European Norm EN 312-5 Particleboard-exterior grade (February **2004**).
- Lei, H., Pizzi, A., Despres, A., Pasch, H, DD G., **2006**. Esters accelration mechanimsin phenol-formaldehyde resin adhesives. *Jornal of applied polymer science*. *Jornal of applied polymer science*. In press.
- NF B 51-262. método denominado “V100”. **1972**. NF B 51-262. Panneaux de particules – Epreuve d’immersion dans l’eau bouillante.
- NIOSH, National Institut for Occupational Safety and Helth, The Registry of Toxic Effects of Chemical Substances, December **2000**.
- NTIS – National Technical Information Service. **2005**. Springfield, VA 22161. Formerly U.S.Clearinghouse for scientific and Technical Information. AD-A 125-539.
- Pizzi, A., Garcia, R., Wang, S., **1997**. On the networking mechanisms of additives accelerated PF polycondensations. *Jornal of applied polymer science*. 66. 255-266.
- Pizzi, A. **2004**. Somme consideration on future trends in wood adhesives. COST E34 conference. Inovations in wood adhesives. Biel-Zwitzerland. Pages 5-31.
- Stephanou, A., Pizzi, A., **1993a**. Rapid curing lignins-based exterior wood adhesives, Part 1: Diisocyanates reaction mechanisms and application to panel products, *Holzforshung*, 47, 439-445.
- Stephanou, A., Pizzi, A., **1993b**. Rapid curing lignins-based exterior wood adhesives, Part 2: Acceleration mechanisms and application to panel products. *Holzforshung*. 47, 501-506.
- Zhao, C., Pizzi, A., Garnier, S., **1999**. Fast advancement and hardening acceleration of low condensation alkaline PF resins by esters and copolymerized urea. *Journal of Applied Polymer Science*. 74, 359-378.

## 7. CONCLUSIONES

1- Se han determinado los mejores métodos analíticos para caracterizar la lignina que será utilizada para formular adhesivos. Respecto a los grupos funcionales, se ha llegado a varias conclusiones basándose en un estudio comparativo estadístico entre los diferentes métodos utilizados :

- Hidroxilos fenólicos y alifáticos : Los métodos utilizados no son equivalentes y se ha asumido que la aminólisis y la potenciometría en medio no acuoso son las más reproducibles. Cada método tiene algunos defectos tales como: la incompleta acetilación de las ligninas y la existencia de señales superpuestas cuando se usa la RMN, dificultad de observar algunos puntos de inflexión de los hidroxilos fenólicos en la potenciometría en medio no acuoso y la subestimación del contenido de dichos grupos por la espectroscopía ultravioleta. La potenciometría en medio no acuoso permite determinar además de los grupos hidroxilos fenólicos, los grupos carboxilos y los sulfonatos en el caso del Lignosulfonato.
- Carbonilos: Los métodos utilizados tampoco son equivalentes y se ha asumido que el método de oximación determina el contenido total de dichos grupos y es el más reproducible.
- Carboxilos: Los métodos usados son esta vez equivalentes y se seleccionó la potenciometría en medio no acuoso y acuoso en este orden como los más reproducibles.

A través de la caracterización completa de los grupos funcionales se ha podido establecer la fórmula expandida  $C_9$  más completa y representativa de cada lignina la cual contiene toda la información respecto a su estructura.

Estas fórmulas revelan que las diferentes ligninas industriales estudiadas presentan diferencias acusadas respecto a sus características estructurales. Por ejemplo, las ligninas Kraft y la sosa-antraquinona poseen un elevado contenido de hidroxilos fenólicos comparados con el resto de las ligninas estudiadas. La lignina Kraft vuelve a presentar el más elevado alto contenido de hidroxilos alifáticos. El lignosulfonato y la lignina del proceso bioetanol exhiben un alto

contenido de grupos carbonilo. Las ligninas Kraft y la sosa-antraquinona presentan un alto contenido de carboxilos por ser las más degradadas.

2- Respecto a cuáles de las ligninas evaluadas son más adecuadas, las conclusiones derivadas son :

- Las ligninas industriales presentan alta pureza reflejado en el bajo contenido de cenizas y azúcares elementales. La lignina procedente del proceso bioetanol presenta un alto contenido de nitrógeno por su contaminación con compuestos proteicos, mientras que el lignosulfonato presenta un alto contenido de cenizas.
- En cuanto a los grupos funcionales deseados en las ligninas para su incorporación en adhesivos, se presentan la lignina Kraft, el lignosulfonato y la lignina del proceso bioetanol con bajo contenido de grupos metoxilos. Un alto contenido de hidroxilos fenólicos en las ligninas Kraft y la sosa-antraquinona. La lignina Kraft vuelve a presentar el más elevado contenido de hidroxilos alifáticos.
- El orden de pesos moleculares ( $M_w$  y  $M_n$ ) para las ligninas que han sido analizadas es LORS > LPBE > LSA > LK.

A raíz de este estudio se concluye que la lignina Kraft es el mejor material dentro de los estudiados para la producción de adhesivos para paneles.

Por otra parte el estudio de la reactividad de las diferentes ligninas con la reacción de Mannich muestra que las ligninas Kraft y sosa-antraquinona son los más aptas para incorporarse en los adhesivos para paneles.

Aunque estas ligninas presentan las mejores características para formular adhesivos, la elección de la lignina para la formulación de adhesivos se basó principalmente en la disponibilidad y el precio de las ligninas estudiadas. Los lignosulfonatos son los disponibles actualmente en gran cantidad y a un precio capaz de hacer atractiva la posibilidad de incorporarlos parcialmente en los adhesivos.

**3-** El lignosulfonato presenta una baja reactividad inicial para su utilización en adhesivos para paneles. La mejora de sus propiedades se ha logrado mediante su despolimerización en medio alcalino mediante un proceso simple. Este proceso consiste en reaccionar la lignina en NaOH (2% en peso) con una relación sólido/líquido = 1/10 a 170°C durante 90 minutos. El estudio de este proceso consiste en determinar el efecto de las variables del proceso, temperatura y tiempo, sobre las propiedades deseables en las ligninas destinadas a producir adhesivos para paneles, siguiendo la metodología de superficie de respuesta, así pues:

- El tratamiento alcalino de ligninas altamente condensadas como el lignosulfonato produce un aumento de sus grupos funcionales tal como los hidroxilos fenólicos y los protones aromáticos y disminuye los pesos moleculares. Este efecto los convierte en materiales más aptos para la formulación de adhesivos.
- El lignosulfonato producido a 170 °C y 90 min muestra las mejores características para la formulación de adhesivos modificados por lignina debido a su alto contenido en los hidroxilos fenólicos y protones aromáticos. También, exhibe una alta reactividad hacia el formaldehído respecto a las diferentes ligninas producidas en otras condiciones, corroborado por el incremento del 55% en sus centros activos.

**4-** Se han obtenido adhesivos basados en el uso de lignina despolimerizada e hidroximetilada que han generado paneles que satisfacen los requerimientos estándar para la manufacturación de los tableros de partículas de uso exterior.

- Las formulaciones basadas en el uso de lignina despolimerizada de bajo peso molecular, alto contenido de hidroxilos fenólicos y protones aromáticos, y que presenta un incremento del 55% en sus centros activos, generan mejores resultados comparados con las ligninas de altos pesos moleculares utilizadas en el pasado.
- Se han obtenido tableros de partículas de uso exterior con formulaciones sin necesidad de adicionar resina fenol-formaldehído en su composición y donde la lignina es el componente mayoritario.

- Los adhesivos basados en el uso de la lignina despolimerizada hidroximetilada con el formaldehído ensayados han generado resultados aceptables en tiempos de prensado suficientemente bajos equivalente a los tiempos industriales.

5- Se han preparado y ensayado adhesivos basados en el uso de lignina despolimerizada sin utilizar formaldehído en su preparación. El formaldehído se ha sustituido por un aldehído no volátil y no tóxico, denominado glioxal, para aplicaciones de paneles de partículas de uso exterior. De este trabajo se concluye que:

- Se ha generado una buena cohesión interna en los tableros de partículas producidos pasando las especificaciones estándar internacionales, usando adhesivos en donde la lignina es el componentes mayoritario.
- Estos adhesivos han demostrado suficiente reactividad para generar tableros de partículas en tiempos de prensado comparables a los de adhesivos comerciales basados en el uso del formaldehído.
- De igual importancia, se ha minimizado el porcentaje del difenilmetano diisocianato polimérico (pMDI) a un porcentaje bastante más bajo (3%) al utilizado cuando se usa únicamente el pMDI (5-6%) generando beneficios y manteniendo las mismas características de los tableros producidos, cumpliendo las especificaciones estándar internacionales.

## 7. CONCLUSIONS

**1-** Nous avons d6termin6 les meilleures m6thodes analytiques pour caract6riser la lignine qui sera utilis6 dans la formulation des adh6sifs. A partir de l'analyse des groupements fonctionnels nous avons abouti 6 diff6rentes conclusions, en se basant sur une 6tude statistique entre les diff6rentes m6thodes :

- Les hydroxyles ph6noliques et aliphatiques : Les m6thodes utilis6es ne sont pas 6quivalentes et nous avons assum6 que l'aminolysis et la potentiometrie en milieu non aqueux sont les plus reproductibles. Chacune de ces m6thodes poss6de des inconv6nients tel que : une acetylation incompl6te des lignines, l'existence de signaux superpos6s dans les spectres de RMN, la difficult6 d'observer le point d'inflexion correspondant au OH-ph6noliques par la potentiom6trie en milieu non aqueux, et la sous-estimation de leur contenu par la spectroscopie ultraviolet. La potentiometrie en milieu non aqueux permet de d6terminer en plus des groupements hydroxyles, les groupements carboxyles et sulfonates pr6sentes dans les lignosulfonates.
- Carbonyles : Les m6thodes utilis6es aussi ne sont pas 6quivalentes et nous avons assum6 que la m6thode appel6e oximation est la plus reproductible.
- Carboxyles : Les m6thodes utilis6es dans ce cas sont 6quivalentes et nous avons s6lectionn6 la potentiom6trie en milieu non aqueux et aqueux comme 6tant les plus reproductibles.

Avec la caract6risation compl6te des groupements fonctionnels nous avons 6tabli la formule C<sub>9</sub> la plus compl6te et repr6sentative de chaque lignine. Elles contiennent toutes les informations par rapport 6 leur structure.

Ces formules rel6vent que les diff6rentes lignines 6tudi6es pr6sentent des diff6rences par rapport 6 leurs caract6ristiques structurales. Par exemple, les lignines Kraft et soude-anthraquinone poss6dent un contenu 6lev6 de OH ph6nolique en comparaison avec les autres lignines. La lignine Kraft pr6sente un contenu 6lev6 en OH aliphatiques. Le lignosulfonate et la lignine du proc6d6 bioethanol pr6sentent un contenu 6lev6 des groupements carbonyles.

Finalment, les lignines Kraft et la soude-anthraquinone présentent un contenu élevé de carboxyles, qui fait en sorte qu'elles soient les plus dégradées.

2- Concernant le choix des lignines les plus adéquates pour formuler des adhésifs nous avons conclu que :

- Toutes ces lignines présentent une haute pureté après leur traitement, démontré par leur contenu bas en cendres et les sucres élémentaires. La lignine résultante du procédé bioethanol présente un contenu élevé en nitrogène pour être contaminé par des composés protéiques, tandis que le lignosulfonate présente un contenu élevé en cendres.
- En ce qui concerne les groupements fonctionnels désirés dans les lignines destinées pour être utilisées dans les adhésifs, la lignine Kraft, le lignosulfonate et la lignine du procédé ethanol présentent un contenu bas du groupement méthoxyle. Un contenu élevé de groupement phénolique est présente dans les lignines Kraft et la soude-anthraquinone. Une autre fois la lignine Kraft présente le contenu le plus élevé des hydroxyles aliphatiques.
- L'ordre décroissant des poids moléculaires ( $M_w$  et  $M_n$ ) pour les lignines est le suivant : LORS > LPBE > LSA > LK.

De cette étude, nous avons conclu que la lignine Kraft est la meilleure substance parmi les lignines étudiées pour la production des adhésifs pour panneaux.

D'autre part, l'étude de la réactivité de ces lignines avec la réaction de Mannich et la spectroscopie ultraviolet montre que la lignine Kraft et la lignine soude-anthraquinone sont les plus appropriées pour être incorporées dans les adhésifs.

Bien que ces lignines présentent les meilleures caractéristiques pour formuler des adhésives, la sélection de la lignine à été basée principalement sur la disponibilité et le prix des lignines étudiées. Actuellement, les lignosulfonates sont les plus disponibles en grandes quantités et avec un prix capable de rendre attractive la possibilité de les incorporé partiellement dans les adhésifs.

**3-** le lignosulfonate présente une basse réactivité initiale pour être utilisé directement dans les adhésives pour panneaux. L'amélioration de ces propriétés est atteinte avec une dépolymérisation en milieu alcalin avec un procédé simple et facile à mettre en fonctionnement. Ce procédé consiste à faire réagir la lignine en présence de soude (2%) avec une relation entre le solide / liquide de 1/10 a une température de 170°C durant 90 minutes. L'étude de ce procédé consiste à déterminer l'effet des variables contrôlables du procédé, température et temps, sur les propriétés désirées dans les lignines destinées à produire des adhésifs, en se référant au plan d'expérience prédéfini. Aux vues des résultats obtenus nous avons conclu que :

- Le traitement en milieu alcalin des lignines hautement condensées tel que le lignosulfonate produit une augmentation des groupements fonctionnels comme les hydroxyles phénoliques et les protons aromatiques et diminue son poids moléculaire. Cet effet convertit la lignine a un matériau souhaitable pour la formulation des adhésifs.
- Le lignosulfonate produite à 170 °C pendant 90 min montre les meilleures caractéristiques pour la formulation des adhésifs à base de lignine pour son contenu élevé des hydroxyles phénoliques et ses protons aromatiques. Ce lignosulfonate présente aussi une haute réactivité envers le formaldéhyde par rapport aux autres lignines produites dans de différentes conditions. Ce résultat est corroboré par une augmentation de 55% de ces sites actives.

**4-** Nous avons obtenu des adhésifs basés sur la lignine dépolymérisée et hidroxyméthylée qui ont permis de produire des panneaux de caractéristiques requises dans les panneaux de particules d'usage extérieur. Les conclusions dérivés de ce travail sont :

- Les formulations basées sur l'utilisation des lignines dépolymérisées ayant un poids moléculaire bas, un contenu élevé d'hydroxyles phénoliques, et qui ont présenté une augmentation de 55% des sites actives, ont généré des meilleurs résultats par rapport aux lignines de haut poids moléculaire utilisées antérieurement.

- Nous avons obtenu des panneaux de particules d'usage extérieur avec des formulations sans additionner la résine phénol-formaldéhyde dans leur composition dont la lignine est le constituant majoritaire.
- Les adhésifs basés sur l'utilisation de lignine depolymérisée et hydroxyméthylée avec le formaldéhyde ont généré des résultats acceptables à des temps de pressage suffisamment bas et équivalent à ceux de la pratique industrielle.

5- Nous avons aussi préparé et testé des adhésifs basés sur l'utilisation de lignine depolymérisée et hydroxyméthylée sans le formaldéhyde dans sa préparation. Le formaldéhyde est substitué par un aldéhyde non volatile et non toxique, appelé le glyoxale, pour leur application aux panneaux de particules d'usage extérieur. De cette étude, nous avons conclu que :

- Les panneaux de particules produites montre une très bonne cohésion interne en dépassant les spécifications standards internationales en utilisant des adhésifs dont la lignine est le composé majoritaire et sans formaldéhyde dans leur composition.
- Ces adhésifs ont aussi montré une bonne réactivité, en produisant des panneaux de particules dans des temps de pressage comparable à ceux générés quand on utilise des adhésifs basés sur le formaldéhyde.
- De même, nous avons optimisé le pourcentage de diphenylmethane diisocyanate polymérique (pMDI) jusqu' à un pourcentage très bas (3%) par rapport à 5-6% utilisé industriellement, en générant ainsi des bénéfices et maintenant les caractéristiques souhaitées dans les panneaux de particules d'usage extérieur.

## **8. Anexos**

8. ANEXO	1
8.1 DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS.....	1
8.1.1 Reactor discontinuo de 10 l.....	1
8.1.2 Descripción de del Secador a pulverización : Spray dryer.....	2
8.2 TRATAMIENTO Y TÉCNICAS ANALÍTICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LIGNINAS.....	2
8.2.1 MÉTODOS DE TRATAMIENTO Y AISLAMIENTO DE LAS LIGNINAS.....	3
8.2.1.1 Aislamiento de las ligninas.....	3
8.2.1.2 Purificación de las ligninas.....	3
8.2.2 MÉTODOS ANALÍTICOS DE DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS LIGNINAS.....	4
8.2.2.1 Determinación de la humedad.....	4
8.2.2.2. Determinación del contenido de las cenizas.....	4
8.2.2.3 Análisis elemental, contenido de proteínas y el número medio de enlaces dobles (DEE).....	4
8.2.2.4 Determinación de lignina klason.....	5
8.2.2.5 Determinación de la lignina soluble en ácido.....	5
8.2.2.6 Determinación del contenido del lignosulfonato en los lignosulfonatos .....	6
8.2.2.7 Determinación de los azúcares elementales.....	6
8.2.3 MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DE LOS GRUPOS FUNCIONALES. ....	7
8.2.3.1 Grupos metoxilos: Método basado en la cuantificación del Metanol tras una hidrólisis ácida de la lignina con cromatografía de gas .....	8
8.2.3.2 Grupos hidroxilos: alifáticos y fenólicos.....	8
8.2.3.2.1 Determinación de hidroxilos fenólicos: Espectroscopia ultravioleta diferencial.....	8
8.2.3.2.2 Determinación de hidroxilos fenólicos con la aminólisis.....	10
8.2.3.2.3 Determinación de OH fenólicos y alifáticos por espectroscopia <sup>1</sup> H-RMN a ligninas acetiladas. ....	11
8.2.3.2.4 Determinación de OH fenólicos y alifáticos por espectroscopia <sup>13</sup> C-RMN a ligninas acetiladas... ..	11
8.2.3.3 Grupos carbonilo.....	12
8.2.3.3.1 determinación de los grupos carbonilo por oximación modificada.....	12
8.2.3.3.2 Grupos carbonilo por espectroscopia UV diferencial.....	13
8.2.3.4 Grupos carboxilos.....	15
8.2.3.4.1 Determinación de los grupos carboxilos por potenciometría en medio acuoso.....	15
8.2.3.4.2 Determinación de los grupos carboxilos por el método del número ácido.....	15
8.2.3.4.3 Determinación de los grupos Carboxilos, sulfonatos y hidroxilos fenólicos con potenciometría en medio no-acuoso.....	15
8.2.4 DETERMINACIÓN DE LA FÓRMULA C <sub>9</sub> SIMPLE Y EXPANDIDA DE LA LIGNINA.....	17
8.2.4.1 Determinación de la formula C <sub>9</sub> simple.....	17
8.2.4.2 Determinación de la formula expandida más representativa de ligninas .....	18
8.2.5 TECNICAS ESPECTRALES PARA ESTUDIAR EL CAMBIO ESTRUCTURAL EN LIGNINAS NO DERIVATIZADAS.....	19
8.2.5.1 Cambios estructurales con espectroscopia RMN- <sup>1</sup> H para lignina sin acetilar .....	19
8.2.5.2 Cambios estructurales con espectroscopia infrarrojo (FTIR) para lignina sin acetilar.....	19
8.2.6 MÉTODO DE ACETILACIÓN DE LA LIGNINA.....	20
8.2.7 DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DEL PESO MOLECULAR.....	20
8.2.8 DETRMINACION DE LA REACTIVIDAD DE LA LIGNINA.....	21
8.2.8.1 Determinación de las posiciones libres C-3 y C-5: Reacción de Mannich.....	21
8.2.8.2 Ensayo de reactividad de lignina con el formaldehído.....	22
8.2.8.3 Determinación de formaldehído reaccionado (ISO 9397).....	23
8.2.8.4 Determinación de los sitios activos y el incremento en los sitios activos, por espectroscopia ultravioleta.....	23
8.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADHESIVOS Y LOS TABLEROS DE PARTICULAS.....	24
8.3.1 Caracterización de los adhesivos formulados.....	24
8.3.1.1.Determinación de residuo seco.....	24
8.3.1.2 Análisis termomecánico (TMA).....	24
8.3.2 Caracterización de tableros y su preparación.....	25
8.3.2.1 Determinación de la resistencia a la tracción perpendicular a las caras, cohesión interna, de tableros secos, IB.....	25
8.3.2.2 Determinación de la resistencia a la humedad.....	25
8.3.2.3 Determinación de la densidad.....	25
8.4 MÉTODOS ESTADÍSTICOS.....	26
8.4.1 Diseño de experimentos.....	26

## 8.1 DESCRIPCI3N DE LOS EQUIPOS.

### 8.1.1 Reactor discontinuo de 10 l

El reactor utilizado para despolimerizar la lignina es un reactor que se ha dise1ado para llevar el fraccionamiento de los materiales lignocelulosicos en el laboratorio de investigaci3n sobre los biopolímeros vegetales del departamento de ingeniería química de la URV. En la figura 8.1 se muestra una foto del mismo. Es un reactor en modo discontinuo con sistema de agitaci3n cuyo volumen es del 10 litro construido en acero inoxidable AISI 304 L. Este sistema ha sido dise1ado para aguantar presiones hasta  $40\text{kg/cm}^2$  y temperatura de hasta  $250^\circ\text{C}$ . El sistema de agitaci3n consta básicamente de un motor trifásico de  $0.37\text{kW}$  (ABB Motors IEC 34 IP55). La velocidad de agitaci3n es de entre 0 y 1360 rpm. Para proteger los componentes internos del sistema de agitaci3n sensibles a la temperatura se refrián con aire comprimido de la red.

El reactor se calent3 mediante una circulaci3n directa del vapor a trav3s de un serpentín dise1ado y montado en nuestro laboratorio con un diámetro de  $\frac{1}{4}$  pulgada y 13cm de diámetro mediano del espiral. El vapor llega de a caldera que suministra el vapor perteneciente al departamento de ingeniería química. El serpentín también permite enfriar el contenido del reactor mediante la circulaci3n de agua fría. El paso del vapor y agua fría esta controlado por válvulas especiales. Por una descripci3n más detallada se puede consultar la tesis de Neus (Neus, 1999).



Figura 8.1: Foto del reactor utilizado para despolimerizar la lignina.

**Procedimiento de operaci3n:** Como medida de seguridad se comprueba que la válvula de recogida esta cerrada antes de proceder a llenar el reactor y que la tapa esta sujeta correctamente. Se carga una soluci3n de lignina en disuelta en medio alcalino (NaOH, 2%) en una relaci3n en peso Sólido / liquido = 1/10. una vez se ha llenado el reactor se cierra muy bien la tapa y se procede a su agitaci3n. El calentamiento de la soluci3n de lignina en el reactor se ha conseguido mediante la circulaci3n de vapor a trav3s del serpentín. Esta mezcla ha sido reaccionada a  $170^\circ\text{C}$  durante 90 minutos. Transcurrido el tiempo de reacci3n se procede a enfriar el contenido del reactor lo más rápido posible. Por ello, se cierra en primer lugar el paso del vapor e inmediatamente se abre el paso de agua fría. Una vez se ha enfriado el contenido del reactor hasta al menos una temperatura de  $40^\circ\text{C}$ , se abre la válvula de recogida para recupera la lignina despolimerizada en medio alcalino al que se determina el pH del fin de reacci3n. En seguida se ajusta el pH de esta soluci3n a 7. La obtenci3n de lignina despolimerizada en forma s3lida se obtuvo mediante un spray dryer.

### 8.1.2 Descripci3n de del Secador a pulverizaci3n : Spray dryer.

Para obtener lignina despolimerizada en forma sólida se ha procedido a su neutralización después de su reacción en medio alcalino. Esta lignina se ha secado con un Mini Spray Dryer B-290 BÜCHI que se presenta en la figura 8.2.



**Figura 8.2:** Secador a pulverización en pleno funcionamiento Spray dryer”.

**Procedimiento :** Se enciende el aparato. El aparato procederá a realizar un control automático y al finalizar cambiará automáticamente al modo de servicio. Después, se ajusta el flujo de aire con el botón giratorio del rotámetro aproximadamente a 30 milímetros. Se selecciona la temperatura de entrada deseada que es del 190°C con la tecla de configuración. Enseguida se enciende el aspirador al 100% para alcanzar la mayor separación posible en el ciclón. Se enciende la calefacción y se espera hasta que el sistema haya alcanzado las condiciones estables. A continuación se pulveriza el agua destilada a través de la bomba peristáltica. Tan pronto como se alcanzan las condiciones de funcionamiento fijadas en una temperatura de salida superior al 100°C, se procede a pulverizar la solución de la lignina despolimerizada.

Al final de cada proceso de pulverización se pulveriza agua destilada para lavar los tubos durante un corto tiempo. Al aspirar las pequeñas burbujas de aire se refuerza el efecto de la limpieza. En seguida se extrae el tubo del recipiente y se bombea hasta que se queda vacío. Finalmente se desconecta la bomba y se baja la base de la misma. Se desconecta la calefacción y se deja el sistema enfriar. Tan pronto las temperaturas del sistema sean inferiores a 70°C, se desconecta el aspirador. El recipiente de recogida del producto con lignina despolimerizada y secada podrá ser retirado. Las piezas de vidrio, los tubos y la tobera deberán limpiarse después de cada proceso de pulverización.

## 8.2 TRATAMIENTO Y TÉCNICAS ANALÍTICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LIGNINAS

En este apartado se desarrollarán con detalle los diferentes métodos utilizados para el aislamiento y purificación de las diferentes ligninas técnicas estudiadas. Las diferentes técnicas analíticas de determinación de sus composiciones y sus grupos funcionales. La determinación de la fórmula  $C_9$  básica y la fórmula  $C_9$  expandida más representativa de la lignina. Los métodos utilizados para determinar la distribución del peso molecular. Finalmente, se desarrollarán los métodos utilizados para evaluar la reactividad de la lignina con el formaldehído tales como la espectroscopia ultravioleta, la reacción de Mannich y el ensayo estandarizado con el formaldehído.

### 8.2.1 MÉTODOS DE TRATAMIENTO Y AISLAMIENTO DE LAS LIGNINAS

### 8.2.1.1 Aislamiento de las ligninas

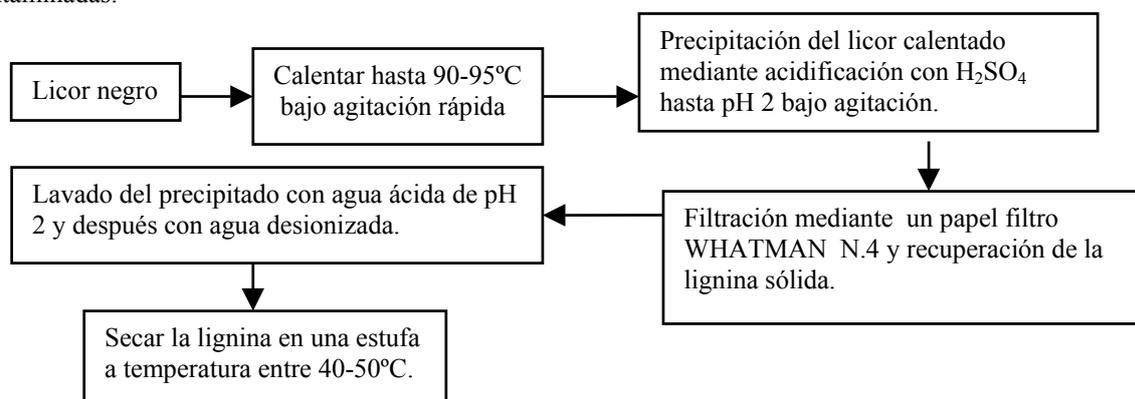
Las ligninas procedentes de los procesos químicos de tratamiento de los materiales lignocelulósicos se encuentran disueltas en medios acuosos, como las ligninas alcalinas o ácidas, o en solventes orgánicos, como las ligninas organosolv. La obtención de la lignina en forma sólida requiere su precipitación y filtración. La lignina sosa-antraquinona se ha suministrado en forma líquida, y para su posterior caracterización se ha procedido a su aislamiento del licor negro.

**Procedimiento :** Se calienta el licor negro en un vaso de vidrio hasta llegar a una temperatura entre 90-95 °C bajo agitación rápida. La acidificación del licor calentado se logra añadiendo ácido sulfúrico 20% hasta un pH alrededor de 2. Enseguida se enfría el licor acidificado en un baño de hielo hasta 40°C, el precipitado se filtra mediante un papel filtro tipo WHATMAN N°3.

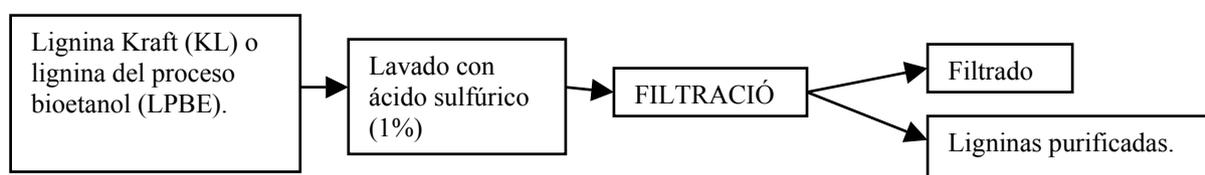
Para bajar el contenido de los carbohidratos y de las cenizas, se ha lavado el precipitado recuperado tres veces suspendiéndolo en agua desionizada a pH 2 agitándolo durante unos 30 minutos. Al final se lavó sólo con agua desionizada tres veces hasta que el agua de lavado tenía un pH alrededor de 7. Finalmente se dejó secar en la estufa a una temperatura entre 40-50°C. En la figura 8.3 se presenta un esquema del proceso de aislamiento y purificación de la lignina sosa-antraquinona.

### 8.2.1.2 Purificación de las ligninas

Las ligninas de origen industrial son en la mayoría de los casos contaminadas sea por proteínas, carbohidratos y los sales minerales. Así, se debe proceder a su purificación antes de proceder a su caracterización. La lignina Kraft posee un alto contenido de cenizas, y la lignina del proceso bioetanol presenta un alto contenido de carbohidratos y proteínas. En la figura 8.4 se presenta un esquema que resume las etapas de purificación de las dos ligninas contaminadas.



**Figura 8.3:** Esquema de precipitación y purificación de la lignina Sosa-antraquinona.



**Figura 8.4:** Esquema de purificación de la lignina Kraft y etanol proceso.

## 8.2.2 MÉTODOS ANALÍTICOS DE DETERMINACI3N DE LA COMPOSICI3N QUÍMICA DE LAS LIGNINAS.

### 8.2.2.1 Determinación de la humedad

La determinación de la humedad de las ligninas es imprescindible para referir los resultados a base del material lignocelulósico seco. Este método se aplica tanto al material lignocelulósico como a los diferentes polímeros que los constituyen tal como la lignina.

**Procedimiento :** Para determinar la humedad de la lignina se ha seguido la norma *ASTM E-871-82*. Inicialmente, en una balanza de precisión, precisa 125A de 0,0001 g, se pesan alrededor de 2g de la lignina húmeda. Se introduce la lignina en la estufa a 105°C durante 24 horas. Pasando este tiempo, se saca de la estufa, se traslada a un desecador para que se enfríe y se determina el peso seco de la lignina. Esta operación se repite hasta obtener un peso constante. El análisis se ha realizado en triplicado.

**Cálculos :** El porcentaje de humedad (%H) en base del material original húmedo se calcula mediante la siguiente expresión.

$$\%Humedad = \frac{(M_2 - M_3)}{(M_2 - M_1)} \times 100$$

M<sub>1</sub>: Peso del crisol, en gramos.

M<sub>2</sub>: Peso del recipiente y la muestra húmeda, en gramos.

M<sub>3</sub>: Peso del recipiente y de la muestra seca, en gramos.

### 8.2.2.2. Determinación del contenido de las cenizas

Las cenizas en los materiales lignocelulósicos o en sus compuestos corresponden al residuo sólido de la combustión del material a 575 ° C durante 3 o más horas. Este método da una medida de la cantidad de especies inorgánicas presentes en el sólido lignocelulósico tratado, que es en nuestro caso la lignina. La determinación de cenizas sirvió para corregir las diferentes fracciones que pueden tener el material lignocelulósico, y para presentar un análisis completo al 100%.

Existen diferentes métodos para evaluar con exactitud el contenido de cenizas tal como: TAPPI Standard T15, TAPPI Standard T211 OM-84, TAPPI T245 os-70, ASTM D 1102-84, ASTM D 3516-76, APPITA P3s-78 (Neus, 1999). Estos métodos sirven para cuantificar el contenido de cenizas en la lignina que se determina como el residuo permanente después de la ignición a 575°C durante un mínimo de 3 horas. La lignina y los carbohidratos se incineran a bajas temperaturas minimizando así la volatilización de compuestos inorgánicos.

**Procedimiento :** Se utilizan crisoles previamente tratados en la mufla HERON 12-RP/400 a 575° ± 25°C durante una hora de peso conocido. Así se consiguió eliminar cualquier tipo de materia orgánica residual que recubra las paredes de los crisoles. Se pesan entre 2 y 5g de lignina de humedad conocida y se introduce el conjunto (crisol y lignina) en crisol en la mufla a temperatura ambiente y se calienta a 575° ± 25°C. Una vez alcanzada esta temperatura, se espera un mínimo de tres horas. Se retiran los crisoles cuando la temperatura del horno llega al menos a 200°C. Enseguida se traslada a un desecador para Enfríar a vacío y se tara inmediatamente. Se compruebe que el residuo tiene peso constante repitiendo las pesadas cada 4 horas.

**Cálculos :** el contenido de las cenizas se refiere al peso seco de la lignina que se obtiene a partir de la siguiente expresión.

$$\%Cenizas = \frac{(M_3 - M_1)}{(M_2 - M_1) \cdot \left(\frac{1-H}{100}\right)} \times 100$$

M<sub>1</sub>: Peso del crisol, gramos.

M<sub>2</sub>: Peso del crisol y de la lignina húmeda, gramos.

M<sub>3</sub>: Peso del crisol y de cenizas, gramos.

### 8.2.2.3 Análisis elemental, contenido de proteínas y el número medio de enlaces dobles (DEE)

El análisis elemental consiste en determinar el contenido del carbono, hidrógeno, azufre, y nitrógeno. Este análisis se ha llevado en el Servicio de los Recursos Científicos de la universidad Rovira y Virgili. Los elementos señalados se determinaron mediante el analizador Perkin Elmer 640-C. Después de corregir los resultados por las cenizas, el contenido de oxígeno se obtiene sustrayendo el contenido del C, H, S, N de 100%.

El porcentaje de las proteínas se calcula mediante la siguiente expresión:  $N(\%)*6,25$  (Robert et al, 1984).

El número medio de dobles enlaces equivalentes (DEE) o el grado de insaturación de la lignina se usa para estimar la presencia de estructuras con anillo aromático y la frecuencia de los enlaces íter-unitarios en la unidad representativa de la lignina  $C_9$ . Según Robert se obtiene mediante la siguiente expresión (Robert et al, 1984):

$$C_a H_b O_c S_d \Rightarrow BDE = \frac{(2a + 2) - b}{2}$$

#### 8.2.2.4 Determinación de lignina klason

La lignina representa cerca de 30% del material lignocelulósico. El contenido total de lignina es la suma de la lignina residual denominada lignina Klason y la lignina soluble en ácido. La lignina klason se cuantifica cómo la lignina residual o insoluble en medio ácido. Existen diversos métodos que permiten su determinación: TAPPI T-222 OS-74, ASTM D1106-84. se ha seguido el método TAPPI T-222 OS-74, que consisten en tratar la lignina en medio ácido concentrado a temperatura ambiente, y en ácido diluido a temperatura moderada de forma consecutiva. Después de estas dos etapas de hidrólisis los polisacáridos se hidrolizan a sus respectivos monómeros y el sólido residual de la lignina que permanece se identifica como lignina Klason.

**Procedimiento** : Inicialmente, en la primera hidrólisis, se trata 0.3g de lignina de peso seco determinado según el método de determinación de la humedad anteriormente señalado, con ácido sulfúrico concentrado (24.1N, 3ml) en un baño termostato a 30°C. Se agita continuamente la lignina empapada en ácido con una varilla durante 1hora. En esta primera hidrólisis, los polisacáridos se degradan a oligómeros de cadena corta que son solubles en agua. En la segunda hidrólisis, se diluye la solución resultante de la primera etapa de hidrólisis mediante 84ml de agua destilada acercándose a una concentración del medio ácido de 4% (w/w) (0,82N). Después se tapa el recipiente con vidrio de reloj y se coloca en un autoclave CELECTA AUTESTER 437-p, previamente calentado a 100°C y se deja a 120°C durante media hora. Se abre el autoclave y se deja enfriar el recipiente en la nevera hasta unos 20°C. La filtración del residuo insoluble o lignina Klason se lleva a cabo a vacío, sobre una placa filtrante de vidrio del tamaño 3 previamente tarada. Se lava insistentemente con agua destilada para arrastrar los azúcares que hayan quedado incrustados en su interior. Se seca el sólido en una estufa a 105°C hasta peso constante. La muestra se deja enfriar en el desecador y se vuelve a pesar con una balanza precisa de 0,0001g.

El líquido filtrado se recoge a parte en un primer recipiente, cuantificándose en una probeta graduada de 100 mL para el posterior análisis cromatográfico de los azúcares disueltos por HPLC. Esta misma muestra hidrolizada se usará para determinar el contenido de la lignina soluble en ácido y los azúcares elementales.

**Cálculos** : El porcentaje de lignina Klason referida al peso seco de lignina se determina mediante la expresión:

$$\% \text{ Lignina Klason} = \frac{(M_3 - M_2)}{M_1} \times 100$$

$M_3$ : Peso de sólido residual seco y la placa filtrante, gramos.

$M_2$ : Peso de la placa filtrante, gramos.

$M_1$ : Peso de la lignina seca, gramos.

#### 8.2.2.5 Determinación de la lignina soluble en ácido

La determinación del contenido de lignina soluble en ácido se aplica tanto a los materiales lignocelulósicos como a sus derivados. Con la determinación de la lignina soluble en ácido y la lignina klason se obtiene el contenido de la lignina total presente en el material analizado.

**Procedimiento** : Se pone en marcha el espectrofotómetro según lo señalado en el manual de instrucciones. Se midió la absorbancia de la solución hidrolizada a 205nm usando una cubeta de 1cm. La solución de ácido sulfúrico (4%) se usa como blanco, preparada diluyendo 3ml de ácido sulfúrico 72% con 84ml de agua desionizada. Cuando la absorbancia excede 0.7, las muestras deben diluirse hasta obtener una absorbancia entre 0.2 y 0.7. El ácido sulfúrico 4% usado como blanco, también debe ser diluido del mismo modo que la muestra hidrolizada para usarlo como una nueva solución de referencia.

**Cálculos** : la determinación de lignina soluble en ácido se logra mediante la expresión siguiente.

$$\%ASL = \frac{A \times V \times df}{b \times a \times W} \times 100$$

ASL(%): Porcentaje de la lignina soluble en ácido.

A: Absorbancia a 205nm.

V: Volumen del filtrado

df: factor de dilución.

b: Anchura de la cubeta de medición (1cm). Este valor representa el valor medio de diferentes maderas y pulpas.

a: Coeficiente de absorción, 110 L/g/cm.

W: Peso de la lignina seca, gramos

#### 8.2.2.6 Determinación del contenido del lignosulfonato en los lignosulfonatos

Los lignosulfonatos son ligninas derivadas del proceso al sulfito y son en su mayoría comercializados en su forma no purificada. Por lo cual, se debe determinar su contenido de lignosulfonato propiamente dicho. El método que se desarrollara a continuación se aplica todos los lignosulfonatos tipo (Ca, Mg, NH<sub>4</sub>, Na) y consiste en determinar cuantitativamente el contenido de la lignina en una muestra desconocida cómo cuando se suele determinar la concentración de la lignina en el agua o otros disolventes orgánicos (Lin, 1992; Alonso et al., 2001).

**Procedimiento** : La determinación cuantitativa del contenido de Lignosulfonato en la lignina original se realizó mediante espectrofotometría UV-VIS a una longitud de onda de 280nm. El equipo empleado es un espectrofotómetro que pertenece al departamento de Ingeniería química. El procedimiento experimental seguido ha sido descrito por Fengel (Fengel et al., 1981). En primer lugar se pesan 0.5±0.001g de muestra libre de humedad. Las absorbancia de la disolución final deberá estar entre 0,2 y 0,8 para minimizar las desviaciones respecto a ley de Lambert-Beer y el error experimental. Seguidamente se traslada la muestra medida a un matraz aforado de 1000ml, se disuelve con agua desionizada hasta un volumen de 980ml. Después, se ajusta el pH de la dilución a 5 justo antes de terminar la dilución (a 980ml) y después se diluye con agua desionizada hasta aforar. A continuación, se toma una alícuota de 0.3ml, se diluye hasta aproximadamente 3ml (se diluye 10 veces) con agua desionizada. Por último, se mide la absorbancia de la disolución usando como referencia agua desionizada.

**Cálculos** : El contenido del lignosulfonato se determina mediante la expresión siguiente:

$$\%LS = \frac{f \times A}{D \times P} \times 100$$

A: es la absorbancia a 280nm,

f: es el factor de dilución (en nuestro caso 10).

D: factor de absorción en l g<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> (Fengel ha utilizado un valor de 10 para lignosulfonato en un medio acuoso).

P: es el peso de la muestra, en gramos.

#### 8.2.2.7 Determinación de los azúcares elementales

Los azúcares elementales que provienen de la hidrólisis ácida pueden separar y cuantificarse mediante la técnica de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Este análisis permite conocer la cantidad de azúcares monoméricos del filtrado procedente de la hidrólisis de los polímeros celulósicos que componen las especies vegetales o sus derivados tal como la lignina. El filtrado analizado proviene del análisis de determinación de la lignina Klason. Para cuantificar estos azúcares, primero, se degradan en azúcares elementales y posteriormente los monómeros obtenidos se cuantifican mediante HPLC. Los principales monosacáridos determinados por HPLC son las Pentosas, Xilosa y Arabinosa, y las Hexosas, Glucosa, Manosa y Galactosa.

**Procedimiento :** Para de determinar los azúcares elementales se utiliza la cromatografía HPLC BECKMAN System Gold, equipada con bombas módulo BECKMAN126. La columna utilizada es BIORAD Aminex HPX-87P (300×7.5mm) está termo-regulada a 85°C de columnas BBIORAD y también se usa una precolumna de cambio icónico, BIORAD. El detector es de índice de refracción BECKMAN 156 termostregulado a 20°C y la interfase analógica-digital BECKMAN 406. la fase móvil que se utiliza es ácido sulfúrico 0.005M.

Inicialmente se procede a purgar las líneas y bombas del cromatógrafo fijando un caudal de la fase móvil de 0.1 ml/min. La termostatación de la columna se realiza al mismo tiempo de la purga a 85°C. Posteriormente, se incrementa el flujo del eluente a un caudal de 0.6ml/min durante 30min y se deja que el equipo se establezca en estas condiciones. Cuando el equipo está en régimen estacionario se procede a la inyección de las muestras en volúmenes de 20µl.

**Cálculo :** la determinación del contenido de azucars se efectúa se efectúa a partir de las rectas de calibración obtenidas con patrones de concentraciones conocidas, que oscilan entre 0.1 y 20 mg/L. Los tiempos de retención por cada uno de los azúcares elementales determinados se especifican en la tabla 8.1 siguiente:

**Tabla 8.1:** tiempos de retención típicos de los azúcares analizados.

Monosacáridos	Tiempo de retención (min)
Glucosa	13.3
Xilosa	14.4
Galactosa	15.1
Arabinosa	16.3
Manosa	17.1

Una vez se ha obtenido el cromatógrafo, se identifican los señales comparando los tiempos de retención típicos con los señalados en el cromatograma. El conocimiento de las áreas correspondiente por cada señal permite determinar la concentración de cada uno de los azúcares elementales identificados. Así, el porcentaje de cada componentes se calcula mediante la ecuación siguiente:

$$\%azucars.elementales = \frac{C \times V}{W} \times 100$$

C: La concentración correspondiente a cada uno de los azúcares elementales (mg/ml).

V: El volumen del filtrado obtenido después de la segunda etapa de hidrólisis, ml.

W: Peso seco de lignina, en mg.

### 8.2.3 MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DE LOS GRUPOS FUNCIONALES.

En este apartado se describen con detalle las diferentes técnicas analíticas usadas en la determinación de los grupos funcionales de las diferentes ligninas estudiadas. Los grupos funcionales estudiados son: los metoxilos, hidroxilos fenólicos, hidroxilos alifáticos, carbonilos, carboxilos y sulfonatos. La combinación de estos análisis con el análisis elemental anteriormente señalado permite obtener la fórmula  $C_9$  básica y la más representativa de cada lignina.

#### 8.2.3.1 Grupos metoxilos: Método basado en la cuantificación del Metanol tras una hidrólisis ácida de la lignina con cromatografía de gas

Los grupos metoxilos existen en las ligninas de todos los vegetales. Su contenido no depende sólo del origen de la planta, pero también del método de su aislamiento. Las coníferas y frondosas presentan en valores medios de 14-16% y 17-22% respectivamente. El método usado para cuantificar dichos grupos se aplicó a diferentes sustancias orgánicas tales como la lignina. Estos grupos se han determinado con cromatografía de gas cuantificando el metanol liberado tras una hidrólisis ácida de la lignina. Seguidamente, se desarrolla el protocolo del método.

**Procedimiento** : Los grupos metoxilos se han determinado tal y como se describió en la literatura científica de la química de la lignina (Balogh et al, 1992; G. Vázquez et al, 1997, 1999). Se mezcla una cantidad en peso seco de lignina 0.15 g con ácido sulfúrico concentrado (96%). Esta mezcla se trasfiere a un matraz reactor y se calienta en modo de reflujo durante 15 minutos. Después se deja enfriar y se le añade 70ml de agua desionizada. El metanol producido en esta reacción ha sido destilado y posteriormente cuantificado por Cromatografía de gas.

**Cálculo** : Para llevar a cabo la cuantificación del metanol, se ha establecido una recta de calibración que consiste en la concentración del metanol en función de la área correspondiente en el cromatograma. A continuación se presenta la ecuación utilizada en los cálculos.

$$\%, OCH_3 = \frac{Y \times V \times 31}{P_0 \times 32}$$

Y: Concentración de  $CH_3OH$  en la muestra analizada, que se determina conociendo el área del pico del metanol (A), a partir de la ecuación siguiente:  $Y = 4 \cdot 10^{-7} \cdot A + 0,186$ , en mg/ml.

V: volumen del destilado analizado, en ml.

$P_0$ : peso de lignina seca, en mg.

32: Peso molecular del metanol.

31: Peso molecular del grupo metoxilo.

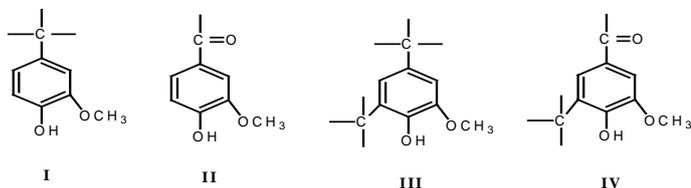
#### 8.2.3.2 Grupos hidroxilos: alifáticos y fenólicos

Durante la elaboración de esta tesis, se han comprobado diferentes técnicas analíticas para determinar los hidroxilos fenólicos y alifáticos. Los hidroxilos fenólicos fueron determinados mediante métodos húmedos y espectrales. Los métodos húmedos son la aminólisis, espectroscopía ultravioleta y la potenciometría en medio no-acuoso. Esta última técnica se desarrollará en el apartado de determinación de los grupos carboxilos por poder determinar además de los hidroxilos fenólicos, los grupos carboxilos y sulfonatos. Las técnicas espectrales fueron las resonancias magnéticas nucleares protónicas y del carbono trece. Estas dos últimas técnicas permiten determinar a la vez los grupos hidroxilos fenólicos y alifáticos. Seguidamente se desarrollarán la espectroscopia ultravioleta, la aminólisis, y las espectroscopias de resonancia magnética nuclear protónica y del carbono trece.

##### 8.2.3.2.1 Determinación de hidroxilos fenólicos: Espectroscopia ultravioleta diferencial

La cuantificación de los hidroxilos fenólicos proporciona información decisiva ligada a la estructura, la reactividad, al mecanismo y la magnitud de degradación de la lignina. Su determinación por espectroscopia ultravioleta representa una ventaja por la sencillez en la preparación, material utilizado y el menor tiempo de análisis para tener resultados suficientemente coherente con otros métodos pesados y más precisos. Este método está basado en la medición de la diferencia de absorbancia a 300 y 360nm entre la lignina y sus respectivos compuestos modelo en una solución neutra y alcalina. El  $\Delta\epsilon$ -espectro es obtenido sustrayendo el espectro obtenido en medio alcalino del obtenido en medio neutro del compuesto fenólico estudiado. El contenido de los grupos hidroxilos fenólicos

ionizados puede evaluarse cuantitativamente comparando los valores de  $\Delta\epsilon$  de la lignina a ciertas longitudes de ondas a los valores de  $\Delta\epsilon$  de sus respectivos compuestos modelos (I, II III, IV) (figura 8.5). El contenido de varias unidades fenolicas en la lignina ha sido determinado por espectroscopia UV tal y cómo se describi3 por (Goldsmith, 1954; Zakis, 1994, Lin, 1992).



**Figura 8.5:** Tipos de estructuras fenolicas determinadas en diferentes ligninas.

**Procedimiento :** La lignina (alrededor de 10-15mg en peso seco) se disuelve en 10 ml de dioxano químicamente puro utilizado para espectroscopia. En tres vasos de vidrio separados de 50ml, se trasfiere 2ml de la soluci3n de la lignina preparada en cada uno 50ml. En el primero, se ańade la soluci3n tamp3n de pH = 6. Esta soluci3n se prepara mezclando 495ml de dihidrógeno fosfato de potasio  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.2N y 113ml de NaOH 0.1N y se completa con agua desionizada hasta 2l. En el segundo, se ańade la soluci3n tamp3n de pH = 12, preparada mezclando 40ml de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  tetraborato dis3dico anhidro con 60ml de NaOH 0.1N. en el tercer vaso, se ańade NaOH (0.2N). Despu3s de agitar, se procede a medir la absorbencia de las soluciones alcalinas respecto a la soluci3n neutra a 300nm y 360nm.

**Calculo :** Por cada medici3n de absorbencia de calcula la diferencia del coeficiente de absorbencia  $\Delta a$  mediante la expresi3n siguiente:

$$\Delta a = D / Cl.$$

D: diferencia de absorbencia entre la soluci3n alcalina y neutra.

C: Concentraci3n de la soluci3n de lignina, mg/ml.

L: Anchura de la cubeta, cm.

Los s3mbolos usados para las diferencias de absorbencias entre soluci3n alcalinas y neutras, y las diferencias de los coeficientes de absorbencias  $\Delta a$  se resumen a continuaci3n.

Longitud de Onda, nm	NaOH (0.2N)	Soluci3n tamp3n de pH 12
300	$D'_1; \Delta a'_1$	$D'_2; \Delta a'_2$
360	$D''_1; \Delta a''_1$	$D''_2; \Delta a''_2$

El porcentaje de cada estructura fenolica (Figura 8.5) se determina seg3n las siguientes expresiones:

$$[OH_{I+III}] = \frac{(\Delta a'_1 + 0.238\Delta a''_1) \cdot 1700}{4000} = 0.425\Delta a'_1 + 0.101\Delta a''_1;$$

$$[OH_{II+IV}] = \frac{\Delta a''_1 \cdot 1700}{21,000} = 0.081\Delta a''_1;$$

$$[OH_{I+II+III+IV}] = 0.425\Delta a'_1 + 0.182\Delta a''_1;$$

$$[OH_I] = \frac{\Delta a'_2 \cdot 1700}{4000} = 0.425\Delta a'_2;$$

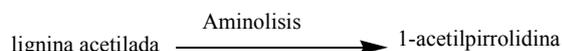
$$[OH_{II}] = \frac{\Delta a''_2 \cdot 1700}{21,000} = 0.081\Delta a''_2;$$

$$[OH_{III}] = [OH_{I+III}] - [OH_I];$$

$$[OH_{IV}] = [OH_{II+IV}] - [OH_{II}];$$

### 8.2.3.2 Determinación de hidroxilos fenólicos con la aminólisis

El método de aminólisis consiste en determinar el contenido total de hidroxilos fenólicos en la lignina. En este método se siguió la cinética de desacetilación selectiva de los acetatos aromáticos en pirrolidina bajo condiciones determinados (Mansson, 1983). Los acetatos fenólicos de la lignina acetilada se desacetilan en piridina de forma rápida formándose 1-acetilpirrolidina según la reacción siguiente.



**Procedimiento :** Como primer paso, se procede a calibrar el patrón estándar 1-metilnaftaleno. Por ello se preparan soluciones de 1-acetilpirrolidina y 1-metilnaftaleno de concentración 10mg/ml en dioxano. Enseguida se mezcla 1ml de cada solución en un vial de 5ml para determinar el factor de respuesta la cromatografía de gas K. Se inyectan 5 $\mu$ l de la mezcla y al cromatograma obtenido se le identifican los picos correspondientes a cada compuesto con sus respectivas áreas. Los tiempos de retención del dioxano, 1-acetilpirrolidina y 1-metilnaftaleno son 1.77, 2.14, 2.61 respectivamente. La constante de calibración K se determina la siguiente expresión.

$$K = \frac{A_a \times W_s}{A_s \times W_a}$$

A<sub>a</sub>: Área del pico correspondiente al 1-acetilpirrolidina

A<sub>s</sub>: Área del pico correspondiente al 1-metilnaftaleno

W<sub>a</sub>: peso de 1-acetilpirrolidina

W<sub>s</sub>: peso de 1-metilnaftaleno

Para la aminólisis, se disuelve en un tubo de ensayo de 25ml unos 20mg de lignina acetilada, en 1.0ml de una solución de dioxano que contiene 5mg de 1-metilnaftaleno. Enseguida se añade 1ml dioxano-pirrolidina (1:1,v/v) para empezar la reacción de aminólisis. El tiempo cero corresponde al momento en que se añade la pirrolidina. Cada 10min, se centrifuga la muestra para obtener una solución clara, con el fin de para preservar la columna, y se inyecta 5 $\mu$ l con una micro-jeringa en la cromatografía de gases (CG). Cada 10 minutos se repite esta operación durante 2 horas.

**Calculo :** se determina en primer lugar la cinética de formación de 1-acetilpirrolidina que es la cantidad de 1-acetilpirrolidina formado por gramo de lignina en función del tiempo que se deduce de la ecuación siguiente:

$$m.mol.1\text{-acetilpirrolidina} / \text{gramo.lignina} = R = \frac{A \times W_s \times 1000}{A_s \times L \times K \times 116.13}$$

A: área del pico correspondiente al 1-acetilpirrolidina.

A<sub>s</sub>: área del pico correspondiente al 1-metilnaftaleno.

W<sub>s</sub>: peso de 1-metilnaftaleno, mg.

L: peso de lignina, mg.

116,13: peso molecular de 1-acetilpirrolidina.

K: constante de calibración del patrón estándar anteriormente determinada.

La cantidad de acetatos fenólicos equivalente a los hidroxilos fenólicos se calcula mediante el valor de acetilpirrolidina/g lignina, obtenido extrapolando la región lineal de la curva hasta el tiempo cero. Este valor se denomina R<sub>0</sub>. La fórmula siguiente determina la cantidad de grupos hidroxilos fenólicos por unidad C<sub>9</sub>.

$$\text{Numero.grupos.hidroxilos.aromaticos} / C_9 = \frac{R_0 \times PM}{10}$$

PM: peso molecular de la unidad C<sub>9</sub>.

### 8.2.3.2.3 Determinación de hidroxilos fenólicos y alifáticos por espectroscopia $^1\text{H}$ -RMN a ligninas acetiladas

Para las diferentes ligninas acetiladas tales como la lignina Kraft, lignina sosa-antraquinona, lignina de proceso bioetanol y la lignina organosolv, se ha determinado tanto el contenido de los grupos fenólicos como los grupos alifáticos. Para ello se disuelve 10mg de lignina acetilada en 0.5ml de cloruro de deuterio (CDCl<sub>3</sub>). Los espectros se obtuvieron en un espectrómetro VARIAN GEMINI 300 Hz usando el tetrametilsilano (TMS) como patrón interno de referencia. La integración de los protones de cada señal es referida a al señal de los grupos metoxilos, para determinar el contenido en protones en cada señal en el espectro. Las asignaciones de los picos obtenidos mediante la técnica de  $^1\text{H}$ -RMN aplicada a ligninas acetiladas se recoge en la tabla 8.2 (Lundquist, 1992).

**Tabla 8.2:** Asignaciones de las señales de los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN para lignina acetiladas

Desplazamiento químico, $\delta$ (ppm)	Asignación de los protones
2.04	Grupos hidroxilos alifáticos
2.31	Grupos hidroxilos aromáticos
3.82	Grupos metoxilos.
6.62	Protones aromáticos (en unidad S)
6.91	Protones aromáticos en (en unidad G)
7.26	Cloroformo (solventa)
7.42	Protones aromáticos en las unidades benzaldehído

**Calculo:** el contenido de los hidroxilos fenólicos y alifáticos se ha determinado mediante las expresiones:

$$n_{(\text{OHfenólicos})} / C_9 = \frac{A_{\text{metoxilos}} \times (n_{(\text{metoxilos})} / C_9)}{3 \times A_{(\text{OHfenólicos})}}$$

$$n_{(\text{OHalifáticos})} / C_9 = \frac{A_{\text{metoxilos}} \times (n_{(\text{metoxilos})} / C_9)}{3 \times A_{(\text{OHalifáticos})}}$$

$n_{(\text{OHfenólicos})} / C_9$ : número de hidroxilos fenólicos por unidad básica  $C_9$ .

$n_{(\text{OHalifáticos})} / C_9$ : número de hidroxilos alifáticos por unidad básica  $C_9$ .

$n_{(\text{OHfenólicos})} / C_9$ : número de hidroxilos fenólicos por unidad básica  $C_9$ .

$A_{(\text{metoxilos})}$ : Área correspondiente a los metoxilos.

$A_{(\text{OHalifáticos})}$ : Área correspondiente a los OH alifáticos.

$A_{(\text{OHfenólicos})}$ : Área correspondiente a los OH fenólicos.

### 8.2.3.2.4 Determinación de hidroxilos fenólicos y alifáticos por espectroscopia $^{13}\text{C}$ -RMN a ligninas acetiladas

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear, concretamente del carbono trece, se utiliza para determinar el contenido de los grupos funcionales en las ligninas acetiladas tales como los hidroxilos alifáticos y hidroxilos fenólicos. Esta técnica es muy útil cuando se requiere estudiar la estructura de la lignina y cuantificar sus grupos funcionales. Los espectros se obtuvieron en un espectrómetro VARIAN GEMINI 300 Hz usando el tetrametilsilano (TMS) como patrón interno de referencia. Las ligninas se disuelven en acetona-d<sub>6</sub> bajo las mismas condiciones señaladas por Robert (Robert et al 1984).

La cuantificación de los diferentes grupos hidroxilos (localizados en 170.8 y 170 ppm para los hidroxilos alifáticos primarios y secundarios respectivamente y en 168.9 ppm para hidroxilos fenólicos), ha sido posible gracias a la expansión de la región en cuestión (165-172ppm) 10 veces, y su integración para determinar las áreas correspondientes a cada señal. La combinación de estos resultados con el análisis elemental permite determinar el contenido de los grupos hidroxilos fenólicos y alifáticos.

**Calculo:** el contenido de los hidroxilos fenólicos y alifáticos se ha determinado mediante las expresiones:

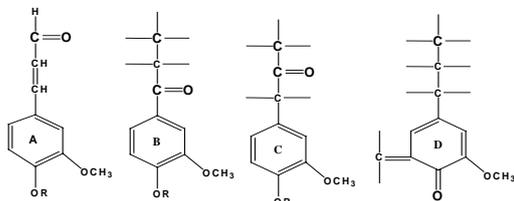
$$n_{(\text{OHfenólicos})} / C_9 = \frac{A_{\text{metoxilos}} \times (n_{(\text{metoxilos})} / C_9)}{A_{(\text{OHfenólicos})}}$$

$$n_{(\text{OHalifáticos})} / C_9 = \frac{A_{\text{metoxilos}} \times (n_{(\text{metoxilos})} / C_9)}{A_{(\text{OHalifáticos})}}$$

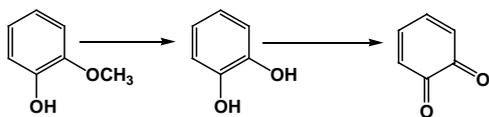
$n_{(\text{OHfen3licos})} / C_9$ : n3mero de hidroxilos fen3licos por unidad b3sica  $C_9$ .  
 $n_{(\text{OHalif3ticos})} / C_9$ : n3mero de hidroxilos alif3ticos por unidad b3sica  $C_9$ .  
 $n_{(\text{OHfen3licos})} / C_9$ : n3mero de hidroxilos fen3licos por unidad b3sica  $C_9$ .  
 $A_{(\text{metoxilos})}$ : 3rea correspondiente a los metoxilos.  
 $A_{(\text{OHalif3ticos})}$ : 3rea correspondiente a los OH alif3ticos.  
 $A_{(\text{OHfen3licos})}$ : 3rea correspondiente a los OH fen3licos.

### 8.2.3.3 Grupos carbonilos

Los grupos carbonilos se determinaron por el m3todo de oximaci3n y la espectroscopia ultravioleta diferencial. El primer m3todo determina la cantidad total de los carbonilos, mientras que el segundo determina algunas estructuras presentes en la lignina. El contenido de dichos grupos esta relativamente bajo en comparaci3n con otros grupos funcionales que llevan oxigeno. La presencia de las cuatro estructuras ( Figura 8.6 ) es posible en ligninas naturales y en ligninas preparadas poco modificadas. Otros tipos de grupos carbonilos pueden encontrarse en ligninas altamente modificadas, especialmente en lignina oxidadas tales como ligninas t3cnicas. Por ejemplo, la ruptura de la cadena alif3tica propano da lugar a la formaci3n de grupos aldehidos en la posici3n  $\alpha$  o  $\beta$  de la cadena propanoica. Tambi3n, tras una desmetilaci3n y oxidaci3n, los grupos orto-quinona pueden ser obtenidos (Figura 8.7):



**Figura 8.6:** Diferentes estructuras de grupos carbonilos presentes en ligninas poco modificadas.

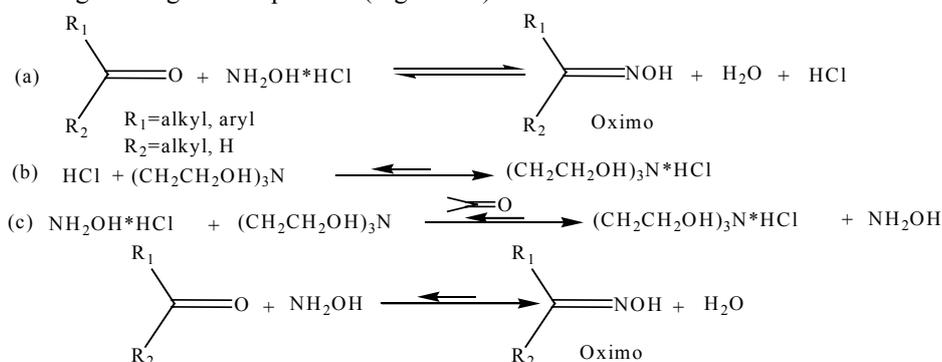


**Figura 8.7:** formaci3n de grupos orto-quinona tras la desmetilaci3n del anillo arom3tico de la lignina.

Actualmente, la oximaci3n con hidroxilamina y la reducci3n con borohidrido s3dico son las m3s usadas para la cuantificaci3n del contenido total de carbonilos. La espectroscopia UV permite determinar algunas estructuras de carbonilos. A continuaci3n se desarrollar3 la oximaci3n con hidroxilamina y la espectroscopia UV:

#### 8.2.3.3.1 determinaci3n de los grupos carbonilos por oximaci3n modificada

La oximaci3n ha sido descrita por Zakis (Zakis, 1994) y su versi3n modificada se ha desarrollado por Faix (Faix et al, 1998). Este m3todo se basa en la reacci3n entre los grupos carbonilos de la lignina y hidroxilamina hidrocloreuro produciendo oximas seg3n el siguiente equilibrio (Figura 8.8):



**Figura 8.8:** las reacciones de la oximaci3n modificada.

**Procedimiento :** En un tubo se disuelve 80 mg de lignina en 2 ml de dimetilsulfóxido al que se añade 5 ml de la mezcla de oximación. Se aplica nitrógeno a la superficie de esta mezcla para eliminar aire. Se cierra el tubo y se calienta a 80 °C ( ± 2 °C) durante 2 horas. Se deja enfriar el contenido del tubo y se transfiere en un vaso de vidrio usando una cantidad mínima de agua. El exceso de la trietanolamina (TEA) se valorará con HCl (0.1N) hasta un pH 3.3. Un ensayo blanco se ejecutará en las mismas condiciones señaladas anteriormente (**blanco a**).

$$\% CO = \frac{(a_0 - a)}{A} \times f \times 2801$$

a, a<sub>0</sub>: volumen de HCl (0.1N) necesario para valorar la lignina y el blanco respectivamente.

f: Concentración de HCl (0.1N).

2801: peso de grupo-CO (mg), equivalente a 1ml de HCl (0.1N) multiplicado por 100.

A: Peso de lignina (mg).

**Mezcla de oximación:** 0.2N NH<sub>2</sub>OH.HCl (en agua) y 0.08N TEA (en alcohol). Preparación: 1.2g TEA (trietanolamina) se disuelve en alcohol (96%) en un matraz de 50ml (TEA stock). En otro matraz de 50ml, se disuelve 0.7g de NH<sub>2</sub>OH.HCl en 5ml de agua. 25ml de la solución TEA se añade al segundo matraz y se completa con alcohol hasta 50ml.

**Corrección de resultados de los grupos ácidos:** Se necesitan dos experimentos blancos adicionales bajo las mismas condiciones anteriormente señalados. **Blanco b:** experimento con la solución de TEA “TEA Stock” (+2ml de DMSO) en ausencia de lignina. **Blanco c:** experimento con solución TEA (+2ml DMSO) en presencia de lignina. Cuando la lignina analizada no contiene grupos ácidos fuertes, el HCl consumido durante la valoración deberá ser el mismo que en los blancos b y c; y la lignina posee dichos grupos cuando el blanco c consume menos HCl. Por tanto se usa la fórmula siguiente:

$$\%CO.corregido = \left[ \frac{a_0 - a}{A} - \frac{b_0 - c_0}{C} \right] \times f \times 2810$$

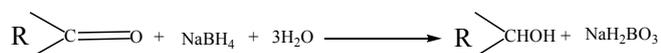
b<sub>0</sub> y c<sub>0</sub>: volumen de HCl (0.1N), en ml usado para valorar los blancos b y c, respectivamente.

C: peso de lignina en el blanco c, mg.

Los demás parámetros fueron definidos anteriormente.

### 8.2.3.3.2 Grupos carbonilos por espectroscopia UV diferencial

La espectroscopia UV diferencial se considera el método universal por su sencillez y la disponibilidad del material utilizado en este método. El uso de esta técnica permite estimar algunos diferentes tipos de grupos carbonilos (figura: ). La determinación selectiva de diferentes grupos carbonilos en forma de varias estructuras es muy importante en cuanto al estudio de las estructuras de lignina y la investigación de la reactividad de dichos grupos. Este método se desarrolló por Alder (Alder y Marton, 1966) y ha sido descrito por Zakis (Zakis, 1994), consiste en medir la diferencia de absorción resultante de la reducción de carbonilos a sus respectivos alcoholes bencilicos en presencia de borohidrido de sodio sódico (Na<sub>2</sub>BH<sub>4</sub>) o borohidrido potasio (K<sub>2</sub>BH<sub>4</sub>). Los dos son solubles en agua. Los grupos carbonilos reaccionan con el Na<sub>2</sub>BH<sub>4</sub> según la reacción que refleja a continuación (Figura 8.9):

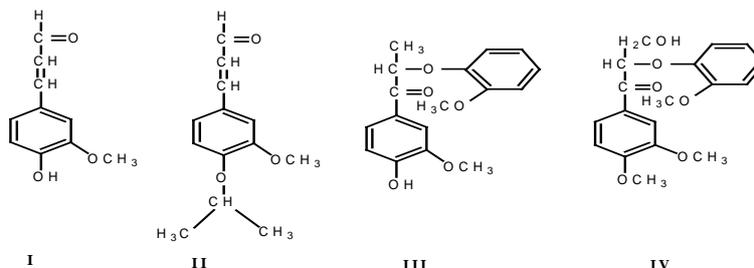


**Figura 8.9:** Reducción de los grupos carbonilos a grupos alcoholes en presencia de Na<sub>2</sub>BH<sub>4</sub>.

El contenido de los carbonilos se determina combinando esta reacción con la espectroscopia ultravioleta. Los compuestos modelos (I y IV) (figura 8.10) y sus derivados poseen una intensa banda de absorción cerca del 400 y 350nm respectivamente. También, los derivados del (II y III) (figura 8.10) absorben cerca del 340 y 310nm respectivamente. Además, se debe seguir la cinética de reacción de los carbonilos a sus respectivos alcoholes bencilicos. En la tabla 8.3 se presentan las características de las curvas Δε (diferencia de absorción) de la reducción de compuestos modelos en presencia de Na<sub>2</sub>BH<sub>4</sub>.

**Tabla 8.3:** Características de Curva- $\Delta\epsilon$  de los compuestos modelos a través de su reducción con  $\text{Na}_2\text{BH}_4$ .

Compuesto Modelo	Tiempo de reducción		Máximo de $\Delta\epsilon$	
	100% de sustancia	50% de sustancia	nm	$\Delta\epsilon_{\text{M.L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}}$
I	100min	20min	418	39,000
II	100min	0.5min	342	19,800
III	70h	70h	356	24,600
IV	100min	2min	310	9,400



**Figura 8.10 :** Tipos de estructuras carbonilos determinadas en diferentes ligninas.

**Procedimiento:** se prepara una solución de lignina de concentración 100mg/ml en un disolvente de 2-metoxietanol-etanol (2/3). También se prepara una solución de  $\text{Na}_2\text{BH}_4$  0.05M en NaOH (0.03N). A partir de estas dos soluciones se preparan las siguientes muestras en duplicado.

- 2ml de la solución de lignina + 1ml de la solución  $\text{Na}_2\text{BH}_4$ .
- 2ml de la solución de lignina + 1ml de NaOH (0.03N).
- 2ml de la mezcla 2-metoxietanol-etanol (2/3) + 1ml de la solución de  $\text{Na}_2\text{BH}_4$ .
- 2ml de la mezcla 2-metoxietanol-etanol (2/3) + 1ml de NaOH (0.03N).

Las diferencias en absorbencia de las diferentes preparaciones (A, B, C y D) se dejan a temperatura ambiente unos 100min y 72h.

El espectro inicial de la lignina se obtiene las absorbencias a 300-400nm de la solución B respecto a D (B-D).

El espectro de la lignina reducida se obtiene comparando la absorbencia de la solución A respecto a C (A-C).

La diferencia de los espectros se obtiene sustrayendo en espectro (A-C) de (B-D).

Esta curva de la diferencia de espectros se puede obtener directamente mediando la diferencia de absorbencia entre B y A.

**Calculo :** Para la lectura directa de la diferencia entre los coeficientes de absorciones se usa la siguiente expresión:

$$\Delta\epsilon^\lambda = \frac{\Delta D_\lambda}{C \cdot l};$$

$\Delta\epsilon^\lambda$ : diferencia del coeficiente de absorción entre los espectros a la longitud de onda  $\lambda$ .

$\Delta D_\lambda$ : diferencia de absorción entre los espectros a la longitud de onda  $\lambda$ .

C: Concentración de la lignina en la cubeta, mg/ml.

L: anchura de la cubeta de medición, 1cm.

Para determinar el porcentaje de cada estructura (I, II, III y IV) en la lignina analizada y la suma de los cuatro representa el contenido de los carbonilos en la lignina.

$$[CO_I] = \frac{\Delta\epsilon^{400} \cdot 2800}{32,000} = 0.0875 \cdot \Delta\epsilon^{400}$$

$$[CO_{II}] = 0.160\Delta\epsilon^{342} - 0.035\Delta\epsilon^{310}$$

$$[CO_{III}] = 0.337\Delta\epsilon^{310} - 0.179\Delta\epsilon^{342}$$

$$[CO_{IV}] = 0.114\Delta\epsilon^{356}$$

### 8.2.3.4 Grupos carboxilos

#### 8.2.3.4.1 Determinación de los grupos carboxilos por potenciometría en medio acuoso

El método usado ha sido publicado recientemente por Gosselink (Gosselink, 2004) y esta basado en el método señalado brevemente por Zakis (Kakis, 1994).

**Procedimiento** : Se disuelve 1g de lignina a base seca en 50ml de una solución de sosa 0,05 M y se deja agitar hasta disolución total de la lignina. El tiempo de agitación puede variar entre 1-4h según la procedencia de la lignina. Transcurrido este tiempo, se valoró la solución alcalina con ácido clorhídrico 0,1 M hasta un pH 7. Los grupos carboxilos son calculados a partir de la diferencia entre la sosa añadido y valorada.

**Calculo**: Según la fórmula siguiente, se obtiene en porcentaje en peso de los grupos carboxilos presentes en la lignina.

$$\%, \text{ grupos - carboxilos} = \frac{(N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} - N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}) \times 4500}{P_{\text{Lignina}}}$$

$N_{\text{NaOH}}$ : título de la sosa añadida, 0,05M

$V_{\text{NaOH}}$ : volumen de sosa añadido

$N_{\text{HCl}}$ : normalidad del ácido clorhídrico usado para valorar la sosa restante, 0,1M

$V_{\text{HCl}}$ : volumen de HCl usado para valorar la sosa restante.

$P_{\text{Lignina}}$ : peso de lignina en mg.

#### 8.2.3.4.2 Determinación de los grupos carboxilos por el método del número ácido

El número ácido esta expresado por mg de NaOH necesarios para neutralizar la acidez presente en un gramo de lignina. Este ensayo se usa para evaluar la oxidación del material cuando se sujeta a una tratamiento de oxidación. El número ácido se incrementa con la oxidación del material ensayado. Los ácidos determinados pueden ser ácidos orgánicos débiles o inorgánicos fuertes.

Se ajustar el pH de 50ml de etanol (95%) a 9 con una disolución de NaOH de 0.03M. Cuando el etanol presenta problema de solubilidad se debe cambiar con isopropanol. A esta disolución se añade 250mg de la lignina seca y se deja agitar unos 10-15min hasta disolución completa de la lignina en el medio disolvente. Se nota una bajada del pH del valor 9. Seguidamente se valorará con sosa 0.03M hasta pH 9. A partir del volumen de NaOH se determina el contenido de grupos carboxilos en las ligninas estudiadas.

#### 8.2.3.4.3 Determinación de los grupos Carboxilos, sulfonatos y hidroxilos fenólicos con Potenciometria en medio no-acuosa

La mayoría de los métodos aceptados para la determinación los grupos carboxilos están basados directamente o indirectamente en sus acidez por potenciometría o conductometría. Dicho método tienen la ventaja de determinar los grupos carboxilos y los hidroxilos fenólicos de carácter débil; y cuando se combina con un tratamiento de cambio iónico permite determinar los grupos ácidos fuertes en los lignosulfonatos tales como los grupos sulfonatos. El procedimiento descrito abajo ha sido desarrollado por Pobiner en 1983 (Pobiner, 1983), y consiste en una valoración potenciométrica de la lignina en medio no-acuoso con el hidróxido tetra-n-butilamoniumo (TnBAH) en la presencia de un patrón estándar, que es el ácido p-hidroxibenzoico.

**Procedimiento** : En primer lugar se procede a la estandarización de la solución de valoración (TnBAH) que se debe valorar cada 8 horas. En un vaso de vidrio se pesa 0.15g de ácido benzoico que disuelve en DMF (N, N'-dimetilformamida). Enseguida se introduce el electrodo previamente preparado en dicha solución que se agita constantemente durante la valoración. A esta solución se le aplica a su superficie un caudal de nitrógeno de 50ml/min. La solución obtenida se valorará potenciométricamente con TnBAH hasta detectar el punto de inflexión (se requiere un total de 24-25ml para valorar una cantidad de 0.15g de ácido benzoico). Los ensayos se realizan en duplicado,

El segundo lugar, se determinan los grupos carboxilos en la lignina. Por ello, se mezclan y se agitan en un vaso de vidrio cerrado durante 5min hasta disoluci3n completa de los componentes, 0.35g de lignina,  $50 \pm 0,5$ mg de ácido p-hidroxibenzoico, 2ml de agua destilada, 0,2ml de ácido clorhídrico puro y 60ml de DMF. Enseguida, se introduce el electrodo, TnBCL, en la soluci3n en se valorara la soluci3n de lignina con el TnBAH siempre bajo un ambiente de nitr3geno. Del mismo modo, se procede a realizar un ensayo blanco. Esto quiere decir, lo mismo que antes sin lignina.

**Calculo** : Despu3s de determinar el volumen necesario del valorante, TnBAH para valorar en ácido benzoico, su concentraci3n se determina mediante la ecuaci3n siguiente:

$$N = \frac{\text{Peso (ácido benzoico) . g}}{(\text{ml .valorante}) \times 0,12212}$$

En la mayoría de los caso, existen hasta tres puntos de inflexi3n dependiendo de los grupos funcionales que contiene la lignina tratada: el primero punto de inflexi3n, cerca de +300 hasta +100mv, esta asignado al exceso de HCl y los ácidos fuertes (ácidos sulf3nicos presentes en los lignosulfonatos); el segundo punto de inflexi3n, cerca de -350mV, corresponde a los ácidos carboxilos; y el tercero punto, cerca de -480 hasta -520mV, a los grupos hidroxilos fen3licos.

Así, la cantidad de los **grupos carboxilos** presentes en la lignina se determina mediante la ecuaci3n siguiente:

$$mEQ(RCOOH) / g.lignina = \frac{[(y) - (x) - (c) - (a)] \times N}{W}$$

y: Volumen del valorante (TnBAH) hasta el punto de inflexi3n correspondiente a los ácidos carboxilos.

x: volumen del valorante incluyendo el primer punto de inflexi3n.

c: factor de correcci3n causado por la interacci3n de HCl.

a: volumen teórico TnBAH ańadido para neutralizar el ácido p-hidroxibenzoico presente en la muestra.

N: Normalidad de TnBAH.

W: peso de la muestra de lignina analizada.

El volumen teórico, a, asignado al patr3n interno, ácido p-hidroxibenzoico, se calcula mediante la expresi3n siguiente:

$$a(ml) = \frac{\text{Peso.ácido - p - hidroxibenzoico}}{0,13812 \times N}$$

El factor de correcci3n, c, que corresponde a la interferencia del HCl esta calculada refiri3ndose a la curva de calibraci3n obtenida en el ensayo blanco anteriormente descrito. A partir de l volumen correspondiente al segundo punto de inflexi3n, cerca de -320mV se sustrae el correspondiente al primero punto (cerca de +130mV) para obtener el volumen de TnBAH necesario para neutralizar los grupos carboxilos presentes en el ácido p-hidroxibenzoico. Así, la sustracci3n del volumen teórico para el ácido p-hidroxibenzoico, a, del valor anteriormente obtenido permite determinar el factor de correcci3n de la interferencia del HCl.

$$c(ml) = y - a$$

El contenido de los **grupos fen3licos** se obtiene mediante la ecuaci3n siguiente.

$$mEQ.phenolic.hydroxyl / g.sample = \frac{[(z) - (y) - (a)] \times (N)}{W}$$

z: el volumen del valorante TnBAH incluyendo el tercer punto de inflexi3n.

La adición del ácido clorhídrico puede ser omitida cuando se sabe que los carboxilos presentes en la lignina son en sus formas hidrogena. En este caso, la expresión que permite el calculo del contenido de los **grupos carboxilos** es la siguiente:

$$mEq. phenolic. hydroxyl / s. sample = \frac{[(z) - (y) - (a)] \times (N)}{W}$$

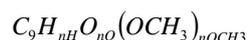
También en el caso de la no existencia de ningún tipo de ácido fuerte (ácido sulfónico en el caso de los lignosulfonatos), cómo se indica por la presencia del punto de inflexión cerca de +130mV, el contenido de los **carboxilos** aún se obtiene con la ecuación siguiente:

$$mEq. RCOOH / g. sample = \frac{(titration. volumen. at. RCOOH. inf l - (a)) \times (N)}{W}$$

## 8.2.4 DETERMINACIÓN DE LA FÓRMULA C<sub>9</sub> SIMPLE Y EXPANDIDA DE LA LIGNINA

### 8.2.4.1 Determinación de la formula C<sub>9</sub> simple

La formula C<sub>9</sub> se determina combinando los resultados del análisis elemental (carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre y nitrógeno) y el contenido de los grupos metoxilos. El calculo de la formula empírica básica que representa la unidad fenilpropano considera únicamente el contenido de los metoxilos. La unidad C<sub>9</sub> simple tiene la forma siguiente:



**Calculo** : En primer lugar, se calcula el porcentaje del carbono, hidrógeno, oxígeno en los grupos metoxilos mediante las siguientes expresiones.

$$[C_{OCH_3}] = \frac{[OCH_3] \cdot 12.01}{31.035} = 0.387 \cdot [OCH_3]$$

$$[H_{OCH_3}] = \frac{[OCH_3] \cdot 3.024}{31.035} = 0.097 \cdot [OCH_3]$$

$$[O_{OCH_3}] = \frac{[OCH_3] \cdot 16.00}{31.035} = 0.515 \cdot [OCH_3]$$

En segundo lugar, se determina el porcentaje del carbono en la formula C<sub>9</sub> que se obtiene sustrayendo el contenido del carbón en OCH<sub>3</sub> del contenido del carbón total.

$$[C_9] = [C] - 0.387 \cdot [OCH_3]$$

En tercer lugar, los índices del grupo metoxilo n<sub>OCH<sub>3</sub></sub>, n<sub>H</sub>, y n<sub>O</sub> son calculados mediante las ecuaciones:

$$n_{OCH_3} = \frac{3.48 \cdot [OCH_3]}{[C_9]}$$

$$n_H = \frac{107.7 \cdot [[H] - 0.097[OCH_3]]}{[C_9]}$$

$$n_O = \frac{6.75 \cdot [[O] - 0.515[OCH_3]]}{C_9}$$

la determinación de estos índices permite representar la formula C<sub>9</sub> básica de la lignina.

Por otro lado, los índices determinados en la formula C<sub>9</sub> permiten calcular el peso molecular **M** de la unidad fenilpropano media (PPU):

$$M = 108.09 + 1.008 \cdot n_H + 16 \cdot n_O + 31.035 \cdot n_{OCH_3}$$

### 8.2.4.2 Determinación de la fórmula expandida más representativa de ligninas

cuando se requiere representar en la fórmula  $C_9$  otras informaciones respecto a su estructura, tales como otros grupos funcionales, sus índices se calculan a partir la expresión que se presenta a continuación:

$$n = \frac{c \cdot M}{100 \cdot m}$$

n: índices del grupo funcional.

c: porcentaje del grupo funcional.

M: peso molecular de la unidad fenilpropano (PPU).

m: peso molecular de del grupo funcional sin tener en cuenta en peso molecular del carbón que contiene (por ejemplo, el peso molecular del grupo carbonilo es 16, se ha tenido sólo en cuenta el peso molecular del oxígeno).

$$n_{OH} = \frac{c_{OH} \cdot M}{100 \cdot 17} ;$$

$$n_{CO} = \frac{c'_{CO} \cdot M}{100 \cdot 16} ;$$

$$n_{COOH} = \frac{c'_{COOH} \cdot M}{100 \cdot 33}$$

Así, los índices son calculados a base de la fórmula  $C_9$  (esto quiere decir, que los carbonos en los grupos carbonilos y carboxilos ya están incluidos en la fórmula  $C_9$ ). Por lo tanto, debemos en primer lugar determinar el contenido en porcentaje de los grupos funcionales.  $-CO$ ,  $-COOH$ ,  $-OH_{aliph}$ ,  $-OH_{arom}$ , y calcular los valores de  $c'_{CO}$  y  $c'_{COOH}$ , tal y como se explica a continuación:

$$c'_{CO} = \frac{16.0}{28.01} \cdot c_{CO} = 0.571 \cdot c_{CO} ;$$

$$c'_{COOH} = \frac{33.0}{45.02} \cdot c_{COOH} = 0.733 \cdot c_{COOH}$$

Finalmente, los índices de hidrógeno y oxígeno en la fórmula  $C_9$  básica deben cambiarse teniendo en cuenta la cantidad del hidrógeno y oxígeno que llevan los grupos funcionales. Así, de nuevo los índices del hidrogeno y oxígeno se obtienen con las ecuaciones que se presentan a continuación:

$$n'_H = n_H - n_{OH} - n_{COOH}$$

$$n'_O = n_O - n_{OH} - 2n_{COOH} - n_{CO}$$

## 8.2.5 TÉCNICAS ESPECTRALES PARA ESTUDIAR EL CAMBIO ESTRUCTURAL EN LIGNINAS NO DERIVATIZADAS

### 8.2.5.1 Cambios estructurales con espectroscopia RMN-<sup>1</sup>H para lignina sin acetilar

La resonancia magnética nuclear protónica (RMN-<sup>1</sup>H) se emplea para el análisis cuantitativo de la lignina (Brunow y Lundquist, 1991 ; Froass y col., 1998). La RMN-<sup>1</sup>H- permite cuantificar en el contenido de protones (aromáticos, hidroxilos, metoxilos, ácidos carboxilos). Los espectros se obtuvieron en un espectrómetro VARIAN GEMINI 300 Hz. Las asignaciones de los picos obtenidos mediante esta técnica se recogen en la tabla 8.4 (Woodbrey y col., 1965 ; Alonso y col, 2001). El equipo se configuró con una frecuencia de 200Hz, una anchura de pulso de 7,2s, una anchura de barrido de 4000Hz, un total de 16 barridos. La muestra se preparó con una disolución de lignisulfonato al 10-15% en dimetilsulfóxido deuterado (DMSO<sub>d-6</sub>) o en agua deuterada (D<sub>2</sub>O), a la que se añade tetrametilsilano (TMS) que se emplea como patrón interno de referencia en una concentración del 1%. Los cambios químicos del protón son medidos con respecto al TMS {δ(DMSO<sub>d-6</sub>) =2,5 ppm}. La suma de los áreas de resonancias dentro de una región específica ha sido expresado como el porcentaje del área total. Los áreas de los disolventes han sido sustraídos.

**Tabla 8.4:** Asignaciones de las señales de los espectros de <sup>1</sup>H-RMN.

Desplazamiento químico, δ (ppm)	Asignación de los protones
>6,0	protones aromáticos
4,6-6,0	Protones en cadena lateral
4,5-4,6	Protones metileno de grupos hidroximetilos adyacentes al anillo aromático
3,9-4,5	Protones e cadena lateral
2,6-3,9	Protones metoxilos en cadena lateral
3,26-3,3	Protones hidroxilos
3,14-3,26	Protones metilenos de grupos hidroximetilo en la cadena lateral
1,8-2,3	Protones metilo o metileno adyacentes a dobles enlaces p grupos carbonilos

### 8.2.5.2 Cambios estructurales con espectroscopia infrarrojo (FTIR) para lignina sin acetilar

La espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) permite determinar semicuantitativamente la estructura química de las ligninas debido a que detecta las absorciones vibracionales características de ciertos grupos funcionales y estructuras (Grandmaison y col., 1987 ; Friese y Banerjee, 1992). Además proporciona información útil sobre los cambios estructurales experimentados por la lignina durante su modificación. El equipo utilizado fue un espectrómetro IR BRUKER que se configuró con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>, una ganancia unidad y un total de 32 barridos, en la región espectral de 4.600 a 400 cm<sup>-1</sup>. El programa usada para analizar los espectros fue Nicolet software. Se prepararon pastillas a partir de una mezcla molida de 300mg de bromuro potásico y 5mg de lignina. En primer lugar se realizo el espectro sin pastilla (blanco), para a continuación efectuar el de la muestra; se obtiene el espectro final por diferencia de los dos anteriores. En la tabla 8.5 se presenta al asignación de las bandas más características de los espectros FTIR de la lignina a través de la técnica de espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier (Hegert, 1971 ; Faix, 1986, Faix, 1992).

**Tabla 8.5:** Bandas más características asignadas a la lignina en sus espectros de FTIR

Posición de onda (cm <sup>-1</sup> )	Origen de la banda
3412-3460	Estiramiento O-H
3000-2842	Estiramiento C-H en grupos metilos y metileno.
1738-1709	Estiramiento C=O en cetonas no conjugadas; grupos carbonilos y ésteres (frecuentemente de origen carbohidratos); aldehídos conjugados y ácidos carboxilos que absorben alrededor y por debajo de 1700 cm <sup>-1</sup> .
1655-1675	Estiramiento C=O
1593-1605	Vibraciones del esqueleto aromático y estiramiento de C=O; S>G; Gcondensado > Geterificado.
1505-1515	Vibraciones del esqueleto aromático, G>S.
1460-1470	Deformaciones C-H asimétricas en CH <sub>3</sub> y CH <sub>2</sub>
1422-1430	Vibraciones del esqueleto aromático combinado con deformación C-H en el plano.
1365-1370	Estiramiento C-H alifáticos en CH <sub>3</sub> , no en O-CH <sub>3</sub> .
1325-1330	Anillo S más anillo G condensado
1266-1270	Estiramiento de C=O más anillo G.
1221-1230	Estiramiento C-C más C-O más C=O; Gcondensado > Geterificado
1140	Deformación del C-H aromático en el plano (típico de unidades G)
1030-1035	C-O en alcoholes primarios
915-915	C-H fuera del plano; aromático.
835-858	C-H fuera del plano en posición 2,5 y 6 de unidades G.

### 8.2.6 MÉTODO DE ACETILACIÓN DE LA LIGNINA

para acetilar la lignina se ha seguido el protocolo desarrollado por (Chum et al., 1985). El procedimiento es el siguiente: Se pesa una cantidad alrededor o que no supera el 100mg de la lignina en un vial de acetilación seco al que no se debe añadir el agitador antes de pesar la muestra. Se toma nota del peso de la muestra pesada por cada vial notificado. Después se coloca el agitador triangular dentro del vial, que enseguida se coloca en el módulo de Calentamiento / Agitación. Después se añade 0.500 ml de piridina en cada vial que se cierra con un tapón. La piridina es el medio disolvente de la reacción de acetilación. Se deja agitar la muestra durante una hora o hasta llegar a una disolución completa de la lignina en la piridina. En el caso de que la lignina no se disuelva se aumenta un poco la velocidad de agitación. La temperatura se mantiene a 37 °C y la velocidad de agitación adecuada corresponde al numero 4 en el modulo. Después de disolver la lignina en la piridina, se añade 1.000 mL de anhídrido acético en cada vial que se cierre con el tapón. Se deja la mezcla reaccionar durante un tiempo de 48h. El anhídrido acético es el agente de acetilación. En esta etapa del proceso se añade 0.440 ml de metanol en cada vial de acetilación y se continua agitando durante algunas horas la muestra, siempre cerrando el vial cónico con el tapón. El metanol se usa con el fin de eliminar el exceso del ácido anhídrido y la piridina antes de proceder a las etapas posteriores. Pasando el tiempo de agitación de la muestra, se abren los viales y se aplica un caudal suave de nitrógeno a través de las jeringas colocadas en el modulo de calentamiento / agitación a las superficies de las muestras hasta que la muestra se vuelve viscosa o mejor secada. El nitrógeno se usa para evaporar los disolventes. Se necesita muchas horas en este etapa dependiendo del número de las muestras. La etapa final del proceso consiste en secar la muestra utilizando un desecador bajo alto vacío al menos una hora o hasta secar completamente la muestra. Es importante que la muestra no contiene el ácido anhídrido que puede dañar las columnas utilizadas en la HPLC.

### 8.2.7 DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DEL PESO MOLECULAR.

Para determinar la distribución de los pesos moleculares de la lignina acetilada se ha utilizado la cromatografía de permeación de gel (GPC). Se usa en medio acuoso para ligninas no acetiladas y en medio orgánico para las ligninas acetiladas. El procedimiento se detalla a continuación:

**Procedimiento :** La lignina acetilada se disuelve en tetrahidrofurano (THF) de alta pureza para HPLC al que se añade tolueno que actúa como patrón interno de referencia y sirve de referencia en los cálculos. La concentración de

la muestra oscila entre 1.0-0.5mg/ml. Después de haber disolver la lignina, se almacena durante 24horas en la nevera antes de proceder a su análisis para evitar variaciones en el peso molecular (Glasser et al., 1993). Las condiciones del análisis fueron: las columnas utilizadas son un conjunto de tres columnas constituidas de un gel copolímero de ester divinilbenceno de peso moleculares entre 50, 500 y  $10^4$ Å de Laboratory Polymer. El disolvente utilizado es el tetrahidrofurano (THF). Por otro lado, las condiciones en que se ha realizado la separación cromatografía fueron de 40°C con flujo de 1.0ml/min. La detección de la señal se ha realizado mediante un detector de longitud de onda variable UB BECKMAN 166 que opera a 254nm. La señal enviado al detector se digitaliza a una frecuencia de 2Hz. La calibración del equipo se realizó mediante estándares de poliestireno de pesos moleculares entre 162 y  $4.10^5$  Å disueltos en THF tal y como se prepararon las muestras de la lignina acetilada.

Para de la CPG en medio acuoso las condiciones de operaciones fueron los siguientes : flujo monitorizado a 280nm por un detector de ultravioleta BECKMAN UV-detector. En la calibración se ha utilizado el polietileno glicol (PEG) de pesos moleculares de 138-40000 g/mol. El flujo del disolvente utilizado para disolver las muestras de lignina y los patrones de calibraciones fue  $\text{NaNO}_3$  (0.1M a pH=7) a 0.6ml/min. La concentración de las diferentes muestras analizadas y los patrones fueron 3mg/ml.

### Cálculo

Los PM (pesos moleculares) se calculan a partir de la señal que llega del equipo de GPC por procedimientos descrito por Yau i Colaboradores (Yau et al., 1979). A continuación se presentan los términos de calculo:

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N h_i * M_i}{\sum_{i=1}^N h_i}$$

$M_w$ : peso molecular medio en peso, en g/mol;

$h_i$ : altura del pico en in instante determinado, en mm;

$M_i$ : peso molecular correspondiente a un instante determinado, en g/mol;

$N$ : número total de las integraciones

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N h_i}{\sum_{i=1}^N h_i / M_i}$$

$M_n$  peso molecular medio en número, en g/mol;

$h_i$  altura del pico en un instante determinado, en mm;

$M_i$  peso molecular correspondiente a un instante determinado, en g/mol;

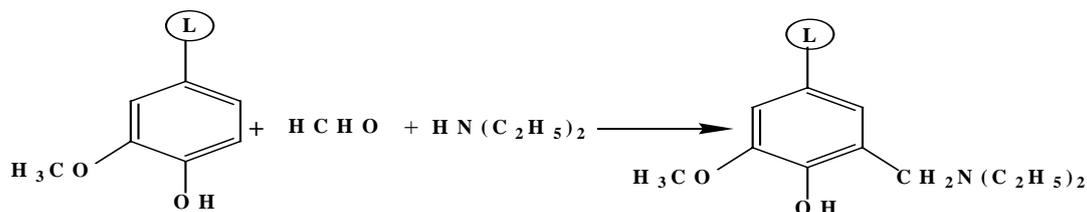
$N$  número total de integraciones

$$\text{Polidispersidad} = \frac{M_w}{M_n}$$

## 8.2.8 DETRMINACION DE LA REACTIVIDAD DE LA LIGNINA.

### 8.2.8.1 Determinación de las posiciones libres C-3 y C-5: Reacción de Mannich

Las posiciones libres C-3 y C-5 en el anillo aromático de las unidades fenilpropano de la lignina son importante centros reactivos en la preparación de adhesivos, resinas intercambiadores de iones, bajo condiciones alcalinas. Las posiciones libres en las diferentes ligninas estudiadas se han determinado según la reacción de Mannich modificada tal y cómo se ve reflejado en la figura 8.11 y descrita en el procedimiento abajo (Pan y Yoshihiro, 1999).



**Figura 8.11:** Reacción Mannich para determinar las posiciones libres C-3 y C-5.

En la tabla 8.6, se dan valores, extraídos de la bibliografía, de las posiciones libres C-3 y C-5 de ligninas organosolv. Las ligninas RLs tienen más posiciones libres que BL y FL. Los resultados de reacción de Mannich revelan que las RLs son material excelente para formular resinas por tener más sitios activos de las demás ligninas presentadas.

**Tabla 8.6:** las posiciones libres C-3 y C-5 en ligninas organosolv (ácido acético).

Ligninas	Posiciones libres C-3 y C-5 / C <sub>9</sub>
Lignina residual 1	0.37
Lignina residual 2	0.32
Lignina residual 3	0.32
BL	0.19
FL	0.26

Pesos moleculares de la C<sub>9</sub> de las ligninas acéticas: 186.9, 184.2, 184.6, 197.3 y 186.5 para RL1, RL2, RL3, BL y FL, respectivamente. RLs, procede de la paja de arroz; BL de Abedul; FL de Abeto.

**Procedimiento :** Las posiciones C-3 y C-5 en el anillo aromático de la lignina se han determinado según la reacción de Mannich que se desarrolla seguidamente: En primer lugar, se preparó una solución de Para-formaldehído (1.20g) y di-etilamina (2,92g) disueltas en el dioxano (90%). Se mezclan 25ml de la anterior solución con 0,5g de lignina previamente disuelta en 25ml de dioxano (90%). Se deja una hora en la temperatura ambiente y bajo reflujo total otra hora. Después de enfriar, se procede a secar la muestra evaporando los disolventes bajo presión reducida a temperatura bajo de 30°C. Se añade una pequeña cantidad de dioxano (90%) y agua desionizada al residuo anteriormente obtenido y se seca de nuevo la muestra de la misma manera para eliminar los reactivos libres de la muestra. Se repite esta operación tres veces. Finalmente, se disuelve el residuo en dioxano (90%) y se liofiliza.

**Calculo :** El residuo obtenido se sumita al análisis elemental. El contenido de las posiciones libres C-3 y C-5 se calcula a partir del contenido del nitrógeno según la formula siguiente:

$$\text{Sitios.activos} / C_9 = \frac{(N - N_0) \times PM}{1400}$$

N: Porcentaje de nitrógeno en el residuo derivado de reacción de Mannich.

N<sub>0</sub>: Porcentaje de nitrógeno en la lignina original.

PM: Peso molecular de la lignina original.

1400: Peso molecular del nitrógeno multiplicado por 100.

### 8.2.8.2 Ensayo de reactividad de lignina con el formaldehído

La evaluación de la reactividad de la lignina con el formaldehído permite demostrar cuál de las ligninas producidas a diferentes condiciones de reacción puede ser incorporada en la formulación de adhesivos. Para formular adhesivos tipo lignina-fenol-formaldehído o mezclas de adhesivos con el pMDI, la lignina en primer lugar debe reaccionar con el formaldehído para introducir los grupos hidroximetilos en su anillo aromático (Wooten et al., 1988). Para evitar presencia de lignina no reaccionada o alto contenido de formaldehído libre en los adhesivos formulados, es necesario conocer su reactividad priori de sus formulaciones, es decir, la estequiometría de la reacción (Jin et al., 1990). Así, cuando se requiere sustituir una parte del fenol por la lignina, es deseable definir qué cantidad de formaldehído se

necesita para reaccionar con el lignosulfonato por las diferencias que se presentan entre una lignina y otra. La relación lignina-formaldehído ha sido determinada por el ensayo de reactividad de lignina con el formaldehído desarrollado por Wooten (Wooten et al., 1988), lo cual define la cantidad en moles de formaldehído por 100g de lignina que se debe usar en los experimentos de formulaciones de adhesivos.

**Procedimiento:** La lignina se ha hidroximetilado por la reacción con el formaldehído [formaldehído / lignina = 0.38 (w/w)] en presencia de hidróxido sódico [NaOH / Lignina = 0.2 (w/w)] durante 5 horas a 45°C. Esta mezcla se introdujo en matraz reactor de tres cuellos equipado con termómetro, condensador y un agitador magnético. La cantidad óptima del disolvente utilizada para disolver una cantidad de 3g de la muestra (lignina, NaOH, formaldehído y agua) sin ninguna precipitación es del 20 ml de metanol y 30 ml de agua destilada. Se toman muestras de 1ml, después de 0.5h, 1h, 2h y 5horas para su posterior análisis para determinar la cantidad de formaldehído reaccionado con la lignina por el método de la valoración con hidroxilamina hidrocloreto (ISO9397), que se describe a continuación.

### 8.2.8.3 Determinación de formaldehído reaccionado (ISO 9397)

La determinación del formaldehído libre permite establecer la cantidad reaccionada con la lignina. Las soluciones de lignina tomadas a diferentes tiempos de la reacción se han analizado para determinar su contenido de formaldehído libre siguiendo el método de la hidroxilamina hidrocloreto con valoración al punto de equivalencia (ISO9397). Para ello se emplea un valorador automático. El procedimiento experimental es el siguiente: se pesan entre 0,4 y 0,6 g de muestra, la cual se disuelve en 20 ml de agua desionizada y 40 ml de isopropanol. A continuación se ajusta el pH de la mezcla, primero a un valor comprendido entre 2 y 3 con ácido clorhídrico y, posteriormente, a pH 3,5 con una disolución de hidróxido sódico 0,1N. Posteriormente, se añaden 10 ml de una disolución de hidroxilamina hidrocloreto al 10% y se deja agitando la mezcla durante unos 15 minutos. Dicha adición conduce a la siguiente reacción:



La valoración por retroceso del ácido clorhídrico formado en esta reacción con NaOH 0.1N hasta pH 3.5 proporciona una medida de la cantidad de formaldehído libre existente en la muestra inicial. El formaldehído consumido o reaccionado se determina por sustracción de la cantidad del formaldehído libre determinado y la cantidad inicial introducida durante el ensayo de reactividad de lignina con el formaldehído. El porcentaje en peso de formaldehído libre viene dado por la ecuación siguiente:

$$\text{CH}_2\text{O}(\%, p) = \frac{3 * N * V}{m}$$

N: normalidad de la disolución de NaOH (0.1N) empleada en la valoración.

V: la cantidad de NaOH (ml) empleada en la valoración.

m: la cantidad de la muestra (g) analizada.

### 8.2.8.4 Determinación de los sitios activos y el incremento en los sitios activos, por espectroscopia ultravioleta.

La determinación de los sitios activos, estructuras reactivas, por espectroscopia ultravioleta consiste en determinar la cantidad de las unidades I y II (Figura ) en la lignina cuando se determina su contenido de hidroxilos fenólicos. Estas estructuras poseen una posición C-3 libre en su anillo aromático. La expresión usada para determinar estas estructuras reactivas es la siguiente:

$$[\text{OH}, \%]_{I+II} = \frac{(0,425 \times A_{300} + 0,081 \times A_{360})}{C \times l}$$

C: concentración de la solución de lignina (mg/ml)

l: anchura de la cubeta (cm)

A<sub>300</sub> y A<sub>360</sub>: absorbencias de la solución de lignina en la solución tampón con pH=12 (40ml de Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> tetraborato disódico anhidro mezclado con 60ml de NaOH 0.1N)

El incremento en los sitios activos generado a través de la reacción de despolimerización se calcula en base de los sitios activos presentes en la lignina original.

$$\text{Incremento en los sitios activos} = \frac{[\text{OH}]_{I+II(\text{lignina despolimerizada})} - [\text{OH}]_{I+II(\text{lignina original})}}{[\text{OH}]_{I+II(\text{lignina original})}}$$

### 8.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADHESIVOS Y LOS TABLEROS DE PARTICULAS

#### 8.3.1 Caracterización de los adhesivos formulados

##### 8.3.1.1. Determinación de residuo seco

En la norma [EN-827] el extracto seco de una resina se define como la cantidad de materia seca restante después de la evaporación total de los compuestos volátiles, calculado sobre la base del compuesto líquido. Por lo tanto, el extracto seco es el cociente, expresado en porcentaje, del peso del residuo obtenido después de la evaporación de los compuestos volátiles del producto líquido en condiciones de calentamiento definidos por temperatura y tiempo sobre el peso inicial del producto líquido. Generalmente, se opera con cantidades alrededor de  $(2 \pm 0.0001)\text{g}$  que se dejan secar 15-16h en una estufa a temperatura  $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$  y por consiguiente se deja enfriar en un desecador para determinar el peso del residuo seco restante y por lo tanto el porcentaje del extracto seco. Cada ensayo se realiza en triplicado. El extracto seco se determina mediante la formula siguiente:

$$ES(\%) = \frac{M_{\text{seca}}}{M_0} \times 100$$

$M_{\text{seca}}$ : peso de la materia seca, g

$M_0$ : peso de la muestra líquida inicial, g.

##### 8.3.1.2 Análisis termomecánico (TMA)

Un analizador termomecánico permite medir las variaciones dimensionales de una muestra colocada en un ambiente térmicamente controlado. Según el método adoptado (compresión, flexión, tracción o penetración) y la carga aplicada, estática o dinámica, es posible seguir y deducir los comportamientos relativos a la variación dimensional. En efecto, esto puede traducir, el coeficiente de expansión térmico, la temperatura de transición vítrea, y indirectamente el módulo de Young. El estudio de la policondensación y el endurecimiento de una lamina de madera adherida con resinas UF, MUF o PMUF ha sido estudiado por Lin (Lin et al 1995).

**Procedimiento** : El curado de una resina o una mezcla de adhesivos puede ser evaluado mediante el análisis termomecánico determinando la rigidez que experimenta el adhesivo estudiando la rigidez de un sistema de laminas finas de madera-resina en función de la temperatura. La caracterización del curado determina la bondad de una resina, sintetizada a unas condiciones dadas, con vistas a su aplicación final (Pizzi., 2002). Así, se caracterizaron con el análisis termomecánico diferentes mezclas de adhesivos compuestos de diferentes proporciones en peso de ligninas hidroximetiladas o glioxalada, fenilometano diisocianato polimérico (pMDI) y la triacetina como acelerador: ML (MLA, MLB y MLC), ML-pMDI, ML-pMDI-triacetina y ML-triacetina (Figura 4.5). Todos los experimentos se condujeron bajo las mismas condiciones: velocidad de calentado =  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 30 mg de resina, rango de temperatura de entre  $25\text{-}250^\circ\text{C}$ . El equipo utilizado es un analizador TMA40 de Mattler Toledo. El software usado para tratar los datos es STARe. Las curvas de deflexión que permiten la determinación del módulo de elasticidad, MOE, se han obtenido por el modo de flexión en tres puntos. El incremento del módulo MOE en función de la temperatura y el tiempo del sistema Madera-resina prevé y da una buena indicación de la rigidez y la aplicación final de los adhesivos experimentados.

### 8.3.2 Caracterizaci3n de tableros y su preparaci3n

#### 8.3.2.1 Determinaci3n de la resistencia a la tracci3n perpendicular a las caras, cohesi3n interna, de tableros secos, IB.

La presente norma europea NF EN 319 describe el m3todo de determinaci3n de la resistencia a la tracci3n perpendicular a las caras (cohesi3n interna) de tableros de partÍCulas, fibras, y de partÍCulas unidas con cemento. La norma se aplica a probetas de dimensiones 50\*50 mm pegadas a semillas, metÁlicas o de madera, depende de los espesores y el peso volum3trico de las probetas. Las probetas deben ser cortadas con precisi3n con ángulos de 90° y los bordes deben ser rectos y netos.

La determinaci3n de la resistencia a la tracci3n perpendicular a las caras se basa en someter la probeta a una fuerza de tracci3n uniformemente repartida en su superficie hasta su ruptura. La resistencia a la tracci3n perpendicular se determina a partir de la carga mÁxima suportada por el tablero.

La resistencia a la tracci3n perpendicular a las caras de cada probeta Ft se expresa en newton por milímetro cuadrado a dos decimales se calcula a partir de la expresi3n siguiente:

$$Ft = \frac{F \text{ max}}{a \times b}$$

Fmax: la contrayente mÁxima de ruptura, en N.

a,b son la longitud y ancho de la probeta en mm.

La resistencia a la tracci3n perpendicular a las caras del tablero es la media aritm3tica de probetas ensayadas.

#### 8.3.2.2 Determinaci3n de la resistencia a la humedad.

La presente norma NF EN 1807-1 define un m3todo de ensayo, llamado ensayo con agua en ebullici3n, permitiendo evaluar la resistencia a la humedad de los tableros de partÍCulas utilizados en medio hÚmedo. Esta norma se aplica para evaluar la calidad de adhesi3n de los tableros de partÍCulas destinados a usar en medio hÚmedo segÚn la opci3n 2 de la EN 312-5 y EN 312-7 [70,72]. La norma anteriormente citada describe el m3todo llamado V100, descrita en la norma NF B 51-262 (1972), que consiste en una inmersi3n de las probetas de dimensiones 50\*50 mm en agua hirviendo durante 2horas y a continuaci3n se dejan enfriar en agua frÍa durante 1-2horas, se sacan del agua, y se dejan al aire libre para que les quite el exceso de agua y despu3s se determina la resistencia a la tracci3n perpendicular a las caras del tablero (cohesi3n interna).

#### 8.3.2.3 Determinaci3n de la densidad

La presente norma europea NF EN 323 (1993), especifica un m3todo seguido para determinar la densidad de una probeta de un tablero a partir de madera. Los resultados obtenidos por diferentes probetas permiten determinar la densidad que presenta un tablero entero.

Con el objetivo de determinar la relaci3n entre la masa en gramos, de una muestra del tablero de partÍCulas fabricado, y su volumen se ha seguido la norma anteriormente citada para tableros a partir de madera. Las muestras se han de acondicionar tal como se indica en la norma, es decir, se mantienen a temperatura ambiente hasta alcanzar la humedad de equilibrio unos 24horas. Cuando la muestra ya esta acondicionada se pesa con una precisi3n de 0.1g. se mide el espesor de la probeta en la intersecci3n de los diagonales. Posteriormente se mide la longitud en el centro y de igual manera se determina el ancho. Con estas medidas se calcula el volumen de la cubeta con una precisi3n de 0.1cm<sup>3</sup>. en resumen, la densidad de la cubeta se calcula mediante la siguiente formula:

$$\rho = \left( \frac{m}{V} \right) \times 100$$

$\rho$  : densidad en g/cm<sup>3</sup>.

m: peso de la cubeta en gramos.

V: volumen de la cubeta en cm<sup>3</sup>.

La densidad de un tablero es la media aritm3tica de todas las probetas ensayadas del mismo tablero expresados en g/cm<sup>3</sup> con tres decimales.

## 8.4 MÉTODOS ESTADÍSTICOS

### 8.4.1 Diseño de experimentos

**Qué es el diseño experimental:** Un experimento es una prueba o ensayo. Un experimento diseñado es una o varias pruebas en las cuales se cambian las variables de entrada a un proceso, con el objetivo de observar e identificar las causas del cambio en las variables de salida (Montgomery, 1992). El proceso transforma la entrada en una salida. Algunas variables son controlables y otras no. Los objetivos del experimento en este caso específico son:

- Determinar cuales variables tienen mayor influencia en la respuesta.
- Determinar el mejor valor de las variables controlables que generan una respuesta óptima dentro de los rangos estudiados

En cualquier experimento, los resultados y conclusiones dependen de la forma en que los datos han sido recopilados. Para más Para tratar los datos se ha usado un programa informático

Para estudiar y cuantificar el efecto de los variables sobre los parámetros que definen las propiedades de la lignina eficientemente, se ha usado un diseño experimental factorial similar al usado para investigar el comportamiento de la lignina en el proceso de pulpeo organosolv (Fernández et al., 2004; Gilarranz et al., 2000). Se ha seguido la metodología de superficie de respuesta con un diseño compuesto central. El diseño estudia el efecto de dos variables en 11 experimentos en bloque singular. Los dos variables han sido el tiempo (**tr**) y la temperatura de reacción (**Tr**) y las respuestas fueron el contenido de los hidroxilos fenólicos, rendimiento en sólido, protones aromáticos, contenido del lignosulfonato, Mw, Mn y la polidispersidad. El rango explorado fue de 18-103 min por el tiempo y 116-180°C para la temperatura.

Se utilizan varios métodos estadísticos para el análisis de los datos. También se verifica la idoneidad del modelo. No está de más recordar que los métodos estadísticos no pueden probar que un factor dado tiene un efecto particular. Sólo proporcionan directrices para la veracidad y validez de los resultados. Los métodos estadísticos, aplicados adecuadamente, no permiten probar algo experimentalmente, sólo hacen posible obtener el probable error de una conclusión, o asignar un nivel de confianza a los resultados. Entre las herramientas utilizadas para la tarea se deben mencionar las siguientes:

**Análisis de variancia (ANOVA):** En este tipo de análisis, la variabilidad de la respuesta en cuestión se secciona en partes separadas correspondientes a cada uno de los efectos. Luego se prueba cual de dichos efectos es estadísticamente significativo comparando la media de cuadrados con un estimado del error experimental. En este caso los análisis se llevan a cabo a un nivel de confianza del 95%. En la tabla de ANOVA un área bajo a curva menor de 0.05 indicará que el efecto es estadísticamente significativo. La estadística  $R^2$  (coeficiente de determinación) indica que porcentaje de la variabilidad de la respuesta explica el modelo ajustado. Naturalmente mientras más cercana esté al 100% es mejor el modelo ajustado. La estadística SDR (desviación estándar de los residuos) da una idea de la dispersión de los datos con respecto al modelo, mientras más pequeña mejor.

**Gráficos para el análisis:** Para un análisis más cómodo de los resultados estadísticos se suelen utilizar diferentes representaciones gráficas.

**Gráficos de superficies de respuesta:** Este gráfico (ejemplo: Figura 7) muestra la variable de respuesta estimada como una función de dos factores. La altura de la superficie representa el valor de la variable de respuesta. Los otros factores se mantienen constantes.

**Gráficos valor predicho contra valor observado:** Este es un gráfico de diagnóstico (ejemplo: Figura 7), muestra los valores observados de la variable de respuesta contra los valores predichos por el modelo ajustado. Mientras más cercanos estén los puntos a la línea diagonal, mejor será el modelo en predecir los valores observados. Dicho gráfico permite observar además la Variabilidad de los datos experimentales.

Para los cálculos desarrollados en esta tesis se ha utilizado programas informáticos estadísticos tales como el STATGRAPHICS PLUS 5.0 (2000) y Sigmaplot ( 8.0).