



ESCUELA DE DOCTORADO
INTERNACIONAL DE LA USC

Xil Roi
Meizoso Loureiro

Tesis doctoral

LA LIGNINA DEL TOXO:
UNA VÍA SOSTENIBLE
PARA LA SÍNTESIS DE
POLÍMEROS EPOXI

Santiago de Compostela, 2022

Programa de doctorado en Medio Ambiente y Recursos Naturales



TESIS DE DOCTORADO

**LA LIGNINA DEL TOXO:
UNA VÍA SOSTENIBLE PARA LA
SÍNTESIS DE RESINAS EPOXI**

Xil Roi Meizoso Loureiro

ESCOLA DE DOUTORAMENTO INTERNACIONAL DA UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



PROGRAMA DE DOUTORAMENTO EN MEDIO AMBIENTE E RECURSOS NATURAIS

SANTIAGO DE COMPOSTELA

AÑO 2022

D./Dna. **Xil Roi Meizoso Loureiro**

Título da tese: **La lignina del toxo: una vía sostenible para la síntesis de polímeros epoxi**

Presento a miña tese, seguindo o procedemento axeitado ao Regulamento, e declaro que:

- 1) A tese abarca os resultados da elaboración do meu traballo.
- 2) De ser o caso, na tese faise referencia ás colaboracións que tivo este traballo.
- 3) Confirmo que a tese non incorre en ningún tipo de plaxio doutros autores nin de traballos presentados por min para a obtención doutros títulos.
- 4) A tese é a versión definitiva presentada para a súa defensa e coincide a versión impresa coa presentada en formato electrónico

E comprométome a presentar o Compromiso Documental de Supervisión no caso de que o orixinal non estea na Escola.

En **Valdoviño**, de de **2022**.

Sinatura electrónica

D./Dna. **Senén Paz Abuín**

En condición de: **Director/a**

Título da tese: **La lignina del toxo: una vía sostenible para la síntesis de polímeros epoxi**

INFORMA:

Que a presente tese, correspóndese co traballo realizado por D/Dna Xil Roi Meizoso Loureiro, baixo a miña dirección/titorización, e autorizo a súa presentación, considerando que reúne os requisitos esixidos no Regulamento de Estudos de Doutoramento da USC, e que como director/titor desta non incorre nas causas de abstención establecidas na Lei 40/2015.

En **Valdoviño**, de de **2022**

Sinatura electrónica

D./Dna. **Felipe Macías Vázquez**

En condición de: **Director/a**

Título da tese: **La lignina del toxo: una vía sostenible para la síntesis de polímeros epoxi**

INFORMA:

Que a presente tese, correspóndese co traballo realizado por D/Dna Xil Roi Meizoso Loureiro, baixo a miña dirección/titorización, e autorizo a súa presentación, considerando que reúne os requisitos esixidos no Regulamento de Estudos de Doutoramento da USC, e que como director/titor desta non incorre nas causas de abstención establecidas na Lei 40/2015.

En **Santiago**, de de **2022**

Sinatura electrónica

D./Dna. **José Ángel Fernández Escribano**

En condición de: **Titor/a**

Título da tese: **La lignina del toxo: una vía sostenible para la síntesis de polímeros epoxi**

INFORMA:

Que a presente tese, correspóndese co traballo realizado por D/Dna Xil Roi Meizoso Loureiro, baixo a miña dirección/titorización, e autorizo a súa presentación, considerando que reúne os requisitos esixidos no Regulamento de Estudos de Doutoramento da USC, e que como director/titor desta non incorre nas causas de abstención establecidas na Lei 40/2015.

En **Santiago**, de de **2022**

Sinatura electrónica

in memoriam

*Mi especial recuerdo y agradecimiento a dos ilustres profesores que no han podido llegar a ver la publicación de este trabajo: **Jean-Pierre Pascault** y **Manuel Bao Iglesias**.
Esta tesis no habría sido posible sin su desinteresada colaboración.*

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis nació a principios de 2014 en el despacho principal de Gairesa, en una reunión con tres ilustres químicos: Senén Paz, Manolo Bao y Felipe Macías. En aquel momento yo ya sabía que iba a ser padre (y no me refiero a esta tesis), pero lo que no sabía era que mi vida iba a pegar un giro de 180° en los años que transcurrirían hasta terminar la tesis. Ocho años después tengo una hija de 7 años, Miriam, y un hijo de 6 años, Lukas, que llenan mi día a día de vida y acción continua. Si en algún momento pensé que la tesis estaría lista en 3-4 añitos supongo que fui un tanto ingenuo. Mi mujer, Rike, diría que tengo un problema con el *time management*, es decir, que me lío a la mínima... Los tres me han acompañado en este viaje que ha sido la tesis y, sobre todo en los últimos meses, han tenido la paciencia de aguantar y esperar hasta que, por fin, la he terminado. Os quiero.

Quiero agradecer a todos los compañeros de Gairesa su ayuda y colaboración durante estos años de tesis, especialmente al equipazo que tenemos en el laboratorio: Pili, Xiana, Ana, Cris y Carlos. Un trocito de esta tesis es también vuestro y sin vuestra ayuda no lo habría conseguido. También quiero acordarme de Tania, por su ayuda en los primeros años.

Muchísimas gracias a Senén por darme la oportunidad de hacer la tesis con él y en su laboratorio, y por creer siempre que íbamos a lograrlo. Al final tenías razón. Es lo que siempre quise, que me dirigieras la tesis y conseguir llegar a buen puerto con ella. Es un honor trabajar y aprender cada día contigo. Espero seguir haciéndolo durante muchos años más.

Gracias a Felipe Macías por ser actor fundamental para que esta tesis pudiera llevarse a cabo. Junto a Manolo Bao, me abrieron la puerta de su departamento en la USC y propusieron centrar la tesis en la lignina del *toxó galego*. ¡Gran idea!

Una de las personas con las que más he aprendido en esta tesis ha sido Alberto de Vega. Después de haber sido mi profesor en la facultad, nunca pensé que nuestros caminos se volverían a cruzar de esta manera. Muchísimas gracias por todo.

Probablemente, las emociones más intensas vividas en estos años de tesis me vienen a la mente cuando me acuerdo del Profesor Jean-Pierre Pascault. Lamento mucho que no haya podido llegar a ver el final de la tesis, aunque me alivia haber cumplido mi promesa de terminarla. Por su ayuda, su empuje, sus consejos, por las reuniones interminables, por el isosorbide... ¡Va por ti Pacó!

Por último, quiero dar un agradecimiento especial a mi familia: a mi madre y a mi padre, por hacerme ser como soy hoy y por ayudarme siempre a conseguir mis objetivos; a mis hermanos, por estar siempre ahí y por la ilusión que les hizo que mi tesis fuera sobre el *toxó* 😊; a mis suegros, por su apoyo incondicional y por hacer el esfuerzo de entenderme en mi alemán-capelán; y a mi cuñada y mi sobrino por transmitirme siempre su energía inagotable. Todos me ayudáis a mejorar y de todos vosotros aprendo cada día. ¡Gracias a todos! Danke für alles!

ÍNDICE DE CONTENIDOS

I.	RESUMEN	3
II.	INTRODUCCIÓN	
1.	MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	5
2.	BIOMASA Y BIORREFINERÍA	9
2.1	EL RENACER DE LAS EXPLOTACIONES PETROLÍFERAS EN EL SIGLO XXI	9
2.2	EL POTENCIAL QUÍMICO DE LA BIOMASA	14
2.3	ESTRATEGIAS DE BIORREFINERÍA	16
2.4	CONCLUSIONES	19
3.	LA LIGNINA	21
3.1	VALORIZACIÓN DE LA LIGNINA	21
3.2	ESTRUCTURA DE LA LIGNINA	23
3.3	PROCESOS PARA LA OBTENCIÓN DE LIGNINA	28
3.4	BIOMATERIALES A PARTIR DE LIGNINA	30
3.5	CONCLUSIONES	34
III.	METODOLOGÍA Y RESULTADOS	
4.	OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LIGNINAS	35
4.1	CARACTERIZACIÓN DE LIGNINAS. ESTADO DEL ARTE	35
4.2	LIGNINAS OBJETO DE ESTUDIO	43
4.3	CARACTERIZACIÓN DE LAS LIGNINAS	48
4.4	CONCLUSIONES	74
5.	LOS POLÍMEROS Y LAS RESINAS EPOXI	77
5.1	INTRODUCCIÓN	77
5.2	LOS POLÍMEROS	77
5.3	POLÍMEROS TERMOESTABLES	78
5.4	RESINAS EPOXI	79
5.5	CONCLUSIONES	83
6.	PREPOLÍMEROS EPOXI A PARTIR DE LIGNINA	85
6.1	INTRODUCCIÓN	85
6.2	ESTADO DEL ARTE	87
6.3	SÍNTESIS DE PREPOLÍMEROS EPOXI	89
6.4	CONCLUSIONES	113

7.	ENDURECEDORES AMÍNICOS A PARTIR DE LIGNINA.....	115
7.1	INTRODUCCIÓN	115
7.2	REACCIÓN PROPUESTA	116
7.3	LA QUÍMICA DEL ISOCIANATO.....	120
7.4	ESTADO DEL ARTE	124
7.5	SÍNTESIS DE ENDURECEDORES AMÍNICOS	125
7.6	FORMULACIONES DE POLÍMEROS EPOXI CON ENDURECEDOR DERIVADO DE LIGNINA	142
7.7	CONCLUSIONES	149
8.	POLIOLES LÍQUIDOS A PARTIR DE LIGNINA	151
8.1	INTRODUCCIÓN	151
8.2	ESTADO DEL ARTE	151
8.3	SÍNTESIS DE POLIOLES LÍQUIDOS	153
8.4	CONCLUSIONES	166
9.	CONCLUSIONES Y PLANES FUTUROS	167
IV.	BIBLIOGRAFÍA.....	171

I. RESUMEN

Las resinas epoxi son uno de los polímeros termoestables más versátiles, con aplicación en diferentes sectores de nuestra sociedad. Son materiales con una especial resistencia mecánica y química, que los hacen insustituibles en muchos sectores: desde piezas estructurales en aviones, trenes u otros medios de transporte, pasando por los barnices protectores de circuitos electrónicos, por los adhesivos que mantienen unido el hormigón en grandes infraestructuras y hasta las palas de los molinos que generan energía eólica. También las encontramos en pavimentos y recubrimientos de altas prestaciones para aplicaciones industriales o arquitectónicas, entre otras muchas cosas.

Como casi todos los polímeros, las resinas epoxi se obtienen en su mayoría a partir de compuestos de origen petroquímico. A pesar de que existen multitud de tipos de resinas epoxi, que pueden ser formuladas en infinitas combinaciones con aditivos, diluyentes, cargas, pigmentos, endurecedores, etc., la gran mayoría de ellas contienen en un porcentaje muy elevado la resina epoxi diglicidiléter de bisfenol-A (DGEBA). Esta molécula se obtiene a partir de bisfenol-A y de epiclorhidrina, siendo el primero una molécula aromática hidroxilada.

En los últimos años, la crisis climática está provocando movimientos geopolíticos que hacen cada vez más necesario diseñar un nuevo paradigma de producción de energía y de materiales alternativo a la vía petroquímica, ya que la mayor parte de los yacimientos petrolíferos conocidos se encuentran bajo el control de poderes poco democráticos. El agotamiento de los pozos petrolíferos y su explotación cada vez más compleja y costosa se aborda en el **capítulo 2** de este trabajo, estableciendo el marco socioeconómico sobre el que se asientan las bases y la motivación de nuestra investigación. En él definiremos lo que es la biorrefinería y cómo la biomasa se puede convertir en una fuente sostenible de energía y de compuestos químicos, sustituyendo un producto como el petróleo, que está en vías de agotamiento y que necesita millones de años para generarse, por biomasa vegetal, que se puede cultivar de manera localizada y renovar en ciclos de 10-20 años. Con una estrategia basada en la biorrefinería se podrían además reducir costes de transporte, produciendo de una manera mucho más localizada allá donde fuera más necesario.

Tanto las resinas epoxi como muchos otros compuestos químicos están basados en moléculas de estructura aromática, por lo que en el **capítulo 3** nos centraremos en la viabilidad de la lignina como fuente renovable que nos permita obtener este tipo de compuestos. La lignina forma parte de cualquier especie de origen vegetal y su estructura nativa está compuesta por anillos aromáticos interconectados por brazos alifáticos de diferente longitud de cadena. Presenta también multitud de grupos funcionales, mayoritariamente grupos hidroxilo, a través de los cuales podría ser funcionalizada químicamente. Esta estructura convierte a la lignina en una candidata ideal para la obtención de derivados epoxídicos similares al DGEBA que puedan sustituirlos, al menos parcialmente. Precisamente, en el **capítulo 4** abordaremos la obtención y caracterización de ligninas provenientes de diferentes especies y procesos, empezando por aquella obtenida a partir de *Ulex europeaus*, el tojo gallego. De esta manera, se pretende poner en valor el potencial de las especies autóctonas de Galicia como base de una hipotética explotación industrial en nuestra región.

Una vez explicada de manera pormenorizada la estructura y métodos de obtención de la lignina, nos centraremos en su aplicación en el sector de los materiales poliméricos, concretamente para la obtención de polímeros epoxi por diferentes vías. Antes de entrar en ese detalle, hemos considerado que en el **capítulo 5** debíamos hacer una pequeña introducción teórica de lo que son los polímeros termoestables y las resinas epoxi, para que el lector no especializado en este campo pudiera comprender mejor las estrategias de síntesis que plantearemos en los últimos capítulos. No pretendemos en este capítulo elaborar un tratado profundo sobre las resinas epoxi, pero sí definir un marco de partida para comprender mejor su química.

En los capítulos 6, 7 y 8 se desarrollarán tres estrategias diferentes para la obtención de precursores de polímeros epoxi a partir de lignina, incluyendo la caracterización en profundidad de los compuestos finales obtenidos. El **capítulo 6** explicará el desarrollo de una estrategia para la síntesis de prepolímeros epoxi, el **capítulo 7** una estrategia para la síntesis de compuestos amínicos que actúan como endurecedores de prepolímeros epoxi, mientras que el **capítulo 8** mostrará cómo transformar la lignina, que es un sólido pulverulento, en un líquido de más fácil manejabilidad y mayor reactividad, conservando su rica funcionalidad en grupos hidroxilo que nos permita optimizar los procesos de síntesis de prepolímeros epoxi.

A modo de conclusión, en el **capítulo 9** se hará un repaso a las características de los diferentes materiales poliméricos obtenidos en nuestra investigación, centrándonos en los objetivos cumplidos. Se realizarán también una serie de propuestas para potenciar la industria de la biorrefinería, destacando la necesidad de evolucionar hacia una industria maderera que saque mayor provecho de la biomasa, valorizando no sólo la fracción celulósica, sino también la lignina.

II. INTRODUCCIÓN

1. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

El cambio climático, las energías renovables, los biomateriales, la economía circular... son todos conceptos relacionados con una nueva perspectiva económica que apunta al uso de fuentes renovables para sustituir a las sustancias químicas obtenidas del petróleo en muchas aplicaciones industriales. Estos precursores orgánicos pueden ser sustancias químicas ya existentes o nuevas moléculas de origen exclusivamente renovable.

Para entender el interés para nuestra sociedad de estas tendencias y para justificar la necesidad de realizar una transición ordenada hacia este tipo de materias primas renovables, es necesario tener en cuenta varios aspectos socioeconómicos que trataremos de explicar a lo largo de la introducción de esta tesis y cuya influencia en las decisiones políticas y empresariales definirán la rapidez con la que se puedan desarrollar nuevos caminos, alternativos a la vía petroquímica, para la obtención tanto de compuestos químicos como de fuentes de energía. Algunos de dichos factores socioeconómicos son:

1. El agotamiento paulatino de los yacimientos petrolíferos conocidos hasta ahora (al menos los de fácil acceso y rentable explotación).
2. La influencia geopolítica creciente de los principales estados productores de petróleo, en su mayoría poco democráticos, en un contexto de escasez de esta materia prima, que debe ser un acicate para que los países democráticos más avanzados impulsen la innovación y el desarrollo de nuevas vías de síntesis alternativas a la petroquímica, como las derivadas de la biorrefinería.
3. El aumento del coste del petróleo como justificación para la inversión en la obtención de materias primas de origen renovable, que podrían resultar en última instancia más baratas de producir que las de origen petroquímico.
4. La organización de parte de la masa forestal mundial para su explotación como fuente de biomasa renovable, lo que implicaría una revolución en la industria maderera que se convertiría en la base de las plataformas de biorrefinería; así como también sería un incentivo para el cuidado y la limpieza ordenada de los bosques, lo cual incidiría positivamente en la reducción de los incendios forestales y los problemas medioambientales derivados de ellos.

Uno de los aspectos clave que hemos mencionado y que está, de alguna manera, en manos de la ciencia, es el desarrollo de la biorrefinería, que consiste en el aprovechamiento sostenible de la masa vegetal existente en nuestro planeta para la obtención de compuestos químicos que puedan sustituir, aunque sólo sea parcialmente, a los de origen petroquímico. Este aprovechamiento de la biomasa ya se realiza desde hace siglos, pero de manera parcial y poco eficiente, ya que solamente se le da un valor añadido a la mitad de la masa vegetal tratada, es decir, que sólo se aprovecha la celulosa, para la producción de pasta de papel. Pero en la

biomasa podemos encontrar también, entre otros compuestos, a la lignina, una macromolécula aromática compleja que actúa de soporte estructural para que las fibras de celulosa puedan mantenerse orientadas y unidas íntimamente formando un cuerpo rígido, principalmente en la parte más leñosa de las plantas. Esta función de la lignina se puede comparar con la función de una resina en un composite, en el que la fibra de vidrio o carbono actuaría como lo hace la celulosa en las plantas. Imaginemos, por ejemplo, las palas que giran en un aerogenerador: para su fabricación se necesita una resina líquida (un prepolímero) y una fibra, usualmente de vidrio o de carbono, que se empapa con el prepolímero; el sistema se deja curar químicamente hasta que forma un cuerpo rígido y muy resistente, térmica y mecánicamente, que aportará durabilidad a la vida en servicio del aerogenerador, ayudándole a soportar los esfuerzos y las tensiones que sufrirá durante su funcionamiento. Algo parecido ocurre de manera natural en las plantas donde, como hemos dicho, es la lignina la que da ese soporte estructural que mantiene unidas las fibras de celulosa, además de realizar otras funciones bioquímicas necesarias para la vida de la planta.

Como acabamos de explicar, parece que la lignina podría ser aprovechada en aplicaciones industriales, si fuéramos capaces de extraer todo su potencial e imitar la función estructural que tiene en las plantas.

Ahora volvamos a la realidad y démonos cuenta de que llevamos más de 100 años deshaciéndonos de la lignina, quemándola en cualquier planta de fabricación de pasta de papel, donde el único compuesto que se busca aislar es la celulosa. Parece un gran desperdicio, ¿no es así? Podríamos estar aprovechando mucho más su potencial y generando nuevas moléculas aromáticas, empleando la lignina para multitud de aplicaciones industriales que pudieran mejorar nuestra sociedad, ya que estaríamos reduciendo nuestra dependencia de las fuentes petrolíferas. En parte, esta falta de aprovechamiento de la lignina se debe a la complejidad de su estructura química, la dificultad para su extracción en buenas condiciones de pureza y la falta de homogeneidad de las estructuras químicas obtenidas en función del tipo de proceso y del tipo de planta de origen. Durante más de un siglo, las limitaciones analíticas dificultaron este aprovechamiento industrial de la lignina, pero gracias al avance tecnológico de las últimas décadas se ha esclarecido muchísimo la estructura química de esta macromolécula natural, ayudándonos a comprender mejor las implicaciones de cada uno de los procesos existentes para el tratamiento de la biomasa en los que se extrae sólo la celulosa. En los últimos años se han desarrollado nuevos procesos que pretenden el aprovechamiento de toda la composición del material lignocelulósico, incluida la lignina. De aquí el nacimiento del concepto de biorrefinería, ya que se ha conseguido imitar, de alguna manera, el efecto por el que se forma el petróleo de manera natural, acelerando la descomposición de la biomasa por medios químicos y aislando las diferentes fracciones que la componen. Respecto a la biorrefinería, nos encontramos en un momento de desarrollo tecnológico, de conocimiento químico y de necesidad social que puede suponer un punto de inflexión en la manera en la que valorizamos la lignina, en el que pasemos de simplemente quemarla para obtener energía a descomponerla en moléculas aromáticas básicas que nos sirvan como precursores para toda una gama de materiales orgánicos, como son los polímeros.

El objetivo de esta tesis es ayudar a comprender las posibilidades que se esconden en la biomasa, el pobre aprovechamiento que se le está dando en la actualidad, y el estudio de diferentes estrategias para potenciar su valorización en forma de materiales poliméricos.

Los polímeros son grandes macromoléculas orgánicas formadas a partir de la reacción de moléculas de menor tamaño, denominadas monómeros. Los polímeros pueden ser naturales, como la propia lignina o la celulosa y materiales como la seda o el algodón, pero también sintéticos, como el caucho vulcanizado, el polietileno o el nailon, por mencionar compuestos

conocidos por el gran público. Otros polímeros sintéticos se emplean para fabricar todo tipo de materiales plásticos como las botellas, la ropa o los vehículos en los que viajamos. Todos estos polímeros sintéticos se han obtenido históricamente a partir del petróleo, tras procesos de refinado en los que se obtienen moléculas básicas que son transformadas mediante reacciones químicas y procesos físicos hasta obtener estos materiales complejos que son los polímeros.

Muchos polímeros están compuestos por estructuras aromáticas, como por ejemplo la mayor parte de las botellas plásticas que se fabrican con PET (tereftalato de polietileno), las fibras de aramida que suponen la base de blindajes en chalecos antibalas, o resinas de poliéster o epoxi que sirven para fabricar todo tipo de pinturas, recubrimientos, adhesivos o estructuras de materiales compuestos (embarcaciones, raquetas, aviones, aerogeneradores, automóviles, etc.). En todas estas aplicaciones podemos encontrar potencial para que la lignina sea un precursor químico útil que sustituya, al menos parcialmente, a las moléculas de origen petroquímico.

En este trabajo de tesis doctoral nos centraremos en la investigación y desarrollo de nuevas estrategias de síntesis para la obtención de polímeros de tipo epoxi a partir de lignina, aunque también analizaremos la química de otros polímeros termoestables que se pueden obtener a partir de precursores similares. Hemos escogido la familia de los materiales epoxi por la versatilidad de sus aplicaciones y por la alta demanda de moléculas aromáticas que tiene su industria. Actualmente, el precursor químico más empleado por la industria de las resinas epoxi es el bisfenol-A, que a su vez se obtiene a partir de fenol y acetona. La lignina es precisamente una mezcla de estructuras aromáticas de tipo fenólico, enlazadas entre sí a través de enlaces alquil/aryl éter que, a su vez, presentan también otros grupos funcionales terminales como alcoholes, ácidos carboxílicos o metoxilos. Observamos, por tanto, que la similitud estructural entre el precursor principal de las resinas epoxi y la lignina es importante. Sólo es necesario poder aislar este tipo de estructuras a partir de una macromolécula tan compleja como es la lignina, para hacerlas reaccionar de manera que se obtengan materiales de características similares, que puedan ser empleados por la industria de las resinas epoxi sin sacrificar los estándares de calidad existentes en la actualidad.

Dentro de los precursores químicos empleados para fabricar polímeros epoxi existen diferentes tipos de moléculas, ya que dichos polímeros se forman a través de una reacción de entrecruzamiento entre dos precursores: uno con funcionalidad epoxi y otro que, en la mayor parte de los casos, está basado en poliaminas. Son precisamente estos dos tipos de precursores sobre los que se ha investigado en este trabajo.

En concreto, los objetivos que hemos perseguido son los siguientes:

1. Síntesis de prepolímeros epoxi líquidos a partir de lignina y epiclorhidrina, como precursores de polímeros epoxi.
2. Síntesis de poliaminas líquidas derivadas de lignina, empleados como precursores de polímeros epoxi.
3. Síntesis de polioles líquidos a partir de lignina, empleados como precursores de prepolímeros epoxi.



Por último, dentro de las múltiples fuentes de lignina disponibles, hemos estudiado el potencial de la planta del tojo, *Ulex europeaus*, arbusto típico en Galicia. El tojo, como cualquier especie vegetal, presenta un alto contenido en lignina que, bajo condiciones de reacción optimizadas, se podría extraer con unas características químicas adecuadas para su explotación en la ciencia de materiales, para la obtención de polímeros con aplicaciones diversas como las que se han mencionado previamente. Podríamos imaginar pinturas, tejidos o plásticos de altas prestaciones obtenidos a partir del tojo.

En última instancia, creemos que esta investigación puede abrir un amplio campo de trabajo para la evolución de la industria forestal gallega hacia un modelo de mayor valor añadido. Es necesario que, en un escenario de cambio climático y reducción de las reservas globales de petróleo, la industria maderera y la industria de la celulosa se reorienten hacia un modelo de biorrefinería, que nos permita generar riqueza en el territorio de una manera transversal, empezando por los propietarios de montes, que podrían conseguir beneficios no solo de la tala masiva de árboles, sino también del aprovechamiento de restos de poda y desbroces, promoviendo una limpieza de los montes que, indirectamente, podría reducir el impacto tan negativo de los incendios forestales.

Otro sector beneficiado por el establecimiento de este nuevo paradigma sería el de las universidades, que podrían potenciar programas de investigación específicos que estudiaran nuevas estrategias de valorización de la biomasa y, en concreto, de la lignina. El número de publicaciones científicas anuales relacionadas con la lignina se cuenta por miles y se ha multiplicado por 3 en los últimos 10 años, por lo que este nicho de investigación es ya una realidad desde hace tiempo. Dada la implantación en Galicia de importantes industrias madereras, las colaboraciones Universidad-empresa en este campo podrían ser de gran calado.

Por último, en el sector industrial se podrían generar actividades de mucho mayor valor añadido que las que se llevan a cabo actualmente, tanto en el sector de los materiales poliméricos que ya hemos mencionado, como en aplicaciones punteras de nanocelulosa o en la química de compuestos bioactivos.

En definitiva, un universo nuevo por investigar y desarrollar a partir de la biomasa. La pregunta es: ¿queremos seguir siendo simplemente un campo de cultivo de masa forestal a la que el mayor valor añadido se le gana lejos de nuestro territorio, o queremos avanzar hacia una Galicia que pueda convertirse en el *hub* biotecnológico de la biomasa en el sur de Europa, al estilo de Finlandia en el norte? Esperamos servir de ayuda para que el lector pueda sacar sus propias conclusiones una vez leído este trabajo de tesis.

2. BIOMASA Y BIORREFINERÍA

2.1 EL RENACER DE LAS EXPLOTACIONES PETROLÍFERAS EN EL SIGLO XXI

La tendencia existente hacia el empleo de fuentes renovables no se debe sólo a la creciente conciencia global sobre el cuidado del medioambiente y la sostenibilidad de nuestro clima, si no que el factor de necesidad se explica también técnicamente por el agotamiento de los yacimientos de crudo que ya se está produciendo, tal como predijo la teoría del pico de Hubbert¹ a mediados del siglo XX. Esta teoría propuesta en el año 1956 predice que la velocidad de producción de petróleo tiende a seguir una curva en forma de campana de Gauss. Los cálculos de Hubbert parten de la base de que las reservas de petróleo existentes en el mundo son finitas y, como tal, se irán agotando cada vez más rápido a medida que su consumo global se acelere. En la figura 2.1, se muestra la curva en forma de campana de Gauss predicha por Hubbert en su estudio de 1956, usando como base de cálculo unas reservas de petróleo iniciales, a nivel global, de 1,25 billones de barriles de petróleo (1 barril de petróleo equivale aproximadamente a 160 litros). Según los cálculos de Hubbert, el pico de producción global de petróleo se produciría alrededor del año 2000, empezando un decaimiento a partir de ese momento.

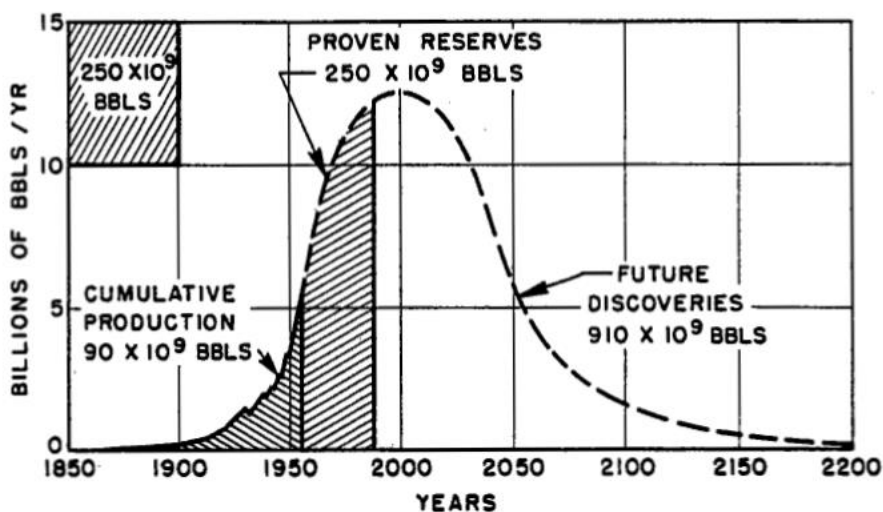


Figura 2.1: Curva teórica de producción global de petróleo presentada por Hubbert en su estudio de 1956¹

La teoría se ha ajustado razonablemente bien a los datos de producción real de múltiples yacimientos petrolíferos a lo largo y ancho del globo, mostrando durante el siglo XX una buena superposición en diferentes regiones del mundo productoras de combustibles fósiles. Este ajuste casi ideal se ha truncado desde principios del siglo XXI debido a los avances tecnológicos que han permitido desarrollar nuevas técnicas de extracción de petróleo “no convencionales”, dando acceso a grandes volúmenes de petróleo no considerados previamente^{2,3}. De hecho, la última edición del informe anual que publica British Petroleum sobre el sector energético mundial⁴ señala un gran aumento en el volumen de reservas de petróleo probadas desde inicios de siglo, habiendo aumentado un 33% entre los años 2000 y 2020 (ver figura 2.2).

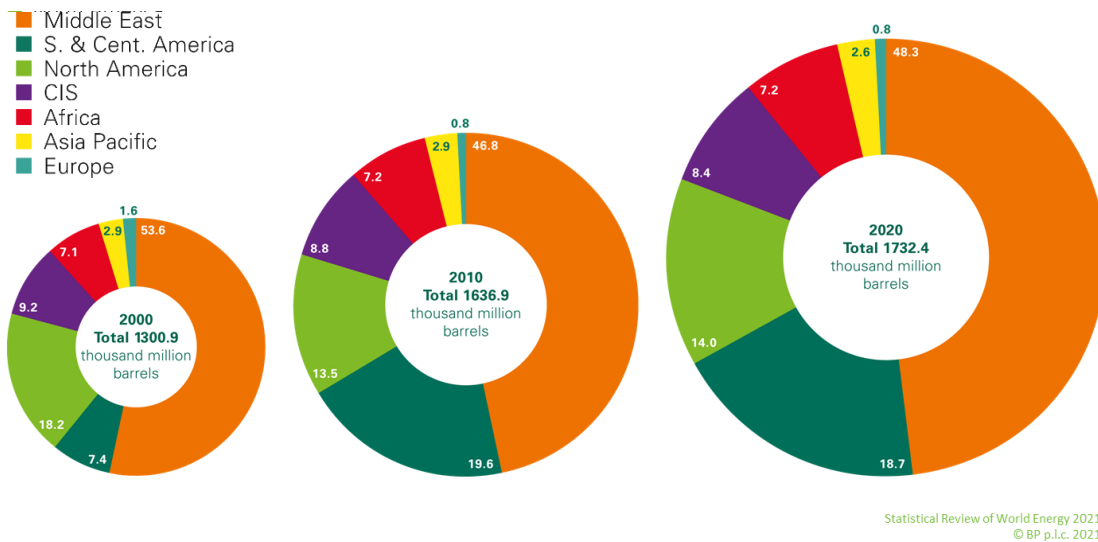


Figura 2.2: aumento de las reservas probadas de petróleo desglosadas por zonas geográficas⁴ (imagen original)

Si analizamos los datos de producción global de petróleo entre 1965 y 2020 (ver figura 2.3), se observa que ha habido varios picos de producción que se han podido considerar como máximos en su momento pero que, tras un periodo de descenso en la producción se han terminado recuperando y aumentando de nuevo. Estos máximos de producción han venido casi siempre seguidos de épocas de conflictos internacionales que han afectado directamente a países productores de petróleo. Destacan 4 eventos a lo largo de la historia reciente:

- 1980: Inicio de la guerra entre Irán e Irak, dos de los mayores productores de crudo del mundo. Esta guerra se prolongó durante casi toda la década de los 80, dando lugar a un periodo de descenso en la producción de petróleo.
- 2001: atentado del 11-S en Nueva York.
- 2008: gran recesión económica mundial.
- 2020: pandemia del Sars-COV-2.

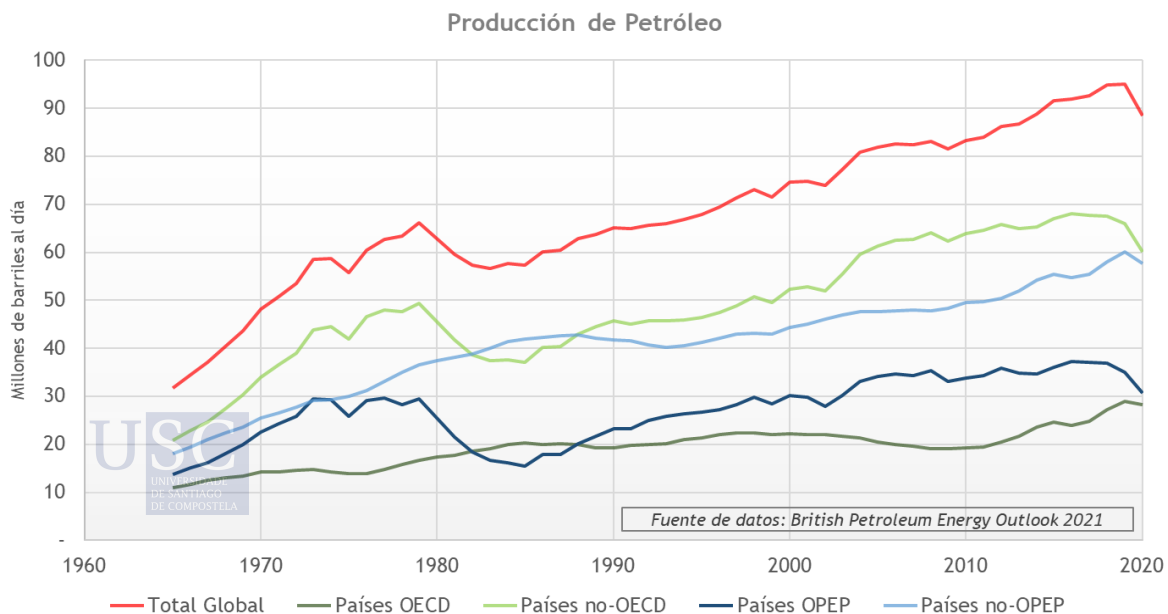


Figura 2.3: evolución de la producción de petróleo mundial entre 1965 y 2020⁴

Salvo en el primer evento, el de la guerra entre Irak e Irán de la década de los 80, todos los máximos de producción global se han recuperado enseguida. Está por ver qué pasará tras la pandemia de Covid-19, pero los primeros datos de la Agencia Internacional de la Energía ya atestiguan una recuperación en la producción global de petróleo en el año 2021 respecto al anterior, aunque todavía sin superar los niveles pre-pandemia⁵.

Para contrarrestar el agotamiento de los pozos petrolíferos, en las últimas décadas algunos países productores han evolucionado hacia técnicas de extracción “no convencionales”, como la fracturación hidráulica o “fracking”, que permite obtener petróleo en yacimientos menos accesibles, mediante técnicas de extracción diferentes a la perforación vertical típica de los pozos de petróleo “convencionales”.

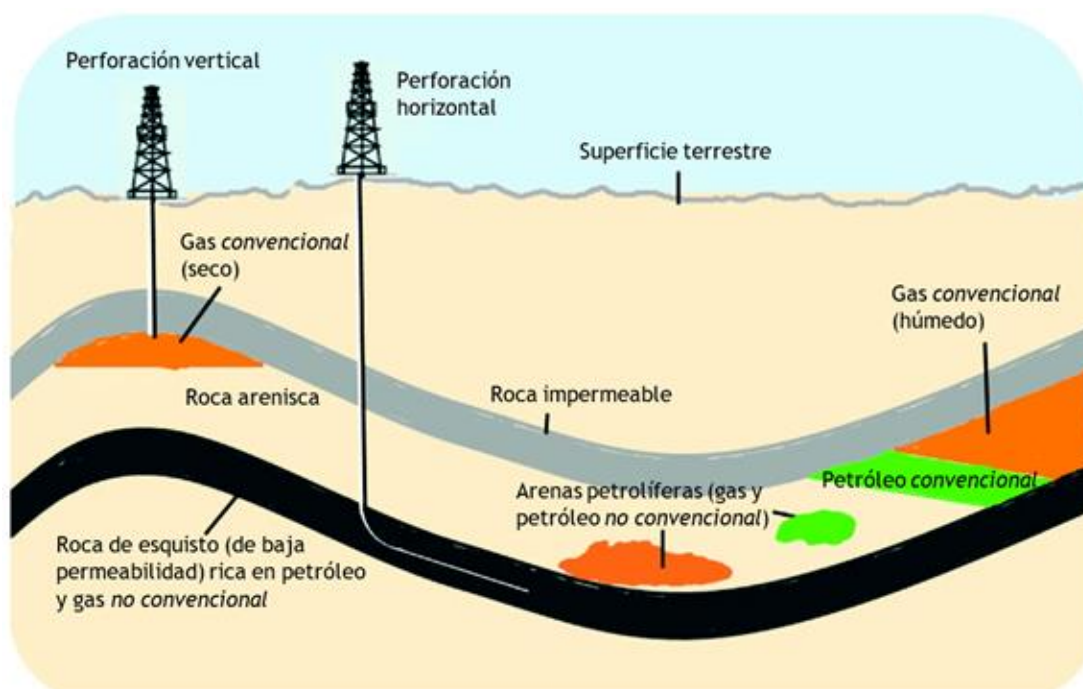


Figura 2.4: esquema adaptado del publicado en 2011 en la web de la US Energy Information Administration (EIA)⁶ y de Liden et al.⁷, que diferencia los diferentes tipos de yacimientos petrolíferos y su forma de explotación (convencionales y no convencionales). Copyright 2017, con permiso de Elsevier

La introducción en el mercado de este petróleo “no convencional” ha contrarrestado la caída en el suministro global tras el pico de producción de petróleo “convencional” registrado antes de la crisis financiera de 2008. Este ciclo de picos máximos sucesivos en la curva de producción global de petróleo ha dado lugar a modificaciones en la teoría de Hubbert por parte de diferentes investigadores, que han publicado diversos estudios en los que se habla de curvas multi-ciclo, que se adaptan más fielmente al escenario real de producción de petróleo que estamos viendo en los últimos años^{3,8-10}.

El principal productor mundial de este petróleo “no convencional”, a través de sus explotaciones de “tight-oil” (petróleo procedente de rocas de baja permeabilidad) y “shale-gas” (gas de esquisto), es Estados Unidos que, desde el comienzo de su explotación exhaustiva a principios de la segunda década del siglo XXI, ha conseguido aumentar de nuevo su capacidad de producción cuando sus pozos se creían casi agotados a finales del siglo XX (desde los mínimos de 2008 y 2005, la producción de petróleo de Estados Unidos se ha más que duplicado, mientras que la de gas se ha multiplicado por algo menos de dos). Así, desde el año 2014,

Estados Unidos se ha convertido en el primer productor mundial de productos petrolíferos, adelantando a Arabia Saudí y a Rusia⁴.

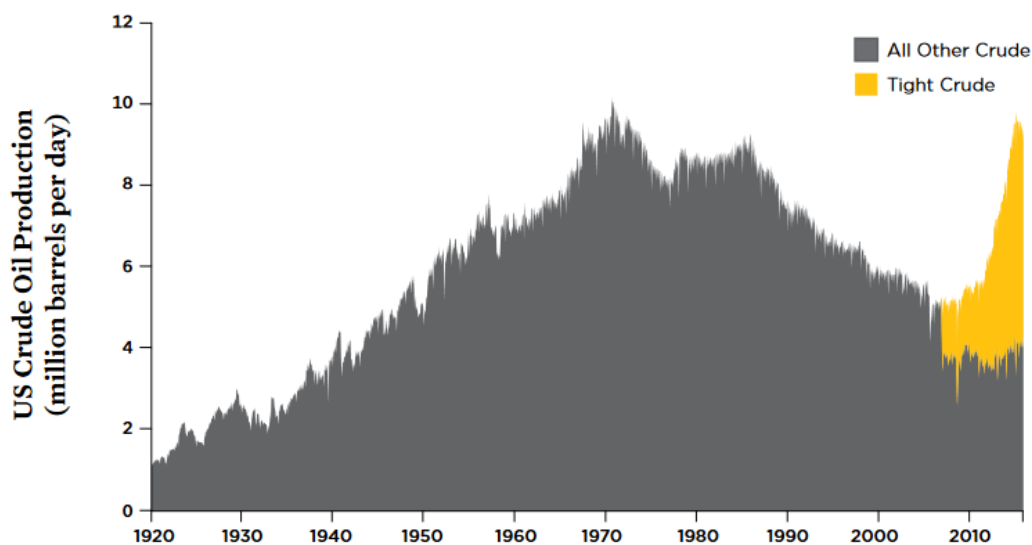


Figura 2.5: evolución de la producción de petróleo en Estados Unidos desde 1920 hasta 2015. En amarillo la aportación de la extracción de petróleo no convencional. Fuente de datos original de la *US Energy Information Administration*, adaptada por la institución independiente *Union of Concerned Scientists*¹¹

Otros países han importado también esta tecnología en los últimos años, con lo que la aportación del petróleo obtenido por vías “no convencionales” al total de petróleo producido mundialmente ha ido en aumento. Una de las principales ventajas de este tipo de extracción de petróleo es la flexibilidad de su producción, mientras que las desventajas se encuentran en la rapidez de decaimiento de su productividad y en su importante impacto medioambiental¹². De manera resumida, la técnica de extracción asociada a la fracturación hidráulica consiste en la inyección a alta presión, a través de largas tuberías de acero, de un fluido compuesto mayoritariamente por agua pero que contiene pequeños porcentajes de otros compuestos químicos que facilitan la penetración del fluido a través de las rocas y facilitan la extracción y bombeo del petróleo o el gas insertado en las rocas¹³. El principal compuesto que se adiciona al agua de inyección es el ácido clorhídrico, que ayuda a disolver los minerales y facilita la penetración a través de las microfisuras que se producen en las rocas. Además, se incorporan biocidas como el glutaraldehído o el metanol para evitar la proliferación de microorganismos en el fluido que se inyecta; inhibidores de corrosión como la N, N-dimetilformamida o las sales de amonio, para evitar la oxidación de las tuberías; aceites minerales que reducen la fricción entre el fluido y las paredes de la tubería; goma guar y derivados de celulosa como gelificantes; sales de boro para estabilizar la viscosidad del fluido a medida que la temperatura aumenta, etc¹³. El último componente importante del fluido que se inyecta en las rocas son los agregados minerales de sílice y cerámica, que se incorporan con el objetivo de mantener abiertas las grietas que se abren en las rocas y que así el petróleo o el gas fluya con mayor facilidad hacia el exterior. Todos los compuestos mencionados son empleados habitualmente en la industria química y su manejo siguiendo las precauciones de seguridad adecuadas no debe suponer un problema dentro de unas condiciones controladas. En el caso de la fracturación hidráulica, el fluido de inyección se recupera en un porcentaje relativamente alto, minimizando el impacto medioambiental que podría suponer la liberación de estos compuestos en el subsuelo terrestre. El principal impacto se produce en la extracción de agua fresca de los acuíferos cercanos al yacimiento petrolífero

en las fases iniciales de su explotación, lo que puede llegar a producir escasez de agua potable en la zona si se lleva a cabo en una región con escasez de lluvias o en épocas secas¹². Por otra parte, numerosos estudios también inciden en la necesidad de considerar el impacto ambiental y en la salud humana a largo plazo de las poblaciones cercanas a las explotaciones de fracturación hidráulica, ya que se podría estar infravalorando la contaminación del agua de consumo¹⁴⁻¹⁷. En los últimos años, numerosos estudios indican que se está avanzando en la recuperación, tratamiento y devolución del agua de inyección a los acuíferos para reducir este impacto ambiental¹⁸⁻²⁰.

Sin embargo, el petróleo “no convencional” es habitualmente de peor calidad que el petróleo extraído de los pozos más accesibles (petróleo convencional), ya que es más pesado y contiene un porcentaje más alto de impurezas que el crudo extraído de los yacimientos convencionales²¹. Por otra parte, el “light tight oil” (LTO) obtenido mayoritariamente en Estados Unidos es muy ligero y, teóricamente, debería ser más fácil y barato de refinar (requiere menores temperaturas de destilación) que otros petróleos “no convencionales”. Sin embargo, las refinerías americanas están configuradas para tratar crudos más pesados procedentes de Sudamérica o Canadá, con lo que sus procesos han tenido que readaptarse para poder trabajar directamente con el LTO nacional. Para reducir este inconveniente lo que hacen las refinerías es mezclar el “tight oil” ligero norteamericano con crudos más pesados de importación hasta obtener una composición adaptada al funcionamiento de sus instalaciones. Además, los LTO contienen otros compuestos químicos que resultan problemáticos a la hora de su procesamiento en las refinerías: presentan cierta cantidad de ácido sulfhídrico, compuesto volátil e inflamable, que supone un riesgo inherente en su transporte; están contaminados con ceras de parafina que pueden causar indirectamente problemas de corrosión en las tuberías y tanques de almacenamiento; y presencia de partículas sólidas en suspensión, que obligan a un filtrado previo a su entrada en la planta de refino²².

Desde el punto de vista comercial y geoestratégico, la irrupción del petróleo “no convencional” en el mercado desde principios de la segunda década del siglo XXI ha provocado una caída global del precio del barril de petróleo, ya que los países tradicionalmente productores de petróleo “convencional” y miembros de la OPEP (Organización de Países Exportadores de Petróleo) han aumentado desde entonces su producción, manteniendo así su cuota de mercado a nivel global⁴. El resultado de esta medida es que un alto porcentaje de los yacimientos “convencionales” existentes se han explotado y vaciado a un ritmo más alto en la última década, acercando previsiblemente el horizonte en el que el mundo se encontrará con escasez de combustibles fósiles y en el que la necesidad de materias primas de origen renovable se hará cada vez más patente. Si tenemos en cuenta la ley de la oferta y la demanda, a medida que la oferta de derivados del petróleo se reduzca su precio irá aumentando, lo que previsiblemente haría cada vez más rentable la inversión en fuentes alternativas, siendo la biomasa el candidato principal para sustituirlos. Una sustitución parcial de las refinerías por biorrefinerías sería el escenario ideal para el aprovechamiento máximo del potencial de la biomasa como fuente renovable de compuestos químicos.

forman ciclos con 6 unidades de carbono (C6) enlazados entre sí. Además, la presencia de enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares dan lugar a una estructura fibrosa fuertemente unida^{25,26}.

La hemicelulosa es el segundo polímero más abundante en la naturaleza. A diferencia de la celulosa, la hemicelulosa es un polímero amorfo formado por unidades C5 y C6, cuya composición de polisacáridos puede variar entre diferentes especies y comprende arabinosa, xilosa, glucosa, galactosa, entre otros²⁷. Estructuralmente, en las plantas la hemicelulosa se encuentra unida a la lignina a través de enlaces covalentes formando lo que se llama el “complejo lignina-carbohidratos” o LCC²⁸.

La lignina es la principal fuente natural de moléculas con estructura aromática. Se trata de una biomacromolécula aromática compleja con presencia de diferentes grupos funcionales, principalmente hidroxilos (aromáticos y alifáticos), metilos y carboxilos²⁹.

El uso de la biomasa vegetal, en concreto su fase celulósica, para la producción de papel se desarrolló por primera vez en China hace unos 2000 años. El papel llegó más tarde al mundo occidental y desde la Edad Media su uso y aplicaciones aumentaron hasta que empezó a ser explotado industrialmente por la industria de la pasta de papel a mediados del siglo XIX. En el mismo proceso industrial, la hemicelulosa y la lignina se obtienen como subproducto en forma de licores negros, pero en la mayor parte de los casos se trata como residuo y se quema, en lugar de buscar su transformación en productos químicos de alto valor añadido.

En los últimos años, numerosos estudios se han llevado a cabo para encontrar aplicaciones industriales tanto de la hemicelulosa como de la lignina, ya que componen más de la mitad de la biomasa y su potencial para la obtención de compuestos químicos es importante. En el caso de la hemicelulosa, su estructura permite la obtención de hidrogeles que tendrían gran aplicación en la industria biomédica³⁰⁻³³, aunque también otros usos han sido descritos como, por ejemplo, el de ligante o recubrimiento en la fabricación de papel³⁴. Por otra parte, su aprovechamiento en una plataforma de biorrefinería permitiría obtener sus unidades básicas C5 y C6, usados principalmente como fuente de bioetanol y otros compuestos químicos como furfural, ácido fórmico, ácido acético, etc³⁵.

La lignina es una biomacromolécula aromática compleja con grupos OH, apta para ser fragmentada y transformada en muchos productos químicos diferentes de alto valor añadido³⁶. La valorización óptima de la lignina necesita un proceso de biorrefinería que ponga en el centro la valorización de toda la materia lignocelulósica y no sólo la celulosa, utilizando condiciones suaves durante el proceso de extracción para evitar un alto grado de condensación y modificaciones estructurales en la macromolécula de lignina.

En la actualidad, la lignina se produce industrialmente sobre todo como lignosulfonatos, utilizados como aditivos para el cemento (plastificantes) o como tensioactivos para diferentes tipos de emulsiones³⁷. Suelen ser productos de bajo valor añadido en comparación con otros productos químicos finos que ya se han obtenido a partir de la lignina a escala de laboratorio. Una excepción es la vainillina, una pequeña molécula aromática que se obtiene industrialmente a partir de la lignina, y que se utiliza comercialmente para alimentos y cosméticos³⁸. Además, se han desarrollado diferentes estrategias de biorrefinería para utilizar la lignina como plataforma para obtener diferentes productos químicos finos aromáticos y no aromáticos, como BTX (benceno, tolueno y xileno), etanol, fenol y sus derivados, etc³⁶. En las últimas décadas se han registrado otras aplicaciones de alto valor añadido para los derivados de la lignina: espumas y adhesivos de poliuretano³⁹, fibras de carbono⁴⁰, resinas fenólicas^{41,42} o resinas epoxi⁴³⁻⁴⁵. La industria demanda precursores de síntesis aromáticos que contengan grupos OH para sustituir a las moléculas obtenidas del petróleo, y los derivados de la lignina son los mejores candidatos para ello, siendo además una fuente renovable con una baja huella de carbono.

2.3 ESTRATEGIAS DE BIORREFINERÍA

Se calcula que sobre la Tierra hay un total de 10 billones (10^{13}) de toneladas de material lignocelulósico y que alrededor del 5% se renueva cada año en la biosfera²⁸. La industria papelera es la principal receptora de material lignocelulósico que se extrae de la naturaleza. Según la asociación ecologista WWF, entre el 33 y el 40% de la madera industrial comercializada en el mundo pasa por la industria de producción de pulpa de papel⁴⁶. Los orígenes de esta industria se remontan al siglo XIX en Estados Unidos, siendo hoy en día todavía uno de los principales países productores de papel, únicamente por detrás de China. Además de Norteamérica y Asia Oriental, la tercera región donde la industria papelera está más desarrollada es el norte de Europa, en concreto Suecia, Finlandia y Alemania²⁸. El producto objetivo que se obtiene en estas industrias es la pasta de celulosa, que posteriormente puede ser transformada en papel y/o cartón, con todas sus variantes. Por lo tanto, en el tratamiento del material lignocelulósico se extrae la celulosa como producto principal y el resto (hemicelulosa y lignina) se trata como deshecho o con un aprovechamiento mínimo. La solución que contiene la mezcla de productos secundarios recibe el nombre de licor negro que, en función del tipo de proceso en el que esté especializado cada industria, será aprovechado de una u otra manera. Los procesos más habituales en la industria actualmente son:

- **KRAFT**: es el proceso dominante en la industria, con más del 90% del mercado. Los chips de madera se tratan a altas temperaturas (150-180°C) en medio fuertemente alcalino, en presencia de hidróxido y sulfuro sódicos. En este proceso, las fibras de celulosa se separan por filtración de la fase líquida, denominada licor negro, que en su mayor parte se quema como fuente de energía para alimentar el proceso de cocción del material lignocelulósico. Este sistema de recuperación de calor es fundamental para el rendimiento energético del proceso Kraft, por lo que el aprovechamiento del licor negro para finalidades con mayor valor añadido no resultaría rentable salvo en condiciones de bajos precios de la energía y/o alto valor añadido de los derivados de la lignina obtenidos. La lignina Kraft que se extrae de estos licores negros presenta un contenido en azufre de entre 1 y 3%^{36-38,47}.
- **SULFITO**: hasta mediados del siglo XX fue el proceso más empleado en la industria, pero ha ido menguando por el auge del proceso Kraft. El tratamiento consiste en la cocción del material lignocelulósico a temperaturas de entre 130 y 170°C en una solución de sulfitos y/o bisulfitos, principalmente de calcio o magnesio, aunque también pueden ser de sodio o potasio. El pH del tratamiento puede variar de muy ácido a muy básico, en función del tipo de contraión, y el licor negro obtenido contiene lignosulfonatos de baja pureza en lignina (alrededor del 75%), ya que los carbohidratos y las sales inorgánicas son difíciles de separar. El contenido en azufre de estos lignosulfonatos es relativamente alto, entre 3 y 8%. Por su carácter iónico, los lignosulfonatos son altamente solubles en agua, lo que ha extendido su aplicación industrial como tensioactivos. Ejemplos de estos usos industriales son: plastificantes para cemento (reducen el uso de agua), dispersantes para cartón-yeso, tintes, productos agroquímicos, ligantes de piensos y pellets, estabilizantes en suelos de tierra o arena, etc^{37,38,47}.

- **SODA:** proceso vigente desde mediados del siglo XIX que se suele emplear para el tratamiento de biomasa no leñosa como paja, bagazo de caña de azúcar o lino. El tratamiento se realiza en solución fuertemente alcalina de hidróxido sódico a una temperatura máxima de 160°C. Las ligninas obtenidas por el proceso Soda son similares en hidrofobicidad y pureza a las ligninas obtenidas por el proceso Kraft, siendo la principal diferencia que las ligninas Soda no contienen azufre, por lo que se consideran más similares a la lignina nativa presente en la biomasa. Otra diferencia entre ambas ligninas se debe a las especies de las que se obtienen, ya que de manera natural se sabe que la lignina de especies no leñosas, las empleadas mayoritariamente en el proceso Soda, varía en su estructura química respecto a la lignina presente en especies leñosas, más empleadas en el proceso Kraft^{28,36-38,47}.

Como industria antiguamente establecida, la producción de pasta de papel mantiene establecidos unos procesos relativamente rígidos que hacen que su adaptación para conseguir un mayor aprovechamiento de sus subproductos se antoje complicada. Sus procesos de alta demanda energética hacen que el uso de los licores negros como fuente de energía primaria se considere prioritaria. Incluso las instituciones públicas, como por ejemplo la Comisión Europea, potencian este uso ya que lo consideran en línea con su política climática al ser una fuente de energía renovable obtenida de la biomasa⁴⁸. Esto hace que, actualmente, la obtención de ligninas técnicas a partir de procesos de la industria papelera suponga un porcentaje mínimo respecto a la producción global de licores negros. Según datos de la primera década del siglo XXI⁴⁹, esta industria produce globalmente unos 130 millones de toneladas de pasta de celulosa, lo que supone un potencial para extraer entre 50 y 75 millones de toneladas de lignina. Sin embargo, la cantidad de lignina aislada de los procesos de la industria papelera no llegaba al 2% de estos números. De este 2%, la mayor parte eran lignosulfonatos⁵⁰, cuyas aplicaciones son conocidas desde hace décadas y su valor añadido muy reducido, como se ha mencionado previamente. Con el objetivo de cambiar esta dinámica, a comienzos del siglo XXI se patentó un nuevo proceso, llamado LignoBoost[®], que es capaz de extraer lignina purificada de los licores negros producidos en el proceso Kraft de una industria papelera, a través de un proceso de ultrafiltración. Gracias a este avance tecnológico, la empresa que explota esta patente ha puesto en marcha cuatro plantas para la obtención de lignina Kraft purificada, para aplicaciones de alto valor añadido, aunque a día de hoy sigue suponiendo menos del 1% de la producción global de lignina en forma de licores negros⁵¹.

La alternativa a la obtención de ligninas técnicas a través de la industria papelera se encuentra en el desarrollo de procesos y plantas de biorrefinería alternativos que pongan el foco en el aprovechamiento equilibrado de los tres componentes principales de la biomasa: celulosa, hemicelulosa y lignina.

Como se ha mencionado previamente, las biorrefinerías tienen como objetivo principal la obtención de biomateriales y/o bioenergía. Las biorrefinerías centradas en la obtención de energía/combustible fueron las primeras en desarrollarse a principios del siglo XXI, dando lugar a plantas de producción de bioetanol y biodiesel a partir de materias primas con alto contenido en azúcares, como es la biomasa lignocelulósica. Sin embargo, estas biorrefinerías de 1ª generación (1G) empleaban materias primas que entraban en competencia con las cosechas de alimentos. Una 2ª generación de biorrefinerías (2G) que usan procesos más avanzados surgió para obtener otro tipo de biocombustibles como biogás, metanol, éteres, diésel, gasolina, butanol, etc. No ha sido hasta la última década cuando las biorrefinerías enfocadas en la obtención de biomateriales han presentado avances tecnológicos importantes³⁵. Según la clasificación de la Agencia Internacional de la Energía (IEA)²³, las biorrefinerías pueden clasificarse en función de los siguientes elementos:

- i. Plataformas
- ii. Productos finales (materiales o energía)
- iii. Materias primas (origen de la biomasa)
- iv. Procesos (químicos, mecánicos o biológicos)

Las plataformas se refieren a los productos intermedios que actúan como núcleo de la biorrefinería, a partir de los cuales se obtienen los productos finales empleando diferentes procesos. Las principales plataformas de biorrefinería son:

- Syn-gas
- Bio-gas
- Hidrógeno
- Bio-aceite
- Azúcares C5
- Azúcares C6
- Aceites y grasas
- Lignina

En una biorrefinería pueden existir una o más plataformas, en función de su tamaño y su alcance. Para una equilibrada valorización de toda la biomasa, lo ideal es que en una misma biorrefinería estén presentes varias de estas plataformas, con el objetivo de aprovechar al máximo al valor añadido de los productos de origen lignocelulósico obtenidos^{23,35}. Algunos de los productos finales obtenidos en cada una de las plataformas son:

- Syn-gas: es una mezcla de H₂, CO, CO₂ y otros. Se usa como combustible principalmente, aunque a través de procesos químicos pueden obtenerse diversos compuestos químicos como amoníaco y metanol.
- Bio-gas: CH₄ y CO₂, con impurezas de H₂S, obtenidos de la digestión anaerobia de la biomasa. Se usa como combustible y su pureza en metano se puede mejorar hasta el 97%, pudiendo convertirse en una alternativa al gas natural.
- Hidrógeno: puede usarse como combustible o como reactivo para la hidrogenación de aceites y azúcares, para la producción de amoníaco, etc.
- Bio-aceite: obtenido a través de la pirólisis de la biomasa, puede separarse en su fracción pesada, para usar como combustible, y en su fracción ligera, que puede transformarse vía procesos químicos en compuestos fenólicos de mayor valor añadido.
- Azúcares C5: obtenidos de la fracción de hemicelulosa para dar lugar a biocombustibles y compuestos químicos como el furfural.
- Azúcares C6: obtenidos de las fracciones de celulosa y de hemicelulosa de la biomasa, para dar lugar a compuestos químicos como bioetanol, furfural, ácido acético, ácido fórmico, etc.
- Aceites y grasas: obtenidos de cultivos con semillas oleosas, de algas y de grasas animales. Contienen principalmente lípidos y triglicéridos que pueden ser convertidos en biodiesel o ser usados como reactivos para la producción de surfactantes y lubricantes.
- Lignina: su valorización puede ser como combustible o como aditivo en diferentes materiales. Aplicaciones de mayor valor añadido implican su transformación en otros productos químicos como vainillina o compuestos fenólicos de uso en materiales

poliméricos. Es la única fuente de compuestos aromáticos presente en la biomasa, por lo que su valorización para obtener BTX (benceno, tolueno y xileno) ha despertado gran atención. La fabricación de fibra de carbono a partir de lignina es otra de sus recientes opciones de valorización.^{35,36,38,40,52}

2.4 CONCLUSIONES

La tecnología para el desarrollo de las biorrefinerías existe y está en constante evolución. Es necesaria una fuerte inversión económica para aumentar su implantación industrial y la optimización de sus procesos que las haga más rentables y competitivas frente a las plantas petroquímicas. Un escenario de altos precios del petróleo puede potenciar el viraje hacia la biorrefinería, pero es necesario que toda la cadena de suministro se adapte, desde la plantación de materias primas o recolección de residuos, en primera instancia, pasando por la adaptación de procesos de la industria papelera y su apuesta por un aprovechamiento más razonable de los licores negros.

En el caso de la industria papelera, un aumento de los precios del petróleo y, por ende, de los precios de la energía, inclinarían todavía más la balanza hacia el uso de la biomasa como fuente de energía barata, limitando su valorización hacia la obtención de biomateriales. Es aquí donde la implantación masiva de instalaciones de energía renovable, como la solar o la eólica, conseguiría reducir la dependencia de los combustibles fósiles, reduciendo su aportación al *mix* energético global, y dejaría margen a la industria para apostar por la valorización de los licores negros en forma de biomateriales.

En paralelo, la implantación de nuevas plantas de biorrefinería de tercera generación (3G) se antoja imprescindible, ya que en ellas los procesos están optimizados para el aprovechamiento equilibrado de los tres componentes principales de la biomasa: celulosa, hemicelulosa y lignina. A medida que las diferentes plataformas de obtención de biomateriales se vayan optimizando y escalando, su rentabilidad económica debe mejorar, haciéndolos más competitivos frente a los productos petroquímicos. Las administraciones públicas americana y europea (*Directiva UE 2018/2001 sobre el uso de energía procedente de fuentes renovables*) así lo están planificando, promoviendo inversiones en el sector y proponiendo unos objetivos que, si bien podrían ser más ambiciosos, marcan el camino a seguir por la industria de la biorrefinería⁵³. Estos objetivos definen unos incrementos en la producción de biocombustibles que suponen una gran oportunidad para la industria de optimizar la valorización del resto de la biomasa para su aplicación en la síntesis de biomateriales.



3. LA LIGNINA

3.1 VALORIZACIÓN DE LA LIGNINA

Como hemos descrito en el capítulo anterior, la tecnología para el desarrollo de las biorrefinerías y la obtención en ellas de biomateriales con diferentes características existe. Dentro de las plataformas descritas, la lignina es una de las más complejas, ya que el abanico de compuestos químicos que se puede obtener es enorme. Además de su simple combustión para obtener energía, otras vías para la valorización de la lignina son:

- Combustible:
 - Syn-gas: que a su vez se puede transformar en moléculas de mayor valor añadido como hidrógeno puro, metanol y dimetiléter³⁶.
 - Pirólisis: proceso por el que se obtiene como producto principal un aceite, tras calentamiento rápido a altísimas temperaturas (hasta 1000 °C) en ausencia de oxígeno. Este aceite es una mezcla compleja de compuestos aromáticos y no aromáticos, cuyo uso principal es el de combustible³⁶.
- Aromáticos:
 - BTX: benceno, tolueno y xileno son algunas de las materias primas procedentes de la lignina con mayor valor añadido. Para su obtención requieren un proceso de catálisis heterogénea³⁸ que despolimerice la compleja estructura de la lignina en fragmentos de menor tamaño molecular, en el rango de C6-C9. Estos compuestos aromáticos sencillos pueden servir de plataforma para la síntesis de compuestos más complejos (estireno, ácido terftálico, anhídrido ftálico, entre otros), al estilo de lo que ocurre en las refinerías petroquímicas⁵⁴.
 - Fenol: puede obtenerse como derivado del benceno y su mercado es enorme en la producción de polímeros como las novolacas, poliuretanos y resinas de formaldehído^{36,49}.
 - Vainillina: se produce comercialmente a partir de la lignina desde 1937. Según datos de 2012⁴⁹, supone el 20% de la vainillina sintética en el mercado, siendo el resto derivada del petróleo. A diferencia de BTX y fenol, se considera un producto final y no un producto intermedio dentro de las plataformas de biorrefinería. El principal productor mundial de vainillina a partir de lignina es la empresa noruega Borregaard, que la produce a partir de lignosulfonatos obtenidos en sus plantas de pasta de papel⁵⁵.
- Macromoléculas:
 - Fibra de carbono: como alternativa más económica al actual proceso de obtención a partir de poliacrilonitrilo (PAN). Existen todavía dificultades para optimizar la obtención de fibra de carbono a partir de lignina a un coste rentable, pero el potencial es grande y el mercado también⁵⁶.

○ Poliuretanos: el alto contenido en grupos hidroxilo de la lignina lo convierten en un precursor ideal para la formulación de estos polímeros, que actualmente emplean fundamentalmente polioles procedentes de la industria petroquímica. La reacción de formación de un poliuretano necesita como co-reactante un poliisocianato que, tras mezclarse con el polioliol, dé lugar a la formación de un polímero entrecruzado. Las aplicaciones principales de los poliuretanos son como espumas (blandas o rígidas), que se emplean en aislamientos y acolchados, así como en recubrimientos impermeables y adhesivos³⁹. Para esta aplicación, la lignina puede emplearse directamente o tras modificaciones químicas que la hagan más compatibles con el isocianato⁵⁷.

○ Resinas fenólicas: se sirven también del alto contenido en grupos hidroxilo que presenta la lignina. Su uso óptimo requiere una alta concentración de grupos OH fenólicos, más reactivos con los comonómeros empleados en este tipo de polímeros, como el formaldehído. Aplicaciones industriales de las resinas fenólicas son, por ejemplo, la fabricación de tableros de madera o adhesivos para este mismo sector^{42,58}.

○ Epoxi: de nuevo la presencia de grupos hidroxilo en la lignina facilita su disposición para sustituir a los precursores habituales de origen petroquímico en la fabricación de estos polímeros. En el caso de las resinas epoxi, el precursor principal empleado en la industria es el bisfenol-A, que se hace reaccionar con epiclorhidrina en medio alcalino para dar lugar al diglicidiléter de bisfenol-A (DGEBA), como se detalla en la figura 3.1. Diversas investigaciones en la última década han propuesto variadas vías para la obtención de prepolímeros con funcionalidad epoxi, tanto usando ligninas técnicas directamente^{44,59,60} como haciéndolas pasar por procesos de fraccionamiento o despolimerización^{61,62}.

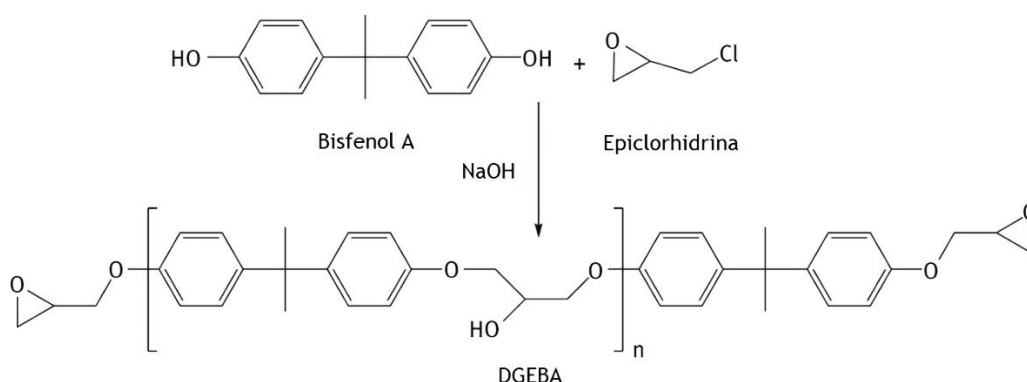


Figura 3.1: precursores del prepolímero epoxi más empleado en la industria (DGEBA) y su estructura química.

Sin embargo, la complejidad y la heterogeneidad de la lignina han sido tradicionalmente los inconvenientes más importantes para su aplicación como fuente real de productos químicos. Como macromolécula que es, la lignina puede presentar una amplia distribución de pesos moleculares que impide identificar una estructura química ideal y una composición de grupos funcionales precisa. Además, la estructura de la lignina nativa presente en las plantas siempre se transformará en cierta medida durante el proceso de extracción, dependiendo de la severidad de las condiciones de reacción. Es por ello que en los últimos años se han desarrollado procesos de extracción alternativos a los clásicos implantados por la industria papelera, en los que la obtención de celulosa deja de estar en el centro y se obtiene una lignina con mayor potencial para ser valorizada en forma de biomateriales.

Antes de centrarnos en describir los procesos específicos desarrollados para la obtención de ligninas técnicas, vamos a pararnos en comprender su estructura química y las variables que influyen en su composición y características fisicoquímicas.

3.2 ESTRUCTURA DE LA LIGNINA

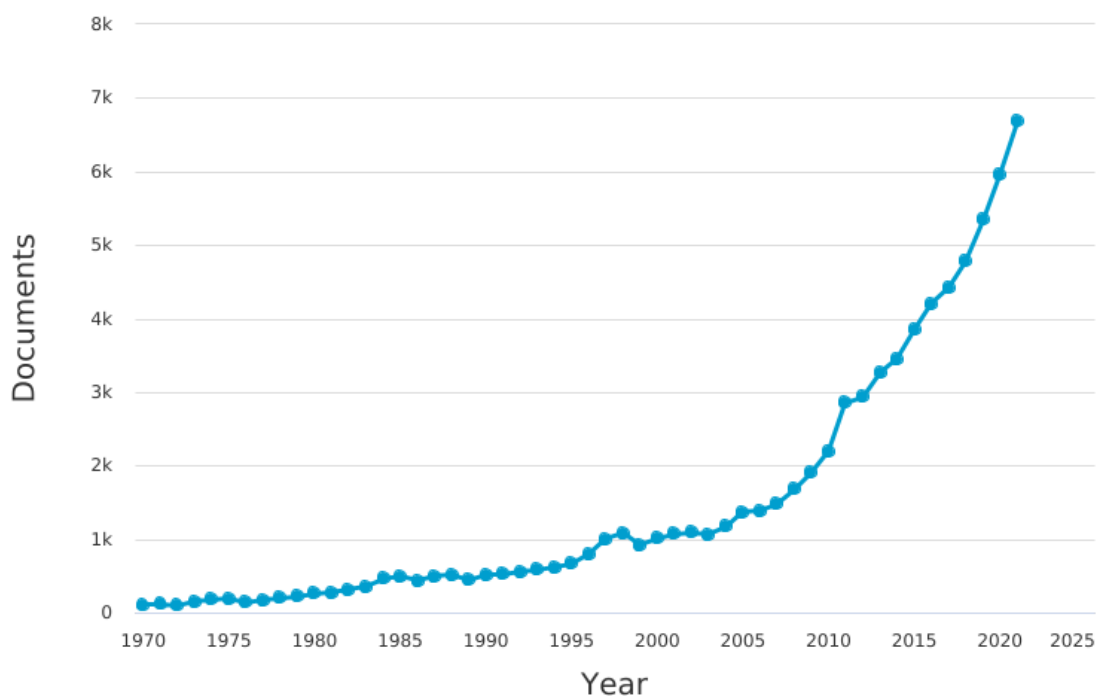
Tal como hemos explicado anteriormente, la lignina es una macromolécula con estructura aromática que se encuentra presente en la pared celular de las especies vegetales y que mantiene ligadas las fibras de celulosa formando un solo cuerpo y dándole estabilidad estructural. Entre las fibras de celulosa y la estructura aromática de la lignina se encuentra la hemicelulosa, que es una mezcla de polisacáridos C5 y C6. A la hora de separar los 3 componentes del material lignocelulósico, en ocasiones es difícil obtener estos dos últimos de manera aislada, ya que en las propias células vegetales se forma un complejo lignina-carbohidrato (LCC) muy estable y soluble en agua a los valores de pH habituales a los que se dan lugar los procesos de cocción de la biomasa. Para obtener una lignina de alta pureza, el licor negro se hace pasar por un proceso en dos etapas: precipitación seguida de decantación/filtración⁶³.

Desde que a mediados del siglo XIX F. Schulze introdujera el término “lignina” se ha avanzado mucho en el conocimiento de su estructura química. Fue en el año 1897 cuando P. Klason relacionó por primera vez la estructura de la lignina con la molécula de coniferil alcohol. Años más tarde, él mismo propuso que la lignina pudiera tener una estructura macromolecular en la que las unidades de coniferil alcohol estuvieran enlazadas a través de enlaces éter entre sus grupos hidroxilo alifáticos y fenólicos. También planteó la idea de que otras moléculas como el coniferil aldehído y el hidroxiconiferil alcohol podrían estar presentes en esa hipotética macromolécula entrecruzada²⁹.

Tras décadas de estudio e investigaciones^{29,64,65}, actualmente sabemos que las ideas aportadas por Klason hace más de 100 años apuntaban en la dirección correcta. La estructura aromática de la lignina es tan compleja que puede variar entre diferentes tejidos dentro de una misma planta. También entre diferentes especies hay variaciones de su composición, lo que hace que su aislamiento en forma de una molécula o macromolécula homogénea y de estructura y composición conocidas sea técnicamente imposible. Esta heterogeneidad es la que ha estado ralentizando su implementación industrial en las últimas décadas, ya que el interés que despierta la lignina y su potencial como fuente renovable de biomateriales sigue creciendo año tras año, como se observa en la figura 3.2: en los últimos 10 años se ha multiplicado por más de 2 el número de publicaciones científicas sobre la lignina registradas por el buscador de la editorial Elsevier.

Documents by year

Scopus



Copyright © 2022 Elsevier B.V. All rights reserved. Scopus® is a registered trademark of Elsevier B.V.

Figura 3.2: evolución en los últimos 50 años del número de publicaciones científicas registradas por el buscador de la editorial Elsevier cuando introducimos el término “lignina”.

Actualmente, sabemos que la estructura de la lignina nativa es una sucesión de moléculas aromáticas interconectadas por diferentes tipos de enlaces, principalmente de tipo éter. Los monómeros fundamentales que se encuentran mayoritariamente en su estructura son tres, y a partir de su presencia relativa en la lignina se pueden explicar algunas de sus propiedades, así como su origen. Estos tres monómeros, también conocidos como monolignoles, se muestran en la figura 3.3.

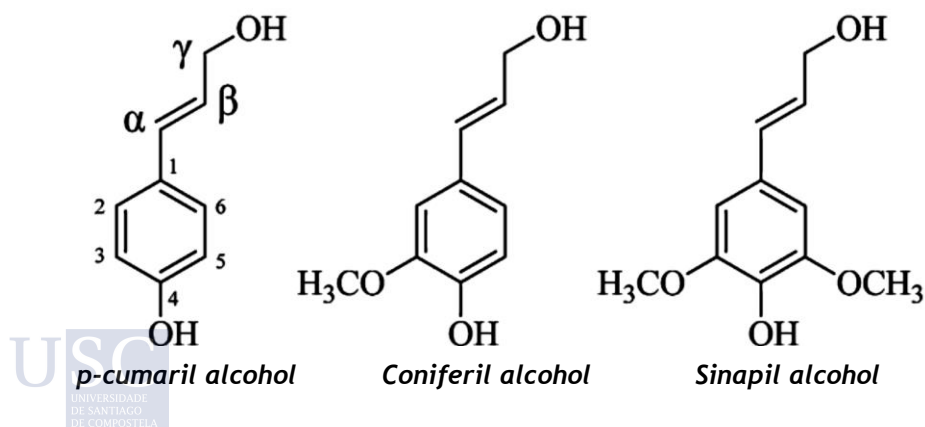


Figura 3.3: monolignoles precursores de la estructura de la lignina

A partir de estos precursores monoméricos, la planta obtiene los bloques que efectivamente constituyen la estructura de la lignina, que consisten en unidades fenilpropano (C9) unidas entre sí mediante reacciones radicales de acoplamiento para formar una compleja macromolécula tridimensional en la que predominan los enlaces β -O-4' (aril-fenil-éter)^{47,66}. En medio de esta maraña de estructuras aromáticas, se pueden diferenciar tres subestructuras principales que provienen de los mencionados monolignoles:

- i. p-Hidroxifenil (H): derivada de p-cumaril alcohol
- ii. Guayacil (G): derivada de coniferil alcohol
- iii. Siringuil (S): derivada de sinapil alcohol

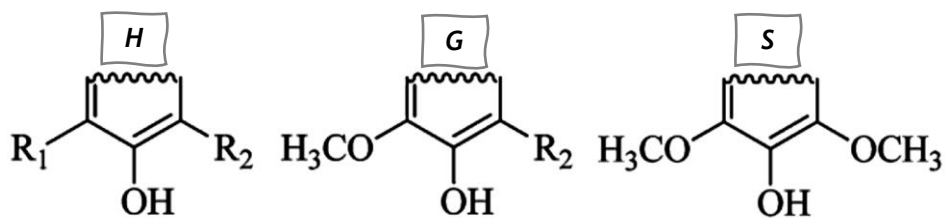


Figura 3.4: subestructuras presentes en la lignina derivadas de los monolignoles, donde R1 y R2 pueden ser un átomo de hidrógeno o un enlace con el resto de la macromolécula de lignina.

En función del tipo de especie vegetal, la predominancia relativa de cada una de las principales subestructuras de la lignina (H, G y S) es diferente, lo que ayuda a identificar en muchas ocasiones el origen de la lignina con la que se está trabajando (figura 3.5). Las familias existentes se pueden clasificar en función del tipo de material lignocelulósico del que estemos hablando:

- Madera dura (*hardwood*): es la procedente de árboles del grupo de las angiospermas, como el roble, la haya, el abedul, el arce, el eucalipto, la teca, el cerezo o la encina.
- Madera blanda (*softwood*): procede de árboles del grupo de las gimnospermas, como las coníferas (pino, abeto, cedro o secuoya).
- Herbáceas: lino, paja, rastrojos de maíz, miscanthus, bambú, entre otros.

La diferenciación entre madera blanda y madera dura no siempre está directamente relacionada con la dureza intrínseca de cada madera. Por ejemplo, la madera de balsa (*hardwood*) es más blanda que otras maderas *softwood*.

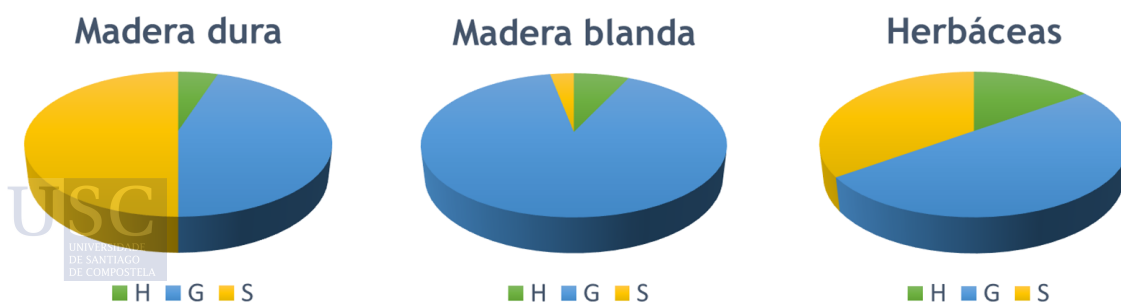


Figura 3.5: proporción de cada tipo de subestructura (H, G, S) en materiales lignocelulósicos. Datos medios aproximados obtenidos de Windeisen & Wegener (2012)⁶⁶ y de Becker & Wittmann (2019)⁶⁷.

Como se puede observar analizando la figura 3.5, la subestructura mayoritaria en casi todas las especies es la G (guayacil), siendo especialmente mayoritaria en las maderas blandas. En el otro extremo, la subestructura H (p-hidroxifenil) es muy minoritaria en casi todas las especies.

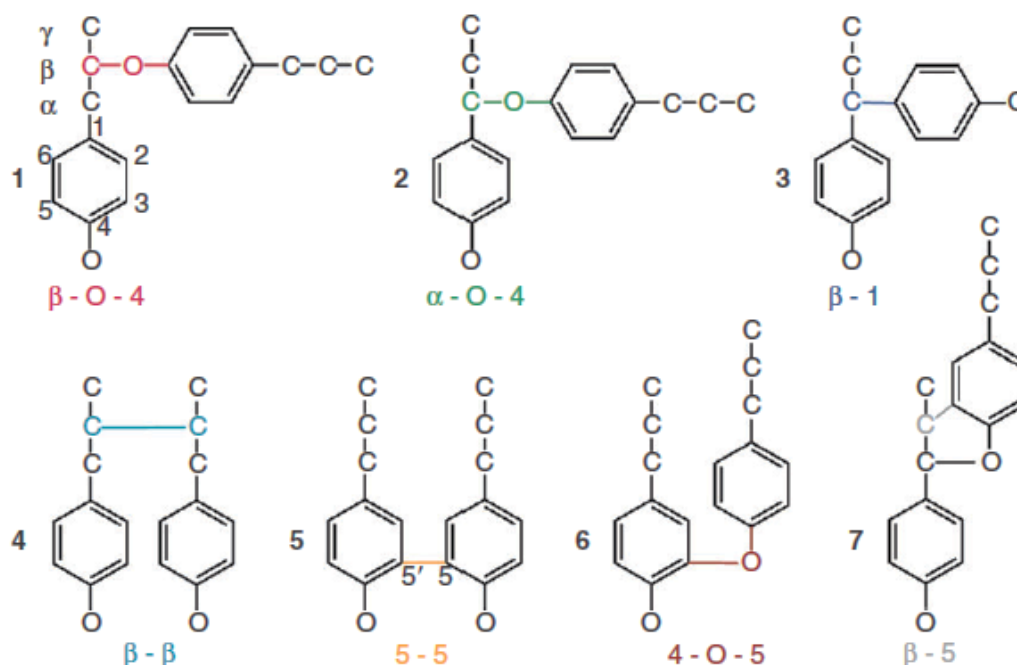


Figura 3.6: tipos de enlaces característicos presentes en la lignina (adaptada de Windeisen & Wittmann)⁶⁶. Copyright 2012, con permiso de Elsevier.

Anteriormente hemos indicado que el enlace mayoritario en la lignina para conectar las diferentes subestructuras es del tipo éter β -O-4', pero existen otros tipos de enlaces en la estructura de la lignina, los cuales se han estudiado e identificado con estructuras moleculares características, permitiendo un análisis más conciso y reproducible entre diferentes investigaciones. En la figura 3.6 y en la tabla 3.1 se muestran los enlaces más comunes que se dan en la lignina. Sobre estos y las estructuras que forman se discutirá con más detalle en el capítulo 4.

Tabla 3.1: tipos de enlaces principales que conectan las subestructuras presentes en la lignina^{47,66,68}

	TIPO DE ENLACE	ESTRUCTURA FORMADA
1	β -O-4'	Aril-fenil éter
2	α -O-4'	Bencil-aril éter no cíclico
3	β -1'	Espirodienona
4	β - β '	Resinol
5	5-5'	Dibenzodioxacina (Bifenil)
6	4-O-5'	Diaril éter
7	β -5'	Fenil-cumarano

Una vez comprendida de manera aislada la complejidad de la estructura de la lignina y su heterogeneidad en función de la especie, podemos juntar las piezas de este puzzle para visualizar la grandiosidad de esta macromolécula creada por la naturaleza (figura 3.7).

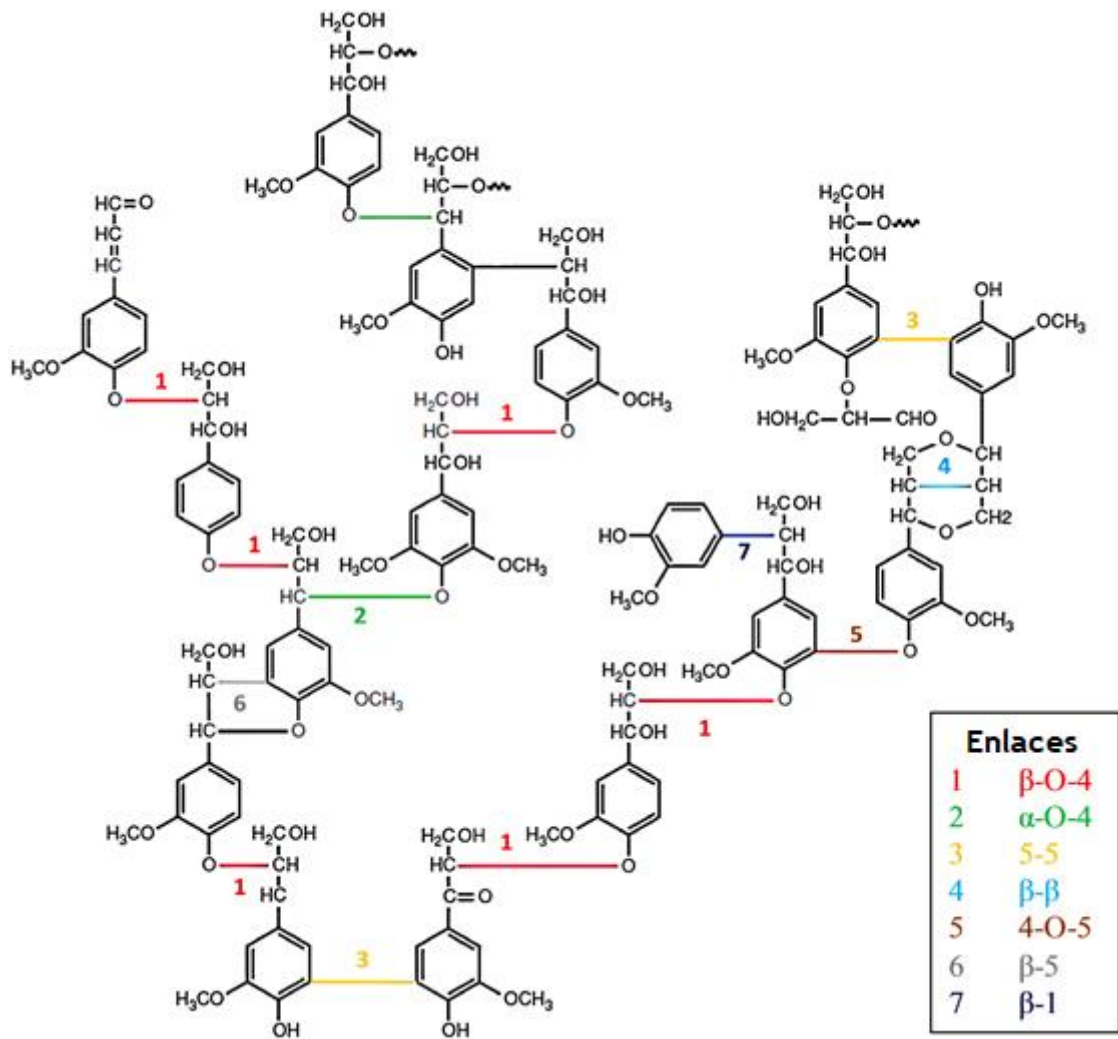


Figura 3.7: estructura parcial de la lignina con sus enlaces característicos (adaptada de Windeisen & Wittmann)⁶⁶. Copyright 2012, con permiso de Elsevier.

3.3 PROCESOS PARA LA OBTENCIÓN DE LIGNINA

Con los procesos de tratamiento del material lignocelulósico descritos en el capítulo 2 (Kraft, Sulfito y Soda), la lignina obtenida no presenta las características ideales para ser valorizada en forma de biomateriales. Concretamente, los procesos Kraft y Sulfito dan lugar a una lignina con un contenido en azufre relativamente alto, lo cual interfiere y complica las estrategias de valorización ya que, en la mayor parte de las plataformas de biorrefinería, no interesa la presencia de ese átomo en la obtención de compuestos químicos (macromoléculas, BTX u otros compuestos aromáticos).

Ante la creciente demanda de ligninas técnicas de alta pureza, en los últimos años se han desarrollado nuevos procesos para su óptimo aislamiento. Entre ellos destaca el proceso Organosolv, que trata la biomasa con disolventes orgánicos a alta presión y a una temperatura de entre 100 y 250 °C^{28,69,70}. Entre los disolventes orgánicos empleados en las diferentes variantes del proceso Organosolv se encuentran el metanol, el etanol, el ácido fórmico, el ácido acético⁷¹ o la acetona⁷², así como mezclas de ellos con agua. El rendimiento de estos procesos se puede mejorar añadiendo una cantidad catalítica de un ácido inorgánico, causando la ruptura de un mayor número de enlaces éter en la lignina nativa. Sin embargo, un exceso de ácido también puede provocar un aumento de las condensaciones intramoleculares, dando lugar a una estructura de la lignina mucho más compleja⁷³. Entre las diferentes variantes del proceso Organosolv, la que mejores resultados ha obtenido es la que emplea una mezcla de agua y etanol, ya que se obtienen ligninas técnicas de alta pureza y relativo bajo peso molecular, ideal para su empleo en la síntesis de biomateriales^{70,74}. Además, la fase celulósica de la biomasa tratada se transforma en bioetanol, que vuelve a ser recirculado para alimentar el proceso inicial. Procesos derivados del Organosolv han tenido cierto éxito industrial desde la década de 1990, llegando a ser operacionales en diferentes plantas: *Organocell* usando metanol, *Alcell* usando etanol, *Milox* usando ácido peroxifórmico²⁸ o *Lignol* usando una mezcla agua-etanol⁷⁰.

Otros procesos alternativos a los clásicos de la industria papelera se han desarrollado en las últimas décadas, pero se han quedado en escalas de laboratorio muy pequeñas o simplemente se han quedado obsoletos debido a su bajo rendimiento²⁸. Algunos ejemplos se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2: tipos de procesos para la obtención de ligninas técnicas

PROCESO	REACTIVOS	TEMPERATURA	LIGNINA OBTENIDA
Organosolv	Etanol-agua	100 - 250°C	Alta pureza
Formosolv ⁷⁵	Fórmico-agua	100 - 250°C	Estructuras condensadas
Acetosolv ⁷⁶	Acético-agua	100 - 250°C	Estructuras condensadas
Explosión de vapor ⁵⁹	Metanol, etanol, ácidos orgánicos (alta presión)	Baja-media	Bajo peso molecular
Hidrólisis ácida ⁷⁷	Ácidos minerales	20 - 300°C	Estructuras condensadas
Hidrólisis alcalina ⁷⁸	NaOH, Ca(OH) ₂ , NH ₃	40 - 160°C	Baja pureza
Hidrólisis enzimática ⁷⁹	Celulasa, hemicelulasa	30 - 60°C	Baja pureza
Líquidos iónicos ⁸⁰	*ejemplos bajo la tabla	-100 - 180°C	Medio peso molecular
Fraccionamiento reductor u oxidativo ⁸¹	H ₂ / O ₂ , O ₃ , H ₂ O ₂	150 - 500°C	Bajo peso molecular

* Óxido de N-metil morfolina-N-monohidrato, cloruro de 1-n-butil-3-metilimidazolium o cloruro de 1-alil-3-metilimidazolium.

Además del proceso Organosolv, entre los diferentes procesos mencionados en la tabla 3.2, el más prometedor es el que emplea líquidos iónicos, ya que se puede llevar a cabo en condiciones de baja temperatura y las ligninas obtenidas son de alta pureza y peso molecular medio-bajo. El aspecto principal en el que tienen que mejorar es en el del coste de los reactivos^{28,47}.

Según los estudios que han analizado las características químicas de diferentes tipos de ligninas técnicas^{28,69}, destacan las ligninas obtenidas por el proceso Organosolv porque su peso molecular es menor y su pureza más elevada (tabla 3.3).

Tabla 3.3: tipos de ligninas técnicas y sus características básicas.

Lignina	Contenido en cenizas (%)	Contenido en azufre (%)	Contenido en azúcares (%)	Peso molecular (g/mol)	Polidispersidad
Kraft	0,5 - 3,0	1,0 - 3,0	1,0 - 2,3	Hasta 25000	2,5 - 3,5
Lignosulfonato	4,0 - 8,0	3,5 - 8,0	-	Hasta 15000	4,2 - 7,0
Soda	0,7 - 2,3	0	1,5 - 3,0	Hasta 15000	2,5 - 3,5
Organosolv	1,7	0	1,0 - 3,0	Hasta 5000	1,5

Existen otros métodos para la extracción de lignina de la biomasa que están más enfocados al estudio de la estructura química de la lignina tal como se encuentra en la naturaleza. Estos métodos se realizan en condiciones muy suaves e incluyen largas etapas de procesamiento, por lo que su utilidad industrial es mínima. Sin embargo, han servido para conocer mucho mejor la estructura real de la lignina. Los principales procesos de este tipo son MWL, CEL y EMAL. El primero es la abreviatura de *Milled Wood Lignin* y fue desarrollado por Björkman en 1954⁶⁴, siendo considerado el más representativo para obtener un prototipo de la lignina presente en la biomasa ya que su estructura apenas se ve alterada por el proceso, que es una sucesión de moliendas y extracciones con disolventes orgánicos. El proceso CEL significa *Cellulolytic Enzyme Lignin*⁸², y su gran diferencia respecto a la MWL es que tras la molienda se añaden enzimas que degradan los carbohidratos, con el objetivo de obtener una lignina más pura. El proceso EMAL es el de más reciente desarrollo y significa *Enzymatic Mild Acidolysis Lignin*. Este último procedimiento añade una etapa más al proceso CEL que consiste en la hidrólisis ácida en condiciones suaves, con el objetivo de aumentar el rendimiento y la pureza de la lignina obtenida.^{79,83}

Volviendo a la valorización de la lignina para su uso tecnológico, los parámetros químicos para su análisis incluyen, además del análisis de su peso molecular, el conocimiento de su composición en grupos funcionales. Como se puede observar en la figura 3.7, la presencia de grupos funcionales es elevada tanto en los extremos de cadena como dentro de ellas. los grupos funcionales principales que puede presentar una lignina técnica (sin azufre) son:

- Hidroxilo alifático
- Hidroxilo aromático (fenólico)
- Metoxi
- Ácido carboxílico
- Aldehído

Su presencia o no, así como su concentración relativa, influirá en las posibilidades de valorización de la lignina, ya que permitirá desarrollar unas vías u otras en función del tipo de reacción química necesaria.

3.4 BIOMATERIALES A PARTIR DE LIGNINA

A la espera de que se establezcan procesos industriales rentables y reproducibles para producir materiales derivados de lignina en las biorrefinerías, el mundo académico y la propia industria están desarrollando múltiples procesos experimentales que optimizan las características fisicoquímicas de la lignina a partir de las fuentes totalmente heterogéneas que existen en la actualidad. Estos procesos experimentales se ejecutan sobre ligninas ya aisladas y se pueden clasificar en función de la finalidad de sus tratamientos frente a la estructura química de las ligninas:

- i. Fragmentación: el objetivo es reducir el peso molecular de la lignina y dividirla en subunidades más pequeñas para facilitar su procesado. Esta fragmentación, también conocida como despolimerización, se lleva a cabo por mecanismos químicos, pero existen variantes en las que el tratamiento consiste en emplear una secuencia de disolventes orgánicos para obtener fracciones de la lignina original con diferente peso molecular entre sí, en función de su solubilidad en cada uno de los disolventes de la serie empleada. Esta variante suele denominarse fraccionamiento.
- ii. Nuevos centros reactivos: el objetivo de estos tratamientos es introducir, mediante reacciones químicas, nuevos grupos funcionales que no existían previamente en la molécula de lignina a tratar.
- iii. Funcionalización de grupos hidroxilo: el objetivo es valerse de la presencia de grupos hidroxilo en la estructura de la lignina para transformarlos en otros con reactividades diferentes. Esta funcionalización no tiene por qué significar la desaparición de todos los grupos OH, ya que existen procesos que lo consiguen es mantener o aumentar el número de grupos hidroxilo de la lignina, pero haciéndolos más accesibles para posibles co-reactantes en la formación de macromoléculas.

3.4.1 Fragmentación

Parte de los mecanismos de fragmentación o despolimerización existentes para reducir el peso molecular de la lignina se han mencionado en la tabla 3.2. Por esta vía se obtienen subunidades de la lignina más pequeñas y con mejor procesabilidad, dado que se convierten en especies líquidas y/o más solubles en los disolventes orgánicos habituales, facilitando su empleo como precursores de síntesis de biomateriales. Los diferentes métodos de fragmentación de la lignina se pueden clasificar en función de las condiciones de temperatura y presión a las que se llevan a cabo. Entre los métodos descritos en la literatura destacan los siguientes:

- Pirólisis: consiste en someter a la lignina a un tratamiento térmico que aumenta muy rápido la temperatura en muy poco tiempo. Según el tipo de tratamiento puede llegar a calentarse hasta 1000 °C en muy pocos segundos, aunque también se han descrito tratamientos con tiempos de residencia de hasta media hora con velocidades de calentamiento menores. Como consecuencia de este tratamiento hay una fracción de la lignina que se convierte en gases, otra en un residuo sólido carbonoso (char) y una última, que es la más valorizable, en aceites ricos en compuestos fenólicos.⁸⁴⁻⁸⁶
- Hidrogenólisis: por este proceso se hace pasar a través de la lignina una corriente de hidrógeno o de otro compuesto donador de protones, que rompe los enlaces éter presentes en la lignina para dar lugar a especies aromáticas de bajo peso molecular. Su

ventaja frente a la pirólisis es que emplea temperaturas más bajas y, por tanto, la formación de char es menor. En contrapartida, la hidrogenólisis precisa de la adición de catalizadores metálicos que en ocasiones son caros y difíciles de recuperar tras el proceso.^{81,87,88}

- Oxidación: este proceso ha sido ampliamente estudiado porque presenta la ventaja de poder realizarse a temperaturas relativamente bajas, desde temperatura ambiente hasta los 200 °C, si bien se tiene que realizar en autoclave a altas presiones. Además, los productos obtenidos son de bajo peso molecular y las condiciones oxidantes son capaces de conservar la estructura aromática de estos compuestos. En su contra, está el empleo de catalizadores que, en ocasiones, pueden resultar caros, como ciertos metales de transición, o incluso cancerígenos, como el nitrobenzeno. Precisamente el nitrobenzeno es el catalizador más ampliamente descrito en la literatura para estos procesos, ya que es el que consigue mejores rendimientos de reacción. Otros catalizadores oxidantes que se han descrito para este proceso son, por ejemplo, el peróxido de hidrógeno y el oxígeno. Otro factor importante es la elección del pH al que se lleva a cabo la reacción de oxidación, siendo el alcalino el que mejores rendimientos ha proporcionado. Los productos que se obtienen tras la oxidación de la lignina dependen de las condiciones escogidas, siendo principalmente aldehídos y ácidos carboxílicos con estructuras aromáticas. La vainillina es uno de estos aldehídos y uno de los productos de reacción más perseguidos cuando se llevan a cabo procesos de oxidación de la lignina, dado su elevado valor añadido y sus diferentes usos comerciales existentes.⁸⁹⁻⁹²

- Oxidación enzimática: es una variante de la anterior y sigue el ejemplo de lo que ocurre en la propia naturaleza, donde lacasas y peroxidasas oxidan la lignina para dar lugar a compuestos más sencillos. Este tipo de enzimas, secretadas por ciertos hongos y bacterias, están siendo desarrollados como biocatalizadores para reacciones de oxidación de ligninas.^{93,94}

- Hidrólisis ácida: consiste en un tratamiento en medio acuoso a alta presión y temperatura, con cantidades catalíticas de ácidos minerales que mantienen un pH del medio de reacción muy bajo. Por este mecanismo se rompen los enlaces éter presentes en la lignina para dar lugar a compuestos aromáticos de bajo peso molecular, pero que pueden sufrir reacciones de recondensación si el tiempo de residencia se prolonga demasiado.⁹⁵ Precisamente este método se emplea en investigación para calcular la cantidad total de lignina en un material lignocelulósico, la llamada lignina Klason^{96,97}. Esta lignina está altamente condensada y no puede valorizarse más allá de su aporte energético.

- Hidrólisis alcalina: a diferencia del proceso anterior, en este caso el medio acuoso empleado tiene un alto pH por la adición de bases fuertes como NaOH, Ca(OH)₂ o NH₃. Al realizarse en condiciones más suaves que los procesos clásicos Kraft o Soda, se consiguen estructuras menos condensadas, muchas veces en forma de aceites⁷⁷. Variantes de este método incluyen soluciones alcohólicas del mismo tipo de hidróxidos alcalinos.⁹⁸

Además de los procesos químicos que acabamos de describir, en los últimos años se han descrito múltiples investigaciones que emplean una secuencia de disolventes orgánicos para separar fracciones de diferente peso molecular en ligninas técnicas. Este tipo de fraccionamiento no se podría definir como despolimerización, porque no se rompen enlaces covalentes en la molécula de lignina, sino que se aprovecha la amplia distribución de pesos

moleculares que presenta la lignina para separarla en fracciones de diferente peso molecular en función de su solubilidad parcial en los disolventes orgánicos de elección. Este enfoque ha captado gran atención en los últimos años debido a la relativa facilidad del proceso y a su bajo coste⁹⁹⁻¹⁰³. Por ejemplo, en 2018 Gioia et al.⁶² publicaron un estudio en el que, partiendo de una lignina Kraft con un peso molecular medio (Mw) de 6800 g/mol y un índice de polidispersidad de 6, fueron disolviéndola secuencialmente en diferentes disolventes, obteniendo las siguientes fracciones de la lignina original:

Tabla 3.4: pesos moleculares de diferentes fracciones de lignina Kraft, tras secuencia de solubilidad publicada por Gioia et al. en 2018.

	Peso molecular, Mw (g/mol)	Polidispersidad
Lignina Kraft	6800	6,1
Lignina soluble en acetato de etilo	1000	1,5
Lignina soluble en etanol	2100	1,9
Lignina soluble en metanol	3200	2,0
Lignina soluble en acetona	5400	2,0
Residuo	17700	2,8

3.4.2 Nuevos centros reactivos

La lignina presenta en su estructura diferentes grupos funcionales: hidroxilo, metoxi, carbonilo y carboxilo. Dada la compleja estructura de la lignina, su alto peso molecular y su alto grado de enlaces intramoleculares, estos grupos funcionales no siempre son todo lo reactivos que podrían ser si aparecieran aislados, debido al elevado impedimento estérico que sufren. Es por eso por lo que se han descrito diferentes reacciones químicas que aumentan la reactividad de los grupos funcionales presentes en la lignina, con el objetivo de obtener productos intermedios precursores de macromoléculas funcionales o biomateriales. De todos los grupos funcionales, el que más estudios ha protagonizado es el hidroxilo, por lo que sus reacciones las trataremos a parte en el apartado siguiente. El resto de los grupos funcionales de la lignina se pueden modificar químicamente y así se ha descrito en diversas publicaciones, que esbozamos a continuación:

- **Hidroxialquilación:** se trata de la reacción de lignina con aldehídos para aumentar su reactividad en la síntesis de resinas de fenol-formaldehído, muy usadas en la fabricación de tableros de madera⁵⁸. Por esta vía se introduce un grupo hidroxilo alifático en posición orto respecto al OH fenólico de la lignina.
- **Alquilación/dealquilación:** el proceso más conocido y empleado industrialmente es la demetilación de la lignina para obtener dimetilsulfóxido (DMSO).¹⁰⁴
- **Sulfonación:** consiste en la introducción de grupos sulfonato en la lignina, dando lugar a lignosulfonatos a partir de lignina Kraft³⁶. El objetivo es mejorar la capacidad dispersante del material.
- **Aminación:** la principal vía para introducir la funcionalidad amina en la lignina es a través de la reacción de Mannich, que emplea formaldehído en medio básico para hacer reaccionar la lignina con la amina de elección. Por esta vía, el nuevo grupo funcional aparece en posición orto a un grupo OH de la estructura aromática de la lignina.^{105,106}

3.4.3 Funcionalización de grupos OH

La estrategia más descrita en la bibliografía para modificar la estructura química de la lignina y así optimizar su reactividad para la formulación de biomateriales, es a través de sus grupos hidroxilo, que son los grupos funcionales más abundantes en cualquier lignina no sulfonada. Este procedimiento se conoce a menudo como *grafting*, ya que se produce un alargamiento de cadena a partir de un grupo OH próximo al anillo aromático de la lignina, generando un nuevo centro activo más accesible estéricamente. La lignina presenta en su estructura OH fenólicos, más reactivos y usualmente mayoritarios, y OH alifáticos. Estos últimos pueden aparecer en los C α y/o γ de la cadena lateral al anillo aromático. Se han desarrollado múltiples vías para modificar la lignina a través de sus grupos hidroxilo, entre las que destacan las siguientes (ver figura 3.8):

- **Esterificación:** muy empleada debido a la alta reactividad de las moléculas empleadas, como son los ácidos dicarboxílicos, los anhídridos de ácido o los cloruros de ácido. En función del grupo terminal que se introduzca, la lignina resultante se puede emplear para la formulación de diferentes tipos de materiales, normalmente sistemas bicomponente como los epoxi o los poliésteres¹⁰⁷.
- **Eterificación:** la reacción de la lignina con óxido de propileno u otros óxidos cíclicos similares se ha empleado para obtener productos intermedios con hidroxilos alifáticos terminales, que luego permitan la síntesis de precursores poliméricos reactivos, como los prepolímeros epoxi¹⁰⁸. Cuando se emplea óxido de propileno la reacción se denomina oxipropilación de la lignina, cuyas condiciones de alta presión y temperatura no la hacen accesible para cualquier proceso. Otros reactivos empleados para modificar la lignina mediante este mecanismo son los diglicidiléteres¹⁰⁹ (prepolímeros epoxi difuncionales) o la epiclorigidrina⁴⁴, procedimientos a través de los cuales se introduce la funcionalidad epoxi en la lignina. También se han descrito procedimientos de oxialquilación empleando diferentes carbonatos cíclicos¹¹⁰, para dar lugar a nuevos polioles líquidos derivados de la lignina.
- **Fenolización:** emplea fenol en medio ácido, que modifica la estructura aromática de la lignina introduciendo una molécula de fenol¹¹¹. Este mecanismo se emplea mucho para aumentar la reactividad de los lignosulfonatos y hacerlos reaccionar en sistemas con resinas fenol-formaldehído, muy útiles en la industria del tablero.
- **Uretanización:** consiste en la reacción de la lignina con isocianatos, dando lugar a enlaces uretano típicos en los materiales de poliuretano, muy usados para la fabricación de todo tipo de espumas, recubrimientos impermeables, pinturas o adhesivos. La lignina se puede considerar un macropoliol, por lo que la fabricación de productos de poliuretano con lignina es un enfoque muy atractivo para la industria. Dada la estructura altamente condensada de la lignina, los poliuretanos fabricados con ella tienden a ser muy rígidos, lo que limita su campo de aplicación. Para compensar esta característica, una variante de esta reacción incluye dioles de alto peso molecular que flexibilizan la estructura final del poliuretano¹¹² o la modificación inicial de la lignina por otro método, como la oxipropilación por ejemplo, que introduzca OH alifáticos terminales más accesibles antes de la reacción de la lignina con el isocianato¹¹³.

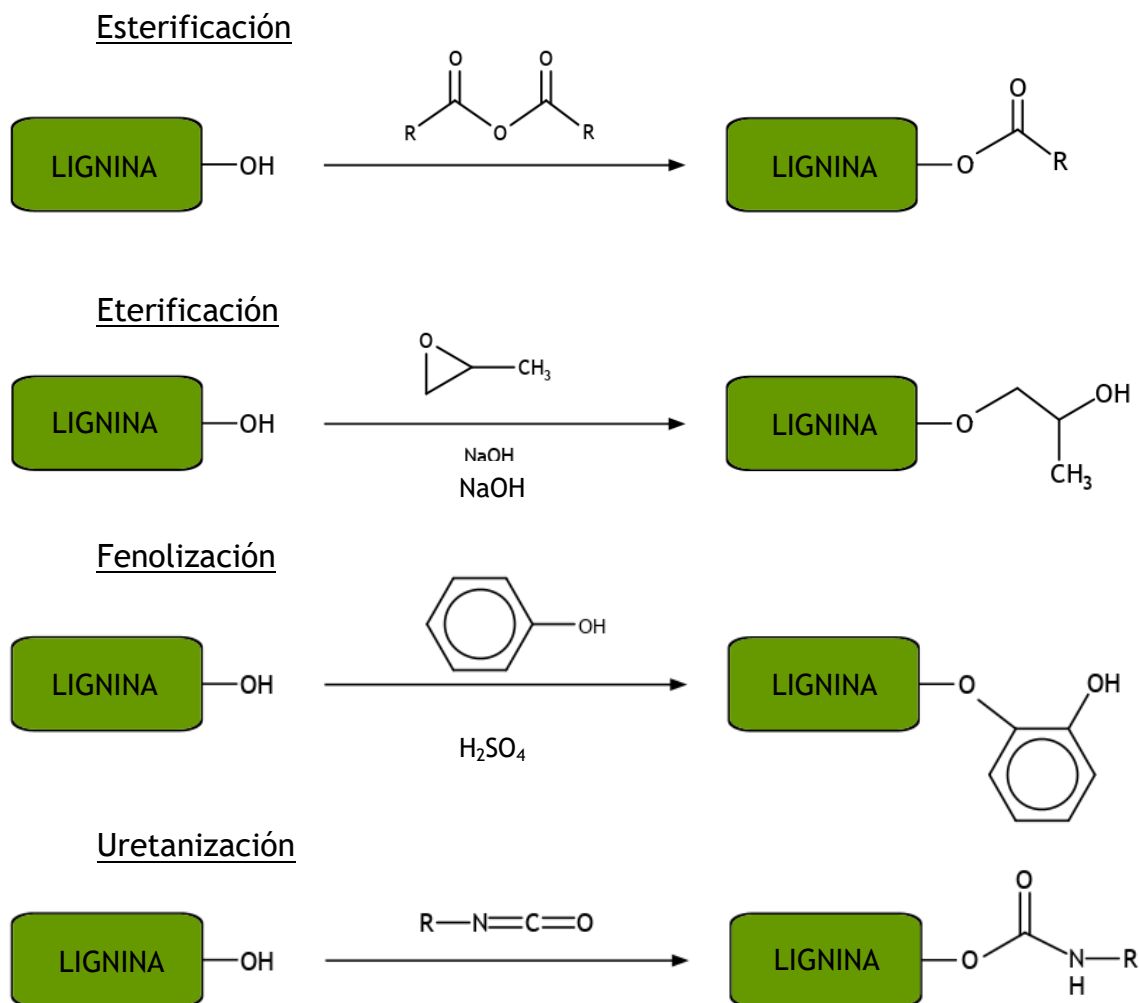


Figura 3.8: ejemplos de vías de modificación de la lignina a través de sus grupos OH.

3.5 CONCLUSIONES

La lignina tiene dos características fundamentales que hacen que su potencial como precursor de biomateriales sea enorme: su estructura aromática y su alto contenido en grupos hidroxilo. Sin embargo, la heterogeneidad de sus orígenes y de los procesos para su obtención han provocado que hasta ahora no se haya extendido su utilización industrial como alternativa a los compuestos aromáticos obtenidos por la vía petroquímica. No existen dos ligninas iguales, y eso hace que los procesos industriales, que viven de la estandarización de sus etapas, no se hayan volcado todavía en su valorización para síntesis orgánica.

Para que la industria de los materiales poliméricos apueste por la lignina tiene que darse una mayor interconexión entre los diferentes niveles del sector, aguas arriba y aguas abajo, para establecer unos parámetros que faciliten la obtención de lignina y de sus derivados con unas características lo más estables posibles.

El esfuerzo científico que se está haciendo, sobre todo en la última década, para desarrollar mecanismos de obtención de materiales a partir de lignina, es una base muy sólida para que en los próximos años la industria comience a escalar los procesos más atractivos y se empiecen a producir biomateriales basados en lignina.

III. METODOLOGÍA Y RESULTADOS

4. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LIGNINAS

En el capítulo 3 hemos explicado de manera detallada los procesos existentes para la obtención de lignina, así como la complejidad de su estructura química. En este capítulo explicaremos con qué ligninas hemos trabajado, cómo las hemos obtenido y sus características fisicoquímicas.

Antes de detallar el trabajo realizado, creemos necesario revisar el estado del arte y las metodologías existentes para el análisis y caracterización de las ligninas.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LIGNINAS. ESTADO DEL ARTE

Debido a la heterogeneidad de las diferentes ligninas, se han desarrollado a lo largo de los años diferentes métodos para determinar sus características fisicoquímicas. Diferentes instituciones han financiado estudios en los que se ha pretendido buscar una estandarización de los protocolos que facilitase su análisis y clasificación¹⁴, para tratar de entender mejor su estructura y buscar las mejores vías para su posterior valorización. Los principales parámetros que se han tenido en cuenta tienen que ver con:

- Solubilidad
- Peso molecular
- Grupos funcionales

El parámetro de solubilidad está influenciado directamente por los otros dos. Cuando hablamos de macromoléculas como la lignina, cuanto mayor sea el peso molecular menos capacidad tendrá para solubilizarse en cualquier medio, ya que la capacidad de interacción con el disolvente será menor.

Considerando la importancia del parámetro de solubilidad de las ligninas, podemos clasificar las técnicas de análisis en función de si se realizan en estado sólido o en disolución:

- Sólido: análisis elemental, espectroscopía infrarroja y análisis térmico (calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico).
- Disolución: resonancia magnética nuclear, cromatografía, análisis de grupos funcionales por vía húmeda.

4.1.1 Técnicas de análisis en estado sólido

Son las técnicas de análisis más sencillas de realizar ya que no requieren preparación previa de la muestra. Sin embargo, la información que se obtiene es de menor trascendencia ya que no permite conocer características estructurales detalladas de la lignina. Sólo la espectroscopía infrarroja aporta información del nivel molecular, pero lo hace de una manera cualitativa y no cuantitativa. De todas maneras, estas técnicas permiten extraer una serie de conclusiones que pueden arrojar algo de luz a las características de la lignina que se está analizando.

4.1.1.1 Análisis elemental

Consiste en cuantificar por calentamiento a altas temperaturas la composición atómica de un compuesto orgánico. La muestra se pesa con precisión en una cápsula de estaño y posteriormente se analiza mediante combustión instantánea en un tubo de cuarzo relleno de óxido de wolframio (WO_3) y cobre, mantenido a 1020°C . Tras la combustión, los gases generados son transportados por una corriente de helio a través del WO_3 , lo que permite completar la oxidación, y a continuación a través del cobre, donde se reducen los óxidos de nitrógeno a N_2 , los óxidos de azufre a SO_2 , y se retiene el exceso de oxígeno. Posteriormente, la mezcla de gases generada (N_2 , CO_2 , H_2O e SO_2) pasa a una columna donde sus componentes se separan cromatográficamente y, finalmente, se identifican en un detector de conductividad térmica.

Con esta técnica es posible determinar la concentración exacta de átomos de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y, eventualmente, también de oxígeno. En el caso de que el equipamiento de análisis no permita la determinación del porcentaje de oxígeno, este se puede calcular por diferencia respecto al 100% cuando sabemos que la muestra no contiene ningún otro átomo diferente a C, H, N y S.

A pesar de la, a priori, poca información estructural que nos aporta conocer el porcentaje de cada átomo en una macromolécula, se han desarrollado mecanismos que nos permiten esbozar, a partir de los resultados de análisis elemental, la estructura de la unidad fundamental que forma la macromolécula de lignina: la unidad fenilpropano (capítulo 3).

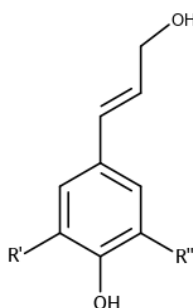


Figura 4.1: unidad fenilpropano, donde R puede ser H, OCH_3 u otra unidad fenilpropano

Si cada unidad fenilpropano básica consta de 9 átomos de carbono, los valores obtenidos en el análisis elemental se pueden emplear para obtener una composición promedio de las unidades fenilpropano que forman la lignina analizada⁹⁶. Por ejemplo, para una composición hipotética de 60% carbono, 6% hidrógeno, 3,5% nitrógeno, 0,5% azufre y 30% oxígeno, se calcularía la composición de la unidad C9 de la siguiente manera:

Tabla 4.1: ejemplo de cálculo de la fórmula C9 de una lignina a partir de datos de análisis elemental

	C	H	N	S	O
Peso atómico (P.A.)	12,01	1,01	14,01	32,06	16
%	60	7	2,5	0,5	30
%/P.A.	5	6,93	0,18	0,016	1,88
C9	9	12,49	0,32	0,03	3,38
C₉ H_{12,49} N_{0,32} S_{0,03} O_{3,38}					

En el ejemplo dado, por cada unidad fenilpropano aparecen algo más de 12 átomos de hidrogeno y 3 átomos de oxígeno, lo que nos sirve para estimar el grado de sustitución y el grado de condensación de la molécula de lignina, aunque sin precisar si los grupos funcionales son de un tipo o de otro (metoxi, hidroxilo, carboxilo, etc.).

4.1.1.2 Espectroscopía infrarroja

Esta técnica nos permite reconocer las vibraciones de tipos de enlaces concretos, permitiendo identificar la presencia de unos u otros grupos funcionales, pero sin poder cuantificar con precisión su concentración en la macromolécula de lignina.

La preparación de las muestras puede ser laboriosa si se elaboran pastillas de KBr, pero se reduce a la mínima expresión si se realiza el análisis con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR).

Como todas las ligninas suelen presentar los mismos grupos funcionales (principalmente hidroxilo, metoxilo, aldehído y ácido carboxílico), la espectroscopía infrarroja se emplea simplemente para confirmar su presencia o ausencia.

Comparando ligninas de diferentes orígenes u obtenidas por diferentes métodos, se puede sacar alguna conclusión de las diferencias entre ellas, pero sin determinar cuantitativamente su composición de grupos funcionales.

Existe un trabajo de referencia elaborado en 1991 por O. Faix¹¹⁵ en el que se asignan con precisión las bandas del espectro infrarrojo medio con las vibraciones de enlaces presentes en una serie de ligninas con origen diverso, diferenciando aquellas en las que predominan un tipo de estructuras aromáticas u otras. Recordemos que las ligninas se pueden clasificar, como se detalló en el capítulo 3, en función de su contenido relativo en las tres subunidades derivadas de los monolignoles precusores de la lignina.

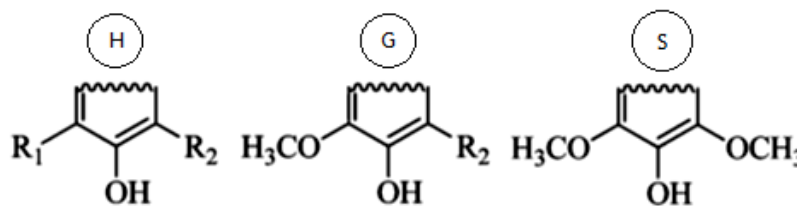


Figura 4.2: subunidades H, G y S presentes en la lignina, derivadas de los monolignoles básicos

Cada tipo de anillo aromático (H, G o S), debido a su diferente grado de sustitución, presenta pequeños desplazamientos en la longitud de onda de vibración de sus enlaces, permitiendo así diferenciar, a través del espectro infrarrojo, la subunidad mayoritaria en una lignina dada. O. Faix, haciendo referencia a trabajos anteriores, clasificó las ligninas en tres grupos en función de la presencia o no de cada tipo de subunidad: ligninas G, ligninas GS y ligninas HGS. Las diferencias principales que permiten diferenciar un tipo de otro gracias al espectro infrarrojo se encuentran en la región de la huella dactilar, por debajo de 1500 cm^{-1} , y se resumen a continuación:

- Ligninas G: el grupo de bandas entre 1065 y 1175 cm^{-1} , características de los enlaces éter, presenta un máximo a 1140 cm^{-1} .
- Ligninas GS: en el mismo rango, el máximo se desplaza de 1140 a $1125\text{-}1128\text{ cm}^{-1}$. Un pequeño porcentaje de unidades S es suficiente para desplazar este pico. Otras bandas que sirven para diferenciar la predominancia de ligninas tipo GS es el aumento de la intensidad del pico a $1326\text{-}1328\text{ cm}^{-1}$, respecto a los picos alrededor de $1504\text{-}1510$, $1266\text{-}1268$, 1140 , 1086 y 1033 cm^{-1} , que tienen menor intensidad que en ligninas tipo G. Estos desplazamientos se corresponden con vibraciones del anillo aromático ($1504\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$) y con vibraciones de enlaces C-H y C-O. Fuera de la región de la huella

dactilar, también el pico alrededor de 1600 cm^{-1} , relacionado con la vibración del enlace carbonilo, es más intenso en ligninas del tipo GS.

- **Ligninas HGS:** se puede considerar un subgrupo de las ligninas GS, donde también predomina el pico a $1125\text{-}1128\text{ cm}^{-1}$. Además, aparece en este tipo de ligninas un nuevo pico a 1167 cm^{-1} en el grupo de bandas entre 1065 y 1175 cm^{-1} , que suele diferenciarse con facilidad y corresponde a la vibración del enlace carbonilo, ya que las unidades H presentan grupos aldehído en la cadena lateral. Otro pico característico del grupo carbonilo que aumenta de intensidad en las ligninas HGS se aprecia a 1270 cm^{-1} . La vibración fuera de plano del enlace C-H a 834 cm^{-1} también es característica de las unidades H.

4.1.1.3 Análisis térmico

Las características térmicas de la lignina se pueden determinar mediante dos técnicas muy presentes en un laboratorio de materiales poliméricos: calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).

El análisis por DSC consiste en el calentamiento controlado de una muestra en un intervalo de temperaturas determinado, normalmente desde temperaturas bajo cero hasta temperaturas menores a su temperatura de descomposición, que puede estar entre 200 y 300°C , en función de su naturaleza. El fundamento de esta técnica de análisis se basa en el calentamiento equilibrado de dos celdas, una con la muestra y la otra vacía, que constan de un detector que mide la variación de energía en cada una de ellas a medida que varía su temperatura. El software nos da la señal de la diferencia de energía generada entre las dos celdas, que equivale a la energía absorbida/desprendida por la muestra. Este análisis nos ayuda a determinar las transiciones térmicas de una macromolécula, así como determinados parámetros cinéticos, como la entalpía, en el caso de analizar en tiempo real una reacción química. El valor de temperatura de transición vítrea, T_g , es una medida de la temperatura de reblandecimiento, que fisicoquímicamente se da cuando, al ir aumentando la temperatura, se reduce tanto la interacción entre las cadenas del propio polímero, que estas se empiezan a mover libremente, favoreciendo reordenamientos moleculares y ductilidad en el material. La propiedad más ampliamente usada para determinar esta transición entre el estado vítreo y el estado cauchoso es el calor específico del material (C_p), por lo que en el termograma del DSC veremos en ese punto un salto energético que se identifica con la temperatura de transición vítrea o T_g ¹¹⁶.

El análisis por TGA consiste en el calentamiento controlado en un horno cerrado dotado de una balanza de precisión, que nos va dando la señal en tiempo real de la variación de peso de la muestra a medida que esta se va calentando. Esta técnica nos sirve para determinar la temperatura de termodegradación de un material, así como para determinar su pérdida de peso a una temperatura dada.

4.1.2 Técnicas de análisis en disolución

Estas técnicas obligan a disolver la lignina en un disolvente orgánico o en agua, limitando su uso a aquellas ligninas que son solubles. Son técnicas de gran utilidad para conocer más a fondo la estructura de la lignina, ya que nos aportan datos cuantitativos sobre su estructura química, su peso molecular y su concentración en grupos funcionales concretos. Ejemplos de este tipo de técnicas de análisis son: determinación del contenido en grupos funcionales por análisis en húmedo (varios procedimientos), cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) o

cromatografía de permeación en gel (GPC), para determinar el peso molecular de la lignina, y resonancia magnética nuclear (^1H , ^{13}C , ^{31}P , HSQC), que permite conocer con detalle la estructura molecular de la lignina y, en el caso del RMN de ^{31}P , permite determinar la concentración precisa de grupos hidroxilo en la lignina, discerniendo entre OH alifáticos y OH aromáticos. Esta última técnica también permite determinar la concentración de grupos carboxílico en el mismo ensayo.

4.1.2.1 Determinación de grupos funcionales por análisis en húmedo

Dentro de este grupo de técnicas de análisis se incluyen aquellas por las que la muestra de lignina se solubiliza en un disolvente orgánico o en agua, para después ser valoradas con una solución de concentración conocida. Los grupos funcionales que se determinan por estos medios son los grupos hidroxilo y los grupos carboxílicos. Se han descrito diferentes procedimientos, entre los que destacan los siguientes:

- Determinación de grupos carboxílicos: es posible llevarlo a cabo tanto en medio acuoso como en medio no acuoso. En medio acuoso, la lignina se disuelve en una solución de hidróxido sódico a pH 12. Tras 2 horas de reacción se valora con HCl 0,1N hasta punto de inflexión potenciométrico. El método en medio no acuoso consiste en la valoración potenciométrica de una disolución de lignina con hidróxido de tetra-n-butilamonio (TnBAH), empleando ácido p-hidroxibenzoico como patrón interno. Por este último método se pueden calcular los grupos carboxílicos y los hidroxilo fenólicos.
- Determinación de grupos hidroxilo: además de por el método anterior por el que se puede cuantificar el contenido en grupos fenólicos de una lignina, existe otro método de análisis por el que se puede conocer el contenido total de grupos hidroxilo, tanto alifáticos como aromáticos. Este método requiere una etapa previa de acetilación que transforma los grupos OH en grupos acetilo, que finalmente son valorados con una solución etanólica de NaOH 0,1N hasta llegar al punto de inflexión potenciométrico. Se han descrito diferentes procedimientos para la acetilación de la lignina, variando la composición del agente de acetilación, así como la temperatura y los tiempos de reacción. El agente de acetilación descrito habitualmente en la literatura es el anhídrido acético, que se combina con cantidades variables de piridina, que puede variar entre un 10 y un 80%^{97,117}, mientras que los tiempos de reacción varían entre unas horas y varios días, en función de la temperatura a la que se lleve a cabo la reacción. La norma internacional ISO 14900 para la determinación del contenido hidroxilo en polioles se emplea como referencia habitual.

4.1.2.2 Determinación del peso molecular

Existen numerosas técnicas que se emplean para cuantificar el peso molecular de las ligninas, pero la más habitual es la cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), en concreto la cromatografía de permeación en gel (GPC). Otras técnicas de análisis que aportan información más reducida sobre el peso molecular de la lignina son: la osmometría por presión de vapor (VPO), la dispersión de luz (LS), la espectrometría de masas (MS) o la ultrafiltración con membranas específicas. Estas técnicas se diferencian de la técnica cromatográfica en que miden pesos moleculares absolutos, a diferencia del GPC, que proporciona valores de peso

molecular referenciados a una curva de calibrado realizada con patrones de poliestireno (también se usan otras moléculas como patrones, pero en este caso la más empleada es el poliestireno). Sin embargo, su facilidad de uso, rapidez de preparación de muestra y bajo coste hacen del GPC la técnica más empleada en la estimación del peso molecular de la lignina. En ocasiones, estas técnicas aparecen combinadas para aumentar la precisión de los resultados, como por ejemplo GPC-MALS o GPC-MS. A continuación, se describen las técnicas más empleadas para la determinación del peso molecular de una lignina:

- **GPC:** esta técnica permite calcular el peso molecular promedio en número, M_n , y en peso, M_w , así como el índice de polidispersidad (M_w/M_n). Es una variante de la técnica de cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) en la que se emplean columnas de exclusión molecular con diferente tamaño de poro, que retienen las moléculas en función de su volumen hidrodinámico, es decir, en función de su configuración espacial en el disolvente de elución. Cuanto mayor sea el tamaño molecular, menor será su tiempo de retención. El set de columnas puede configurarse de muy variada manera, combinando columnas que retengan rangos de pesos moleculares más o menos estrechos, en función del peso molecular esperado para la muestra. Como en cualquier técnica cromatográfica, la velocidad de flujo y la temperatura también influyen en la capacidad de separación del sistema. Tras pasar por las columnas, la fase móvil con la muestra llega a un detector, que puede ser de índice de refracción o de ultravioleta, que mide la diferencia de respuesta entre la fase móvil con la muestra y la fase móvil sola. Esta señal se relaciona con la curva de calibración para obtener la distribución de pesos moleculares de la muestra. La principal limitación de esta técnica es que, para determinar el peso molecular de una muestra, el equipo se calibra con patrones de poliestireno con diferentes pesos moleculares, elaborando una curva de calibración relativa al volumen hidrodinámico de este polímero. El volumen hidrodinámico del poliestireno no tiene por qué ser necesariamente igual al de la muestra, en nuestro caso lignina, por lo que los resultados obtenidos por GPC pueden presentar desviaciones respecto al valor absoluto real de peso molecular de la muestra. En el caso de la lignina, se han publicado estudios interlaboratorio para comprender la influencia del modo de detección, el tipo de columnas, las condiciones, la calibración y el cálculo de datos en los resultados de GPC. Baumberger et al.¹¹⁸ informaron de que esta falta de estandarización en GPC para el estudio de la lignina proporciona resultados difíciles de comparar entre diferentes investigaciones. Ya el programa EUROLIGNIN^{119,120}, con financiación de la UE entre 2002 y 2005, concluyó que la alta dispersión de masa molecular de las ligninas es la principal fuente de variaciones. Para evitar esta deficiencia, se comprobó en este estudio que el fraccionamiento de la lignina mediante GPC seguido del análisis MALDI-TOF-MS de las diferentes fracciones de masa molar era muy preciso, incluso con amplias dispersiones de masa molar. A pesar de ello, GPC sigue siendo una técnica ampliamente utilizada para determinar la distribución de pesos moleculares de la lignina, siendo muy útil para comparar diferentes ligninas, dentro de resultados obtenidos con el mismo equipo y metodología. En ocasiones, si la lignina con la que estamos trabajando presenta problemas de solubilidad en la fase móvil, se puede derivatizar para hacerla más soluble. La derivatización más habitual es la acetilación, aunque también la metilación y la sililación¹²¹.

4. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LIGNINAS

- VPO: el principio de esta técnica se basa en las propiedades coligativas de una disolución, que permiten conocer el peso molecular del polímero disuelto si se conoce su concentración, bajo condiciones de equilibrio termodinámico. La propiedad coligativa que se evalúa con esta técnica es la presión de vapor de una disolución de un polímero, que es menor a la del disolvente puro, en condiciones de equilibrio térmico, químico y mecánico. El ensayo de VPO consiste en situar sendas gotas, de una disolución de lignina de concentración conocida por una parte y del disolvente puro por otra, sobre sendas sondas térmicas, dentro de una cámara termostatazada. La diferencia de potencial medida entre ambas sondas se transforma en el valor del peso molecular, M_n , de la lignina, relacionando ambos términos a través de una constante de calibración calculada para el equipo, el disolvente y la temperatura empleados en el ensayo. La principal limitación de esta técnica es que sólo permite el cálculo del peso molecular promedio en número, M_n , en rangos bajos (100-10000 g/mol)¹²¹.
- LS: el principio de la técnica de difracción de luz se basa en el paso de un haz de luz a través de una disolución de lignina, que difractará la luz en una intensidad directamente proporcional a su peso molecular. Esta técnica no necesita usar patrones de calibración para obtener los valores absolutos de peso molecular de la lignina. El único parámetro que se debe conocer con precisión es el índice de refracción específico en el equilibrio químico. Algunas limitaciones de esta técnica son que sólo permite calcular el peso molecular promedio en peso, M_w , así como su tendencia a sobrerrepresentar las especies de mayor peso molecular, cuando la muestra presenta absorción UV o fluorescencia, como es el caso de la lignina¹²².

4.1.2.3 Determinación de la estructura molecular por RMN

La resonancia magnética nuclear es la técnica de análisis que permite extraer datos estructurales de la lignina de manera más precisa. Dentro de los diferentes tipos de espectros RMN, los más empleados en la caracterización de ligninas son el ^1H , el ^{13}C y el HSQC, que identifica las correlaciones entre carbonos e hidrógenos adyacentes.

El RMN de protón (^1H) se emplea principalmente con ligninas acetiladas para estimar la relación entre grupos OH aromáticos y alifáticos, ya que permite identificar si los grupos acetilo están unidos a un enlace C-O aromático (2,5-2,2 ppm) o alifático (2,2-1,9 ppm)^{96,123}. Sin embargo, este método de cálculo del contenido en grupos hidroxilo se ha visto superado ya por la gran precisión del análisis por ^{31}P -RMN¹²⁴. El RMN de protón también permite diferenciar las señales correspondientes a los hidrógenos de unidades G (6,9 ppm) y los de unidades S (6,6 ppm), aunque la limitada precisión de este cálculo ha hecho que ya prácticamente sólo se empleen los espectros RMN bidimensionales para hacer esta determinación.

El RMN de carbono (^{13}C) permite diferenciar las señales correspondientes a carbonos alifáticos y aromáticos, así como las de grupos carbonilo (195-165 ppm). Dentro de las señales de carbonos aromáticos (165-95 ppm), se pueden diferenciar las señales de los diferentes tipos de enlaces participados por átomos de carbono aromáticos: C-O, C-C y C-H. En la región alifática se diferencia la asociada a enlaces C-O (95-55 ppm) y la asociada a enlaces C-C (55-0 ppm). Los grupos metoxi arrojan señal en una región muy estrecha, entre 57 y 55 ppm¹²⁵.

El RMN bidimensional (HSQC) correlaciona los dos espectros anteriores, ^1H y ^{13}C , identificando correlaciones de los diferentes enlaces C-H. En concreto, las principales áreas de correlación entre espectros son: región alifática (aproximadamente $\delta\text{C}/\delta\text{H}$ 0-50/0-2,5 ppm), región alifática oxigenada (aproximadamente $\delta\text{C}/\delta\text{H}$ 50-100/2,5-6,5 ppm) y región aromática (aproximadamente $\delta\text{C}/\delta\text{H}$ 100-160/5,5-9 ppm). Esta técnica es, hoy en día, la gran herramienta de análisis que nos permite identificar las diferentes estructuras aromáticas que se forman durante el proceso de aislamiento de la lignina, derivadas de las subunidades básicas H, G y S. Algunas de estas estructuras y los correspondientes tipos de enlaces que forman se han descrito ya en el apartado 3.2 (ver figura 3.6 y tabla 3.1 del capítulo 3). A diferencia del RMN de carbono, el HSQC permite obtener información semicuantitativa sobre aspectos estructurales presentes en la estructura química de la lignina, lo que permite calcular la relación entre unidades H, G y S presentes en una lignina dada, así como la proporción de los tipos de unión entre unidades C9. Aunque la relación H:G:S también se puede obtener con las señales del espectro RMN de ^{13}C , se ha descrito como más preciso el método de cálculo a través del espectro HSQC¹²⁶. Existen múltiples estudios de referencia en los que se describen las subestructuras que se forman por autocondensación de los anillos aromáticos durante el tratamiento de obtención de la lignina, y sus desplazamientos químicos correspondientes se identifican plenamente en un espectro HSQC^{96,126-128}. Las subestructuras aromáticas presentes en la lignina y sus diferentes carbonos se pueden identificar en el espectro de RMN bidimensional HSQC, pudiendo calcular su concentración relativa a partir de las integrales de volumen. Algunas de estas subestructuras se identifican en la figura 4.3:

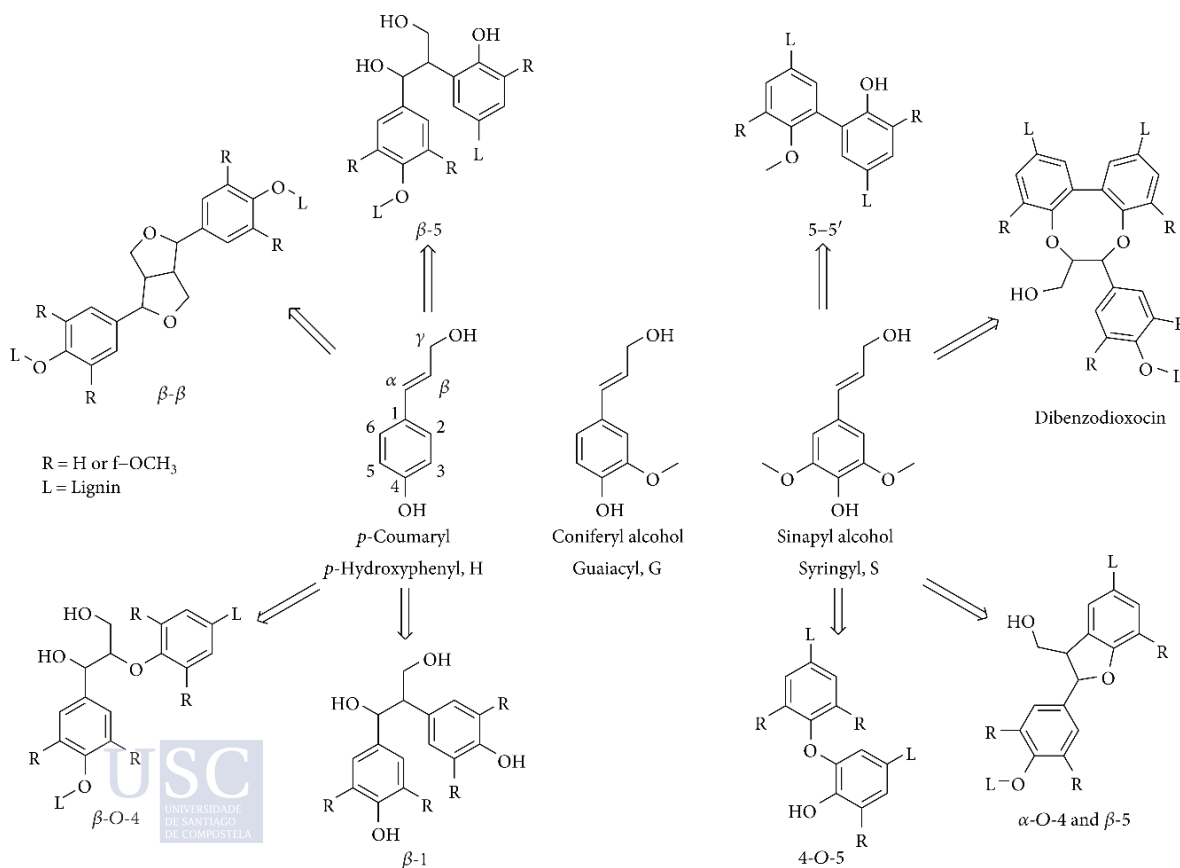


Figura 4.3: subestructuras aromáticas presentes en la lignina, derivadas de las unidades H, G y S¹²⁹

El RMN de fósforo (^{31}P) permite cuantificar la concentración de cada tipo de grupo OH en la lignina. Para ello, los grupos OH se derivatizan previamente con un fosfolano que es el que da la señal en el equipo, diferenciando aquellos que están unidos a un C-O aromático de los unidos a un C-O alifático. También permiten diferenciar los grupos carboxílicos¹³⁰. La estabilidad del fosfolano formado es baja, por lo que el análisis de RMN debe realizarse justo después de mezcla con la muestra. Todos los cálculos están referidos a un estándar interno (IS) incluido en la muestra. Se ha informado de diferentes patrones internos, pero los más utilizados son el colesterol y el ciclohexanol, debido a su buena solubilidad y estabilidad en el medio de reacción, así como el hecho de que producen señales que no se solapan con las de la muestra. Recientemente, otro estudio¹³¹ sugirió que el colesterol y el ciclohexanol como IS llevan a subestimar el contenido de OH de la muestra hasta un 20%. Proponen utilizar endo-N-hidroxi-5-norborneno-2,3-dicarboximida como IS, pero se ha comprobado la escasa estabilidad de este compuesto en el medio de reacción, por lo que el colesterol fue el IS utilizado en nuestros experimentos. El procedimiento completo empleado se detallará en el apartado 4.2.4.

4.2 LIGNINAS OBJETO DE ESTUDIO

En este trabajo, se estudiarán principalmente dos tipos de ligninas. Por un lado, analizaremos en detalle la lignina de *Ulex europeaus*, el tojo común de Galicia. Por otro lado, se caracterizará una lignina de alta pureza obtenida por el método Organosolv a partir de maderas duras como el chopo y el aliso (en Galicia conocido como *ameneiro* o *amieiro*), procedente del suroeste de Canadá y suministrada por la compañía canadiense LIGNOL INNOVATIONS Ltd., hoy absorbida por la empresa forestal brasileña Suzano SA.

Con el objetivo de entender mejor la estructura molecular de la lignina de *Ulex europeaus*, se llevaron a cabo dos tipos de tratamiento, Formosolv y MWL. La lignina MWL se empleará solamente para su caracterización estructural vía RMN y posterior análisis comparado con la lignina obtenida de la misma planta mediante tratamiento Formosolv.

En primer lugar, detallaremos los procesos seguidos hasta la obtención de dos tipos de lignina de *Ulex europeaus*, la Formosolv (de aquí en adelante LIG-ULEX-FOR) y la MWL (de aquí en adelante LIG-ULEX-MWL).

Posteriormente, abordaremos la caracterización del producto obtenido y lo analizaremos de manera comparada con la lignina Organosolv de Lignol (de aquí en adelante LIG-ORG).

4.2.1 Lignina Formosolv de *Ulex europeaus*

Se cortó y recogió *Ulex europeaus* en la zona de A Zapateira, A Coruña. Tras una semana de secado a temperatura ambiente, se molió con una trituradora MF10 basic Microfine (IKA). Antes de la extracción de la fase de lignina, la biomasa pulverizada se extrajo con una mezcla de etanol/agua para eliminar todos los componentes solubles y, a continuación, se dejó secar a temperatura ambiente durante una semana. El tratamiento Formosolv para separar la lignina y la celulosa es una reacción en un medio ácido fuerte a temperatura moderada, que disuelve la lignina y otros componentes orgánicos como los carbohidratos, pero no la celulosa.

Los reactivos químicos utilizados en el proceso Formosolv son ácido fórmico 98%, ácido clorhídrico 36% y agua destilada, y fueron adquiridos a Aldrich.

La mezcla de reacción consiste en una dilución de ácido fórmico al 98% en agua destilada (9:1 p/p) con adición de una cantidad catalítica de ácido clorhídrico concentrado (0,1% p/p), mezclado en una proporción en peso de 15:1 con *Ulex europeaus* pulverizado, lavado y seco. El recipiente de reacción se lleva a reflujo total bajo agitación durante 30 minutos. Se obtienen

dos fases y la sólida, la celulosa, se separa por filtración al vacío. El precipitado se lava dos veces con ácido fórmico al 80% (v/v). La fase líquida se llama licor negro y contiene lignina en solución ácida. Como la solubilidad es una cuestión de pH, para precipitar la lignina hay que añadir agua al licor negro. El factor de dilución se determina tras varios ensayos con diferentes relaciones agua destilada/licor negro, calculando el punto de la curva en el que el peso de la lignina seca empieza a ser constante. En este caso, se determinó que el factor de dilución óptimo era 5:1.

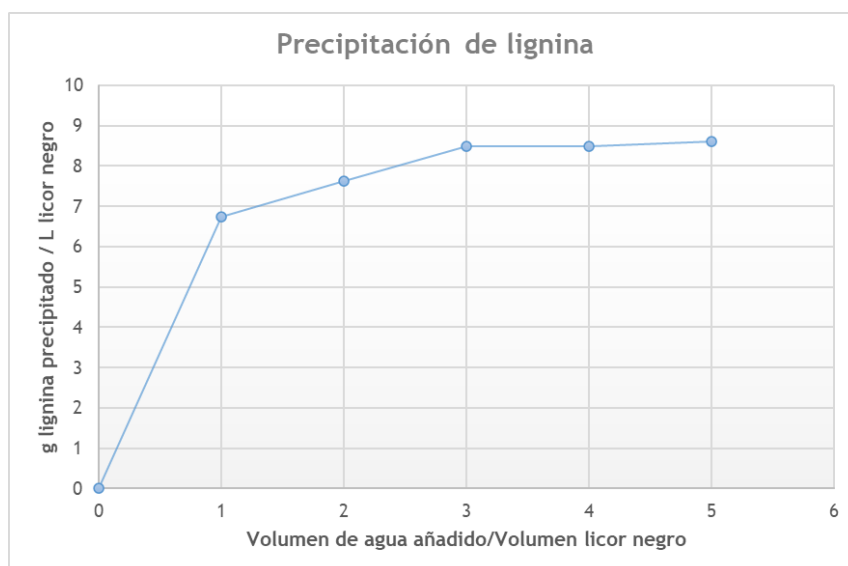


Figura 4.4: relación de dilución agua/licor negro vs. cantidad de lignina obtenida

La mezcla agua/licor negro se centrifuga a 4000 rpm durante 3 minutos, eliminando el líquido sobrenadante y lavando el sólido húmedo precipitado 2-3 veces con agua destilada para eliminar la mayor cantidad de ácido posible. Sin embargo, los lavados no deben ser excesivos porque a un $\text{pH} > 4$ la lignina es soluble en agua y el rendimiento de la extracción puede disminuir considerablemente.

El producto final es una pasta húmeda negra y la muestra se liofiliza a 1 mbar y -40°C durante varios días. Después, el producto se seca a 40°C para eliminar la humedad residual hasta obtener un polvo marrón. Finalmente, la lignina *LIG-ULEX-FOR* se muele para obtener un tamaño de partícula fino.



Figura 4.5: aspecto de la lignina de *Ulex europeaus* obtenida por el proceso Formosolv

4.2.2 Lignina MWL (Milled Wood Lignin) de *Ulex europeus*

La lignina de madera molida (MWL) es el resultado de un proceso de extracción de lignina en condiciones muy suaves, que consiste en una molienda extensiva y en la extracción con disolventes en diferentes pasos durante tiempos largos y a temperaturas moderadas. Se investigó la MWL porque no sufre grandes modificaciones químicas durante el proceso de extracción al emplearse condiciones suaves y, por tanto, su caracterización nos permitirá entender mejor las modificaciones químicas sufridas por la lignina de *Ulex europeus* durante el proceso de obtención con ácido fórmico (LIG-ULEX-FOR), en condiciones mucho más severas. El procedimiento MWL se describe a continuación:

- 1- Antes de la extracción, las ramas de *Ulex europeus* se trituran finamente y se lavan con acetona y agua.
- 2- Una vez seca, esta biomasa se mezcla con tolueno en un molino de bolas y se muele durante 4 días con ciclos de arranque y parada para evitar el sobrecalentamiento y, por tanto, las reacciones de condensación en la macromolécula de lignina.
- 3- Después de la molienda, se recupera el material por centrifugación a baja temperatura y se seca completamente.
- 4- El material finamente molido se extrae en una mezcla dioxano/agua (9:1 v/v) durante 12 horas (25 ml/g). La fracción insoluble se recupera por centrifugación en frío y se extrae dos veces más en las mismas condiciones. El extracto líquido mezclado se concentra a presión reducida y a 40°C.
- 5- El extracto seco se vuelve a disolver en una mezcla de ácido acético/agua (9:1 v/v). Esta solución se añade gota a gota sobre agua destilada fría bajo agitación (225 ml/g) para precipitar la lignina, que se recupera por centrifugación en frío y se seca en un desecador al vacío a temperatura ambiente.
- 6- La lignina seca se tritura finamente con un mortero de ágata antes de disolverla en una mezcla 1,2-dicloroetano/etanol (2:1 v/v) (25 ml/g), para separar la fracción insoluble compuesta por carbohidratos residuales mediante centrifugación en frío.
- 7- La fracción soluble se añade gota a gota sobre éter dietílico frío (225 ml/g) para precipitar la lignina, que se recupera por centrifugación en frío.
- 8- Finalmente, la lignina se suspende en 25 ml de éter dietílico fresco durante 12 horas, se recupera por centrifugación y se vuelve a suspender en una mezcla de hidrocarburos alifáticos durante 12 horas.
- 9- La LIG-ULEX-MWL se recuperó por centrifugación y se secó bajo atmósfera de nitrógeno, antes de molerla para obtener un polvo fino de color marrón claro.



Figura 4.6: aspecto de la lignina de *Ulex europeus* obtenida por el proceso MWL

4.2.3 Lignina Organosolv

La lignina Organosolv (LIG-ORG) es un polvo fino de color marrón oscuro, amablemente suministrado por la empresa *LIGNOL INNOVATIONS* como lignina de alta pureza, con trazas de agua y furfural. Esta lignina técnica procedente de maderas duras se obtuvo mediante un proceso de biorrefinería basado en el etanol que separa la lignina, la hemicelulosa y otros extractivos de la fracción celulósica. En esta biorrefinería la fracción celulósica se hidroliza enzimáticamente en glucosa y luego se convierte en etanol, con potencial para obtener cualquier otro producto químico de la plataforma del azúcar. La fracción líquida no celulósica se separa y se obtiene lignina, furfural, xilosa y ácido acético. El etanol y el agua resultantes se recuperan en el proceso y se reciclan. Las condiciones de cocción de este proceso Organosolv varían en función de la naturaleza de la materia prima procesada, pero mayoritariamente la temperatura está en el rango de 180-195°C, el tiempo de reacción entre 30 y 90 minutos, la concentración de etanol entre el 35% y el 70% (p/p) y la relación líquido/sólido entre 4:1 y 10:1 (p/p). El licor negro resultante contiene hemicelulosa, lignina y otros extractivos. La hemicelulosa es un heteropolímero que contiene azúcares hexosas (glucosa, manosa, galactosa), azúcares pentosas (xilosa, arabinosa) y grupos acetilos, la cual se hidroliza durante el proceso para dar lugar a oligosacáridos solubles, monosacáridos y ácido acético. La fracción de xilosa, tanto más baja cuanto más suaves sean las condiciones de reacción, se deshidrata aún más para formar furfural. El ácido acético resultante reduce el pH del licor, catalizando las reacciones de hidrólisis de otros componentes de los sistemas, como la lignina, que se hidroliza en fragmentos de menor masa molar solubles en etanol. La lignina se separa del resto de los componentes del licor negro mediante la simple adición de más agua, en forma de precipitado. A continuación, la fracción soluble se destila para separar los distintos componentes químicos. Finalmente, el precipitado de lignina se filtra, se lava y se seca para obtener un polvo de lignina Organosolv de gran pureza (LIG-ORG).

4.2.4 Métodos Analíticos

A continuación, describiremos los métodos de análisis que se han empleado para caracterizar las ligninas con las que hemos trabajado:

- Análisis Elemental: se empleó un analizador elemental FlashEA112 (ThermoFinnigan). La muestra se pesa con precisión en una cápsula de estaño empleando una balanza MX-5 (Mettler Toledo). Posteriormente se analiza mediante combustión instantánea en un tubo de cuarzo relleno de óxido de wolframio (WO₃) y cobre, mantenido a 1020° C. Tras la combustión, los gases generados son transportados por una corriente de helio a través del WO₃ lo que permite completar la oxidación, y a continuación a través del cobre donde se reducen los óxidos de nitrógeno a N₂, los óxidos de azufre a SO₂, y se retiene el exceso de oxígeno. Posteriormente, la mezcla de gases generada (N₂, CO₂, H₂O e SO₂) pasa a una columna donde sus componentes se separan cromatográficamente y, finalmente, se identifican en un detector de conductividad térmica.
- Espectroscopía infrarroja (FTIR): Se utilizó el equipo *Spectrum Two* de Perkin Elmer, equipado con un accesorio ATR de diamante, para obtener espectros infrarrojos en la región de 400-4000 cm⁻¹. Las muestras sólidas se analizan prensándolas sobre el cristal de diamante del dispositivo ATR, mientras que las soluciones líquidas se analizaron entre dos cristales de cloruro sódico que se colocan en un soporte situado en medio del haz infrarrojo.

4. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LIGNINAS

- Calorimetría diferencia de barrido (DSC): Para estudiar el comportamiento térmico de las muestras de lignina se utilizó el calorímetro diferencial de barrido *DSC 8500* de Perkin Elmer. Los barridos se llevaron a cabo entre -10°C y 250°C , con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y en atmósfera de nitrógeno (flujo $20\text{ ml}/\text{min}$). En un primer barrido se elimina la historia térmica de la muestra de lignina, mientras que en el segundo barrido se obtiene su temperatura de transición vítrea (T_g).
- Termogravimetría (TGA): La termobalanza *TGA 4000*, de Perkin Elmer, se utilizó para estudiar las etapas de termodegradación de las muestras. Los barridos se llevan a cabo entre 50°C y 600°C , con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y en atmósfera de nitrógeno (flujo $20\text{ ml}/\text{min}$).
- Cromatografía líquida de exclusión por tamaño (SEC): Para determinar la distribución de la masa molecular de la lignina se utilizó un GPC WATERS, equipado con bomba isocrática (modelo 1515) y detector de índice de refracción (modelo 2414). El método se estableció con una temperatura de horno de 30°C y un caudal de $1\text{ ml}/\text{min}$, con THF como fase móvil, 5 columnas de alta resolución como fase estacionaria (Styragel HR4E, Styragel HR2, Styragel HR1 y 2xStyragel HR0.5) y estándares de poliestireno como referencia para calcular la curva de calibración, comprendiendo pesos moleculares desde 162 a $66000\text{ g}/\text{mol}$. La concentración de las muestras fue aproximadamente de 2000 ppm . El tetrahidrofurano (THF) de grado HPLC fue suministrado por Scharlau.
- Espectroscopía Molecular: en un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear Bruker AVANCE 500 con criosonda dual $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ y sonda banda ancha BBI, se realizaron los experimentos para la determinación de la estructura química de las ligninas por ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y HSQC, mientras que los experimentos de ^{31}P -RMN para determinar el contenido en grupos OH fenólicos, OH alifáticos y grupos COOH se realizaron en un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear Bruker Avance III HD 400 MHz, con sonda multinuclear BBFO. Para los análisis de RMN ^1H y ^{13}C se disolvió la muestra directamente en DMSO y se realizó el ensayo con esa solución. En el procedimiento de análisis típico^{130,132} de ^{31}P -RMN se disuelven alrededor de 20 mg de muestra en $500\text{ }\mu\text{l}$ de solución de piridina/ CDCl_3 (1,6:1) (v/v) y se derivatiza con $100\text{ }\mu\text{l}$ de 2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxafosfolano, empleando $100\text{ }\mu\text{l}$ de disolución de colesterol ($40\text{ mg}/\text{ml}$ en piridina/ CDCl_3) como patrón interno y $100\text{ }\mu\text{l}$ de disolución de acetilacetato de cromo (III) ($5\text{ mg}/\text{ml}$ en piridina/ CDCl_3) como agente relajante. Los diferentes reactivos empleados para el análisis de ^{31}P -NMR se adquirieron a Sigma-Aldrich.
- Contenido en grupos hidroxilo: Se utilizó la valoración potenciométrica para determinar el contenido total de grupos OH de las muestras de lignina, utilizando un valorador automático *HANNA HI 932* equipado con un electrodo de doble junta y electrolito con iones plata, especialmente diseñado para muestras no acuosas. Basándose en un método de la bibliografía de resinas epoxi¹³³, se analizaron muestras de lignina para calcular su contenido en OH. Se utilizó DMF como disolvente y cloruro de acetilo 1,5N (en tolueno) como agente de acetilación, con piridina actuando como catalizador, ambos añadidos sobre la muestra enfriada en baño de hielo. El tiempo de reacción fue de 30 minutos a 60°C , bajo agitación. Posteriormente, se enfrió la muestra en un baño de agua/hielo y se añadieron 25 ml de agua destilada fría ($4\text{-}6^{\circ}\text{C}$), manteniendo la mezcla

en el baño de agua/hielo durante 30 minutos y agitándola de vez en cuando para ayudar a descomponer el reactivo en exceso. Finalmente, se añadieron 25 ml de acetona fría antes de la valoración potenciométrica con hidróxido de sodio etanólico 0,5N. El peso de la muestra osciló entre 1 y 2 gramos y el ensayo se realizó por triplicado. Se repitió el ensayo con tiempos de reacción más largos, sin apreciarse variaciones en los resultados. La piridina, el cloruro de acetilo y el tolueno fueron suministrados por Panreac. La N,N-dimetilformamida (DMF) y la acetona por Carlo Erba.

4.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS LIGNINAS

4.3.1 Técnicas de análisis en estado sólido

4.3.1.1 Análisis Elemental

Se determinó la composición atómica de LIG-ULEX-FOR, LIG-ULEX-MWL y de LIG-ORG. El C, el H, el N y el S se determinan directamente y el O se calcula por diferencia.

Tabla 4.2: resultados obtenidos por análisis elemental

Tipo de Lignina	%C	%H	%N	%S	%O
LIG-ULEX-FOR	53,8	6,4	3,1	0,19	36,51
LIG-ULEX MWL	56,5	6,6	0,75	< 0,05	-36,1
LIG-ORG	64,8	5,6	0,2	< 0,1	-29,3

Como los principales monómeros identificados en la lignina son unidades de fenilpropano (H, G y S), es habitual representar la composición atómica de una lignina referenciada a 9 átomos de carbono, teniendo en cuenta los resultados del análisis elemental:

Tabla 4.3: fórmula C9 para cada lignina

Tipo de Lignina	Fórmulas C9 simplificadas	Peso molecular fórmula C9
LIG-ULEX-FOR	C ₉ H _{12.73} N _{0.44} O _{4.58} S _{0.01}	200,91 g/mol
LIG-ULEX MWL	C ₉ H _{12.50} N _{0.10} O _{4.32}	191,31 g/mol
LIG-ORG	C ₉ H _{9.25} N _{0.02} O _{3.05}	166,64 g/mol

Es destacable la mayor cantidad de nitrógeno presente en LIG-ULEX-FOR. La reducción de su contenido de carbono respecto a LIG-ORG puede deberse a la presencia de un mayor número de unidades condensadas, que se correlaciona también con el mayor peso molecular de su fórmula C9.

4.3.1.2 Análisis FTIR

El espectro infrarrojo medio muestra la típica huella dactilar de la lignina, con una banda muy ancha en la zona relacionada con los grupos OH (entre 3000-3700 cm⁻¹). En principio, la presencia de grupos hidroxilo es interesante para poder modificar químicamente la lignina, pero habrá que estudiar otros parámetros para definir su potencial utilidad, como su peso molecular y su solubilidad. Los espectros de ambas ligninas, LIG-ULEX-FOR y LIG-ORG, son muy similares, con los picos principales en las mismas longitudes de onda. Además de la banda OH, presenta los picos asociados a grupos metilo y metileno entre 2935 y 2845 cm⁻¹, presentes en las cadenas laterales de las estructuras aromáticas de la lignina. También los picos asociados a las vibraciones del esqueleto aromático, 1600 y 1510 cm⁻¹, están presentes en longitudes de onda equivalentes para ambas ligninas.

Sin embargo, tal como se ha explicado en el apartado 4.1.1.2, existen pequeñas diferencias que nos pueden ayudar a identificar qué tipo de unidades (H, G o S) son las mayoritarias en cada lignina analizada. A continuación, mostramos los espectros FTIR superpuestos de ambas ligninas, que se han normalizado respecto al pico a 1514 cm^{-1} para poder calcular la relación entre la concentración de unidades siringuil (S) y unidades guayacil (G), tal como se indica en diferentes fuentes bibliográficas^{63,134–137}:

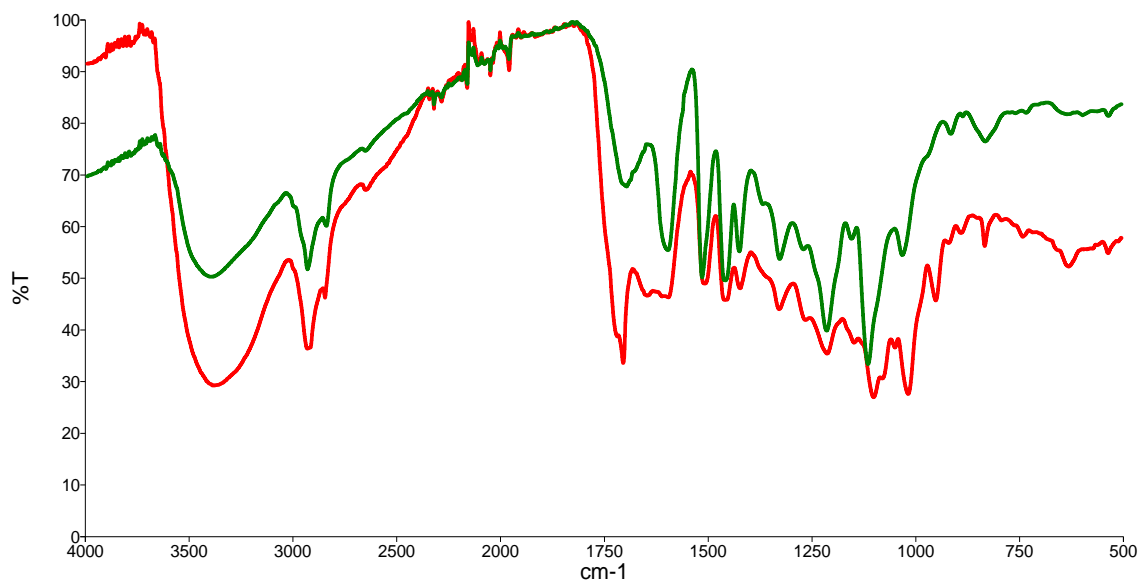


Figura 4.7: espectros ATR-FTIR de LIG-ULEX-FOR (línea roja) y de LIG-ORG (línea verde), normalizados respecto al pico a 1514 cm^{-1}

Según las citadas fuentes, es posible comparar, a través del espectro FTIR de las ligninas, la concentración relativa de unidades S respecto a las unidades G, si bien no de manera cuantitativa, sí a modo comparativo entre muestras de dos o más ligninas dadas. Para ello se calcula el cociente entre las áreas bajo los picos a 1325 cm^{-1} (asociado a unidades S) y a 1267 cm^{-1} (asociado a unidades G). Cuanto mayor sea este valor, mayor presencia relativa de unidades S frente a unidades G.

En la tabla 4.4 se identifican los picos principales de ambos espectros, indicando el punto máximo y su intensidad relativa. También se describe la vibración de enlace correspondiente^{115,135,136}.

Tabla 4.4: identificación de picos en los espectros FTIR de las ligninas LIG-ULEX-FOR y LIG-ORG

Pico (cm ⁻¹) LIG-ULEX-FOR	Pico (cm ⁻¹) LIG-ORG	Vibración de enlace
3380 (ancha)	3400 (ancha)	O-H tensión
2920/2850 (fuerte)	2935/2845 (fuerte)	C-H tensión (grupos metilo y metileno)
1718/1705 (fuerte)	1700 (media)	C=O tensión (grupos carbonilo no conjugados)
1645 (media)	-	C=O tensión (grupos carbonilo conjugados)
1610/1595 (media)	1612/1595 (fuerte)	C=C aromático tensión (S>G)
1514 (fuerte)	1514 (fuerte)	C=C aromático tensión (G>S)
1455 (fuerte)	1455 (fuerte)	C-H deformación asimétrica (grupos metilo y metileno)
1425(media)	1425(media)	C=C aromático tensión + C-H deformación en el plano
1367 (hombro)	1367 (hombro)	C-H alifático, tensión en CH ₃ (no en OCH ₃)
1325(media)	1325(media)	C-O tensión en anillos S
1267 (baja)	1267 (baja)	C-O tensión en anillos G
1212 (media-fuerte)	1212 (fuerte)	C-C + C-O, tensión
1163 (baja)	-	C=O conjugados de grupos éster, típica en ligninas HGS
1147 (fuerte)	1152 (fuerte)	C-H aromático, deformación en el plano típica de unidades tipo G
-	1113 (media)	C-H aromático, deformación en el plano típica de unidades tipo S
1098 (fuerte)	1092 (media)	C-O deformación en alcoholes secundarios y éteres alifáticos
1048 (baja) 1015 (fuerte)	1030 (media)	C-O deformación en alcoholes primarios + C-H aromático
948 (media)	-	CH=CH deformación fuera del plano
918 (baja)	911 (baja)	C-H aromático, deformación fuera del plano, típica en unidades tipo G
830 (media)	830 (media)	C-H, deformación fuera del plano, típica en unidades tipo S

En la región de los grupos carbonilo, se observan señales en ambas ligninas entre 1720 y 1700 cm⁻¹, correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces C=O no conjugados con el anillo aromático. En la lignina LIG-ULEX-FOR se observa además una señal intensa a 1645 cm⁻¹, que se asigna a la tensión de los enlaces C=O conjugados, que puede deberse también a formiatos formados durante el proceso de obtención de esta lignina con ácido fórmico.

Los picos asociados a las ligninas tipo G aparecen en ambos espectros: 1267, 1152-1147 y 918-911 cm⁻¹. Sin embargo, hay dos picos que permiten definir una pequeña diferencia entre ambas ligninas. El primero sale a 1163 cm⁻¹ en la lignina LIG-ULEX-FOR, con pequeña intensidad, pero que se asocia típicamente a ligninas del tipo HGS. El otro sale a 1113 cm⁻¹ en la lignina LIG-ORG, que lo asociamos al pico descrito en la literatura como 1125 cm⁻¹, típico de unidades S.

Los picos a 1325 y 1267 cm⁻¹, asociados a la vibración de tensión del enlace C-O del anillo aromático, están presentes en ambas ligninas. El área relativa entre ambos picos nos da la relación S/G:



Tabla 4.5: valores de la relación S/G calculada por FTIR

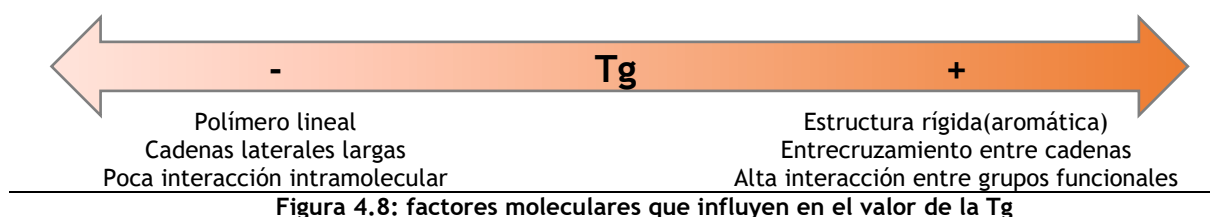
Lignina	Relación S/G	Tipo de lignina
LIG-ULEX-FOR	2,79	HGS
LIG-ORG	5,93	GS

Los valores obtenidos para la relación S/G concuerdan con el resto de las señales del espectro infrarrojo, en las que se observó para la lignina LIG-ORG una mayor presencia de unidades S a través del pico a 1113 cm^{-1} . Por otra parte, la lignina LIG-ULEX-FOR presenta, además de las señales típicas de las ligninas tipo G, también la presencia de señales asociadas a ligninas tipo HGS, a través del pico a 1163 cm^{-1} . Los valores obtenidos de la relación S/G son del mismo orden que los descritos en estudios previos¹³⁶, en los que se señalaba que las ligninas procedentes de maderas duras presentan valores de S/G más altos, y las procedentes de maderas blandas o herbáceas valores más bajos. Este aspecto también se ajusta a la realidad experimental, ya que la lignina LIG-ULEX-FOR procede de un arbusto como el *Ulex europeaus*, mientras que la lignina LIG-ORG procede de maderas duras, tal como se indicó en la descripción del apartado 4.2.3.

Por tanto, según la clasificación descrita por Faix en 1991¹¹⁵, basada en estudios previos de Creighton et al. en los años 40 del siglo XX, podemos indicar que la lignina LIG-ULEX-FOR es del tipo HGS, mientras que la lignina LIG-ORG es del tipo GS.

4.3.1.3 Propiedades Térmicas

Además de la caracterización química, también se analizaron las propiedades térmicas de ambas ligninas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se ven importantes diferencias entre LIG-ULEX-FOR y LIG-ORG. El objetivo de este ensayo es determinar el valor de Tg para cada una de ellas, ya que este parámetro está directamente relacionado con el grado de entrecruzamiento de una macromolécula, el grado de interacción intramolecular, el grado de ramificación y de movilidad de cadenas laterales, así como de la rigidez de las cadenas y la distancia entre puntos de entrecruzamiento.



Para determinar el valor de Tg de las ligninas, primero se borra la historia térmica de la muestra mediante calentamiento a 90°C durante 1 hora. Este pretratamiento térmico es necesario para visualizar la Tg con claridad, ya que si analizamos directamente las muestras sin pretratamiento aparecen diferentes fenómenos que ocultan el valor real de la Tg. En el caso de la lignina LIG-ULEX-FOR, lo que se observa es una entalpía de reacción endotérmica muy ancha alrededor de 100°C , que se puede deber a la evaporación de humedad presente en la muestra. En el caso de la lignina LIG-ORG, si realizamos un primer barrido sin haber borrado previamente la historia térmica, lo que observamos es un fenómeno de vitrificación, que es un fenómeno típico en el análisis de polímeros por DSC, que se produce cuando las cadenas del polímero se compactan entre sí a una temperatura inferior a su Tg máxima y necesitan una aportación de energía que desbloquee esa configuración. A este proceso de aporte de energía es a lo que se llama borrado de la historia térmica. Normalmente, este proceso se puede realizar por calentamiento isoterma o dinámico hasta altas temperaturas, pero en el caso de la lignina no debemos hacerlo porque se han descrito reacciones de condensación intramolecular a temperaturas superiores a 100°C , que darían lugar a la formación de estructuras aromáticas más rígidas y que falsearían el valor real de Tg de la lignina con la que estamos trabajando¹⁰⁰. Por este motivo se escoge una temperatura de 90°C para el pretratamiento térmico, suficiente para borrar la historia térmica sin producir reacciones indeseadas.

Si analizamos por DSC las muestras después del pretratamiento térmico, se observan los valores de Tg de una manera mucho más clara, como se observa en las gráficas.

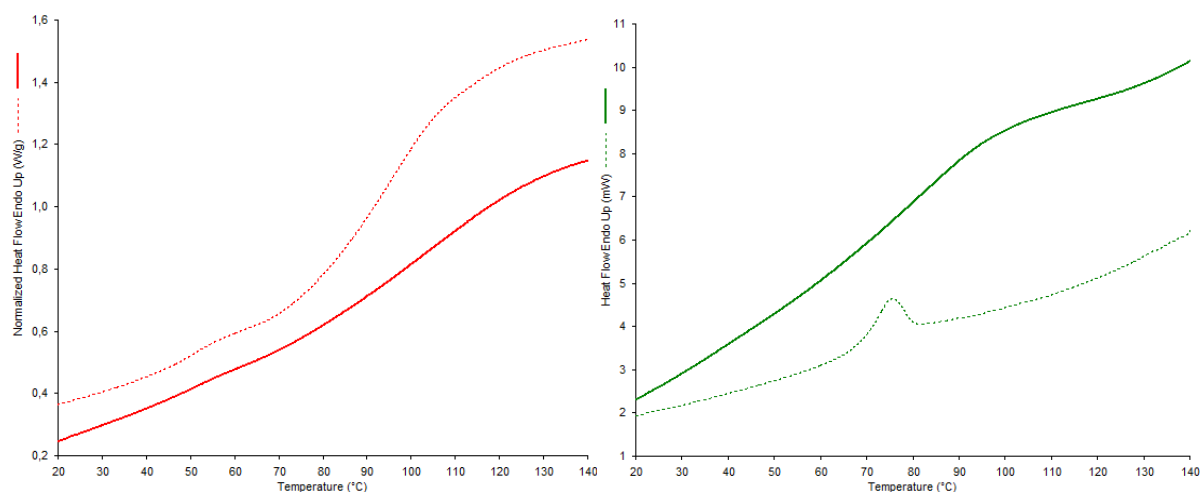


Figura 4.9: Gráficas de DSC a velocidad de calentamiento de 10°C/min. En rojo LIG-ULEX-FOR y en verde LIG-ORG. Línea punteada antes del pretratamiento y línea continua después del borrado de historia térmica

Tabla 4.6: Valores obtenidos de Tg en análisis DSC con una velocidad de calentamiento de 10°C/min

Lignina	Tg sin pretratamiento térmico (°C)	Tg tras borrado historia térmica (°C)
LIG-ULEX-FOR	no visible por endoterma	102
LIG-ORG	68 (onset)	76

Los resultados obtenidos nos indican que la lignina LIG-ULEX-FOR presenta un mayor grado de entrecruzamiento y de rigidez estructural, lo que se traduce en un mayor valor de Tg. Esto puede ser debido a la mayor severidad del tratamiento por el que se obtuvo esta lignina, que pudo provocar la autocondensación de las unidades aromáticas básicas dando lugar a estructuras más complejas de mayor peso molecular. Al mismo tiempo, el mayor valor de Tg y, por ende, el mayor grado de entrecruzamiento, también se puede traducir en una peor solubilidad de la lignina en disolventes orgánicos, tal como se ha observado experimentalmente.

Menores valores de Tg se han descrito para ligninas con mayor contenido en grupos metoxi (unidades S), ya que este factor limitaría los enlaces cruzados C-C entre anillos aromáticos, favoreciendo una mayor movilidad intramolecular. Esta relación entre la Tg de la lignina y la relación S/G fue observada por Olsson y Salmén¹³⁸, y concuerda con los resultados obtenidos a partir de los espectros FTIR de las ligninas LIG-ULEX-FOR y LIG-ORG, de los que concluimos un mayor contenido de unidades S en la lignina LIG-ORG.

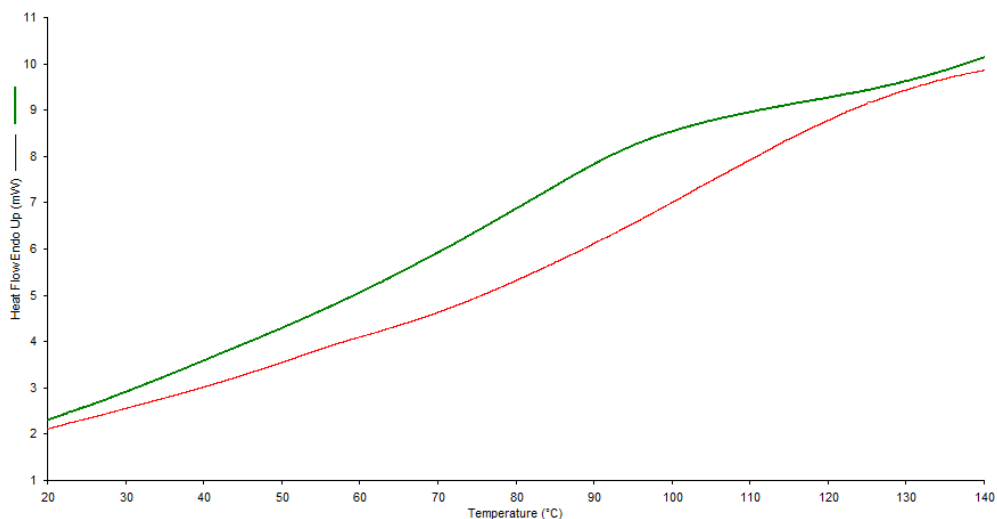


Figura 4.10: Gráficas de DSC superpuestas con transiciones claramente diferenciadas. En rojo LIG-ULEX-FOR y en verde LIG-ORG

Para estudiar la estabilidad térmica de las ligninas y su perfil de termodegradación, se realizaron sendos barridos en la termobalanza (TGA) desde 50°C hasta 600°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno. Se calculó la temperatura cuando la pérdida de peso es del 5%, como medida para determinar hasta qué temperatura la lignina es en principio procesable sin que sufra daños estructurales. Hay que tener en cuenta que, aunque gravimétricamente no haya una degradación apreciable, sí que pueden existir alteraciones en la estructura química de la lignina a partir de temperaturas menores¹⁰⁰. Por otra parte, ambas ligninas muestran una pérdida de peso similar hasta 150°C, que puede deberse a compuestos volátiles presentes. En el caso de la lignina LIG-ULEX-FOR el porcentaje de peso perdido hasta 150°C es de 2,7%, frente al 2,2% de la lignina LIG-ORG.

Hasta los 200°C, el perfil de pérdida de peso es prácticamente el mismo para ambas ligninas, pero a partir de esa temperatura empiezan a aparecer grandes diferencias, ya que la lignina LIG-ULEX-FOR se degrada a mucha mayor velocidad que la lignina LIG-ORG. De todas formas, somos capaces de identificar eventos de descomposición térmica en los mismos rangos de temperaturas para ambas ligninas, que se cuantifican en la tabla 4.7. Estos rangos térmicos se calculan a partir de la primera derivada de la curva de pérdida de peso que nos da el software.

Tabla 4.7: Valores de temperatura a la que se alcanza el 5% de pérdida de peso ($T_{5\%}$); temperatura a la que la velocidad de degradación es máxima ($T_{m\acute{a}x}$); valores de pérdida de peso en los diferentes eventos identificados (T_{des}); y porcentaje de residuo remanente a 600°C

Lignina	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	T_{des1} (150-420°C)	T_{des2} (420-600°C)	Residuo a 600°C (%)
			Pérdida de peso (%)	Pérdida de peso (%)	
LIG-ULEX-FOR	167	250	44,1	16,2	36,7
LIG-ORG	188	400	39,2	14,8	43,5

A medida que aumenta la temperatura, se producen 2 eventos bien diferenciados de pérdida de peso, en los que calculamos la pérdida de peso para cada lignina (en porcentaje). El primer evento puede asociarse a la descomposición de las cadenas laterales y a la disgregación de la estructura de la lignina en sus moléculas individuales para formar fenoles sustituidos

(monómeros), liberando gases como H₂O, CO y CO₂. Este primer evento en la lignina LIG-ULEX-FOR muestra dos subetapas bien diferenciadas por la pendiente de pérdida de peso, ya que entre 150 y 285°C pierde más de un 20% de su peso, mientras que la lignina LIG-ORG sólo pierde un escaso 8% en el mismo rango térmico. El segundo evento de pérdida de peso se asocia a la descomposición de los anillos aromáticos en gases como CO, CO₂ y CH₄, por encima de 450°C^{123,137}. Finalmente, se determina el porcentaje de peso residual cuando la pérdida de peso comienza a estabilizarse, asociándose este residuo a estructuras aromáticas complejas, muy condensadas, formadas a altas temperaturas¹²³.

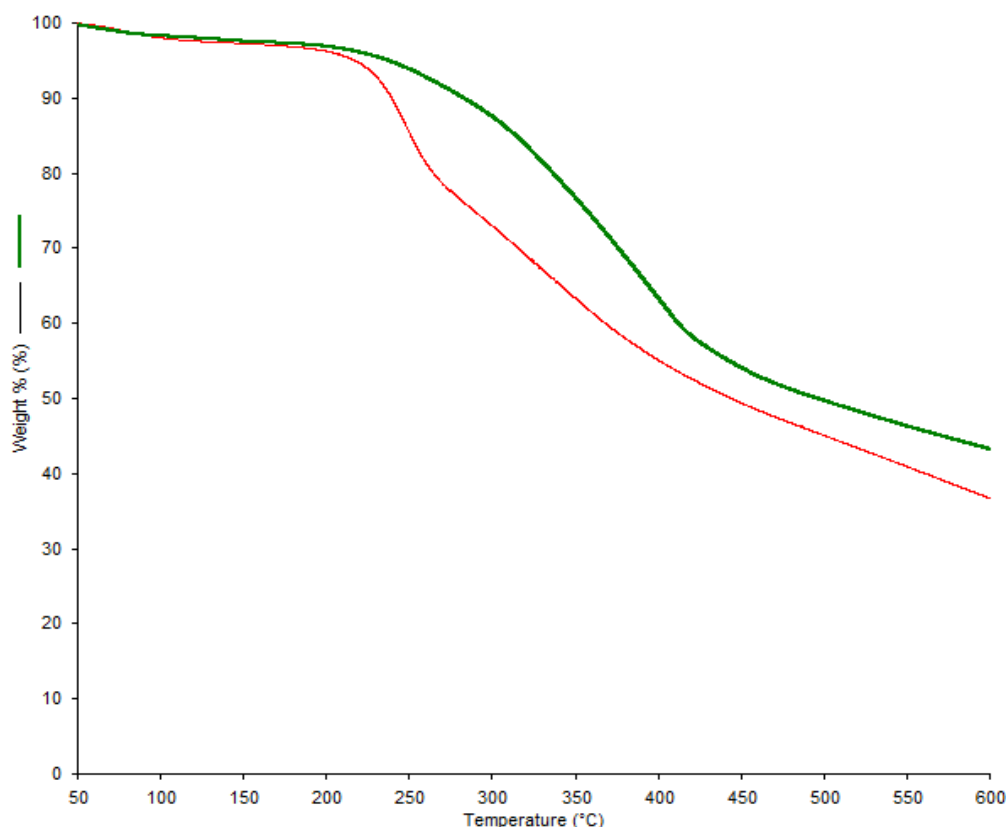


Figura 4.11: Gráficas de TGA superpuestas. En rojo LIG-ULEX-FOR y en verde LIG-ORG

Los resultados obtenidos indican claramente que la lignina LIG-ULEX-FOR se degrada a mayor velocidad que la lignina LIG-ORG. Sin embargo, hasta los 200°C su comportamiento es similar, por lo que hasta esa temperatura ambas ligninas podrían procesarse de la misma manera sin sufrir daños estructurales.

4.3.2 Técnicas de análisis en disolución

La solubilidad de las ligninas bajo estudio ha sido determinante a la hora de conseguir caracterizarlas en mayor o menor profundidad. En el caso de LIG-ULEX-FOR, se han probado multitud de disolventes, siendo completamente insoluble en la mayoría de ellos (cloroformo, tolueno, éter etílico, dioxano, tetrahidrofurano, acetona...). Sólo se ha conseguido una solubilidad parcial en dimetilsulfóxido (DMSO) y en N, N-dimetilformamida (DMF). Por este motivo hemos considerado necesario derivatizar la LIG-ULEX-FOR por el método de la acetilación, consiguiendo así mayor solubilidad en los disolventes empleados en otras técnicas

4. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LIGNINAS

de análisis, como el THF para la determinación de la distribución de pesos moleculares por GPC. Como la solubilidad en THF de la lignina Formosolv acetilada (LIG-ULEX-FOR-AC) tampoco es total, se ha determinado la fracción soluble, parámetro que ha de tenerse en cuenta a la hora de sacar conclusiones sobre los resultados obtenidos.

A continuación, se describe de manera detallada el procedimiento de acetilación de la lignina LIG-ULEX-FOR:

- 1- Se pesan con precisión en un matraz Erlenmeyer de boca esmerilada alrededor de 200 mg de LIG-ULEX-FOR, sobre los que se adicionan 15 ml de DMF.
- 2- Se calienta bajo agitación a 40°C durante 30 minutos, para favorecer la disolución, aunque sólo se consigue parcialmente y se aprecian partículas en suspensión. Esta suspensión es de color marrón oscuro.



Figura 4.12: fotos de la lignina LIG-ULEX-FOR (izquierda) y de la suspensión en DMF (derecha)

- 3- Se introduce el matraz en un baño de hielo y se añaden 5 ml de una disolución 0,1 N de cloruro de acetilo en tolueno, seguidos de 1 ml de piridina.
- 4- Se calienta la mezcla bajo agitación, conectando el matraz a un refrigerante, hasta alcanzar la temperatura de reflujo a unos 60°C.
- 5- La temperatura llega a 75°C y se empiezan a formar gotas amarillas en la pared del matraz. Se mantiene esta temperatura durante 1 hora, tiempo durante el cual las gotas formadas en la pared del matraz van adquiriendo un tono más anaranjado.
- 6- Se lava el interior del refrigerante con 15 ml de agua destilada fría y se pasa el matraz a un baño de agua-hielo, añadiendo a la mezcla de reacción otros 15 ml de agua destilada fría, que ayudará a descomponer el exceso de piridina. Se deja 30 minutos en frío, agitando manualmente cada 10 minutos.
- 7- Se añaden a la mezcla 200 ml de una disolución de HCl 0,1 N provocando la precipitación de la lignina acetilada. Se deja reposar 5 minutos.



Figura 4.13: fotos de las gotas formadas durante la reacción de acetilación (izquierda) y del precipitado en suspensión cuando se añade HCl 0,1 N (derecha)

- 8- Se filtra a vacío y el producto retenido se lava 5 veces con 25 ml de agua destilada para neutralizar el ácido.
- 9- El papel de filtro se mete en la estufa a 60°C durante 24 horas, pesando finalmente la lignina acetilada, que se obtiene con un 98,4% de rendimiento.



Figura 4.14: fotos de la lignina acetilada LIG-ULEX-FOR-AC

El espectro FTIR del producto acetilado, LIG-ULEX-FOR-AC, muestra un descenso muy notable de la banda OH, mientras que aparecen las bandas típicas del grupo aceto: 1739 cm^{-1} (vibración de tensión del enlace C=O); 1370 cm^{-1} (vibración de flexión del enlace C-H); 1220, 1155 y 1131 cm^{-1} (vibraciones del enlace C-O).

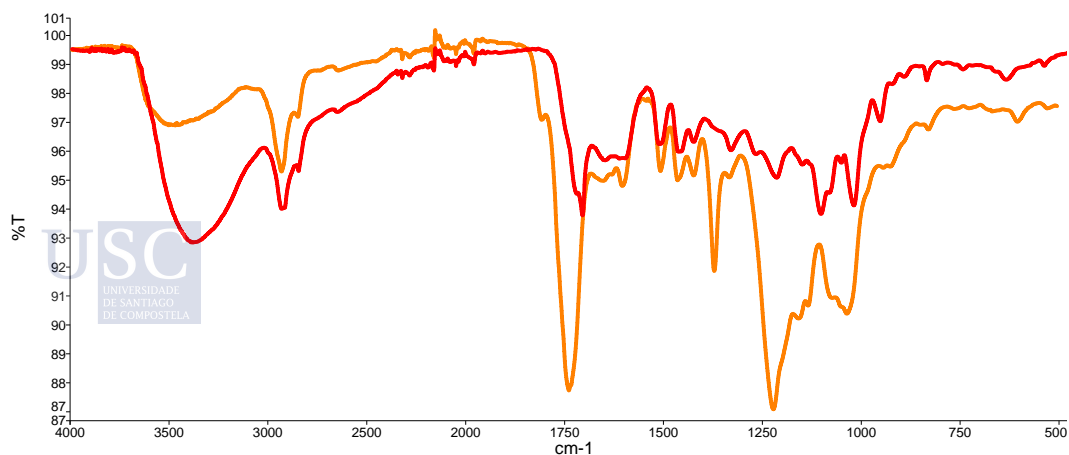


Figura 4.15: espectros FTIR de la lignina LIG-ULEX-FOR sin acetilar (rojo) y acetilada (naranja)

4. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LIGNINAS

Para calcular la fracción soluble en THF, se disolvieron 26,6 mg de *LIG-ULEX-FOR-AC* en 25 ml de THF (aproximadamente 1000 ppm), que se mantuvieron bajo agitación a 40°C durante 6 horas. Posteriormente, se dejó la disolución otras 24 horas a temperatura ambiente y se volvió a calentar a 40°C durante 3 horas. A continuación, se dejó recuperar temperatura ambiente y se procedió a filtrar la disolución con bomba de vacío sobre papel de filtro en embudo Büchner, reteniendo todas las partículas mayores de 15 micras. Se lavó el sólido retenido en el filtro con 25 ml de THF y se dejó secar en la estufa a 70°C durante 1 hora, para evaporar el disolvente. Finalmente se determinó en mufla el peso del residuo, pudiendo calcular así el porcentaje de solubilidad de *LIG-ULEX-FOR-AC* en THF, disolvente que se empleará como fase móvil en la determinación del peso molecular por GPC. Este cálculo del porcentaje de solubilidad es por lo tanto muy importante para entender que los resultados de distribución de pesos moleculares de la lignina *LIG-ULEX-FOR-AC* sólo corresponderán a la fracción soluble, quedando la fracción insoluble, de mayor peso molecular, fuera de la cuantificación.

$$\text{FRACCIÓN INSOLUBLE } \textit{LIG-ULEX-FOR-AC} \text{ (en THF)} = \frac{2,2 \text{ mg}}{26,6 \text{ mg}} \times 100 = 8,3\%$$

En el caso de la lignina *LIG-ORG*, su solubilidad en THF, DMF y DMSO es total, por lo que no ha sido necesario derivatizarla para su caracterización.

4.3.2.1 Peso Molecular

La compleja y heterogénea estructura química de la lignina es probablemente la principal razón por la que esta macromolécula natural no ha sido hasta ahora plenamente explotada industrialmente, ni como precursor de síntesis para la formulación de polímeros ni como plataforma para productos químicos renovables. Un parámetro clave para entender la estructura química es la distribución de masas molares. GPC es probablemente la técnica más común para obtener esta información.

Como ya hemos indicado, la lignina *LIG-ULEX-FOR* no es soluble en la fase móvil del GPC, por lo que decidimos derivatizarla mediante acetilación, correspondiendo los resultados obtenidos a la fracción soluble en THF de la muestra *LIG-ULEX-FOR-AC*.

La lignina *LIG-ORG* es muy soluble en THF, por lo que no fue necesaria su derivatización para realizar el análisis de GPC. La variación de peso molecular entre lignina acetilada y sin acetilar es despreciable cuando hablamos de macromoléculas como estas, por lo que la comparación que haremos se considera totalmente representativa.

Si observamos los cromatogramas de ambas ligninas, *LIG-ULEX-FOR-AC* y *LIG-ORG*, se aprecia un ligero desplazamiento a la izquierda para la primera de ellas, indicando una distribución molecular que tiende a mayores masas molares.

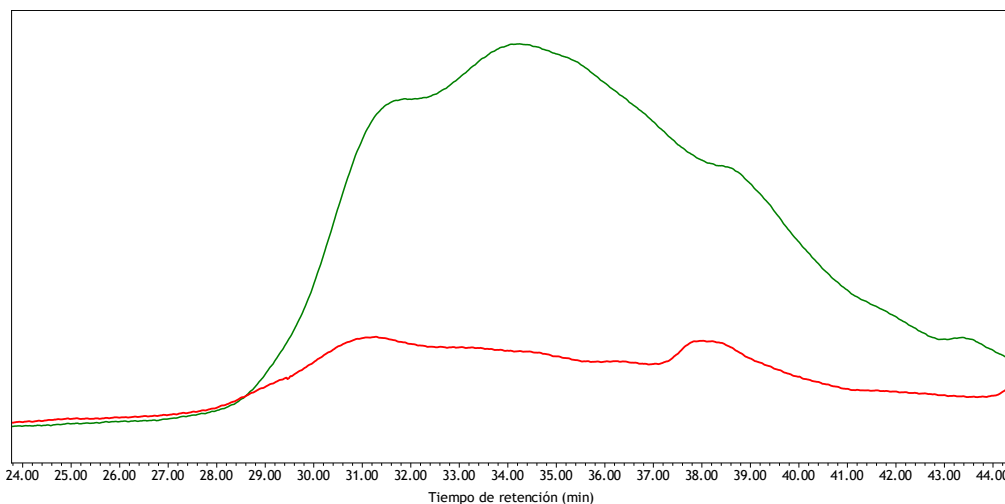


Figura 4.16: cromatogramas GPC de LIG-ULEX-FOR-AC (rojo) y LIG-ORG (verde), superpuestos

Las diferencias en la distribución de pesos moleculares se aprecian mejor si ampliamos los cromatogramas e indicamos el peso del pico principal (Mp), que para LIG-ULEX-FOR-AC eluye alrededor de los 31 minutos y para LIG-ORG alrededor de los 34 minutos:

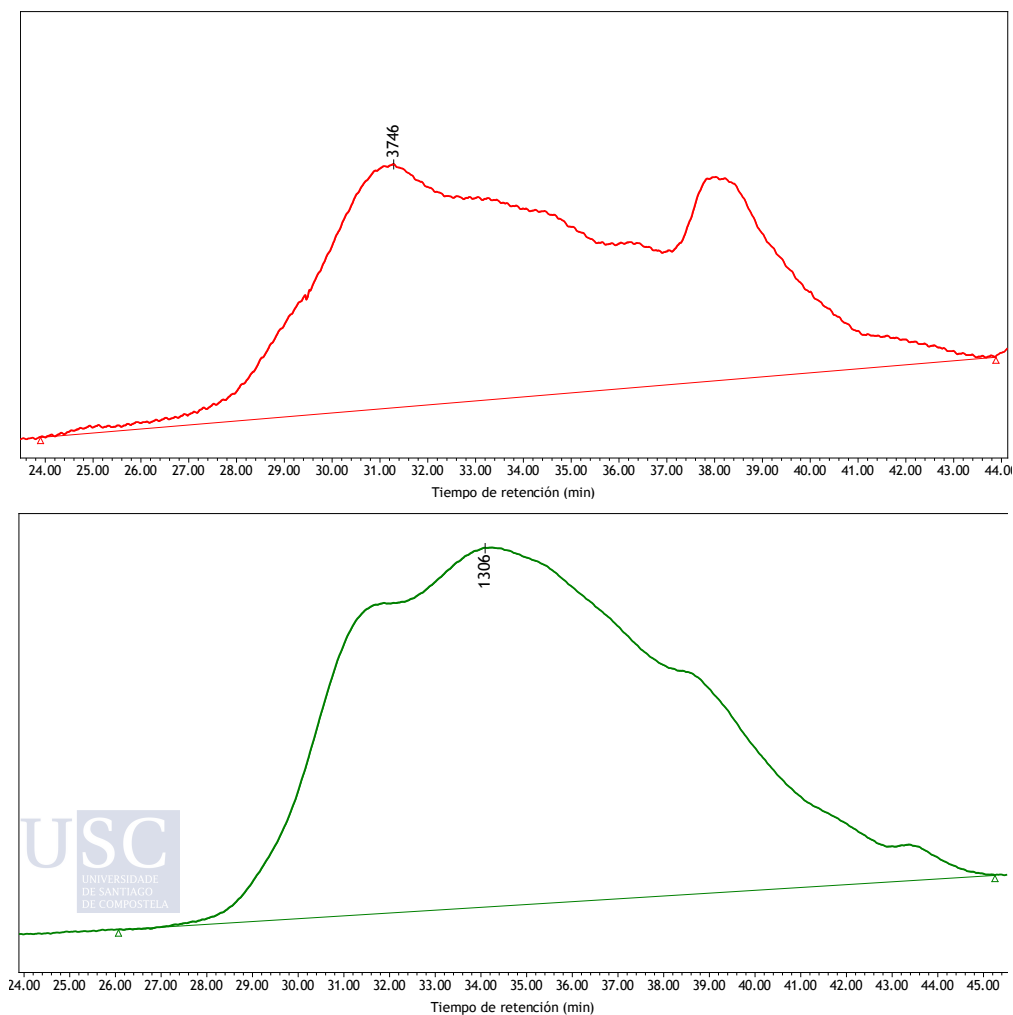


Figura 4.17: cromatogramas ampliados de LIG-ULEX-FOR-AC (rojo) y LIG-ORG (verde)

4. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LIGNINAS

Observamos que, aunque la lignina **LIG-ULEX-FOR-AC** presenta un pico destacado a pesos moleculares relativamente bajos (tiempo de retención 38 minutos), este grupo de especies representa menos de la cuarta parte del total de moléculas en esta lignina (ver figura 4.18), por lo que su contribución a los valores de pesos moleculares medios calculados no es suficientemente significativa. Por otra parte, la distribución de pesos moleculares de la lignina **LIG-ORG** es más simétrica, con el pico máximo aproximadamente en el punto medio de la curva de elución.

En las gráficas de la figura 4.18 se muestran los mismos cromatogramas, pero representados frente al logaritmo de pesos moleculares en el eje X, al mismo tiempo que se muestra la contribución acumulada de cada peso molecular sobre el total de especies presentes (eje Y secundario).

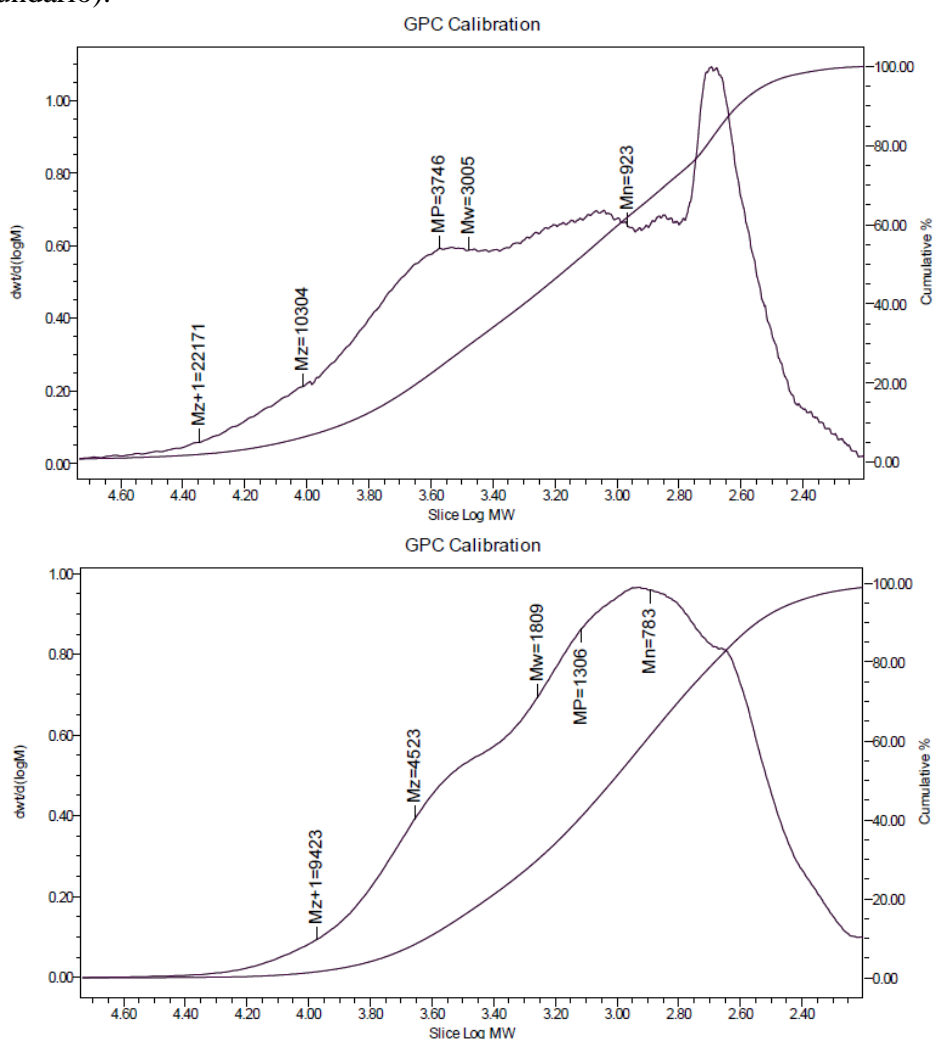


Figura 4.18: representación de la distribución y del % acumulado de pesos moleculares para la lignina **LIG-ULEX-FOR-AC** (arriba) y la lignina **LIG-ORG** (abajo)

De manera resumida, los resultados de pesos moleculares obtenidos son los mostrados en la siguiente tabla:

Tabla 4.8: resultados de distribución de pesos moleculares para las ligninas **LIG-ULEX-FOR-AC** y **LIG-ORG**

Lignina	Mp	Mw	Mn	POLIDISPERSIDAD
LIG-ULEX-FOR-AC	3746	3005	923	3,26
LIG-ORG	1306	1809	783	2,31

Los valores de peso molecular y de polidispersidad nos indican que la lignina **LIG-ULEX-FOR-AC** presenta una distribución de pesos moleculares que se desplaza hacia mayores masas, si la comparamos con **LIG-ORG**. Además, debemos tener en cuenta que **LIG-ULEX-FOR-AC** no representa la totalidad de la lignina **LIG-ULEX-FOR**, ya que hemos visto que más del 8% de ella es insoluble en la fase móvil del GPC. Esta fase insoluble es, previsiblemente, la de mayor peso molecular, por lo que los valores obtenidos para **LIG-ULEX-FOR-AC** estarían infravalorados respecto a la realidad de la lignina **LIG-ULEX-FOR**, obtenida en nuestro laboratorio por el método Formosolv a partir de *Ulex europeus*.

4.3.2.2 Análisis RMN

Con el objetivo de comprender mejor la estructura química de la lignina de *Ulex europeus* obtenida en nuestro laboratorio, se analizaron por RMN las dos ligninas indicadas al comienzo del apartado 4.2: la obtenida por el proceso Formosolv y la obtenida por el proceso MWL. Como las ligninas MWL suelen presentar una estructura poco alterada respecto a la lignina nativa en la planta, podremos conocer hasta qué punto hemos modificado su estructura química con el tratamiento de obtención con ácido fórmico.

También analizaremos finalmente los espectros de RMN de la lignina **LIG-ORG**, con el objetivo de compararla con la lignina obtenida a partir de *Ulex europeus*.

RMN ^{13}C

En el espectro RMN de ^{13}C de la lignina **LIG-ULEX-FOR** (rojo en figura 4.19) destaca la debilidad de las señales en la región de los carbonos aromáticos, entre 160 y 95 ppm. Esto indica que donde había un enlace C-H del anillo aromático, después del tratamiento con ácido fórmico ha resultado fuertemente dañado o incluso ha desaparecido, probablemente debido a la formación de estructuras condensadas a través de enlaces C-C entre unidades aromáticas.

En la región alifática destacan los picos alrededor de 77, 70 y 68 ppm, además del pico metoxi a 56 ppm. Por debajo de 50 ppm también se ha perdido la mayor parte de la funcionalidad alifática de la lignina, habiendo resistido simplemente la señal a 29 ppm.

Los dos picos alrededor de 170 y 162 ppm se corresponden a carbonos carbonílicos de ésteres, probablemente formiatos generados durante el tratamiento con ácido fórmico.

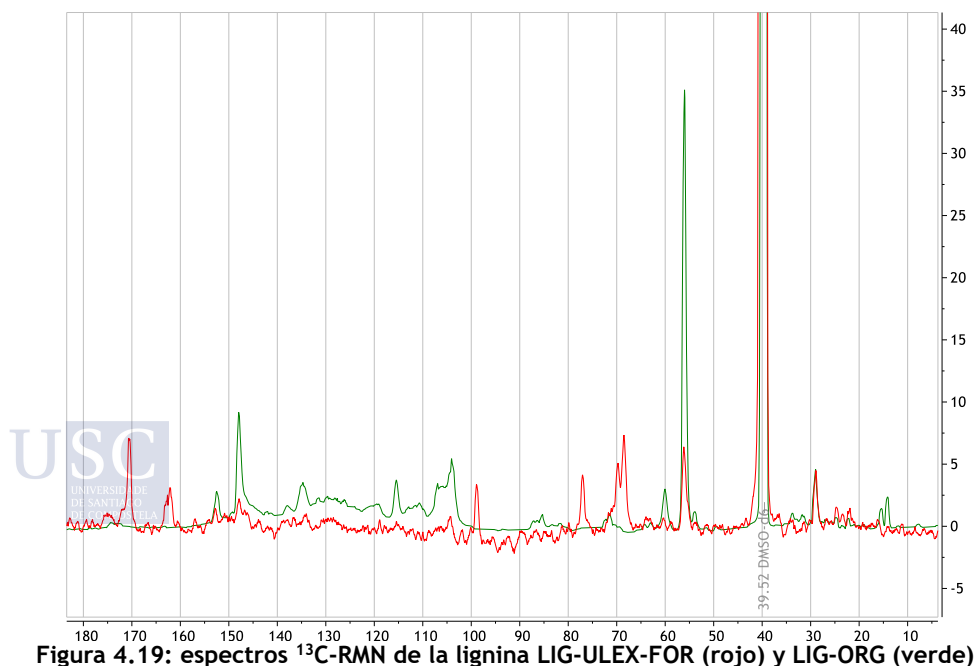


Figura 4.19: espectros ^{13}C -RMN de la lignina **LIG-ULEX-FOR** (rojo) y **LIG-ORG** (verde)

4. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LIGNINAS

Por otra parte, el espectro de la lignina **LIG-ORG** (verde en figura 4.19) muestra señales más definidas en la región aromática, mientras que en la región alifática la intensidad de los picos es menor, salvo el gran pico metoxi a 56 ppm. La asignación más precisa de picos se muestra en la tabla 4.9.

Tabla 4.9: asignación de picos RMN-¹³C para **LIG-ULEX-FOR y **LIG-ULEX-MWL** (figura 4.19)**

δ_c (ppm) LIG-ULEX-FOR	δ_c (ppm) LIG-ULEX-ORG	Asignación
170	-	C=O de ésteres no conjugados
162	-	C=O de ésteres conjugados
152,8	152,5	C3 y C5 en unidades S eterificadas
147,9	148	C3 en unidades G no eterificadas
134,0	134,7	C1 en unidades S no eterificadas
-	119,5	C6 en unidades G
-	115,5	C5 en unidades G
-	106,9	C2 y C6 en unidades S
104,4	104	C2 y C6 en unidades S
98,4	-	Posible contaminación por carbohidratos
-	85,3	C α en subestructuras con enlaces β - β'
76,5	-	C β en subestructuras con enlaces β -O-4', β -5' y β - β'
69,4	71,6	Posible contaminación por carbohidratos
67,9	-	Posible contaminación por carbohidratos
-	60,1	C γ en subestructuras con enlace β -O-4'
55,6	56,0	Grupos metoxi aromáticos
53,9	53,9	C β en subestructuras con enlaces β -5' y β - β'
28,6	29,0	C alifáticos
-	15,3	C alifáticos
-	14,1	C alifáticos

La asignación de picos^{96,127} en la tabla 4.9 muestra que en la lignina tratada con ácido fórmico las estructuras aromáticas han sufrido más modificaciones estructurales, mientras que las señales relativas a las cadenas laterales indican mayor supervivencia de los enlaces en C β , ya que las señales típicas de C α y C γ sólo se ven en el espectro de la lignina **LIG-ORG**.

El análisis inicial muestra mayor variedad funcional en la lignina **LIG-ORG** que en la **LIG-ULEX-FOR**, pero el análisis más fino y semicuantitativo lo realizaremos a través del espectro RMN bidimensional HSQC.

RMN HSQC

Nos centraremos en el análisis del espectro RMN bidimensional para investigar la estructura molecular de las ligninas. En general, los espectros HSQC podrían dividirse en tres regiones de correlación ^1H - ^{13}C , correspondientes a las regiones alifática (aproximadamente $\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ 0-50/0-2,5 ppm), alifática oxigenada (aproximadamente $\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ 50-100/2,5-6,5 ppm) y aromática (aproximadamente $\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ 100-160/5,5-9 ppm). Aunque en el espectro ^{13}C -RMN de la lignina **LIG-ULEX-FOR** no se aprecien bien todas las señales de carbonos aromáticos, el espectro HSQC puede arrojar algo de luz sobre la identificación de las estructuras que han resultado del tratamiento de esta lignina con ácido fórmico durante su proceso de obtención. Para que este análisis sea completo vamos a compararlo con el espectro HSQC de la lignina **LIG-ULEX-MWL**, la cual no ha debido de sufrir tantas alteraciones estructurales como la **LIG-ULEX-FOR**. A simple vista ya observamos que el número e intensidad de las señales de la lignina obtenida tras tratamiento severo, con ácido fórmico, es muchísimo menor que el de la lignina obtenida por tratamiento suave (MWL), tal como se observa en la figura 4.20, lo que significa que la variabilidad funcional de las estructuras que forman la lignina se ha perdido en su gran mayoría, bien por descomposición en unidades más sencillas y homogéneas o bien por autocondensación de sus estructuras aromáticas. Dada la distribución de pesos moleculares obtenida para **LIG-ULEX-FOR**, la opción más probable es la autocondensación, dando lugar a moléculas de mayor peso molecular. Comprobaremos esta hipótesis mediante el análisis detallado del RMN bidimensional HSQC.

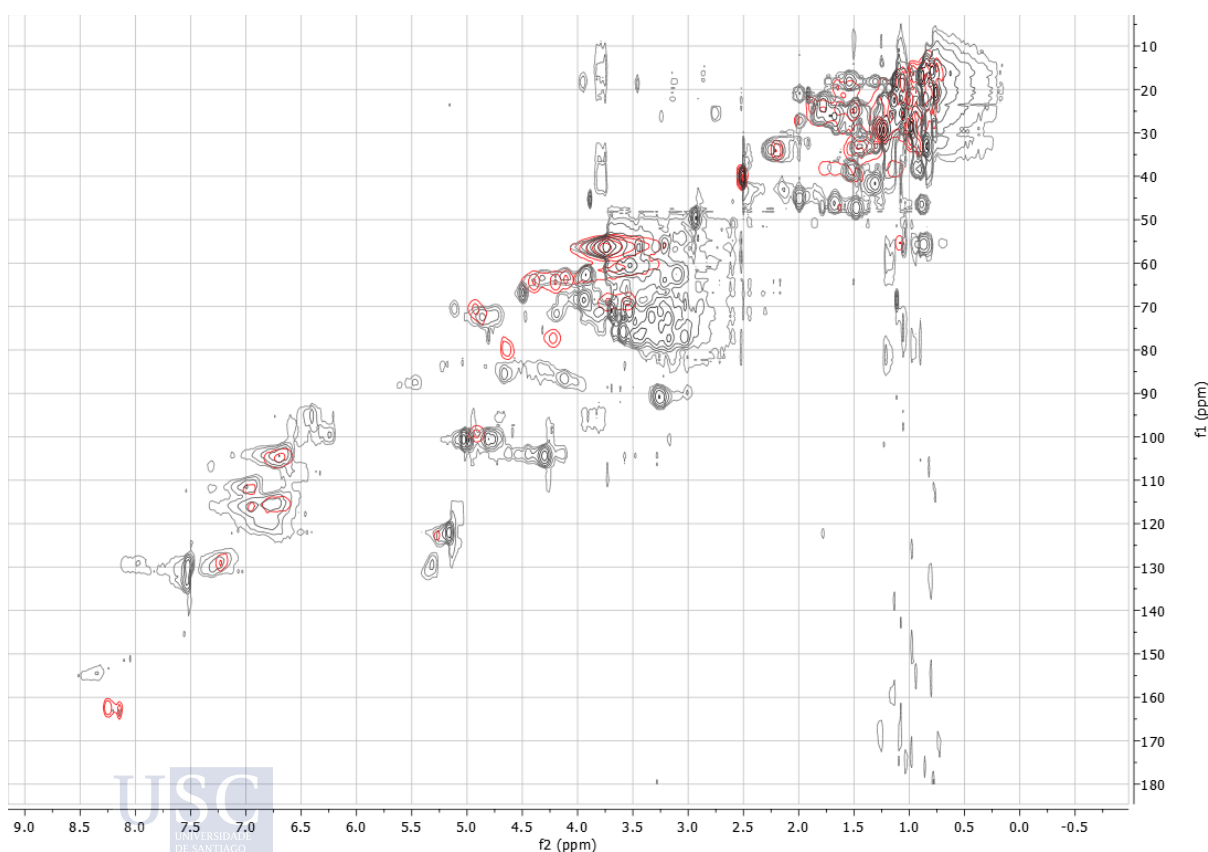


Figura 4.20: espectros superpuestos RMN-HSQC de las ligninas **LIG-ULEX-FOR** (rojo) y **LIG-ULEX-MWL** (gris)

Si nos centramos en la región aromática, podemos identificar las señales correspondientes a los carbonos de cada tipo de unidad básica (H, G y S). En concreto, los picos que se usan como referencia son los de los C2 y C6 para unidades S y H (en dichas unidades estos dos carbonos

4. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LIGNINAS

son equivalentes, por la simetría de la molécula), y el C2 para las unidades G. Conviene que recordemos la estructura de estas unidades básicas H, G y S, con todos sus carbonos identificados para su correcto seguimiento. También se incluyen las estructuras S' y S'', que no son más que las unidades S oxidadas en el C α , la primera a cetona y la segunda a ácido carboxílico.

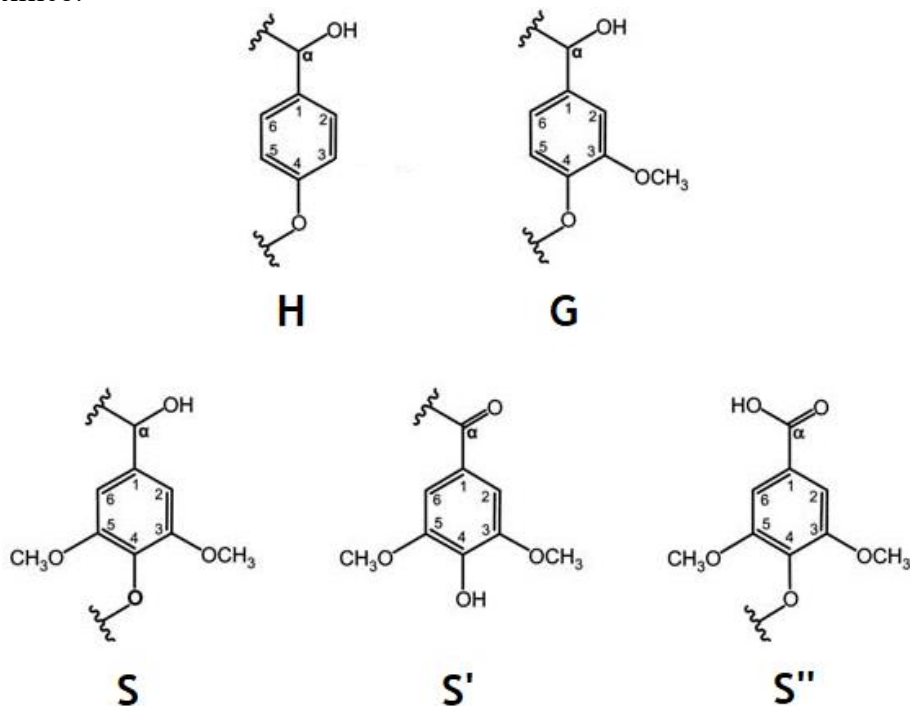


Figura 4.21: unidades p-hidroxifenil (H), guayacil (G), siringuil (S), siringuil oxidado en C α a cetona (S') y a ácido carboxílico (S''). Imagen adaptada de J. Rencoret et al¹²⁶. Copyright 2009, con permiso de DeGruyter

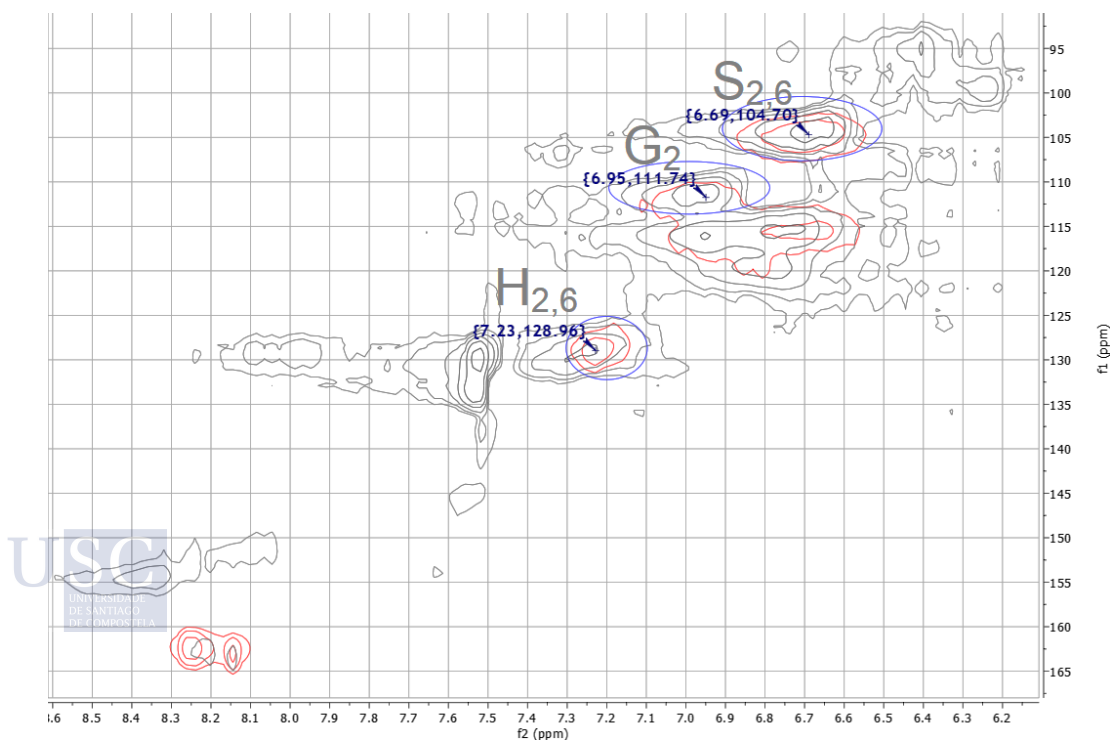


Figura 4.22: identificación de picos H_{2,6}, G₂ y S_{2,6} en RMN-HSQC. LIG-ULEX-FOR (rojo) y LIG-ULEX-MWL (gris)

En la figura 4.22 observamos que en la lignina **LIG-ULEX-FOR** (rojo) destacan únicamente 4 áreas, 3 de las cuales se identifican con sus picos y con sus áreas acotadas para el cálculo de la relación H:G:S, según se referencia en estudios previos^{96,126,127,139}.

Tabla 4.10: integración de picos RMN-HSQC y cálculo de relación H:G:S para **LIG-ULEX-FOR y **LIG-ULEX-MWL****

Señal	δ_C / δ_H (ppm)	Asignación	LIG-ULEX-FOR	LIG-ULEX-MWL
H _{2,6}	129,0/7,23	C2 y C6 en unidades p-hidroxifenil	0,35*	0,29*
G ₂	111,7/6,95	C2 en unidades guayacil	0,59	0,50
S _{2,6}	104,7/6,69	C2 y C6 en unidades siringuil	1*	1*
H:G:S			14:46:40	12:44:44

(*) las integrales de las señales H_{2,6} y S_{2,6} se dividen entre 2 porque corresponden a la suma de 2 carbonos

Obtenemos unas relaciones H:G:S similares para ambas ligninas, independientemente del proceso de obtención, si bien las unidades G parece que hubieran resistido algo mejor que las unidades S el tratamiento con ácido fórmico, al menos en el C2, que es el que se cuantifica con la señal de la tabla 4.10. Para confirmar este supuesto se pueden identificar y cuantificar las señales correspondientes a C5 y C6 de las unidades G, a través de sus respectivas señales en el espectro HSQC. La cuarta señal que destaca en esta región del espectro de la lignina **LIG-ULEX-FOR** cae ligeramente por encima de la asignación para señales aromáticas, y es la que se identifica a δ_C/δ_H 162/8,15-8,25 ppm, zona de grupos carbonilos que se corresponde muy posiblemente a ésteres formados por la reacción de grupos terminales laterales con ácido fórmico, para dar lugar a formiatos.

Tabla 4.11: asignación de picos RMN-HSQC para **LIG-ULEX-FOR en región aromática (fig. 4.22)**

Señal	δ_C / δ_H (ppm)	Asignación
G ₅	115,7/6,75-6,95	C5 en unidades guayacil
G ₆	119,5/6,85	C6 en unidades guayacil
C=O	162/8,15-8,25	C en ésteres (formiatos)

La señal G₅ se aprecia a un nivel similar a la G₂, mientras que la señal G₆ tiene muy poca intensidad, lo que nos indica que la sustitución de esos C₆ en la unidad G ha sido preferente durante el tratamiento con ácido fórmico. Esto está de acuerdo con los efectos orientadores de los grupos funcionales (los grupos metoxi dirigen preferiblemente a posiciones orto y para), que activarían los carbonos C₂ y C₆, estando el C₂ más impedido estéricamente y dejando al carbono C₆ como preferente para cualquier reacción de sustitución electrófila aromática.

La interpretación del espectro HSQC de la lignina **LIG-ULEX-FOR** es relativamente sencilla por la escasez de señales que presenta si lo comparamos con el espectro de la lignina **MWL**, la cual no ha debido de sufrir tantas modificaciones estructurales durante su suave proceso de obtención. Para poder interpretar la gran cantidad de señales que muestra este espectro, es necesario que mostremos antes las diferentes subestructuras de la lignina que se forman en su estado natural y que, en el caso de la **MWL**, se pueden observar en su espectro HSQC. Algunas de estas subestructuras ya se han mostrado en las figuras 4.4 de este capítulo y en la figura 3.6 del capítulo 3, pero las identificaremos con más detalle en la figura 4.23 para la mejor comprensión del espectro HSQC.

4. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LIGNINAS

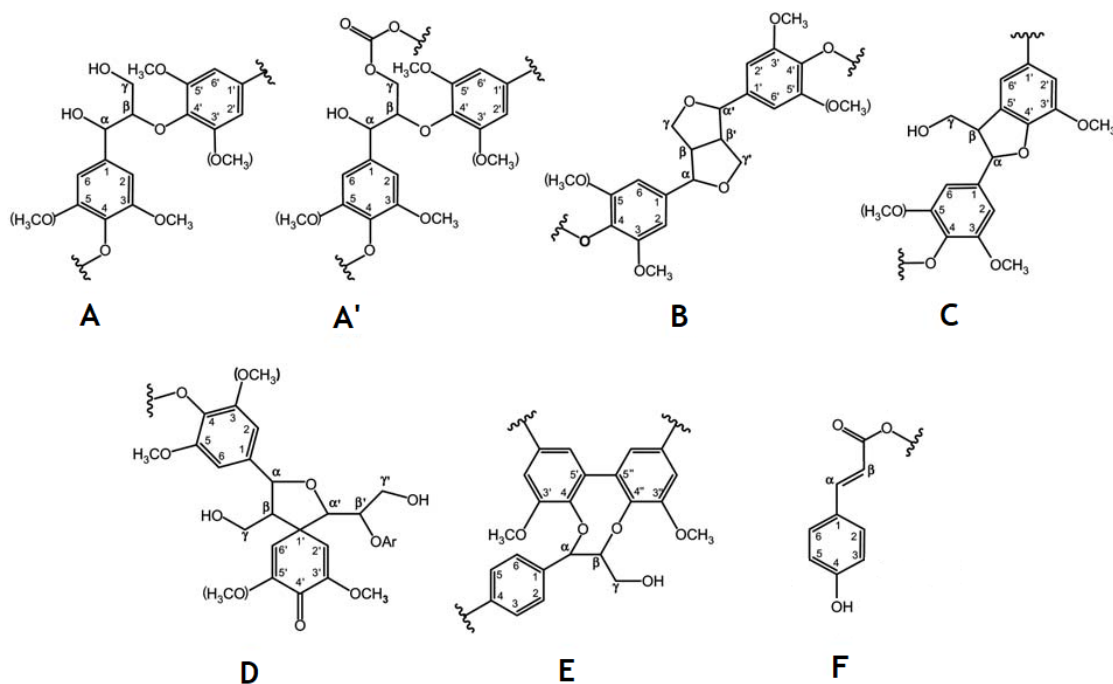


Figura 4.23: subestructuras formadas en la lignina, en función del tipo de enlaces que unen unidades básicas: (A) enlace β -O-4' con OH libre en C_α ; (A') enlace β -O-4' con OH acetilado en C_γ ; (B) resinol formada por enlaces β - β' , α -O- γ' y γ -O- α' ; (C) fenilcumarano formada por enlaces α -O- α' y β -5; (D) espirodienona formada por enlaces α -O- α' y β -1; (E) dibenzodioxocina formada por enlaces α -O-4', β -O-4'' y 5'-5''; (F) ésteres de ácido p-cumárico. Imagen adaptada de J. Rencoret et al¹²⁶. Copyright 2009, con permiso de De Gruyter

La principal señal que podemos identificar en la región aromática del espectro HSQC de la lignina *LIG-ULEX-MWL* (además de las asociadas a unidades H, G y S) es la de los ésteres del ácido p-cumárico (δ_C/δ_H 129,2/7,52 ppm). El resto de subestructuras se observan en la región alifática oxigenada del espectro (figura 4.24), ya que su variabilidad depende del tipo de enlace de la cadena lateral alifática.

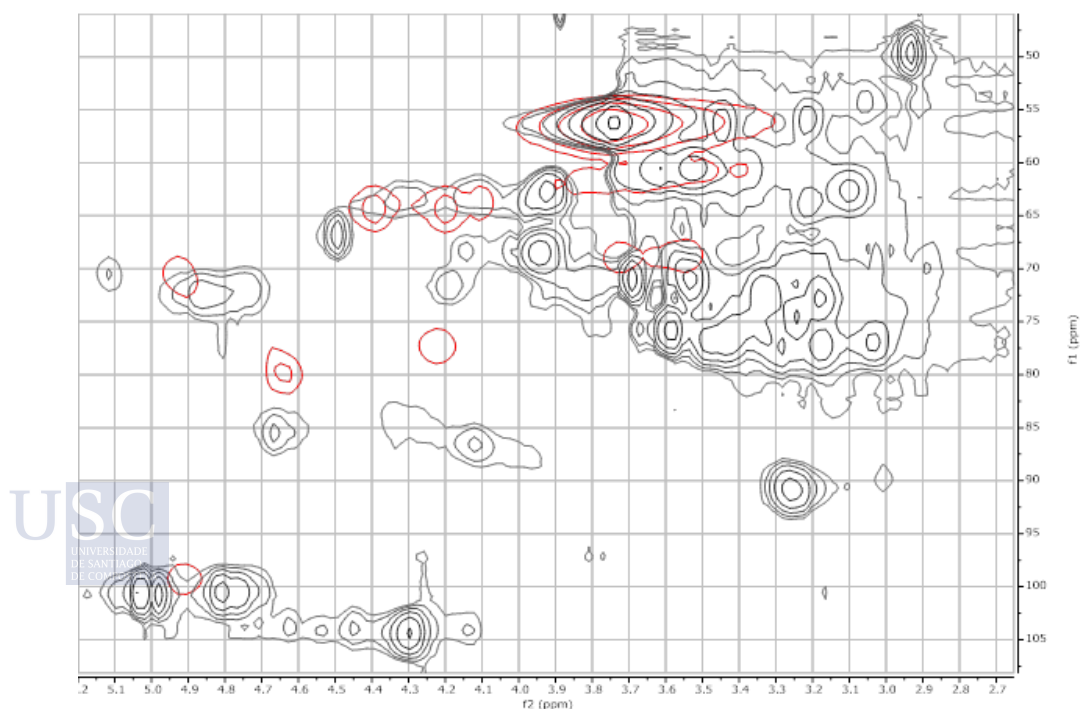


Figura 4.24: región alifática oxigenada del espectro RMN-HSQC. *LIG-ULEX-FOR* (rojo) y *LIG-ULEX-MWL* (gris)

Las señales típicas presentes en el espectro de la región alifática oxigenada son las que se indican en la tabla 4.12.

Tabla 4.12: asignación de picos RMN-HSQC para LIG-ULEX-FOR y LIG-ULEX-MWL (figura 4.24)

Señal	δ_C/δ_H (ppm) LIG-ULEX-FOR	δ_C/δ_H (ppm) LIG-ULEX-MWL	Asignación
A α	70,7/4,92	72,4/4,85	C-H en alfa de subestructuras A (β -O-4')
A β (G)	-	84,1/4,30	C-H en beta de subestructuras A (β -O-4') con unidades G
A β (S)	-	86,6/4,10	C-H en beta de subestructuras A (β -O-4') con unidades S
A γ	60,0/3,38 60,0/3,65	60,5/3,38 60,5/3,62	C-H en gamma de subestructuras A (β -O-4')
A' α	-	72,0/4,74	C-H en alfa de subestructuras A' (β -O-4')
A' β	-	83,6/4,32	C-H en beta de subestructuras A' (β -O-4')
A' γ	64,0/4,1 64,0/4,4	62,6/3,92 63,6/4,32	C-H en gamma de subestructuras A' (β -O-4')
B α	80,0/4,64 (*)	85,4/4,67	C-H en alfa de subestructuras B (α -O- γ' , resinol)
B β	-	49,6/2,93 (*)	C-H en beta de subestructuras B (β - β' , resinol)
B γ	68,7/3,55 (*) 68,7/3,72 (*) 77,3/4,22 (*)	71,4/3,8 71,7/4,2	C-H en gamma de subestructuras B (α -O- γ' , resinol)
C α	-	87,5/5,48	C-H en alfa de subestructuras C (α -O-4', fenilcumarano)
C β	-	56,3/3,45 (*)	C-H en beta de subestructuras C (β -5', fenilcumarano)
C γ	-	-	C-H en gamma de subestructuras C (β -5', fenilcumarano)
D	-	-	Subestructuras D (espirodienona)
E	-	-	Subestructuras E (dibenzodioxina)
c.h.	-	60-80/2,9-3,8	Carbohidratos residuales
-OCH ₃	56,6/3,76	56,2/3,74	C-H de grupos metoxi

(*) las señales marcadas se desvían ligeramente de los desplazamientos químicos descritos en la bibliografía

Lo que ya se apreciaba a simple vista al observar ambos espectros HSQC, se corrobora al analizar pico a pico las señales que muestran ambas ligninas, LIG-ULEX-FOR y LIG-ULEX-MWL, ya que en la primera desaparecen casi todas las subestructuras típicas de la lignina.

La variedad funcional de la lignina MWL incluye subestructuras A, A', B y posiblemente C, aunque de alguna manera esta última se ha modificado al aparecer para el C-H en α una señal muy débil y para el C-H en β una señal ligeramente desviada de lo descrito en la bibliografía. La señal del enlace C-H en γ de las subestructuras C no se observa. Las subestructuras D, E y F tampoco se observan. También se observa en una región amplia entre δ_C/δ_H (60-80/2,9-3,8 ppm) toda una familia de señales que corresponden a carbohidratos residuales del material lignocelulósico original, que no han podido ser completamente separados de la lignina al ser el tratamiento MWL tan suave. Se trata del conocido LCC (complejo lignina-carbohidrato) descrito ya al principio del apartado 3.2 del capítulo 3. Por último, observamos una señal muy ancha correspondiente a los grupos metoxi.

4. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LIGNINAS

Si analizamos ahora las señales observadas en el espectro de *LIG-ULEX-FOR*, se deduce que ninguna de las subestructuras típicas ha permanecido intacta tras el tratamiento con ácido fórmico. Las señales más claras que se observan son las del carbono terminal (enlace C-H en γ) de estructuras A y A'. Otro enlace que se observa de estructuras A es el C-H en α , aunque ligeramente desplazado respecto a lo que se describe en la bibliografía, lo que indica variaciones estructurales en su entorno. Hemos identificado como estructuras B una serie de señales (sólo se observan los enlaces C-H en α y en γ) que se sitúan cerca de sus equivalentes en la lignina *LIG-ULEX-MWL*. Esta variación de los picos también se debería a variaciones estructurales en su entorno durante el tratamiento con ácido fórmico. Las señales de estructuras C, que ya son débiles en la lignina *MWL*, han desaparecido por completo tras el tratamiento con ácido fórmico. Por último, el tratamiento con ácido fórmico, a diferencia del tratamiento *MWL*, sí que ha sido capaz de romper por completo el LCC, ya que no se observan señales asociadas a carbohidratos residuales, dando lugar, por lo tanto, a una lignina más pura.

En resumen, podemos decir que la estructura de la lignina de *Ulex europeus* obtenida tras tratamiento con ácido fórmico, *LIG-ULEX-FOR*, ha sufrido fuertes modificaciones, provocadas por rupturas de enlaces entre unidades aromáticas y posteriores condensaciones a través tanto de carbonos aromáticos como de carbonos alifáticos de cadenas laterales.

Ahora que hemos arrojado un poco de luz sobre la estructura química de nuestra lignina *LIG-ULEX-FOR*, vamos a comparar el espectro HSQC con el de la lignina *LIG-ORG* (figura 4.25).

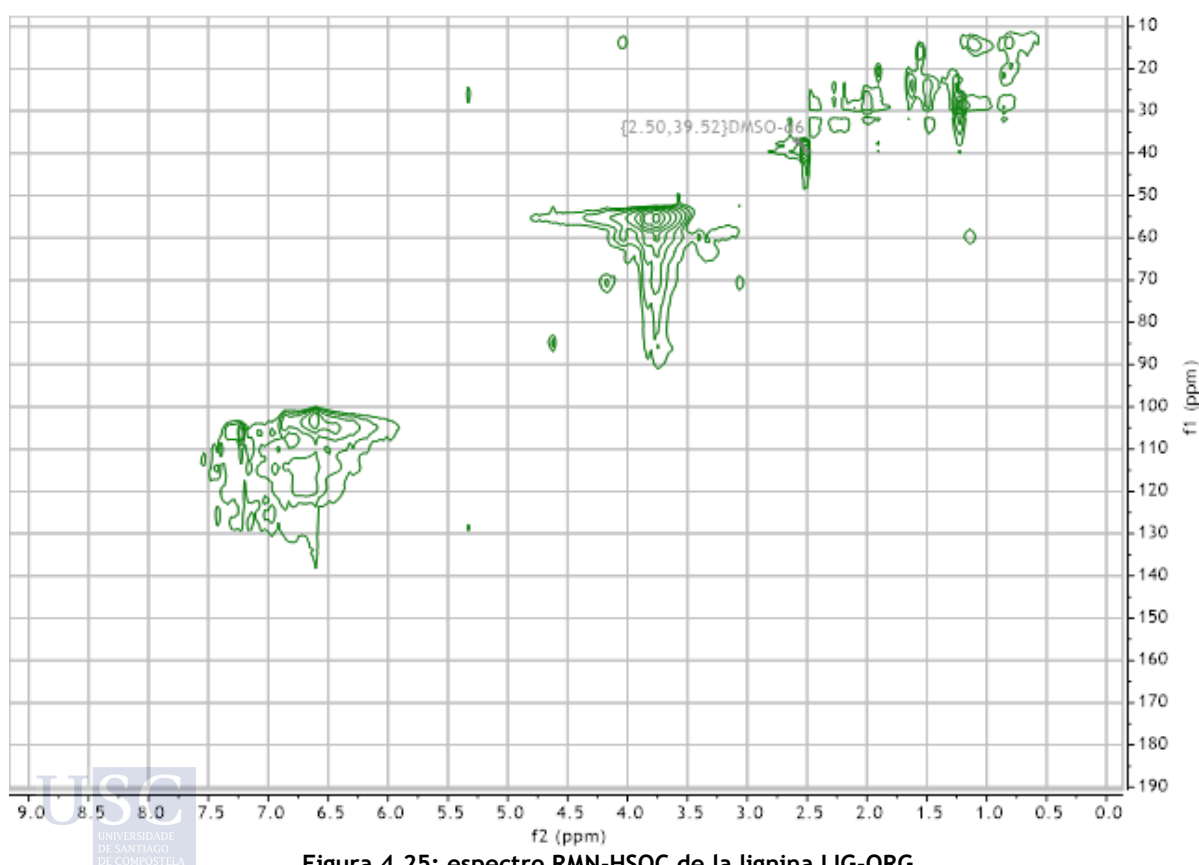


Figura 4.25: espectro RMN-HSQC de la lignina *LIG-ORG*

Comenzaremos analizando la región aromática (aproximadamente δ_C/δ_H 100-160/5,5-9 ppm). Lo primero que se observa es que aparecen más señales que para la lignina *LIG-ULEX-FOR*, y que la señal asociada a las unidades H es mucho más pequeña de lo que hemos visto en los espectros de ambas ligninas de *Ulex europeus*.

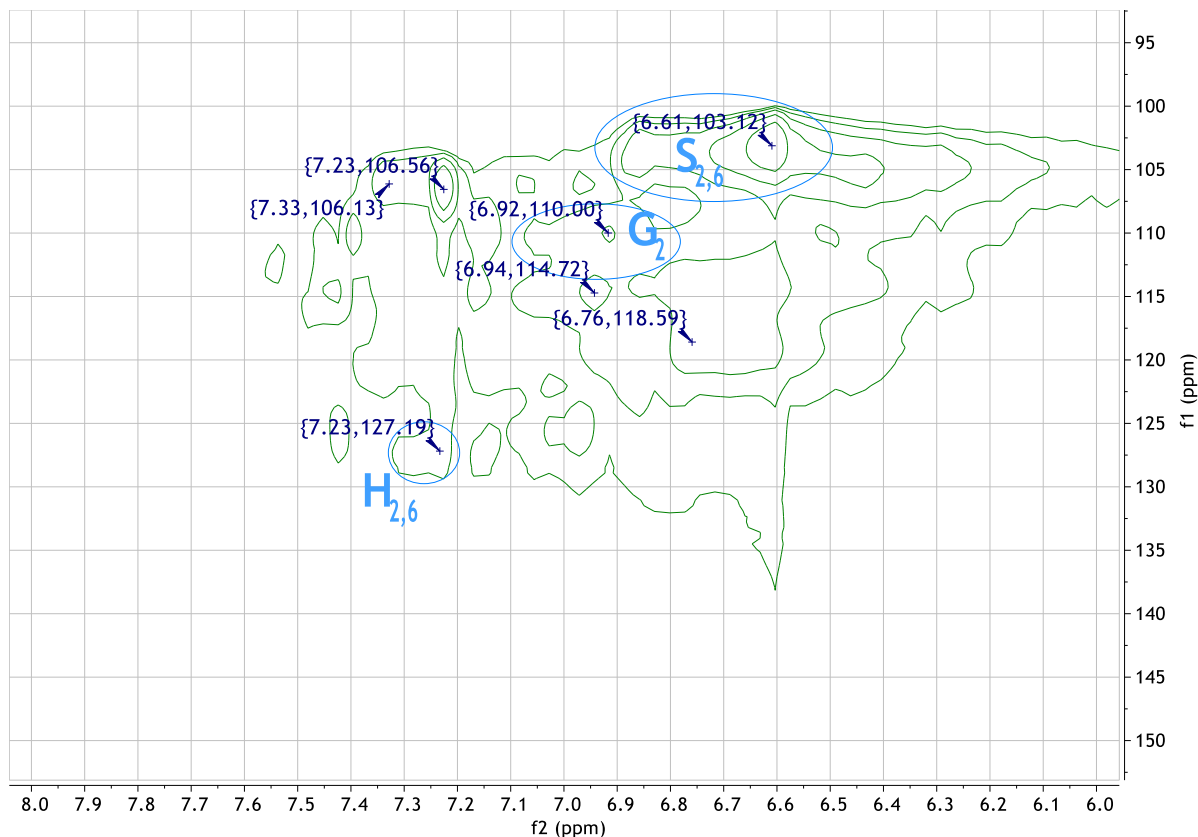


Figura 4.26: identificación de picos G_2 y $S_{2,6}$ en espectro RMN-HSQC de la lignina *LIG-ORG*

Si realizamos el cálculo de la integral de volumen y relacionamos las señales $H_{2,6}$, G_2 y $S_{2,6}$, tal como hemos hecho para las ligninas de *Ulex europeus*, obtenemos una estimación semicuantitativa de la proporción entre unas unidades y otras. Los valores obtenidos para la relación H:G:S concluyen que en la lignina *LIG-ORG* la proporción de unidades S es mucho mayor, del orden del doble que unidades G, mientras que en la lignina *LIG-ULEX-FOR* esta proporción es prácticamente equivalente.

Estos resultados concuerdan con las conclusiones que sacamos previamente con el análisis FTIR.

Tabla 4.13: integración de picos RMN-HSQC y cálculo de relación H:G:S para *LIG-ULEX-FOR* y *LIG-ORG*

Señal	δ_C/δ_H (ppm) <i>LIG-ULEX-FOR</i>	δ_C/δ_H (ppm) <i>LIG-ORG</i>	Asignación	<i>LIG-ULEX-FOR</i>	<i>LIG-ORG</i>
$H_{2,6}$	129,0/7,23	127,2/7,23	C2 y C6 en unidades p-hidroxifenil	0,35*	0,03*
G_2	111,7/6,95	110,0/6,92	C2 en unidades guayacil	0,59	0,24
$S_{2,6}$	104,7/6,69	103,1/6,61	C2 y C6 en unidades siringuil	1*	1*
H:G:S				14:46:40	2:31:67

(*) las integrales de las señales $H_{2,6}$ y $S_{2,6}$ se dividen entre 2 porque corresponden a la suma de 2 carbonos

4. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LIGNINAS

En la región aromática podemos observar varias señales más, pudiendo identificar una señal característica más respecto a las que ya se identificaron para la lignina **LIG-ULEX-FOR**. Se trata de la señal de los **C2** y **C6** (son equivalentes) de unidades **siringuil oxidadas**.

Tabla 4.14: asignación de picos RMN-HSQC para **LIG-ULEX-FOR** y **LIG-ORG** en región aromática (fig. 4.26)

Señal	δ_C / δ_H (ppm) LIG-ULEX-FOR	δ_C / δ_H (ppm) LIG-ORG	Asignación
S'_{2,6}/S''_{2,6}	-	106,6/7,23 106,1/7,33	C2 y C6 en unidades siringuil oxidadas
G₅	115,7/6,75-6,95	114,5/6,78-6,94	C5 en unidades guayacil
G₆	119,5/6,85	118,6/6,76	C6 en unidades guayacil
C=O	162/8,15-8,25	-	C en ésteres (formiatos)

Una vez analizada y comparada la región aromática, analizaremos la región alifática oxigenada, que como hemos visto antes para las ligninas de *Ulex europeus*, nos va a dar una idea más clara del tipo de subestructuras presentes en la lignina de **LIG-ORG**. Veamos esta región del espectro ampliada en la figura 4.27.

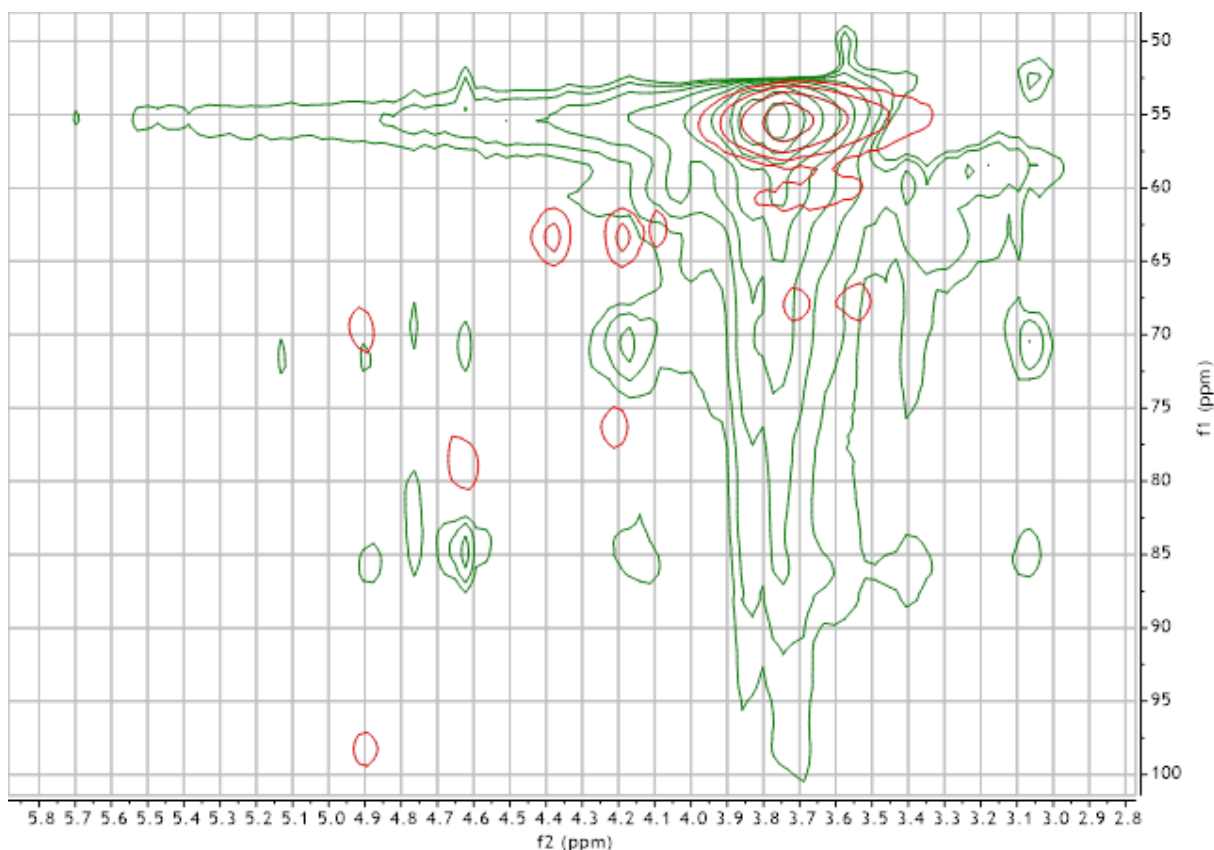


Figura 4.27: región alifática oxigenada del espectro RMN-HSQC de **LIG-ORG** (verde) y **LIG-ULEX-FOR** (rojo)

Como se puede observar en los espectros que hemos solapado, la variabilidad de señales es bastante mayor en la lignina **LIG-ORG**, dando idea de que el tratamiento para su obtención no fue tan agresivo como el tratamiento con ácido fórmico empleado para la obtención de la lignina **LIG-ULEX-FOR**. Analizaremos las señales con más detalle en la tabla 4.15, comparando las identificaciones realizadas para ambas ligninas.

Tabla 4.15: asignación de picos RMN-HSQC para LIG-ULEX-FOR y LIG-ORG (figura 4.27)

Señal	δ_C/δ_H (ppm) LIG-ULEX-FOR	δ_C/δ_H (ppm) LIG-ORG	Asignación
A α	70,7/4,92	71,3/4,91	C-H en alfa de subestructuras A (β -O-4')
A β (G)	-	-	C-H en beta de subestructuras A (β -O-4') con unidades G
A β (S)	-	85,1/4,14	C-H en beta de subestructuras A (β -O-4') con unidades S
A γ	60,0/3,38 60,0/3,65	59,7/3,41 60,1/3,75	C-H en gamma de subestructuras A (β -O-4')
A' α	-	70,9/4,62	C-H en alfa de subestructuras A' (β -O-4')
A' β	-	-	C-H en beta de subestructuras A' (β -O-4')
A' γ	64,0/4,1 64,0/4,4	-	C-H en gamma de subestructuras A' (β -O-4')
B α	80,0/4,64 (*)	84,6/4,62	C-H en alfa de subestructuras B (α -O- γ' , resinol)
B β	-	52,4/3,07 (*)	C-H en beta de subestructuras B (β - β' , resinol)
B γ	68,7/3,55 (*) 68,7/3,72 (*) 77,3/4,22 (*)	70,0/3,77 70,5/4,17	C-H en gamma de subestructuras B (α -O- γ' , resinol)
C α	-	87,5/5,48	C-H en alfa de subestructuras C (α -O-4', fenilcumarano)
C β	-	-	C-H en beta de subestructuras C (β -5', fenilcumarano)
C γ	-	-	C-H en gamma de subestructuras C (β -5', fenilcumarano)
D	-	-	Subestructuras D (espirodienona)
E α	-	83,4/4,78	C-H en alfa de subestructuras E (α -O-4', dibenzodioxozina)
E β	-	85,9/3,75	C-H en beta de subestructuras E (β -O-4'', dibenzodioxozina)
c.h.	-	60-80/2,9-3,8	Carbohidratos residuales
-OCH ₃	56,6/3,76	55,4/3,77	C-H de grupos metoxi

(*) las señales marcadas se desvían ligeramente de los desplazamientos químicos descritos en la bibliografía

Recordemos que en la lignina LIG-ULEX-FOR sólo identificamos algunas subestructuras tipo A (β -aril-éter) y subestructuras tipo B (resinol) modificadas. En el caso de la lignina LIG-ORG localizamos subestructuras tipo A, así como subestructuras B (resinol), subestructuras tipo C (fenilcumarano), a través de la señal del carbono en alfa, y subestructuras tipo E (dibenzodioxozina). También se observan restos de carbohidratos residuales, que en la lignina tratada con ácido fórmico no se veían.

En resumen, la lignina LIG-ORG ha sufrido menos modificaciones químicas en su estructura que la lignina LIG-ULEX-FOR. En la primera se han conservado una gran variedad de subestructuras nativas, lo que demuestra un grado bajo de condensaciones intramoleculares. Por el contrario, en la lignina obtenida por tratamiento con ácido fórmico casi todas las subestructuras nativas se han modificado o han desaparecido, lo que, junto a la ya descrita distribución de pesos moleculares encontrada, permite concluir que ha sufrido condensaciones intramoleculares en un alto grado.

4.3.2.3 Contenido de grupos OH por RMN

El RMN de ^{31}P es actualmente la técnica más precisa para cuantificar el contenido de grupos OH de una lignina dada, pudiendo diferenciar los OH alifáticos y los diferentes tipos de OH aromáticos (anillos sustituidos y no sustituidos en C5). Los aromáticos no sustituidos en C5 serían los OH de unidades H y G, mientras que los aromáticos sustituidos en C5 serían los OH de unidades S y los de otras subestructuras derivadas de condensaciones intramoleculares a través del C5 del anillo¹³⁰. También los grupos carboxílicos son detectables y cuantificables. Este método requiere una derivatización previa (fosfitilación) de la muestra de lignina con 2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxafosfolano, que se realiza según las condiciones descritas en el apartado 4.2.4.

Lamentablemente, la lignina **LIG-ULEX-FOR** es poco soluble en los disolventes empleados en este procedimiento (cloroformo o DMF) por lo que no fue posible obtener un espectro de ^{31}P -RMN reproducible.

Por otra parte, la lignina **LIG-ORG** tampoco es soluble en la mezcla de disolventes prevista en este procedimiento (piridina/cloroformo deuterado: 1,6/1 v/v), por lo que fue necesario realizar una disolución previa en DMF antes de añadir la disolución madre (piridina/ CDCl_3). Con este pretratamiento conseguimos una disolución final muy homogénea que permitió realizar el análisis sin problemas, obteniendo el espectro de la figura 4.28.

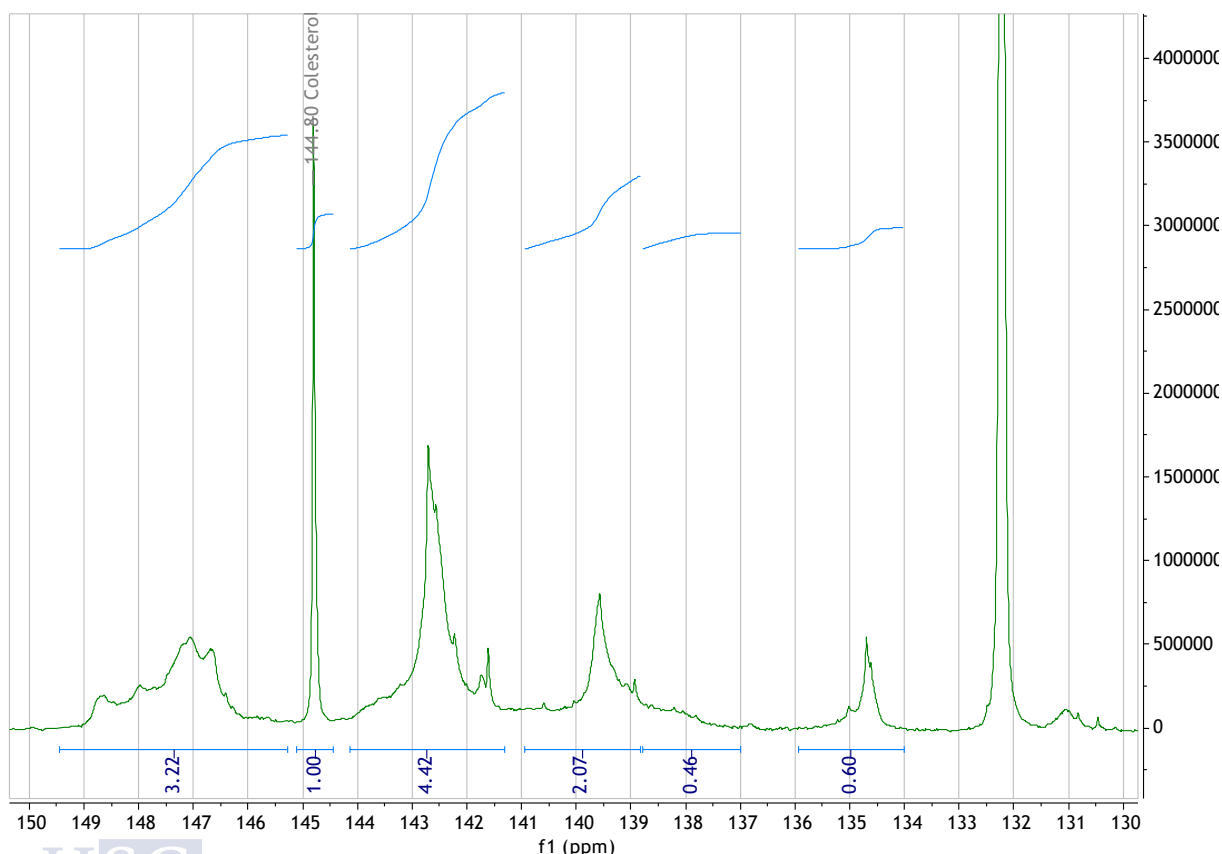


Figura 4.28: espectro integrado RMN de ^{31}P obtenido para la lignina **LIG-ORG**

Tal como indica la bibliografía^{130,132}, el patrón interno de colesterol ofrece un pico intenso a 144,8 ppm, que tomamos como referencia para el cálculo de las concentraciones de cada especie.

Tabla 4.16: resultados del cálculo de la concentración de grupos OH a partir del RMN-³¹P

Tipo de OH	Desplazamiento químico (ppm)	mmol OH/g lignina	g OH/g lignina (%)
OH ácidos carboxílicos	134-136	0,219	0,37
OH aromáticos tipo H	138,8-137	0,168	0,29
OH aromáticos tipo G	141-138,8	0,755	1,28
OH aromáticos C5-condensados	144,1-141,3	1,611	2,74
OH alifáticos	149,5-145,2	1,174	2,00
OH aromáticos TOTAL		2,534	4,31
OH TOTALES		3,708	6,31

El tipo de OH más abundante es el aromático de las unidades sustituidas en el C5, pero no podemos cuantificar exactamente cuántos pertenecen a unidades S y cuántos a estructuras condensadas, ya que esta señal agrupa a ambas. La zona central del pico entre 141,3 y 144,1 ppm corresponde a las unidades S, y las colas laterales a las estructuras condensadas¹³⁰, por lo que lo que sí podemos decir es que la mayor parte de esta señal está asociada con grupos OH de unidades S. Los segundos tipos de grupos OH más abundantes son los alifáticos, seguidos de los aromáticos tipo G y por último los aromáticos tipo H. Estos últimos presentan una señal incluso inferior a la asociada con los ácidos carboxílicos. En la siguiente figura se representa gráficamente el porcentaje relativo de cada uno de los tipos de grupos OH identificados:

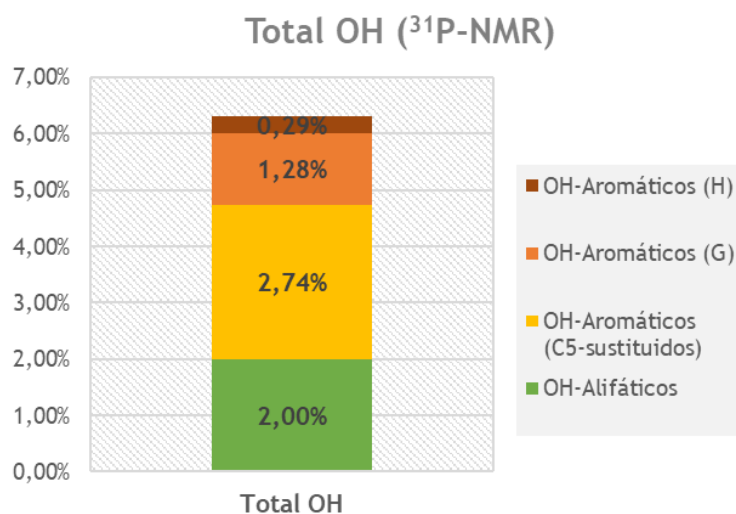


Figura 4.29: porcentajes de cada tipo de grupo OH sobre peso de lignina LIG-ORG

A la hora de estudiar la reactividad de cada lignina para sintetizar precursores químicos, es importante conocer la proporción de grupos OH aromáticos frente a grupos OH alifáticos, ya que los primeros son más ácidos que los segundos y, por lo tanto, tienen más tendencia a ceder su protón y adquirir un carácter más nucleófilo que favorezca ciertas reacciones químicas de adición o sustitución. En el caso de la lignina de este estudio, LIG-ORG, se observa claramente que los grupos OH aromáticos son más abundantes que los alifáticos, mostrándose los porcentajes exactos en la figura 4.30. Por último, calcularemos la relación de unidades H:G:S, aunque las S estarán un poco sobredimensionadas, al incluir las estructuras condensadas en C5.

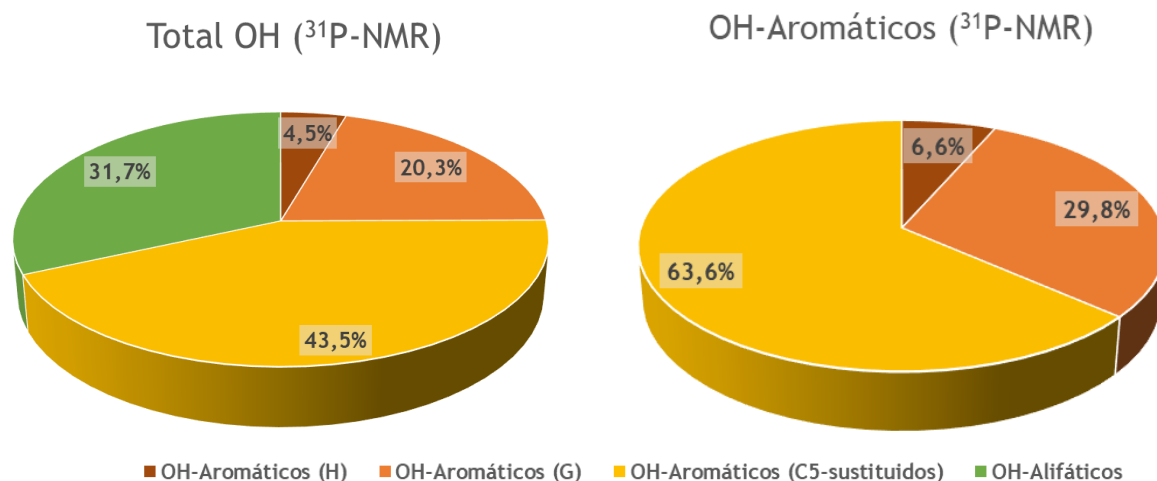


Figura 4.30: porcentajes relativos de cada uno de los diferentes tipos de grupos OH en LIG-ORG

Como se puede apreciar en el gráfico, el 31,7% de los grupos hidroxilo presentes en la lignina LIG-ORG son alifáticos, por un 68,3% que son aromáticos.

Para el cálculo de la relación H:G:S se reconoce como más preciso el realizado con el espectro HSQC, ya que el RMN de ^{31}P incluye las estructuras condensadas en la integral de las unidades S. De todas maneras, es llamativa la concordancia de resultados obtenida:

Tabla 4.17: relación H:G:S para LIG-ORG

	HSQC	^{31}P
% H	2,1	6,6
% G	31,3	29,8
% S	66,6	63,6

4.3.2.4 Contenido de grupos OH por análisis húmedo

La valoración potenciométrica, según el procedimiento descrito en el apartado 4.2.4, con hidróxido de sodio (0,5 N en etanol) tras acetilación, se realizó para ambas ligninas: LIG-ULEX-FOR y LIG-ORG. Como la solubilidad de la lignina LIG-ULEX-FOR no es completa, no fue posible alcanzar un resultado reproducible para esta muestra en un sistema heterogéneo. En cambio, con la lignina LIG-ORG se obtuvo un sistema homogéneo y el resultado fue muy reproducible, como se observa en la tabla 4.18.

Tabla 4.18: resultados de la valoración potenciométrica de la lignina LIG-ORG acetilada

Muestra Lignina LIG-ORG	Peso (g)	%OH
1	1,278	6,06
2	1,438	5,62
3	1,252	5,79
Valor medio		5,82 ± 0,22

Ambas técnicas, el análisis por vía húmeda y el RMN de ^{31}P , están restringidas por una reacción de derivatización previa, por lo que la precisión de los resultados depende directamente del alcance de esta reacción. El 2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxafosfolano y el cloruro de acetilo tienen ambos el mismo grupo saliente y se espera una reactividad similar. En cualquier caso, la concentración de grupos OH en la lignina *LIG-ORG* está alrededor del 6%, mientras que para *LIG-ULEX-FOR* no fue posible calcularla debido a las limitaciones de solubilidad que presenta esta lignina. La única señal cualitativa de presencia de grupos OH en la lignina *LIG-ULEX-FOR* la tenemos en el espectro FTIR, que muestra una banda muy intensa en la región asociada a la vibración de tensión del enlace O-H. Lamentablemente, esta señal no la podemos cuantificar, pero sí nos permite saber que hay grupos OH reactivos en la lignina obtenida de *Ulex europeus*, a través de los cuales se podrían realizar modificaciones químicas para su aprovechamiento en la síntesis de materiales.

4.4 CONCLUSIONES

La lignina obtenida a partir de *Ulex europeus* mediante el proceso Formosolv con los parámetros definidos en esta investigación tiene una masa molar muy elevada, por lo que da lugar a problemas de solubilidad en diversos disolventes orgánicos como THF, acetona, MEK, éteres, hidrocarburos aromáticos o alifáticos, etc. Sólo DMF y DMSO parecen tener capacidad suficiente para disolver la mayor parte de esta lignina, aunque una pequeña proporción, cercana al 10% y probablemente la de mayor peso molecular, permanece insoluble. Esta escasa solubilidad es, desde nuestro punto de vista, el mayor hándicap para la amplia aplicación de este tipo de lignina. Sin embargo, creemos que este es un problema solucionable.

Una solución a estos problemas de solubilidad sería la modificación de algunos parámetros en el proceso de obtención de esta lignina. La reacción de la muestra de *Ulex europeus* con ácido fórmico se llevó a cabo en condiciones severas, lo que seguramente permitió separar eficientemente la lignina del material lignocelulósico e incluso romperla en pequeños fragmentos. Sin embargo, en un medio fuertemente ácido como el que empleamos con ácido fórmico concentrado, es esperable que existan reacciones de recondensación de la lignina tras la escisión de los enlaces entre unidades aromáticas, lo que condujo a un aumento del peso molecular, tal como hemos observado con los resultados del análisis elemental y del análisis cromatográfico por GPC. Tal como ocurre con los polímeros en general, es este elevado peso molecular el que limita la solubilidad de la lignina obtenida de *Ulex europeus*, por lo que mejorar este parámetro es de vital importancia para aumentar las posibilidades de valorización de esta planta a través del uso de su lignina en reacciones con otras moléculas orgánicas. Para evitar, o al menos reducir, estas reacciones secundarias, sería recomendable utilizar agentes de extracción de lignina con menos acidez, como el ácido acético^{76,140,141}, para separar la lignina y la celulosa, reduciendo así las reacciones de condensación y permitiendo que el peso molecular de la lignina se mantenga en valores más bajos, mejorando su solubilidad y facilitando su caracterización, así como cualquier tratamiento posterior de la lignina obtenida. Cualquier otro proceso de obtención de lignina como, por ejemplo, los descritos en el capítulo 2, podría explorarse también para el *Ulex europeus*. Incluso un proceso similar al empleado en la obtención de la lignina *LIG-ORG* sería potencialmente válido.

La profunda caracterización llevada a cabo con las ligninas objeto de estudio nos permite concluir que la lignina *LIG-ULEX-FOR* ha sufrido un proceso de extracción en condiciones demasiado severas, dando lugar a estructuras muy condensadas. Tanto los análisis por RMN como los altos valores de Tg y de peso molecular obtenidos nos dirigen hacia tales conclusiones. Además, debemos tener en cuenta que los resultados obtenidos por las técnicas de análisis en

disolución no representan de manera 100% fidedigna a la lignina LIG-ULEX-FOR, ya que una pequeña fracción de esta no es soluble en los disolventes empleados en dichas técnicas.

Por otra parte, la lignina LIG-ORG ha demostrado tener una gran versatilidad debido a su muy buena solubilidad en disolventes orgánicos, lo que nos ha permitido caracterizarla con total precisión. Los resultados obtenidos por diferentes técnicas, principalmente RMN, nos indican que esta lignina presenta una proporción importante de unidades S en su estructura (mucho mayor que en la lignina de *Ulex europeaus*), lo que significa la presencia de grupos metoxi en las posiciones 3 y 5 del anillo aromático. La presencia de estos grupos funcionales como sustituyentes en el anillo aromático reduce las posibilidades de reacciones de condensación intramolecular. Las consecuencias de esta característica estructural encontrada en la lignina LIG-ORG se han confirmado también experimentalmente a través de otras técnicas de análisis, como el relativamente bajo valor de Tg obtenido por DSC, que indica un reducido grado de entrecruzamiento. De esta manera, la limitada presencia de estructuras entrecruzadas mantiene el peso molecular bajo y la solubilidad alta, tal como se ha demostrado experimentalmente a lo largo de este capítulo.

Así, en este trabajo y gracias a la extensa caracterización llevada a cabo, se establecen las bases para poder seleccionar los parámetros de obtención de ligninas óptimos, que permitan conseguir las características de solubilidad, peso molecular y funcionalidad química ideales para el aprovechamiento de la lignina en la síntesis de nuevos materiales orgánicos.

5. LOS POLÍMEROS Y LAS RESINAS EPOXI

5.1 INTRODUCCIÓN

Con este capítulo pretendemos hacer un breve resumen de lo que son los polímeros epoxi, como base para comprender mejor los siguientes capítulos en los que profundizaremos en sus mecanismos de síntesis y de curado, así como en sus aplicaciones industriales. Al tratarse los materiales epoxi de un subgrupo dentro de una familia de materiales mucho más grande, los polímeros, comenzaremos por explicar brevemente lo que son estos últimos, cómo se obtienen y los diferentes tipos que existen.

5.2 LOS POLÍMEROS

Los polímeros son macromoléculas formadas por la reacción de múltiples unidades de la misma o de diferentes moléculas más pequeñas, denominadas monómeros. El tipo de reacción química que da lugar a las macromoléculas se denomina polimerización y puede clasificarse en diferentes categorías en función del mecanismo de reacción y de las condiciones en las que se desarrolla. Estas condiciones de la reacción de polimerización son las que determinan la estructura química de las macromoléculas y, por ende, sus propiedades fisicoquímicas.

Históricamente, las reacciones de polimerización y los polímeros obtenidos a través de ellas se han clasificado en dos grandes grupos: por adición y por condensación. En la mayor parte de los casos, esta clasificación es equivalente a la que se realiza atendiendo al mecanismo de reacción: en cadena o por etapas, respectivamente.

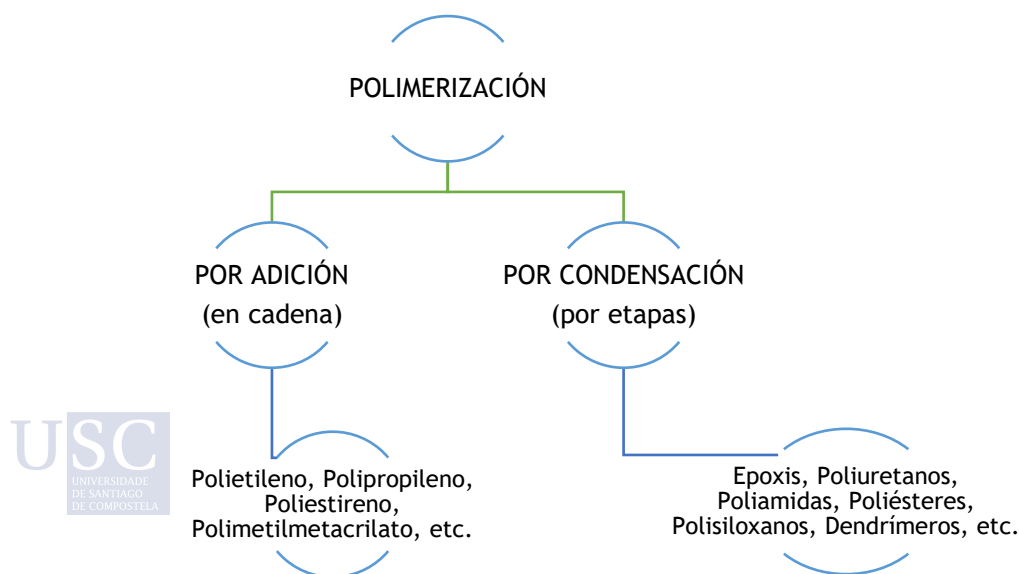


Figura 5.1: esquema de los tipos de reacciones de polimerización y ejemplos de polímeros

La principal diferencia entre un tipo y otro de polimerización radica en que los mecanismos que transcurren a través de reacciones de condensación ocurren siempre entre monómeros diferentes, mientras que las reacciones por adición dan lugar a polímeros cuyas unidades de repetición tienen la misma composición que los monómeros de partida. Las reacciones por adición más habituales ocurren a través de un doble enlace carbono-carbono, entre monómeros de la misma molécula o de moléculas diferentes que presenten el mismo tipo de centro reactivo. Otra diferencia importante es que la polimerización por condensación requiere monómeros polifuncionales, mientras que la polimerización por adición puede ocurrir en monómeros con un solo centro reactivo a través de reacciones radicalarias, iónicas o de coordinación¹⁴².

5.3 POLÍMEROS TERMOESTABLES

Además de por el tipo de reacciones de polimerización que dan lugar a ellos, los polímeros se pueden clasificar también en función de su arquitectura molecular y de sus propiedades fisicoquímicas, que varían la manera en la que los diferentes tipos de polímeros se procesan. Desde este punto de vista, los dos grandes grupos de polímeros existentes son los termoplásticos y los termoestables. El tipo de enlaces intramoleculares determina si estamos ante un tipo de polímero o el otro, ya que los termoestables presentan una estructura tridimensional en forma de red, que se entrecruza gracias a la polifuncionalidad de sus monómeros de partida, dando lugar a polímeros insolubles e infusibles. Estas características implican que el procesado de los polímeros termoestables debe hacerse durante las primeras etapas de la reacción de entrecruzamiento ya que, sobrepasado un determinado grado de conversión química (denominado punto de gel), el estado sólido de este tipo de polímeros es irreversible. Únicamente podremos lograr hincharlos bajo inmersión continuada en determinados disolventes o descomponerlos térmicamente a muy altas temperaturas. Estas prestaciones permiten emplear los polímeros termoestables en aplicaciones que requieran alta resistencia térmica y mecánica, además de una alta durabilidad¹⁴³. En contraposición, los polímeros termoplásticos pueden fundirse por acción térmica o disolverse en disolventes orgánicos adecuados. Esto permite reprocesar indefinidamente este tipo de polímeros sin grandes pérdidas de sus propiedades mecánicas originales, remoldeándolos y dándoles una nueva forma una vez superado su ciclo de vida original. La mayor parte de los plásticos de uso cotidiano están formados por polímeros termoplásticos, como el polietileno, el polipropileno, el policarbonato, el poliestireno, el polietilentereftalato (PET), el polimetilmetacrilato, el nailon, el teflón, etc. que encontramos en nuestros pequeños electrodomésticos, embalajes, envases, juguetes o ropa. Por otra parte, ejemplos de polímeros termoestables son los cauchos, las siliconas, los poliuretanos, así como diferentes tipos de resinas como las epoxi, las de poliéster, las furánicas o las derivadas de formaldehído. Estos polímeros termoestables los encontramos en forma de pinturas industriales, suelos sintéticos, impermeabilizantes, adhesivos estructurales, circuitos electrónicos, barcos construidos con fibra, material deportivo, palas de aerogeneradores, ciertas partes de aviones u otros medios de transporte, etc.

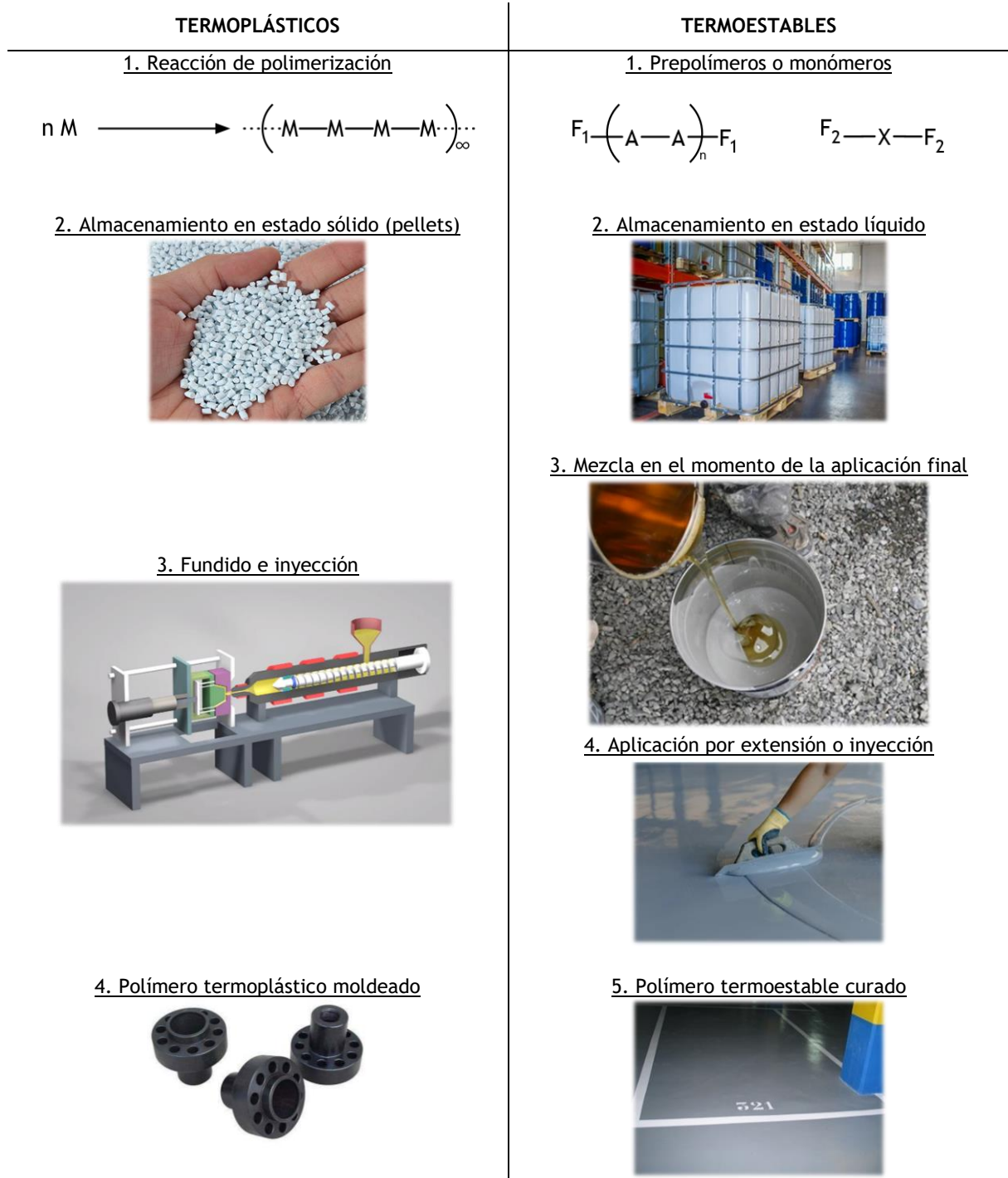


Figura 5.2: procesos de transformación para polímeros termoplásticos y para polímeros termoestables

5.4 RESINAS EPOXI

En este trabajo de tesis nos centraremos en el estudio de polímeros termoestables, concretamente en las resinas epoxi. A diferencia de los polímeros termoplásticos, muchos termoestables se almacenan en forma de sus precursores en estado líquido ya que, como hemos dicho, al ser su proceso de transformación irreversible por reacción de dos o más compuestos reactivos entre sí, su almacenamiento en forma de polímero sólido sería inservible. Estos precursores pueden ser monómeros, entendidos estos como pequeñas moléculas con una

estructura química definida y homogénea, o prepolímeros, que tienen una funcionalidad química conocida pero cuya estructura y distribución de pesos moleculares es variable. En el caso de los polímeros epoxi, uno de los precursores debe ser necesariamente una molécula que presente al menos dos grupos funcionales epoxi (también llamado grupo oxirano o epóxido). Dependiendo de las condiciones y del mecanismo de reacción escogido, el precursor epoxi puede reaccionar consigo mismo o con un segundo precursor con el que se combina para dar lugar al polímero entrecruzado. Los precursores epoxi más comunes son los conocidos como glicidil éteres, siendo el de uso más habitual en la industria el diglicidiléter de bisfenol A, conocido también como DGEBA o BADGE.

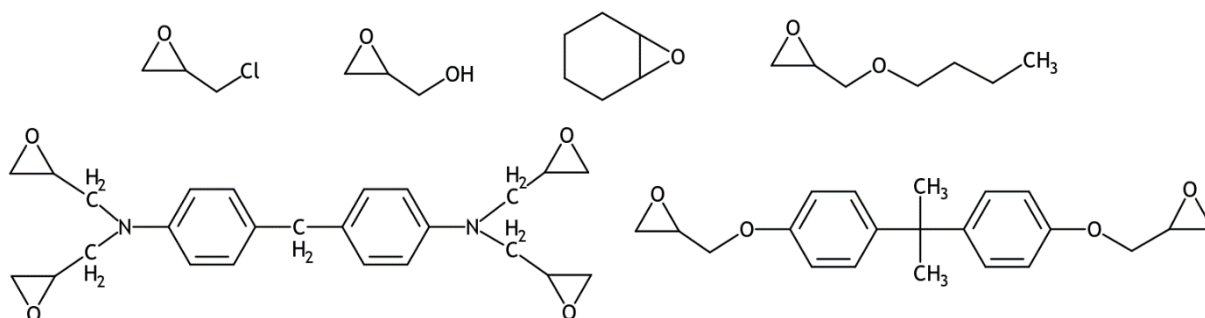


Figura 5.3: diferentes moléculas con grupos epoxi

- Polimerización de resinas epoxi por adición (en cadena): este mecanismo de obtención de polímeros epoxi necesita un precursor epoxi y un iniciador fuertemente electrófilo o nucleófilo, como pueden ser los ácidos o las bases de Lewis. Ejemplos de iniciadores son: complejos de trifluoruro de boro, aminas terciarias, imidazoles o sales de amonio. Este tipo de polimerización puede ocurrir con el propio precursor epoxi reaccionando consigo mismo, donde un grupo oxirano ionizado se enlaza con otro grupo oxirano neutro, y así sucesivamente hasta que se consumen todos los grupos reactivos y se forma una red entrecruzada. Otra vía de la polimerización en cadena de resinas epoxi es la que emplea un segundo comonómero, que se intercala con la molécula que contiene el grupo oxirano, para formar una red entrecruzada más densa que la descrita previamente. Un ejemplo de este tipo de copolimerización en cadena se da con anhídridos de ácido cíclicos¹⁴⁴.

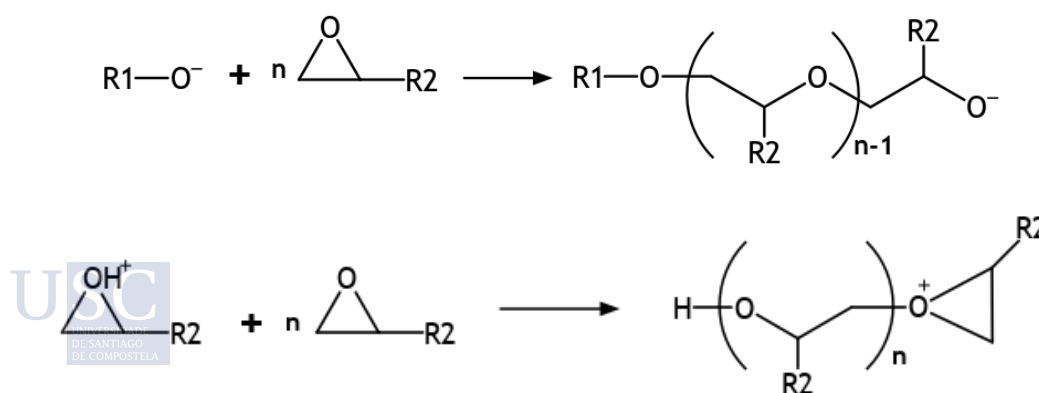


Figura 5.4: mecanismo de polimerización epoxi por adición aniónica (arriba) y catiónica (abajo)

- Polimerización de resinas epoxi por condensación (por etapas): esta vía requiere de un prepolímero epoxi y una segunda molécula reactiva polifuncional, denominada habitualmente endurecedor o agente de curado. A diferencia de la polimerización en cadena, este tipo de polimerización se lleva a cabo idealmente en condiciones estequiométricas entre ambos precursores. Los tipos de agentes de curado que pueden reaccionar con las resinas epoxi son aminas, fenoles, mercaptanos, isocianatos o ácidos, siendo los más habituales las aminas polifuncionales. Este mecanismo transcurre a través de la reacción del grupo reactivo del agente de curado con el anillo epoxi, abriéndolo y generando un grupo hidroxilo secundario. La aparición de este grupo puede dar lugar a reacciones secundarias, ya que estos también pueden reaccionar con el anillo epoxi en determinadas circunstancias¹⁴⁴.

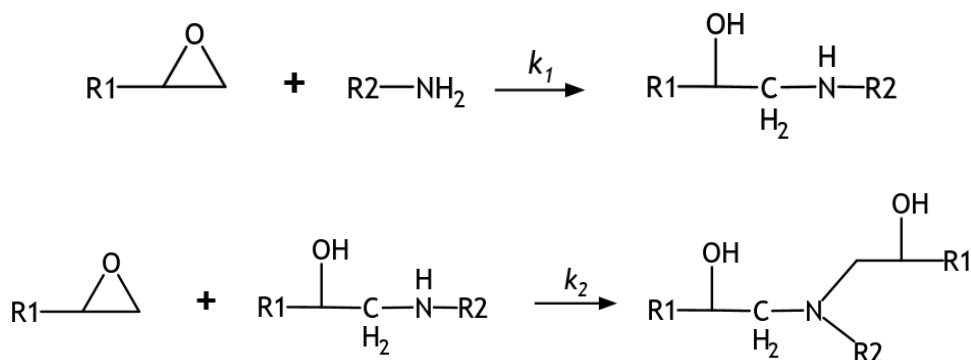


Figura 5.5: mecanismo de polimerización epoxi por etapas, donde k es la constante de velocidad de cada etapa

5.4.1 Síntesis de prepolímeros epoxi

Hasta ahora hemos explicado cómo se obtiene un polímero epoxi a través de los diferentes mecanismos de polimerización posibles, pero antes de polimerizar necesitamos saber cómo se obtienen los precursores principales de esta reacción, ya que sus características estructurales tendrán una gran influencia en las propiedades finales del polímero. Nos centraremos en la síntesis del precursor con funcionalidad epoxi. Las dos vías más comunes para la obtención de un precursor o prepolímero epoxi son:

- 1- Reacción de una halohidrina, habitualmente epiclorhidrina (ECH), con un compuesto que contenga hidrógenos activos como, por ejemplo, un polialcohol.
- 2- Oxidación de alquenos, principalmente con perácidos.

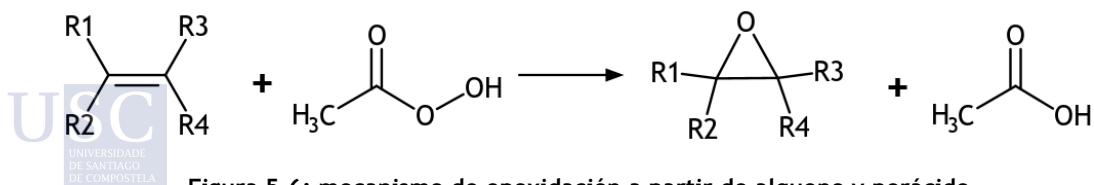


Figura 5.6: mecanismo de epoxidación a partir de alqueno y perácido

Aunque existen otras rutas de la química orgánica que nos permiten sintetizar compuestos con grupos oxirano en su estructura, estas dos son las más típicas, siendo la primera la habitual para producir resinas epoxi industrialmente.

Detallaremos más la vía de síntesis con epiclorhidrina, que transcurre en dos etapas, una primera de adición a través del grupo OH, que abre el anillo epoxi, y una segunda etapa en la que se adiciona una cantidad estequiométrica de álcali que produce la deshidrohalogenación, cerrando de nuevo el anillo al mismo tiempo que elimina el átomo de cloro en forma de cloruro¹⁴⁵.

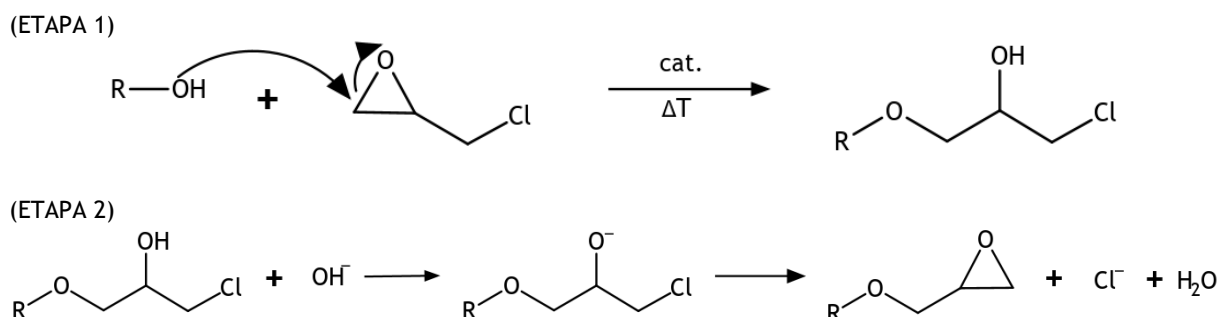


Figura 5.7: mecanismo de epoxidación a partir de alcohol y epiclorhidrina

Como hemos comentado previamente, la aparición de un hidroxilo secundario en la primera etapa abre la posibilidad de que ocurran reacciones secundarias entre este grupo OH y la epiclorhidrina, dando lugar a un tipo de crecimiento de la cadena no deseado. Si estas reacciones secundarias aumentan su grado de ocurrencia, el prepolímero formado contendrá átomos de cloro no hidrolizable, es decir, que no podrán eliminarse, con los consiguientes efectos negativos en las propiedades del polímero final. La presencia de cloro en el polímero final perjudica a sus propiedades de aislamiento eléctrico y a su resistencia al envejecimiento ambiental. Por otro parte, la presencia de cloro mejora la resistencia a la propagación de llama del material. De hecho, existen en el mercado de las resinas epoxi prepolímeros con contenido moderado en halógenos, específicos para aplicaciones antiincendios¹⁴⁶.

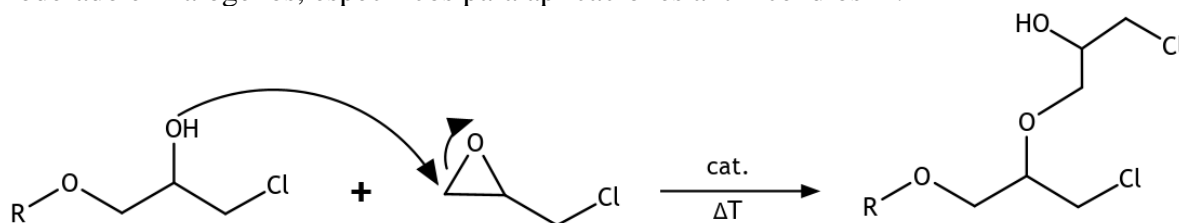


Figura 5.8: mecanismo de reacción secundaria entre hidroxilo secundario y epiclorhidrina

Con el objetivo de reducir la ocurrencia de esta reacción secundaria indeseada, conocida como reacción de alargamiento de cadena, la síntesis de prepolímeros epoxi líquidos se realiza con un gran exceso molar de epiclorhidrina, con la intención de que sean los dos reactivos iniciales los que entren en contacto prioritariamente. Este exceso de epiclorhidrina se destila al final de la primera etapa, antes de proceder al último paso de deshidrohalogenación en medio alcalino. El ejemplo más claro de este procedimiento es el proceso de fabricación del prepolímero epoxi industrialmente más demandado, diglicidiléter de bisfenol-A (DGEBA), que supone la mayor parte de la producción global de prepolímeros epoxi. Los monómeros de partida son ECH y bisfenol-A, reacción que procede con un gran exceso de ECH cuando se pretende obtener un prepolímero de bajo peso molecular. Cuanto menor es la relación molar entre ECH y bisfenol-A, mayor será el peso molecular del prepolímero, ya que se favorece la reacción de alargamiento de cadena¹³³.

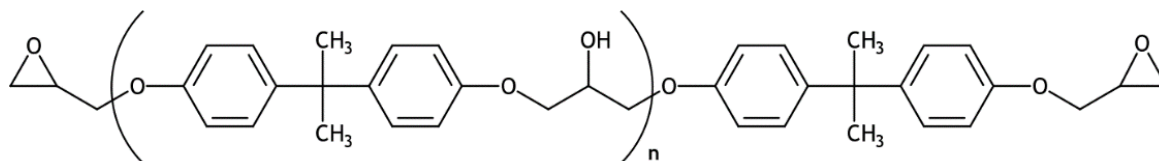


Figura 5.9: prepolímero epoxi DGEBA

Si n es igual a 0, es decir, la molécula de DGEBA puramente monomérica, el producto obtenido es un sólido que funde a 43°C . Para obtener un prepolímero líquido a temperatura ambiente, n debe ser aproximadamente 0,5. En condiciones de reacción con nada o poco exceso de ECH se pueden obtener prepolímeros con valores de n entre 1 y 4, que son sólidos a temperatura ambiente con puntos de fusión/reblandecimiento entre 60 y 100°C . Para mayores valores de n se emplean otro tipo de procesos de síntesis como, por ejemplo, la reacción de bisfenol-A con DGEBA en presencia de catalizadores específicos¹⁴⁷.

5.5 CONCLUSIONES

En este capítulo hemos dado una idea general de lo que son las resinas epoxi y de la manera en la que se pueden obtener. Como hemos visto, se trata de sistemas en los que intervienen multitud de factores y en los que se pueden modificar múltiples variables que alteran las características del producto final.

El sector de las resinas epoxi juega un rol importante en la industria y en la sociedad ya que, gracias a estos materiales podemos, por ejemplo, proteger nuestras edificaciones frente al agua y otros agentes ambientales, alargando su vida útil; construir embarcaciones o vehículos más ligeros, que consuman menos combustible y que sean más resistentes que aquellos contruidos con materiales tradicionales; fabricar circuitos electrónicos que permitan hacer realidad los avances tecnológicos; o desarrollar aerogeneradores más potentes y eficientes que aceleren la transición hacia fuentes de energía renovables, gracias a las últimas innovaciones en resinas epoxi con las que se construyen las palas de las turbinas eólicas.

6. PREPOLÍMEROS EPOXI A PARTIR DE LIGNINA

6.1 INTRODUCCIÓN

Los epoxi son polímeros termoestables, materiales de alta resistencia mecánica y química. Los polímeros epoxi se forman por reacción química irreversible entre dos precursores, normalmente mezclados en estado líquido, que se unen íntimamente para dar lugar a una red entrecruzada. Esta molécula orgánica tridimensional que se origina es un material sólido, insoluble, infusible e impermeable. Su estado inicial líquido y su lenta transformación en un material sólido, a medida que avanza la reacción química entre sus dos precursores, permiten emplear estos polímeros en multitud de aplicaciones realizadas de manera manual, como un pintado con rodillo o un relleno por vertido. Las mezclas líquidas pueden ser manipuladas durante un tiempo lo suficientemente largo como para ser adaptadas a la superficie que deseamos antes de que se transformen irreversiblemente en un material sólido. Estas características han convertido a los polímeros epoxi en materiales muy presentes en nuestra sociedad, empleados industrialmente como recubrimientos, adhesivos o ligantes para fabricar materiales compuestos con diferentes tipos de fibras.

Tanto a nivel comercial como a nivel industrial, el término resina suele emplearse indistintamente tanto para el precursor con funcionalidad epoxi como para el propio polímero entrecruzado, lo que puede dar lugar a confusión en el significado que queremos expresar. Por este motivo, en este trabajo se hablará de prepolímero epoxi cuando nos refiramos al precursor con grupos epoxídicos libres, y de formulado epoxi o resina epoxi entrecruzada cuando hablemos del polímero termoestable obtenido tras la mezcla del prepolímero epoxi y un segundo precursor reactivo.

La principal vía de obtención industrial de prepolímeros epoxi es a partir de epíclorhidrina y un alcohol. El alcohol puede ser monofuncional o polifuncional. El alcohol más ampliamente utilizado históricamente en la industria es el bisfenol-A, que es un diol aromático. El mecanismo habitual de síntesis de prepolímeros epoxi a partir de estos precursores se desarrolla en medio alcalino, necesario para llevar a buen término la reacción.

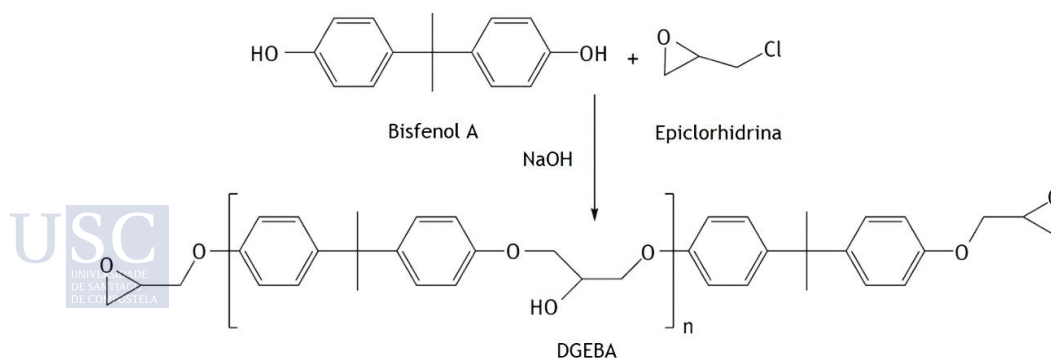


Figura 6.1: mecanismo de reacción para la síntesis del prepolímero epoxi DGEBA

Tal como se observa en la figura 6.1, la molécula de bisfenol-A se asemeja a la estructura de la lignina simplificada, que no es más que una mezcla de fenoles sustituidos y entrecruzados entre sí. Cuanto menor sea el grado de entrecruzamiento y el peso molecular de la lignina, más se parecerá esta al bisfenol-A y más asimilable será el procedimiento de síntesis al ya conocido industrialmente. Al igual que la lignina, el bisfenol-A es sólido a temperatura ambiente, mientras que el producto de reacción con epíclorhidrina (ECH), el prepolímero epoxi DGEBA, es líquido, siempre y cuando n sea aproximadamente 0,5, tal como se ha explicado en el capítulo 5. El resultado final de la reacción de epoxidación consiste en sustituir la funcionalidad hidroxilo del alcohol de partida por la funcionalidad epoxi (también denominada glicidilo).

El objetivo de este capítulo es describir el procedimiento de síntesis de un prepolímero epoxi a partir de lignina. Desde el primer momento, se han intentado optimizar los parámetros de síntesis para que el producto final fuese un líquido manejable a temperatura ambiente, ya que consideramos que es la manera óptima de conseguir un producto con potencial uso industrial, que puede convertirse en una alternativa real a los prepolímeros epoxi empleados actualmente, casi todos de origen 100% petroquímico.

Dado el importante volumen de pruebas y ensayos que se han tenido que llevar a cabo, hemos tenido que emplear una lignina de la que teníamos disponibilidad en grandes cantidades, como es la lignina LIG-ORG, que se ha descrito y caracterizado con profundidad en el capítulo 4.

En resumen, los objetivos de la síntesis que se desarrollará en este capítulo son:

- Elección del catalizador óptimo para la reacción de epoxidación de la lignina.
- Optimización de los parámetros de reacción para obtener un alto grado de sustitución de los grupos hidroxilo presentes en la lignina.
- Obtención de un producto líquido derivado de la lignina y con elevada funcionalidad epoxi.
- Alto rendimiento de la reacción de conversión lignina-OH \rightarrow lignina-epoxi.

Algunos de los prepolímeros epoxi obtenidos se caracterizaron más a fondo, llegando a diseñar una formulación con características fisicoquímicas y mecánicas equivalentes a otras formulaciones comerciales de uso habitual en la industria. Esta formulación de un polímero epoxi se diseñó empleando como precursores (1) nuestro prepolímero epoxi basado en lignina, (2) un prepolímero epoxi comercial basado en bisfenol-A (DGEBA) y (3) un endurecedor basado en una diamina cicloalifática, que actúa como agente de entrecruzamiento. La formulación se caracterizó térmica y mecánicamente, comparándola con otra formulación equivalente en la que sólo se emplearon precursores comerciales de origen petroquímico.

Antes de comenzar con el desarrollo experimental, conviene realizar un repaso al estado del arte existente sobre la obtención de resinas epoxi derivadas de lignina.

6.2 ESTADO DEL ARTE

No fue mucho tiempo después del descubrimiento de los polímeros epoxi y del comienzo de su implantación industrial a mediados del siglo XX^{133,148}, cuando se describen los primeros estudios para la obtención de un prepolímero epoxi basado en lignina. Los primeros estudios publicados datan de la década de 1960, cuando Mikhailov^{149,150} logró epoxidar lignina Kraft fenolizada con epiclorhidrina (ECH), dando lugar a un prepolímero epoxi sólido con punto de reblandecimiento entre 72 y 95°C. En la misma década, investigadores japoneses liderados por Seika Tai^{151,152} publicaron sus trabajos sobre la epoxidación de lignina Kraft cruda y lignina Kraft modificada, utilizando un alto exceso de epiclorhidrina. Ambos grupos de investigación se centraron en esta década en la aplicación de estos derivados epoxídicos como adhesivos para la madera. Los procedimientos de síntesis empleados por ambos investigadores hicieron reaccionar, a temperaturas cercanas a 100°C, la lignina con un gran exceso molar de epiclorhidrina, en presencia de hidróxido sódico como catalizador. En ambos casos, los autores describieron reacciones de homopolimerización tras la adición del hidróxido sódico en determinadas condiciones. Estas reacciones de homopolimerización en el polirol ocurren cuando se produce un descontrol de la reacción inducido por un aumento repentino de la temperatura o por reacciones secundarias indeseadas que provocan la autocondensación de la molécula, dando lugar a un producto sólido, entrecruzado irreversiblemente y, por tanto, inservible a efectos de síntesis.

Fue necesario que se profundizase en el conocimiento de la estructura química de la lignina para que se desarrollaran nuevos estudios para la síntesis de sus derivados epoxidados. A finales de la década de 1980, las investigaciones de Glasser et al.^{108,153,154} dieron lugar a varias publicaciones y una patente, en la que se describía la síntesis de prepolímeros epoxi a partir de lignina hidroxipropilada, es decir, lignina que había sido sometida a modificaciones químicas previas para sustituir todos los grupos OH aromáticos por OH alifáticos. A pesar de esta modificación previa, los prepolímeros epoxi obtenidos en estas investigaciones seguían siendo sólidos a temperatura ambiente y precisaban emplear disolventes orgánicos para poder mezclarse y transformarse en polímeros termoestables. Además, los autores describieron una pobre estabilidad del prepolímero epoxi obtenido, que tenía tendencia a homopolimerizar durante su almacenamiento a temperatura ambiente. Sin embargo, las investigaciones de Glasser et al. supusieron un gran avance en el estudio de las propiedades de los prepolímeros epoxi derivados de lignina e incorporaron algunas innovaciones en el procedimiento de síntesis, como la utilización de sales de amonio cuaternarias como catalizadores y la adición del álcali de la última etapa en pequeñas fracciones consecutivas.

En 1993, Simionescu et al.¹⁵⁵ publicaron un estudio que seguía la línea de los de Mikhailov en los años 60, ya que trabajaron con lignina modificada con fenol, aunque en este caso realizaron estudios de formulados más enfocados al sector industrial con diferentes tipos de endurecedores.

Ya en el siglo XXI, los estudios sobre aplicaciones de la lignina sufrieron una auténtica explosión y aparecieron multitud de líneas de investigación que pretendían obtener prepolímeros epoxi a partir de lignina. Sun et al.¹⁵⁶ utilizaron lignosulfonatos para obtener prepolímeros epoxi, los primeros líquidos descritos, aunque cabe mencionar que sólo consiguieron hacer reaccionar una pequeña fracción con muy bajo peso molecular del lignosulfonato empleado.

Hasta esta fecha, las estrategias de obtención de prepolímeros epoxi a partir de lignina se basaban todas en la modificación química previa de una lignina dada, para posteriormente tratarla con epiclorhidrina en presencia de un álcali que diera lugar a una lignina con funcionalidad epoxi. Estas estrategias dieron lugar a productos de pobre manejabilidad, ya que

en su mayoría eran productos sólidos, o de baja estabilidad en el tiempo, con tendencia a autopolimerizar en condiciones normales de almacenamiento. En los últimos 10 años, las estrategias de síntesis epoxi basadas en lignina han evolucionado hacia el empleo de diferentes enfoques más complejos que modifican la lignina de partida sin variar el procedimiento de síntesis en sí, que parece fuertemente establecido. Es decir, observamos que se ha optado por modificar el polirol de partida, en este caso la lignina, al considerar que era el origen de los pobres resultados obtenidos hasta ese momento. Hemos podido identificar en la literatura cinco enfoques diferentes para la obtención de prepolímeros epoxi a partir de la lignina, que podemos resumir en la siguiente tabla:

Tabla 6.1: resumen de los diferentes enfoques de partida para la epoxidación de lignina

Tipo de lignina	Descripción	Referencias
No modificada	Se hace reaccionar la lignina directamente con ECH en las condiciones de síntesis habituales (alta temperatura y medio alcalino) para dar lugar a un prepolímero epoxi sólido	El Mansouri ¹⁵⁷ , Singh ¹⁵⁸ , Sasaki ⁵⁹ , Zhao ¹⁵⁹ , Salanti ¹⁶⁰ , Over ¹⁶¹ , Jablonskis ⁴⁴ , Zhang ¹⁶² , Gouveia ¹⁶³
Despolimerizada	La lignina se somete a un pretratamiento en autoclave con catalizadores metálicos, a alta temperatura y presión, por el que se reduce su peso molecular por ruptura de los enlaces que interconectan sus unidades aromáticas constituyentes. Sólo se consiguen prepolímeros epoxi líquidos cuando los fragmentos de lignina tienen un peso molecular muy bajo	Ferdosian ¹⁶⁴ Xin ¹⁶⁵ Sun ¹⁶⁶ Van de Pas ¹⁶⁷ Feghali ¹⁶⁸
Fraccionada	Esta vía se basa en el principio de que la solubilidad y el peso molecular de un polímero están directamente relacionados, de manera que la solubilidad será mayor cuanto menor sea el peso molecular. Se van separando y aislando consecutivamente fracciones de lignina solubles en diferentes disolventes, para luego ser epoxidadas por separado. Sólo las fracciones de menor peso molecular dan lugar a prepolímeros epoxi líquidos	Asada ^{169,170} Jung ¹⁷¹ Gioia ⁶² Jablonskis ⁴⁴ Tang ¹⁷²
Químicamente modificada	La lignina es modificada químicamente para aumentar la reactividad de sus grupos OH frente a la ECH, con el objetivo de mejorar los rendimientos de la reacción. Las modificaciones descritas en la literatura incluyen fenolación, hidroxialquilación con óxidos de alqueno cíclicos, demetilación de grupos metoxi en medio ácido, metilación con aldehídos, etc. Los prepolímeros epoxi obtenidos son sólidos	Glasser ¹⁵³ Simionescu ¹⁵⁵ Sun ¹⁵⁶ El Mansouri ¹⁵⁷ Zhao ¹⁵⁹ Zhang ¹⁶²
LMC (moléculas básicas)	Emplean LMC (Lignin Model Compounds), que son moléculas aromáticas de pequeño tamaño que, teóricamente, están presentes en la estructura de la lignina. Este enfoque parte de la base de que las biorrefinerías serán capaces en un futuro de producir compuestos aromáticos aislados a partir de la biomasa, por lo que emplear compuestos fenólicos individuales y aislados les parece el mecanismo más adecuado para producir prepolímeros epoxi de una manera más eficiente. Al partir de polifenoles aislados, la reacción de epoxidación se asemeja mucho más a la típica empleada para el bisfenol-A, por lo que los rendimientos son altos y los prepolímeros epoxi obtenidos son en su mayoría líquidos	Fache ¹⁷³ Zhao ¹⁷⁴ Salanti ¹⁶⁰ François ¹⁷⁵ Ruiz ¹⁷⁶

Lo que más nos llama la atención de los diferentes enfoques existentes en la literatura, es que solamente se consiguen sintetizar prepolímeros epoxi líquidos cuando el peso molecular de la molécula de partida es realmente bajo, del orden de 1 o 2 unidades aromáticas de lignina. Por otra parte, para obtener esos pesos moleculares tan bajos se requieren procesos en autoclave, empleando caros catalizadores metálicos y equipamiento específico. Incluso con este

procedimiento, no siempre se consiguen tamaños moleculares tan bajos como para obtener prepolímeros epoxi líquidos.

La otra vía por la que se obtienen prepolímeros epoxi líquidos es a través del empleo de LMC, que en realidad no utiliza lignina como materia prima en los estudios, por lo que, desde nuestro punto de vista, le resta interés como mecanismo de valorización de la biomasa.

Creemos que la vía ideal para valorizar la lignina sería la epoxidación directa de ligninas con unas características de peso molecular y contenido en grupos hidroxilo adaptadas a la síntesis de prepolímeros epoxi, es decir, con un relativamente bajo peso molecular sin necesidad de recurrir a procedimientos de despolimerización posteriores a su aislamiento. La reducción del número de procesos redundaría en la reducción de costes, lo que haría el proceso de valorización más rentable desde el punto de vista económico y, por lo tanto, más atractivo industrialmente.

La clave está en encontrar un tipo de lignina que proporcione las propiedades deseadas para una reacción de epoxidación óptima: solubilidad en disolventes orgánicos, bajo peso molecular y contenido en grupos hidroxilo medio-alto. Desde nuestro punto de vista, es fundamental encontrar sinergias entre los diferentes eslabones de la cadena de producción de la biorrefinería, en la que los productores de lignina y los potenciales fabricantes de productos intermedios deben colaborar para suministrar ligninas a medida que puedan aplicarse en la síntesis de materiales poliméricos nuevos y renovables.

6.3 SÍNTESIS DE PREPOLÍMEROS EPOXI

6.3.1 Materiales y métodos

Inicialmente, el objetivo de nuestro trabajo fue la obtención de un prepolímero epoxi líquido. La caracterización realizada de la lignina de partida nos permite conocer su distribución de pesos moleculares y su contenido en grupos hidroxilo. Conociendo estos parámetros, consideramos que esta lignina tiene las características adecuadas para obtener un prepolímero epoxi de bajo peso molecular y, por tanto, en estado líquido.

Tabla 6.2: características de la lignina empleada en la síntesis de prepolímeros epoxi

Peso molecular (Mw)	Peso molecular (Mn)	Polidispersidad	% OH aromáticos	% OH alifáticos	Solubilidad
1809	783	2,31	4,31	2,00	THF DMSO DMF MEK ECH

Además, la lignina que empleamos tiene una buena solubilidad en diferentes disolventes orgánicos, tales como tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, N, N-dimetilformamida o metiletilcetona. También presenta buena solubilidad en epíclorhidrina, por lo que esta podría emplearse como disolvente reactivo en la síntesis.

Como hemos dicho previamente, nuestra intención es emplear la lignina tal como nos la han suministrado, sin fraccionamientos ni fragmentaciones previas. Así reducimos etapas del proceso y, por lo tanto, costes operativos. Por otra parte, tras estudiar la bibliografía existente sobre el tema de síntesis epoxi a partir de lignina, hemos visto que no hay grandes variaciones en la composición de las mezclas de reacción, en las que se parte casi siempre de un gran exceso molar de ECH respecto a la concentración de grupos OH en la lignina y se emplean sales de

amonio cuaternarias como catalizadores de transferencia de fase. El medio alcalino siempre está presente para poder llevar a buen término la última etapa de la síntesis. Hemos observado una ausencia total de estudios sobre la influencia de diferentes catalizadores en la síntesis del prepolímero epoxi. Por ejemplo, no se ha localizado ningún estudio que empleara catalizadores del tipo ácido de Lewis, como el trifluoruro de boro o el tetracloruro de estaño, por ejemplo, que son conocidos desde hace tiempo para la síntesis de prepolímeros epoxi tradicionales¹⁴⁶. La gran ventaja de estos catalizadores es su alta reactividad, que permite activar incluso los grupos hidroxilo más impedidos, aspecto que se ha considerado de vital importancia en este caso, ya que partimos de una molécula, la lignina, de gran tamaño y altamente funcionalizada en sus cadenas laterales, lo que da lugar a un impedimento estérico importante que podría impedir que gran parte de sus potenciales centros reactivos, los grupos hidroxilo, no llegasen a contactar con las moléculas de ECH.

Por tanto, hemos escogido las siguientes condiciones para la reacción de epoxidación de la lignina:

- Establecer un mecanismo de reacción en 2 etapas. La primera de adición de la ECH a los grupos OH de la lignina, y la segunda con la adición de un álcali que provoque la formación final del anillo epoxi.
- En la primera etapa se emplea un gran exceso de ECH para favorecer la reacción con los grupos hidroxilo de la lignina. A pesar de que este exceso molar es beneficioso para el rendimiento de la reacción, también aumenta la posibilidad de que se genere un mayor número de productos secundarios, en forma de clorhidrinas, tal como explicaremos más adelante.
- En la primera etapa, empleo de un ácido de Lewis como catalizador, concretamente trifluoruro de boro (BF_3), para aumentar la reactividad de los grupos hidroxilo más impedidos.
- En la segunda etapa, empleo de una disolución acuosa de hidróxido sódico como agente deshidrohalogenante, que facilita la formación final del anillo epoxi.
- Empleo de un agente de transferencia de fase (ATF) basado en sales de amonio cuaternaria, que han demostrado su capacidad para mejorar los rendimientos de reacciones orgánicas en las que se mezclan una fase acuosa y una fase orgánica, como es nuestro caso.

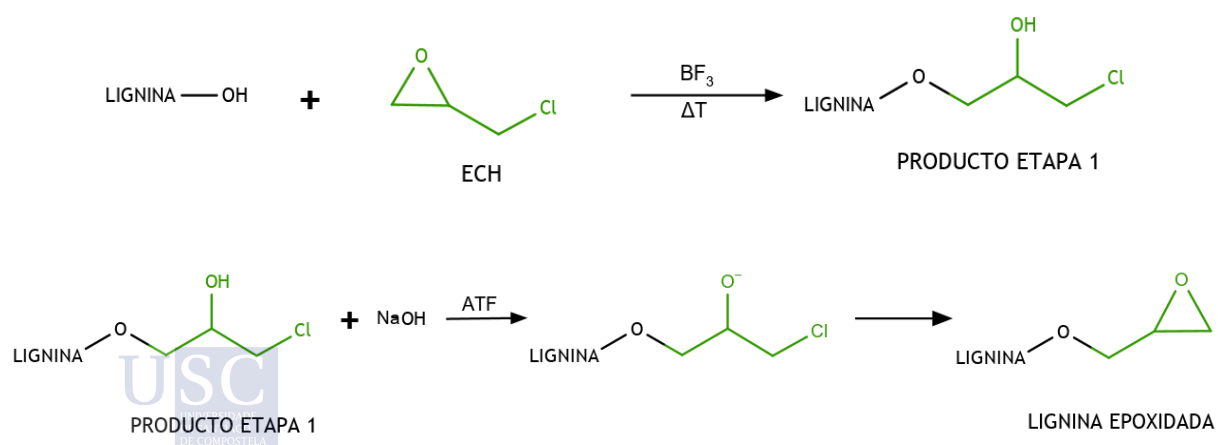


Figura 6.2: mecanismo de reacción para la síntesis del prepolímero epoxi basado en lignina

A pesar de que la lignina es soluble en ECH, la baja densidad aparente del polvo de lignina, unida a su relativamente bajo contenido en grupos hidroxilo, hace que necesitemos un grandísimo exceso molar de ECH para poder disolver la lignina de manera óptima. Por este motivo, ha sido necesario emplear un cosolvente que favoreciera el manejo y la homogeneidad de la mezcla de reacción. En este sentido, se hicieron pruebas con varios disolventes, que debían cumplir con los siguientes requisitos:

- Solubilizar la lignina
- Tener baja o nula miscibilidad con agua, ya que se debe evitar que el agua de la solución alcalina añadida en la segunda etapa de reacción entre en contacto directo con el producto, ya que podrían provocar reacciones de hidrólisis del propio grupo epoxídico formado.
- Tener un punto de ebullición relativamente bajo, que facilite su destilación una vez obtenido el producto final.

El sistema se podría complicar todavía más si tenemos en cuenta que la reacción de epoxidación ocurre en dos etapas bien diferenciadas, por lo que se podría emplear un disolvente en la primera etapa y otro disolvente diferente en la segunda etapa, ya que las características de solubilidad del producto intermedio no tienen por qué ser las mismas que las de la lignina. Por tanto, se han probado también otros disolventes en los que la lignina no se solubiliza, pero en los que sí lo hace el producto intermedio. De entre todos ellos, finalmente hemos desarrollado más profundamente los sistemas en los que se empleó metiletilcetona como cosolvente, ya que hemos considerado que es el que mejor cumple los parámetros de trabajo establecidos, ya que disuelve la lignina y tiene un punto de ebullición de los más bajos para facilitar su destilación. En contrapartida, es un disolvente con moderada miscibilidad con agua, lo que podría ser problemático a la hora de promover reacciones secundarias indeseadas. Este aspecto creemos que se puede controlar con la incorporación de un agente de transferencia de fase en la segunda etapa de la reacción de epoxidación. Como ATF se ha empleado una sal de amonio cuaternaria, concretamente bromuro de tetraetilamonio, ya que presenta menores problemas toxicológicos que otras alternativas, como el cloruro de benciltrimetil amonio o el bromuro de tetrabutil amonio.

Tabla 6.3: temperaturas de ebullición de diferentes disolventes empleados

Disolvente	Punto de ebullición (°C)
Tolueno	111
Dioxano	101,1
Éter dietílico	34,6
Acetato de etilo	77
Diclorometano	40
Acetona	56
Metiletilcetona	80
Metilisobutilcetona	118
Epiclorhidrina	117,9

En el procedimiento de síntesis epoxi desarrollado, los reactivos y disolventes empleados fueron, además de la lignina, los siguientes (se indica la abreviatura de cada uno para su mejor seguimiento a lo largo del capítulo): epiclorhidrina (ECH), metiletilcetona (MEK), complejo de éter etílico y trifluoruro de boro (BF_3), hidróxido sódico (NaOH) y bromuro de tetraetilamonio (TEAB). A efectos de cálculos durante la explicación del procedimiento de síntesis, cuando hablemos de cantidades de BF_3 ya estaremos considerando su concentración en el complejo con éter etílico (33%). Por otra parte, la concentración empleada para la disolución acuosa de NaOH siempre ha estado entre el 40 y el 50% (peso/peso).

Una vez que están claras las etapas de la reacción de epoxidación, debemos considerar qué valores aplicaremos para cada parámetro de la síntesis. A modo de resumen, se muestran en la tabla 6.4 los rangos con los que hemos trabajado. Dada la cantidad de variables presentes, se hace difícil el planteamiento de un diseño de experimentos que sea robusto, por lo que se ha optado por un mecanismo más iterativo para ir optimizando el procedimiento de síntesis mediante el monitoreo en tiempo real del avance de la reacción, gracias a la técnica de espectroscopía infrarroja (FTIR).

Tabla 6.4: rangos empleados para los diferentes parámetros de síntesis

Parámetro	Valor mínimo	Valor máximo
Relación molar ECH:OH	1:1	30:1
Relación molar NaOH:OH	1:1	14:1
% BF_3 sobre grupos OH (molar)	0	7
% TEAB sobre grupos OH (molar)	0	30
Tª etapa 1 (°C)	60	130
Tiempo etapa 1 (horas)	1	9
Tª etapa 2 (°C)	20	120
Tiempo etapa 2 (horas)	1	140

Acabamos de mencionar la espectroscopía infrarroja, pero también se emplearon otras técnicas de análisis para la caracterización de los productos finales obtenidos. Los equipos y técnicas con los que hemos trabajado se describen a continuación:

- **Espectroscopía infrarroja (FTIR):** Se utilizó el equipo *Spectrum Two* de Perkin Elmer, equipado con un dispositivo ATR de diamante, para obtener espectros infrarrojos en la región del infrarrojo medio ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$). Las muestras sólidas se analizan prensándolas sobre el cristal de diamante del dispositivo ATR, mientras que las soluciones líquidas se analizaron entre dos cristales de cloruro sódico.
- **Cromatografía líquida de exclusión por tamaño (GPC):** Para determinar la distribución de peso molecular de los productos obtenidos se utilizó un GPC del fabricante Waters, equipado con bomba isocrática (*modelo 1515*) y detector de índice de refracción (*modelo 2414*). El método se estableció con una temperatura de horno de 30°C y un caudal de 1 ml/min , con THF como fase móvil, 3 columnas de alta resolución como fase estacionaria (Styragel HR2, Styragel HR1 y Styragel HR0.5, todas ellas de Waters) y estándares de poliestireno como referencia para calcular la curva de calibración, comprendiendo pesos moleculares desde 162 a 18000 g/mol . La concentración de las muestras fue aproximadamente de 2000 ppm . El tetrahidrofurano (THF) de grado HPLC fue suministrado por Scharlau.

- Contenido epoxi: Se utilizó la valoración potenciométrica para determinar el equivalente epoxi de los productos sintetizados, utilizando un valorador automático *HANNA HI 932*, equipado con un electrodo de doble junta y electrolito con iones plata, especialmente diseñado para muestras no acuosas. A partir del equivalente epoxi se calcula el índice epoxi, ya que son dos parámetros inversamente proporcionales. Según el procedimiento de referencia¹³³, se disuelven entre 200 y 400 mg de muestra en DMF, que se hace reaccionar con una disolución de ácido clorhídrico concentrado durante exactamente 15 minutos. Inmediatamente después, el ácido clorhídrico en exceso se valora por retroceso con una disolución etanólica de hidróxido sódico (0,1 N), previamente estandarizada. El ensayo se realiza por triplicado con la muestra, además de un blanco de referencia sin muestra. El ácido clorhídrico concentrado fue suministrado por Panreac. La N,N-dimetilformamida (DMF) y el hidróxido sódico en lentejas por Carlo Erba.
- Contenido en cloro total: se llevó a cabo por valoración manual con indicador colorimétrico, utilizando un método estandarizado según la norma internacional ISO 21627-3.
- Viscosidad Brookfield: se midió la viscosidad de los prepolímeros epoxi obtenidos, empleando un viscosímetro rotacional, modelo DV2T, de Brookfield. Las medidas de viscosidad se realizaron a 20°C en un rango de velocidades entre 1 y 100 rpm.
- Espectroscopía Molecular (RMN): en un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear Bruker AVANCE 500 con criosonda dual ¹H/¹³C y sonda banda ancha BBI, se realizaron los experimentos para la determinación de la estructura química de los prepolímeros epoxi por ¹H-RMN, ¹³C-RMN y HSQC.
- Calorimetría diferencia de barrido (DSC): Para estudiar el comportamiento térmico de los formulados basados en el prepolímero epoxi-lignina, se utilizó el calorímetro diferencial de barrido *DSC 8500* de Perkin Elmer. Los barridos se llevaron a cabo entre -10°C y 250°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y en atmósfera de nitrógeno (flujo 20 ml/min).
- Termogravimetría (TGA): La termobalanza *TGA 4000*, de Perkin Elmer, se utilizó para estudiar las etapas de termodegradación de las muestras. Los barridos se llevan a cabo entre 50°C y 800°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y en atmósfera de nitrógeno (flujo 20 ml/min).
- Reología: se utilizó un reómetro de la marca TA Instruments, modelo Discovery HR-2. Se realizaron ensayos con platos paralelos para la determinación del punto de gel de mezclas epoxi-amina en ensayos isotermos multifrecuencia.

- Ensayos mecánicos de resistencia a tracción: se utilizó una máquina de ensayos universales provista de extensómetro láser, para determinar las propiedades de tracción-deformación de probetas curadas de las formulaciones diseñadas. El ensayo se realizó siguiendo los procedimientos de la norma internacional ISO 527.

6.3.2 Monitorización de la reacción de epoxidación

Hay un gran número de variables que rigen la reacción química de epoxidación.

En primer lugar, el monómero de partida debe tener grupos OH fácilmente disponibles, siendo el segundo reactivo la epiclorhidrina (ECH), un epóxido pequeño muy reactivo. La lignina de partida en nuestra síntesis tiene un peso molecular relativamente bajo en comparación con otras ligninas técnicas, pero muy alto en comparación con los dioles o polioles típicos empleados en la industria epoxi. Podemos considerarla un macropoliol. Por lo tanto, la reactividad de los grupos hidroxilos presentes en esta lignina es baja debido al impedimento estérico causado por los grandes anillos aromáticos y las largas cadenas presentes en su estructura.

En segundo lugar, se utilizó un catalizador de ácido de Lewis muy activo para favorecer al máximo la accesibilidad de los grupos hidroxilo y la reactividad con el ECH. Como ya se ha mencionado, el catalizador elegido fue el trifluoruro de boro, y se testaron diferentes concentraciones para analizar su influencia en la reactividad y en el contenido de cloro del producto obtenido. El contenido de cloro es un parámetro importante en los prepolímeros epoxi, ya que un exceso de BF_3 puede conducir a un alargamiento de la cadena dentro de la molécula debido a la reacción de la ECH con el grupo hidroxilo secundario formado en la primera etapa de la síntesis, en una reacción secundaria no deseada¹⁴⁵. Esto llevaría a la presencia irreversible de átomos de cloro dentro de la estructura de la molécula, en lugar de su eliminación por el mecanismo típico de reacción (ver figura 6.3). Por lo tanto, se debe encontrar un equilibrio en la concentración de BF_3 : debe ser muy reactivo para activar los grupos OH impedidos, pero no puede ser demasiado reactivo para no promover reacciones secundarias indeseadas.

En tercer lugar, una mayor concentración de reactivos, así como una temperatura elevada, conducen a una mayor velocidad de reacción. Por lo tanto, la concentración de ECH se ajustó a un gran exceso molar respecto a los moles de grupos hidroxilos, tratando de impulsar al máximo el contacto entre los sitios reactivos.

Sin embargo, el grado de epoxidación y el contenido de cloro no son los únicos parámetros importantes para tener en cuenta, ya que el rendimiento de la reacción o el peso molecular del producto final también son indicativos del éxito del procedimiento. Todos estos parámetros se analizaron detalladamente antes de establecer la vía de reacción más ventajosa.

Para superar el problema de los bajos rendimientos, se introdujo un agente de transferencia de fase en la segunda etapa de la reacción, que ayuda al intercambio de reactivos en la interfase acuosa/orgánica. Normalmente, las sales de amonio cuaternario son muy útiles para este propósito. Observamos que una concentración óptima de TEAB en la segunda etapa de la reacción aumenta el rendimiento global de la misma, lo que lleva a un mayor número de moléculas a la deshidrohalogenación y, por tanto, a la formación del grupo epoxi.

Tras una primera fase de experimentos en los que se variaron ampliamente todos estos parámetros de síntesis, como se recoge en la tabla 6.4, y en la que se analizaron las características básicas de los productos obtenidos, se pudo establecer un rango más estrecho para los diferentes parámetros de síntesis, estableciendo un procedimiento de síntesis genérico que describimos a continuación:

- 1- Se disuelven 20 gramos de lignina en 130 ml de una mezcla de MEK y ECH (1:1, v/v) durante 1 hora a 60°C. A continuación, se aumenta la temperatura a 80°C y se añade gota a gota una solución del complejo de trifluoruro de boro en MEK (4% p/p). Después de unos minutos, la temperatura de la mezcla aumenta hasta 110°C debido a la reacción exotérmica producida por el catalizador. Dejamos reaccionar la mezcla hasta que la temperatura disminuye por sí sola hasta los 90°C. La monitorización por FTIR muestra cambios estructurales en la zona comprendida entre 1000 y 1200 cm^{-1} , región en la que se visualizan las vibraciones de los enlaces éter, lo que indica que se está produciendo la modificación de los grupos hidroxilo en la lignina (figura 6.4).
- 2- Tras la primera etapa de la reacción, el exceso de ECH debe destilarse para evitar reacciones secundarias y el alargamiento indeseado de la cadena en la siguiente etapa (ver figura 6.3). La destilación del exceso de ECH requiere alta temperatura y vacío, lo que da lugar a un intermedio semisólido una vez evaporado todo el exceso no reaccionado. Como la MEK tiene un punto de ebullición más bajo que la ECH, hay que añadir de nuevo MEK después de comprobar que no queda ninguna cantidad apreciable de ECH, lo que se confirma por FTIR: su fuerte pico característico a 926 cm^{-1} desaparece. La adición de MEK debe hacerse a temperatura moderada para facilitar la disolución del intermedio semisólido en el disolvente. Una vez disuelto el intermedio, se deja enfriar la mezcla y se inicia la etapa de deshidrohalogenación, con la adición de una disolución de hidróxido sódico (40% en agua destilada, p/p), gota a gota, cuando la temperatura está entre 25 y 30°C. Antes de este goteo, también se introduce el agente de transferencia de fase (TEAB) en la solución de reacción. La monitorización por FTIR permite observar la formación del grupo epoxi durante la adición de la solución de hidróxido de sodio (figura 6.5). El pico de referencia para el grupo epoxi está en 911 cm^{-1} y el aumento de su intensidad es notorio, mientras que la reducción de la banda ancha entre 3100 y 3600 cm^{-1} muestra la desaparición de los grupos hidroxilo secundarios formados en la primera etapa de la reacción. El producto final sigue presentando grupos hidroxilo, como muestra una banda ancha y plana entre 3300 y 3600 cm^{-1} . Aunque su intensidad disminuye durante la reacción, una cierta cantidad de grupos hidroxilos permanece dentro de la estructura de la molécula, lo que significa que hay algunas unidades que sufren reacciones secundarias y alargamiento de cadena, como se ha explicado anteriormente. Por la misma razón, se espera un contenido moderado de cloro en el producto final.
- 3- Durante la segunda etapa de la reacción, se forma una gran cantidad de precipitado, como una mezcla de sales y subproductos de la reacción. Una vez finalizada la reacción, se separa la fase orgánica líquida y se filtra dos veces a través de un filtro de celulosa, primero con un filtro de 42-48 micras de tamaño de poro y por último con uno de 20-25 micras. El precipitado se lava dos veces con MEK y se filtra de la misma manera. La fase orgánica resultante se seca sobre sulfato de magnesio deshidratado y se destila a vacío a 60°C. Se obtiene un prepolímero epoxi libre de disolventes, de color marrón oscuro y de baja viscosidad, tal y como confirma el análisis FTIR.
- 4- La estrategia de reacción descrita se ajustó varias veces hasta que se optimizaron todos los parámetros de la reacción para obtener el mejor producto final: alto contenido en epoxi y alto rendimiento. Se emplearon diferentes temperaturas y tiempos de reacción para cada una de las etapas, hasta encontrar las mejores condiciones de proceso.

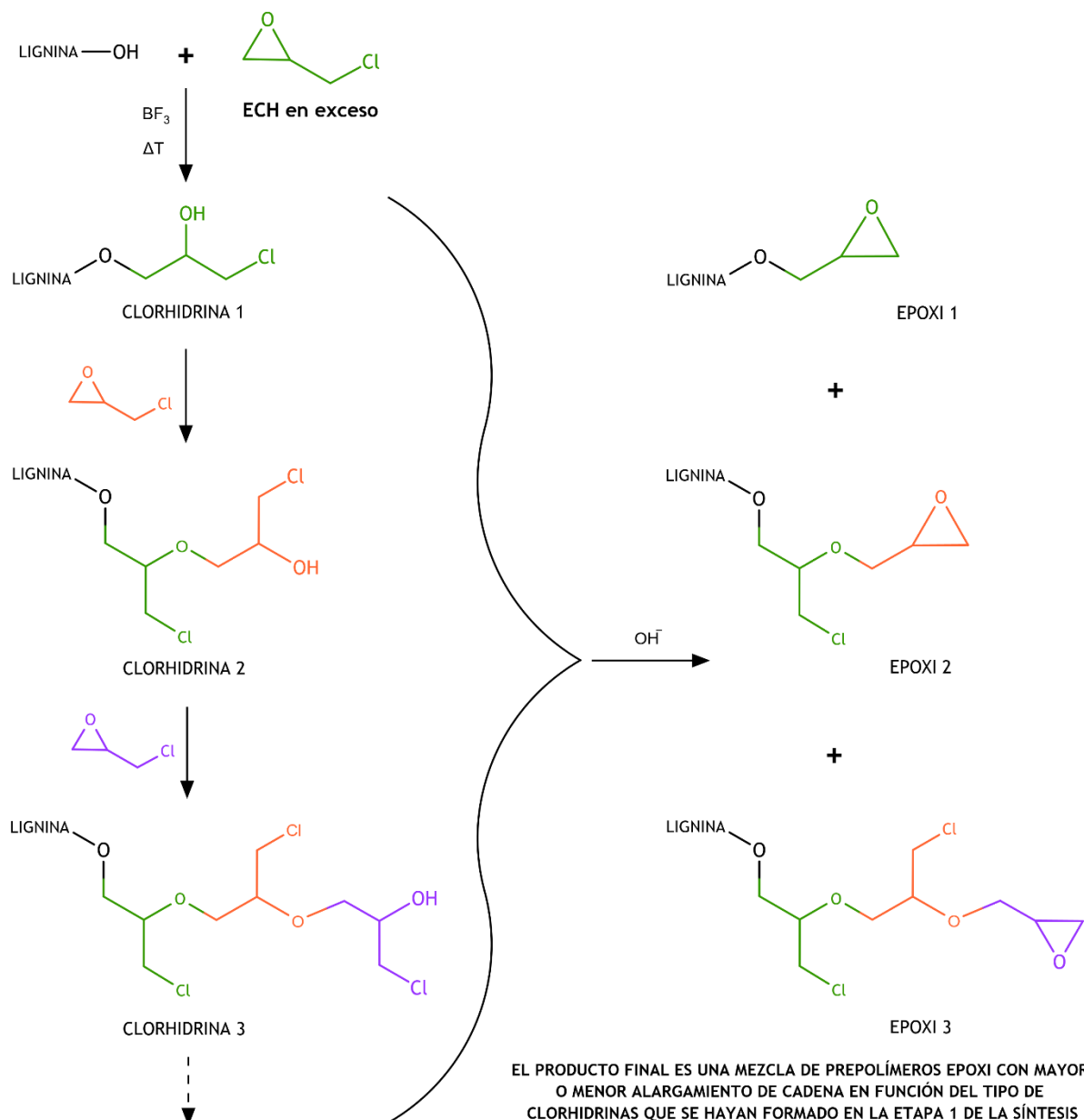


Figura 6.3: mecanismo de formación de clorhidrinas en la etapa 1 (izquierda) y de prepolímeros epoxi con alargamiento de cadena en la etapa 2 (derecha)

Utilizamos el FTIR para el seguimiento en tiempo real de la reacción de epoxidación de la lignina. En la primera etapa de la reacción, la adición de ECH a la lignina, se prestó atención a la formación de enlaces éter en la zona comprendida entre 1000 y 1200 cm^{-1} . El principal cambio en este paso es la conversión de los grupos hidroxilo primarios a grupos hidroxilo secundarios tras la adición de ECH, lo que se puede observar con la aparición de un pico agudo a 1080 cm^{-1} , que representa la deformación C-O en los grupos hidroxilo secundarios y los enlaces éter. Durante la etapa de deshidrohalogenación, los cambios estructurales visibles en el espectro infrarrojo medio son más pronunciados y la región de la huella dactilar varía significativamente. En el espectro de la lignina ya podíamos ver un pico muy pequeño a 911 cm^{-1} que, de acuerdo con la literatura, muestra la vibración fuera del plano de un enlace C-H aromático en la lignina^{115,123}. Este pequeño pico aumenta mucho su intensidad en el transcurso

de la segunda etapa de la reacción, ya que muestra también la vibración de los enlaces C-O en los grupos epoxi. Mientras tanto, la banda ancha del hidroxilo entre 3100 y 3600 cm^{-1} , con un pico a 3400 cm^{-1} , disminuye y se desplaza a longitudes de onda más altas, ya que los grupos hidroxilo secundarios se convierten en grupos epoxi. Esta banda no desaparece, sino que se hace más estrecha ($3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$) y el pico se desplaza a longitudes de onda más altas.

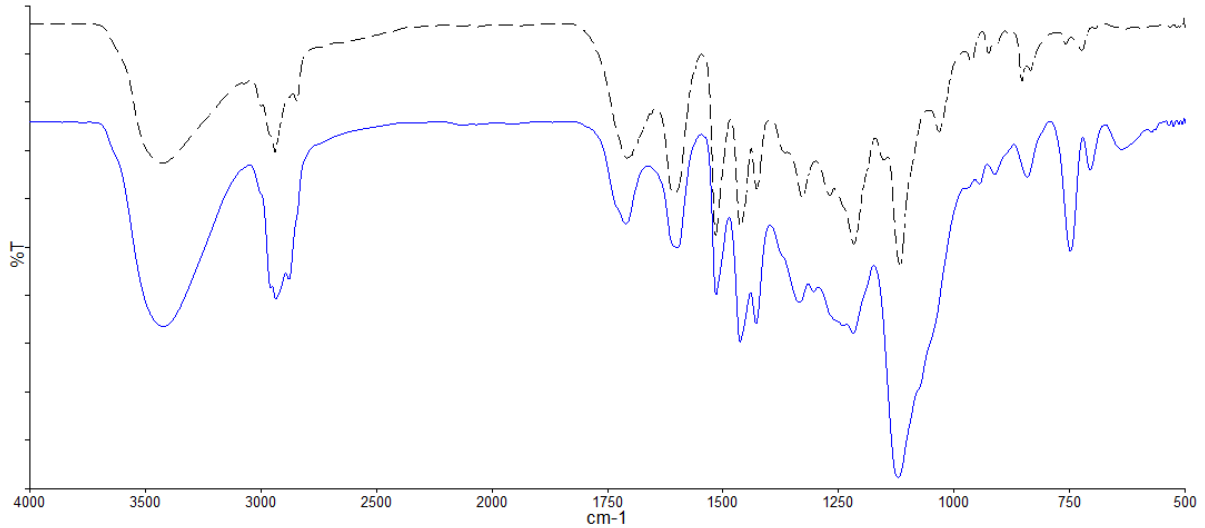


Figura 6.4: etapa 1 de la reacción (adición ECH). Línea negra: lignina; Línea azul: producto intermedio

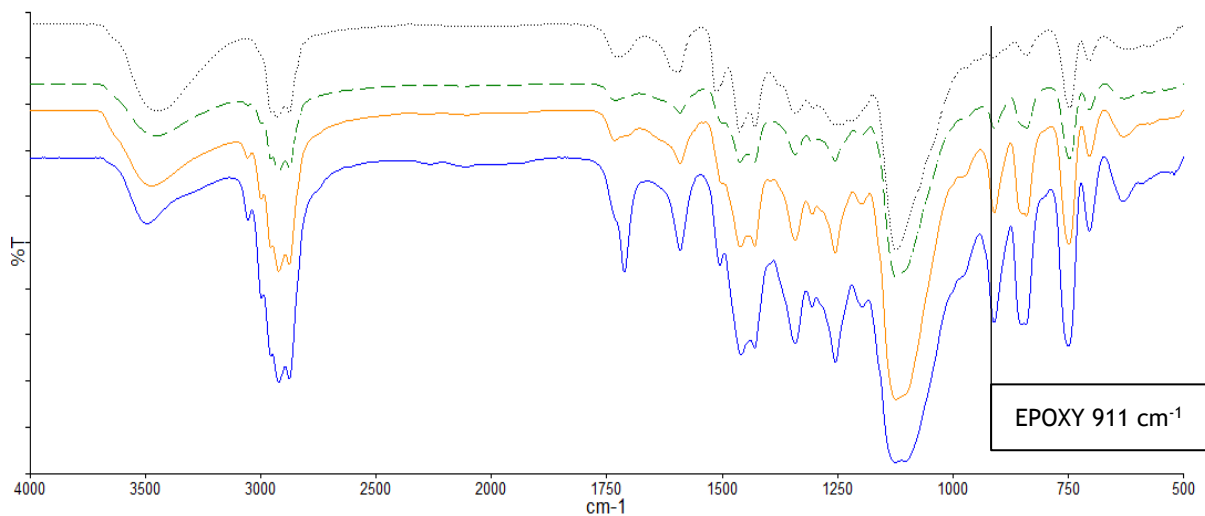


Figura 6.5: detalle del aumento del pico epoxi y de disminución de la banda OH durante la etapa 2 de la síntesis (deshidrohalogenación)

Puede establecerse una relación directa entre la intensidad del pico a 911 cm^{-1} en el espectro del producto obtenido y su contenido de grupos epoxi (determinado experimentalmente), cuando se utiliza el cociente entre el área del pico epoxi frente a una señal de referencia que no sufre ninguna modificación química. En este caso, elegimos la vibración de extensión C-H a 2900 cm^{-1} , un enlace no reactivo que permanece estable a lo largo de la reacción. Al representar las relaciones del área de los picos frente a los pesos equivalentes de epoxi determinados experimentalmente, obtenemos una dispersión que puede ajustarse a una línea recta con un

coeficiente de correlación relativamente alto $R^2 = 0,95$. Para la mejor comprensión de la gráfica, conviene recordar que un peso equivalente (gramos prepolímero/equivalentes epoxi) más bajo significa un mayor valor de índice epoxi (equivalentes epoxi/gramos de prepolímero). De este modo, podemos determinar la eficacia de la conversión epoxi en tiempo real durante la reacción y ajustar los diferentes parámetros a nuestro interés para controlar el contenido de epoxi en el producto final.

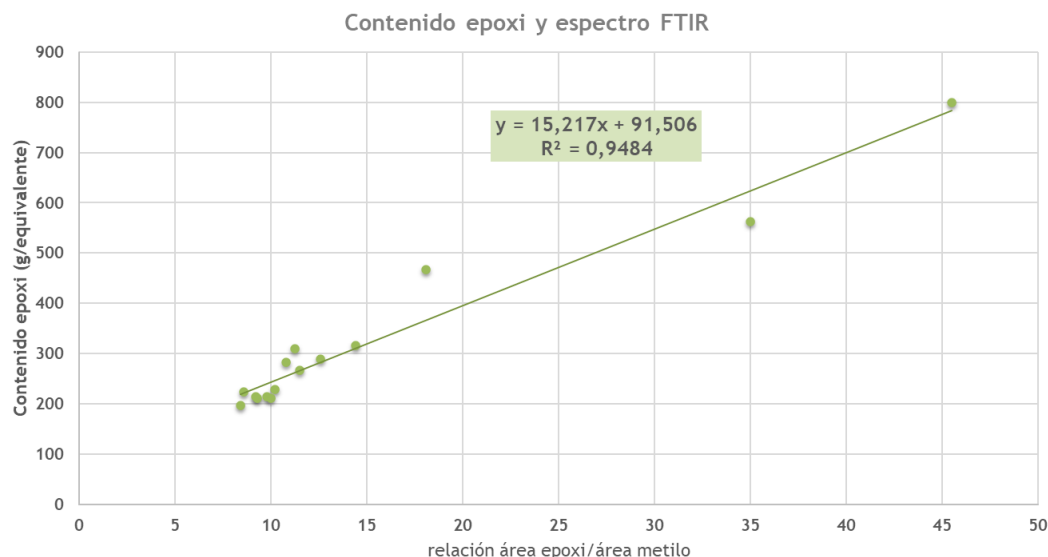


Figura 6.6: representación de la relación entre el área del pico en el espectro FTIR y el contenido epoxi

6.3.3 Caracterización de los prepolímeros epoxi

Se analizaron y compararon los prepolímeros epoxi obtenidos para determinar la eficacia de la reacción de epoxidación en cada caso.

Se realizaron múltiples experimentos hasta que se pudieron optimizar los parámetros de la reacción. Se han seleccionado los más representativos para poder comparar la influencia de los diferentes parámetros de síntesis en las propiedades del producto obtenido. Otros experimentos realizados no se incluyen en el análisis porque no resultan plenamente comparativos, al diferir sustancialmente en los disolventes o en las temperaturas y tiempos de reacción empleados.

Como se observa en la figura 6.7 y en la tabla 6.5, una menor concentración de ECH y la ausencia de agente de transferencia de fase conducen a un menor rendimiento de reacción, incluso con diferentes concentraciones de catalizador BF_3 (SÍNTESIS 25 a 34). En cuanto al contenido de grupos epoxi, también observamos que si la concentración de catalizador es demasiado baja (SÍNTESIS 16 y 29), se alcanzan menores conversiones a epoxi. Por otro lado, a mayor exceso de ECH, la influencia de un agente de transferencia de fase en la mejora del rendimiento es crucial. Por último, el menor contenido epoxi obtenido en la SÍNTESIS 35 puede explicarse debido a la mayor concentración de BF_3 , que dio lugar a reacciones secundarias no deseadas y a un alargamiento de la cadena, aumentando el peso molecular del prepolímero y, por lo tanto, su viscosidad, como se pudo comprobar una vez que el producto se secó al vacío y se aisló. Las SÍNTESIS 44 y 45 son pruebas de escalado de la SÍNTESIS 36, pero con algunos cambios en el procedimiento de aislamiento que condujeron a un menor rendimiento de la reacción. El resto de las propiedades obtenidas fueron equivalentes, lo que significa que el sistema es considerablemente replicable.

6. PREPOLÍMEROS EPOXI A PARTIR DE LIGNINA

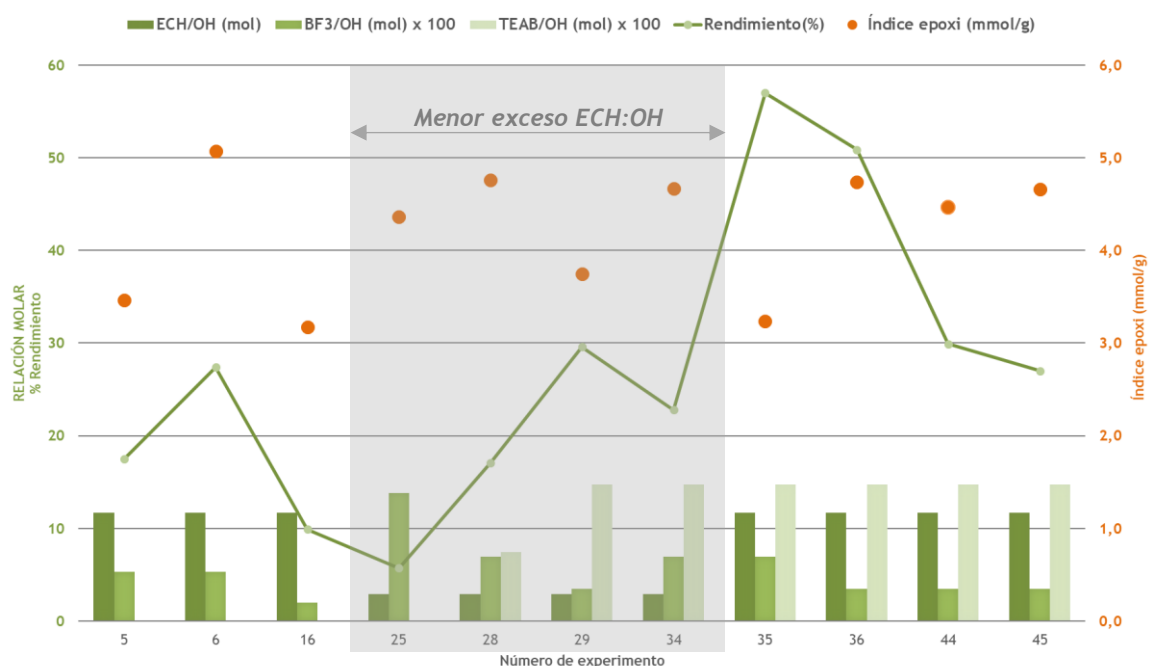


Figura 6.7: representación de las condiciones de reacción frente a resultados obtenidos. Los datos en verde se siguen en el eje Y de la izquierda y los datos en naranja en el eje Y de la derecha.

Como se observa en la gráfica previa, tras una larga serie de experimentos, hemos llegado a definir unos parámetros de reacción que dan lugar a un prepolímero epoxi con el mejor balance de propiedades que hemos podido conseguir. Estas condiciones de reacción óptimas se identifican en la siguiente tabla:

Tabla 6.5: rangos empleados para los diferentes parámetros de síntesis y resultados obtenidos

Parámetro	Valor óptimo
Relación molar ECH:OH	12:1
Relación molar NaOH:OH	12:1
% BF ₃ sobre grupos OH (molar)	3,5
% TEAB sobre grupos OH (molar)	15
T ^a etapa 1 (°C)	110
Tiempo etapa 1 (horas)	3
T ^a etapa 2 (°C)	30
Tiempo etapa 2 (horas)	3
Índice epoxi (mmol/g)	4,7
Contenido en cloro (%)	17,6
Rendimiento de la reacción (%)	51

A la hora de profundizar en la caracterización del prepolímero epoxi obtenido en las condiciones descritas, nos referiremos a él como LIGNINA-EPO-36, producto de las SÍNTESIS 36, 44 y 45, que se realizaron en las mismas condiciones.

6.1.1.1 Contenido en cloro total

El contenido total de cloro es un parámetro importante para determinar el alcance de las reacciones secundarias que se producen a lo largo de la estructura de los prepolímeros epoxi obtenidos. Hay dos tipos de cloro que pueden estar presentes en la molécula: cloro orgánico y cloro inorgánico (cloro iónico). El primero es el resultado de una deshidrohalogenación incompleta, probablemente debido a la falta de álcali en el segundo paso de la reacción de epoxidación. El cloro orgánico puede subdividirse en fácilmente saponificable o no saponificable. El cloro fácilmente saponificable (1,2-clorohidrina) puede limitarse gracias a una monitorización en tiempo real por FTIR para determinar cuándo más adición de álcali no conduce a un aumento de la intensidad del pico del grupo epóxido en 911 cm^{-1} . Como en nuestro sistema hemos monitorizado por FTIR este parámetro durante la etapa de deshidrohalogenación, podemos deducir que el contenido total de cloro determinado por este medio se deberá en su mayor parte a la 1,3-clorohidrina y a los derivados clorometilados.

La competencia entre los sitios reactivos durante la adición de ECH (grupos hidroxilo primarios frente a grupos hidroxilo secundarios), conduce a reacciones secundarias no deseadas y a la formación de clorohidrinas que atrapan átomos de cloro dentro de la estructura molecular del prepolímero epoxi. Los derivados epoxi basados en la lignina no son una excepción y el contenido total de cloro de los prepolímeros obtenidos es bastante elevado. En los experimentos con condiciones moderadas a severas los valores obtenidos varían del 12,6 al 20,8 %. Las altas temperaturas y la alta concentración de BF_3 conducen a un mayor contenido de cloro total. La concentración de ECH no parece tener el mismo efecto negativo que los dos parámetros mencionados. De hecho, sólo uno de los experimentos analizados dio lugar a un relativamente bajo contenido de cloro total (3,9%) y las condiciones de esta síntesis fueron una baja concentración de BF_3 (2%), una baja temperatura (60°C) y un alto exceso molar de ECH (11,7:1). De todos modos, consideramos que se debe encontrar un equilibrio entre el contenido de cloro y el de grupos epoxi, y las condiciones suaves que acabamos de describir también condujeron a una pobre conversión a epoxi (3,2 mmol/g y 9,9% de rendimiento de reacción). Las condiciones más equilibradas mostraron un contenido de cloro total del 17,6% y un contenido epoxi de 4,7 mmol/g, valores medios obtenidos para el prepolímero LIGNINA-EPO-36.

6.1.1.2 Viscosidad

La viscosidad de los prepolímeros epoxi es un parámetro crucial para definir la procesabilidad del producto, ya que determinará qué tipo de aplicaciones son adecuadas y qué otros componentes pueden añadirse a la formulación, como cargas, pigmentos o diluyentes. Si la viscosidad del prepolímero epoxi es demasiado alta, puede obligar a procesarlo a temperaturas moderadas o altas, con el consiguiente desperdicio de energía, aumentando el coste global del proceso. Además, una alta viscosidad del prepolímero epoxi limita su uso en muchas aplicaciones de alto valor añadido como, por ejemplo: la humectación de fibra para la fabricación de composites; la formulación de resinas de altas prestaciones aplicadas con rodillo o pistola *airless*; o las pinturas libres de disolventes. Dentro de la industria de los composites (fabricación de palas de aerogeneradores, fabricación de barcos, fabricación de artículos deportivos, etc.), la baja viscosidad es una propiedad muy valiosa, ya que permite mojar diferentes fibras, en particular la fibra de carbono, con menos dificultad y menos consumo de energía. Un prepolímero epoxi líquido estándar basado en bisfenol-A tiene una viscosidad aproximada, medida a 20°C y 100 rpm, de 14000 mPa·s, mientras que un prepolímero estándar basado en bisfenol-F ronda los 7000 mPa·s. Hay muchos otros prepolímeros epoxi en el mercado con menor viscosidad, pero también con peores propiedades mecánicas que los

mencionados, que se conocen en la industria como diluyentes epoxi reactivos. Estos se utilizan para reducir la viscosidad de un sistema epoxi tradicional a costa de una reducción de las propiedades térmicas y mecánicas en la formulación final. La viscosidad de estos diluyentes reactivos oscila entre 10 y 200 mPa·s, lo que significa que una pequeña cantidad de los mismos puede reducir significativamente la viscosidad final del sistema.

Los prepolímeros epoxi que hemos obtenido a partir de lignina son en su mayoría líquidos de baja viscosidad, como se observa tras el aislamiento del producto final. Lo que hemos apreciado visualmente es que cuanto menor era el contenido epoxi en el producto obtenido, mayor era su viscosidad, incluso llegando a productos sólidos o semisólidos a temperatura ambiente. Como la viscosidad de los prepolímeros es un parámetro directamente proporcional al peso molecular, podemos suponer que el menor contenido epoxi estaba presente en los prepolímeros de mayor masa molecular, probablemente debido a las reacciones de condensación a través de potenciales sitios reactivos. Esta hipótesis fue confirmada por el análisis de GPC.

La viscosidad Brookfield del prepolímero epoxi LIGNINA-EPO-36 fue de 145 mPa·s a 20°C y 100 rpm. Este valor es similar al obtenido para otros diluyentes epoxi reactivos comerciales como los basados en trimetilolpropano, ciclohexano dimetanol, polipropilenglicol y otros.

6.1.1.3 Peso molecular

Las diferentes condiciones de reacción dieron lugar a diferentes prepolímeros epoxi que varían en contenido epoxi, viscosidad y distribución de peso molecular. Se analizaron por GPC dos productos obtenidos en condiciones diferentes, uno de ellos obtenido en condiciones muy severas (SÍNTESIS 35) y el segundo obtenido en condiciones óptimas (SÍNTESIS 44). Como ya hemos mencionado, una concentración demasiado alta de BF_3 en la SÍNTESIS 35 provocó reacciones de condensación no deseadas que dieron lugar a un menor contenido epoxi, una mayor viscosidad y un mayor peso molecular. Por otro lado, las condiciones óptimas de la SÍNTESIS 44 (equivalentes a 36 y 45) condujeron a un prepolímero epoxi de baja viscosidad con mayor contenido epoxi (LIGNINA-EPO-36).

La distribución del peso molecular del prepolímero epoxi obtenido en la SÍNTESIS 35 es amplia como el cromatograma obtenido para la lignina previo a la epoxidación, con señales en un rango muy similar, aunque la mayoría de los picos del prepolímero obtenido en la SÍNTESIS 35 tienen un peso molecular más bajo. Esto significa que muchas de las especies presentes en la lignina reaccionan y se obtienen algunas unidades de mayor peso molecular por epoxidación directa o debido a reacciones de condensación intramolecular. Así, el M_n es de 479 g/mol, el M_w es de 940 g/mol y el pico principal (M_p) aparece a 542 g/mol. El índice de polidispersidad es de 1,97.

La distribución de pesos moleculares del prepolímero epoxi LIGNINA-EPO-36 tiene diferentes señales estrechas y un peso molecular más bajo que el de la lignina inicial, siendo M_n 421 g/mol, M_w 473 g/mol y el pico principal (M_p) 330 g/mol. El índice de polidispersidad es tan bajo como 1,12. Como la lignina inicial tiene una amplia distribución de pesos moleculares, podemos suponer que se han formado diferentes especies con diferente funcionalidad epoxi y estructura química. Sin embargo, los picos que aparecen en el cromatograma del prepolímero epoxi LIGNINA-EPO-36 son más estrechos que los de la lignina, lo que hace pensar que se obtienen moléculas discretas. El pico de mayor peso molecular aparece a 785 g/mol. Por lo tanto, podemos teorizar que las especies de mayor peso molecular de la lignina se separan durante la filtración en forma de precipitado sólido. Esto

explicaría el bajo rendimiento relativo de la reacción, a pesar de que nuestra optimización de los parámetros lo aumentó hasta el 51%. El precipitado sólido no pudo ser analizado por GPC debido a su falta de solubilidad en una amplia variedad de disolventes, pero podemos esperar un peso molecular más alto que para el prepolímero epoxi líquido obtenido. No obstante, el análisis FTIR de reflexión total atenuada de este precipitado sólido no mostró ningún contenido epoxi.

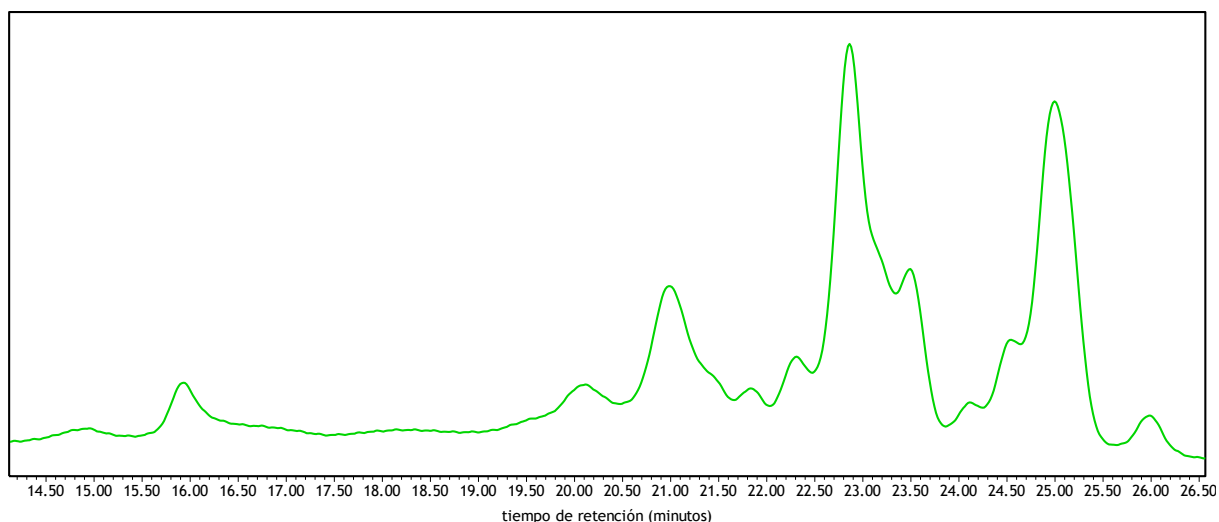


Figura 6.9: cromatograma GPC del prepolímero epoxi obtenido en la SÍNTESIS 35

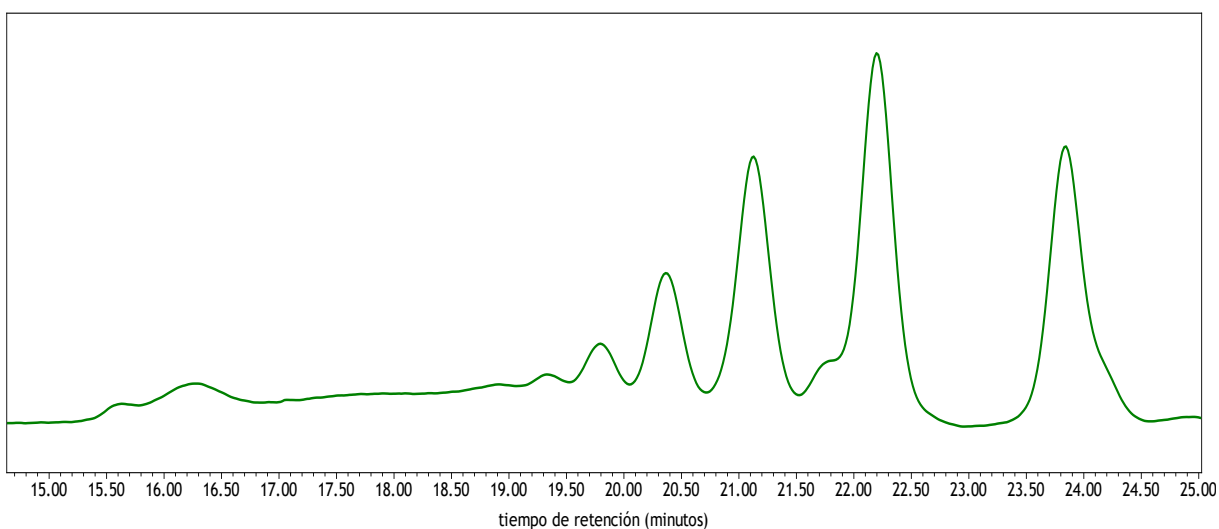


Figura 6.10: cromatograma GPC del prepolímero epoxi LIGNINA-EPO-36

Tabla 6.6: valores de distribución de pesos moleculares para SÍNTESIS 35 y LIGNINA-EPO-36

SÍNTESIS	Mn	Mw	Mp	Polidispersidad
35	479	940	542	1,96
LIGNINA-EPO-36	477	773	332	1,62

6.1.1.4 Funcionalidad media en epoxi

Con el objetivo de estudiar la reactividad del prepolímero epoxi sintetizado, LIGNINA-EPO-36, hemos realizado un estudio cinético de su reactividad con una diamina de uso común en formulaciones de polímeros epoxi. Dada la infinidad de moléculas que se emplean en la química de las resinas epoxi, es importante para el formulador conocer previamente la funcionalidad de los precursores que va a emplear en el diseño de una formulación, para poder predecir de una manera aproximada las características térmicas y mecánicas que se van a lograr en el polímero empleando unos u otros precursores. Los prepolímeros epoxi comerciales más habituales suelen tener una funcionalidad igual a 2 (DGEBA, DGEBF, entre otros), es decir, 2 grupos epoxi por molécula. Para conseguir una formulación epoxi que dé lugar a un polímero entrecruzado, característica básica de los polímeros termoestables, debemos hacer reaccionar el prepolímero epoxi de funcionalidad 2 con una molécula que tenga al menos funcionalidad 3 (nº de hidrógenos activos), ya que si no el producto de reacción sería lineal y no llegaría a formar una red entrecruzada. Una de las familias químicas más empleadas como agentes de entrecruzamiento reactivos con prepolímeros epoxi son las poliaminas. Estas suelen ser difuncionales en grupo amino, lo que significa tetrafuncionales en H.

Por tanto, hemos decidido estudiar la reactividad de nuestro prepolímero epoxi con una poliamina de funcionalidad conocida, a través de un experimento que nos permitirá estimar la funcionalidad epoxi de nuestro prepolímero. Este experimento toma como base la ecuación Flory¹⁷⁷ por la que se establece que, en una reacción de curado epoxi-amina, la conversión en el punto de gel puede relacionarse con la funcionalidad de cada uno de los precursores según la siguiente ecuación, donde f y g son las funcionalidades de cada uno de los precursores. En nuestro caso, del prepolímero epoxi y de la poliamina:

$$x_{gel} = \frac{1}{\sqrt{(f-1) \cdot (g-1)}}$$

Se considera como punto de gel el momento, durante la reacción de formación de un polímero entrecruzado, en el que el polímero se ha ramificado tanto y ha aumentado lo suficiente su peso molecular como para dejar de ser soluble en disolventes orgánicos. En este punto, el polímero todavía no tiene una robustez estructural suficiente (suele tener literalmente la apariencia de un gel viscoso), por lo que la reacción debe continuar hasta que la estructura tridimensional ocupa todo el volumen del polímero y se alcanza un entrecruzamiento total entre las moléculas de partida¹⁴⁶. Existen técnicas de análisis que permiten determinar este punto experimentalmente. La más empleada es la reología, a través de un análisis multifrecuencia isoterma, en el que se puede observar la variación de viscosidad de una mezcla reactiva, en este caso la reacción epoxi-amina, a lo largo del tiempo¹⁷⁸. El método más preciso para determinar el punto de gel con este análisis es identificar el punto en el que la tangente de delta ($\tan \delta$) se vuelve independiente de la frecuencia, es decir, el momento en el que el cociente entre los módulos plástico y elástico, G'' y G' , es idéntico para al menos 3 frecuencias de análisis. Este punto se identifica gráficamente.

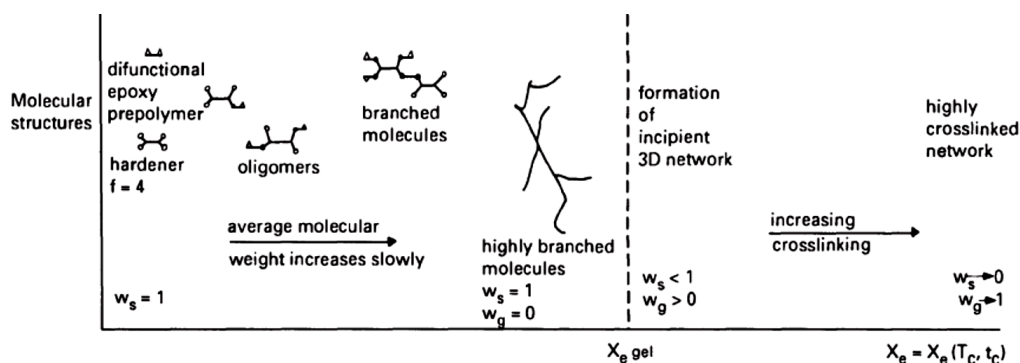


Figura 6.11: diagrama que muestra la formación de una red polimérica entrecruzada, con la conversión en el punto de gel (X_e gel). Adaptada de B. Ellis¹⁴⁶

Para implementar experimentalmente esta teoría es importante que la reactividad de los grupos funcionales que toman parte de la reacción sea equivalente, ya que la ecuación de Flory se ajusta mejor a sistemas con una velocidad de reacción constante. Por este motivo hemos escogido una poliamina de estructura simétrica, para la que estudios previos¹⁷⁹ han determinado la reactividad de sus hidrógenos primarios y secundarios, estimando una equireactividad muy superior a la de otras poliaminas. Esta poliamina es la meta-xilendiamina (mXDA).

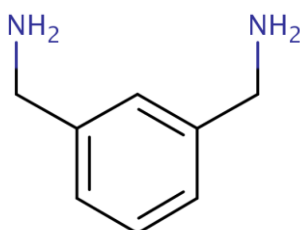


Figura 6.12: estructura química de la mXDA

Una vez seleccionadas las moléculas de partida para nuestro experimento, definimos las técnicas analíticas que empleamos. El objetivo es conocer la conversión de la reacción en el punto de gel, y para ello nos valdremos de dos técnicas habituales en el laboratorio de polímeros: el DSC y el reómetro. El DSC nos permite calcular la entalpía de reacción para una mezcla dada, mientras que el reómetro nos permite determinar el punto de gel de una reacción de entrecruzamiento, tal como hemos explicado previamente. Con el objetivo de minimizar fuentes de error, hemos utilizado la misma mezcla para ambos experimentos, que se han llevado a cabo de manera simultánea. Para una mejor comprensión, definiremos paso a paso las etapas de este experimento:

- 1- Preparamos una mezcla estequiométrica entre el prepolímero epoxi, LIGNINA-EPO-36, y la amina de elección, mXDA.
- 2- Determinamos en el reómetro el tiempo al que se alcanza el punto de gel, mediante un análisis multifrecuencia de la viscosidad, en condiciones isoterms ($50^\circ C$).
- 3- Determinamos en el DSC la entalpía de reacción a través de un análisis isoterms a $50^\circ C$. Una vez alcanzada la asíntota de la curva de reacción, se calcula el área parcial de esta curva hasta el tiempo que coincide con el tiempo de gel determinado en el reómetro.
- 4- Se realiza, con una nueva mezcla, un nuevo análisis por DSC. En este caso, el análisis es en dinámico hasta una temperatura de $250^\circ C$, con el objetivo de determinar la entalpía

6. PREPOLÍMEROS EPOXI A PARTIR DE LIGNINA

total de esta reacción, ya que con un isoterma a 50°C no se alcanza la conversión total del sistema.

- 5- Conociendo la entalpía de reacción total y la entalpía parcial alcanzada en el tiempo de gel, podemos determinar la conversión en este punto.
- 6- Aplicamos la ecuación de Flory para despejar el valor de funcionalidad del prepolímero epoxi.

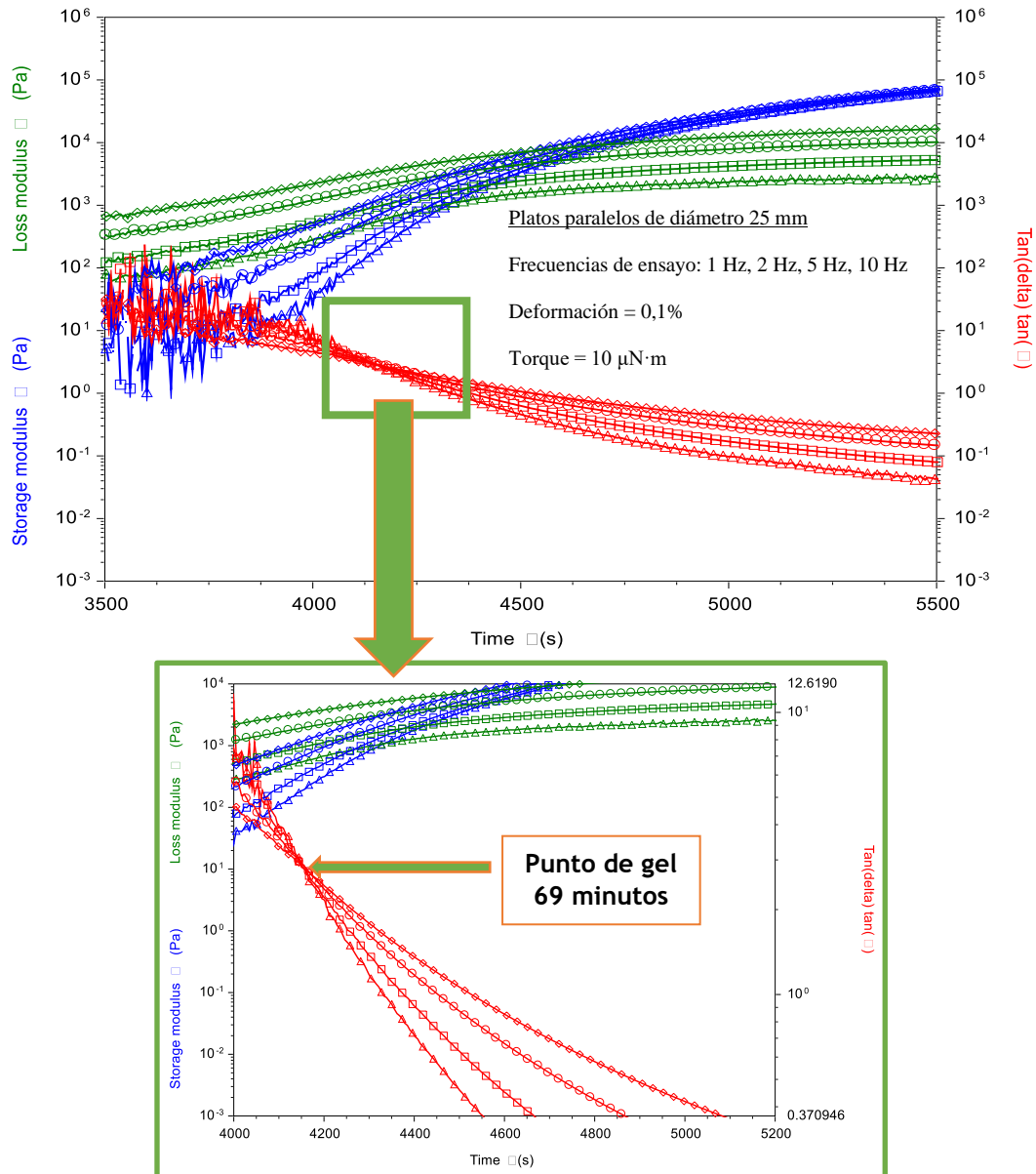


Figura 6.13: gráficas obtenidas en el ensayo reológico, donde se identifica el punto de corte de $\tan \delta$ a las diferentes frecuencias

Observamos en este experimento reológico (figura 6.13) como el punto de corte de los valores de $\tan \delta$ se da a los 69 minutos. Las líneas azul y verde muestran la evolución, respectivamente, del módulo elástico o de almacenamiento (G') y del módulo plástico o de pérdidas (G''). A medida que la reacción avanza y aumenta el grado de entrecruzamiento del polímero, el módulo de almacenamiento G' se hace más predominante, ya que se va formando un material sólido donde predomina la componente elástica. El ensayo se realiza por duplicado, obteniendo un valor medio para el tiempo de gel de 67 minutos.

En cuanto al análisis del resultado obtenido por DSC, observamos que se obtiene una gráfica en forma de curva asintótica, pudiendo determinar el área parcial a cualquier tiempo dado.

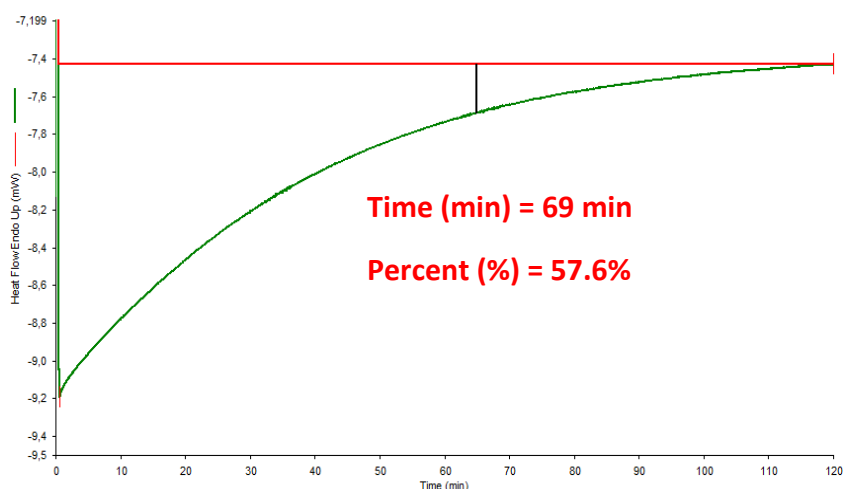


Figura 6.14: gráfica DSC del ensayo isoterma a 50°C, donde se ha calculado la conversión tras 69 minutos

Si introducimos en el software del DSC el valor de calor de reacción total calculado en el ensayo dinámico y el tiempo de gel en el ensayo isoterma, obtenemos el valor de la conversión en ese punto. De esta manera, podremos calcular la conversión del sistema a cualquier tiempo, así como obtener representaciones que nos muestren la evolución de la conversión a lo largo del tiempo.

Tanto el ensayo isoterma como el ensayo dinámico se realizaron por duplicado, obteniendo valores medios de 472 J/g para el calor de reacción total y una conversión en el punto de gel de 56,4%. Con este valor, despejamos en la ecuación de Flory y obtenemos un valor de funcionalidad epoxi para el prepolímero LIGNINA-EPO-36 de 2,05.

$$0,564 = \frac{1}{\sqrt{(f-1) \cdot (4-1)}}$$

$$f = 2,05$$

Este valor es muy similar al de los prepolímeros epoxi comerciales, tipo DGEBA, por lo que se podría emplear en formulaciones epoxi-amina solo o combinado con otros prepolímeros epoxi, en función de las propiedades que queramos conseguir.

6.1.1.5 Resonancia magnética nuclear (RMN)

La caracterización presentada hasta ahora nos ha permitido conocer las características fisicoquímicas de los prepolímeros epoxi obtenidos. Principalmente hemos empleado la determinación del contenido epoxi y del contenido en cloro total para identificar la calidad del prepolímero epoxi obtenido a partir de la lignina.

Para obtener una caracterización estructural más detallada, realizamos el análisis RMN del prepolímero obtenido en las condiciones optimizadas, en concreto del producto de la SÍNTESIS 44. Hemos llevado a cabo el espectro RMN de ^1H , de ^{13}C y el bidimensional HSQC. En contra de lo que se podía esperar, observamos en los espectros obtenidos que hay una presencia muy reducida de estructuras aromáticas. Tenemos que ampliar mucho la escala para alcanzar a ver

las señales correspondientes a las vibraciones de los enlaces de protón y carbono aromáticos. En concreto, en la región típica de los enlaces aromáticos del espectro RMN de protón, entre 6 y 8 ppm, no se aprecian picos hasta que ampliamos mucho la señal, como se aprecia en la figura 6.15.

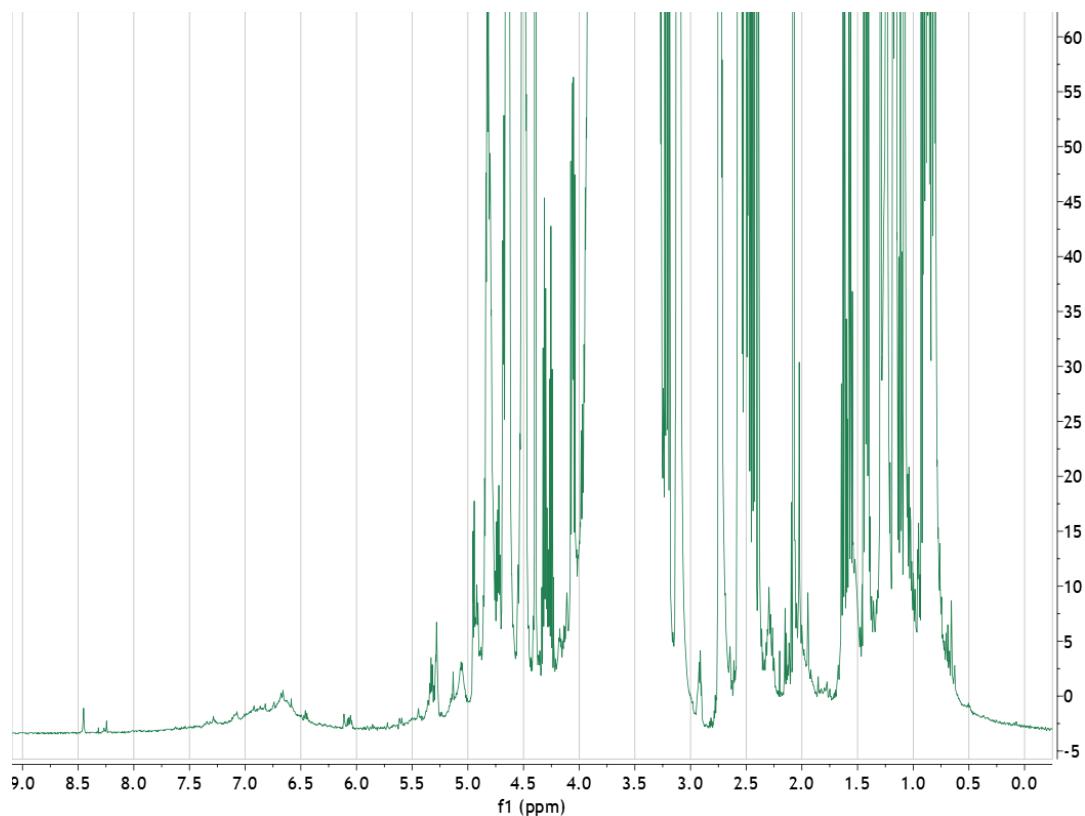


Figura 6.15: espectro RMN de ^1H del producto LIGNINA-EPO-36

Por otra parte, la identificación de los picos correspondientes a los hidrógenos de grupos epoxi en el espectro RMN no es fácil, pero se puede decir que se distinguen tres tipos de señales, correspondientes a los 3 diferentes H que forman el grupo epoxi. Estas señales no salen siempre en el mismo punto, existiendo rangos de desplazamiento químico que se consideran representativos^{175,180,181}. Estos rangos son 2,6-2,8 ppm, 3,0-3,2 ppm y 3,4-3,6 ppm. Dada la elevada cantidad de señales que aporta el RMN de ^1H del prepolímero producto de la SÍNTESIS 44, resulta difícil cuantificar las integrales de las señales asociadas únicamente a los grupos epoxi.

Como ya ocurrió con la caracterización de la lignina en el capítulo 5, será el espectro HSQC el que más información nos dé sobre la estructura molecular del prepolímero epoxi obtenido. Al observar el espectro HSQC llama la atención que, al igual que ocurría en el espectro de protón, la región asociada a los carbonos aromáticos sólo se aprecia si ampliamos bastante la escala.

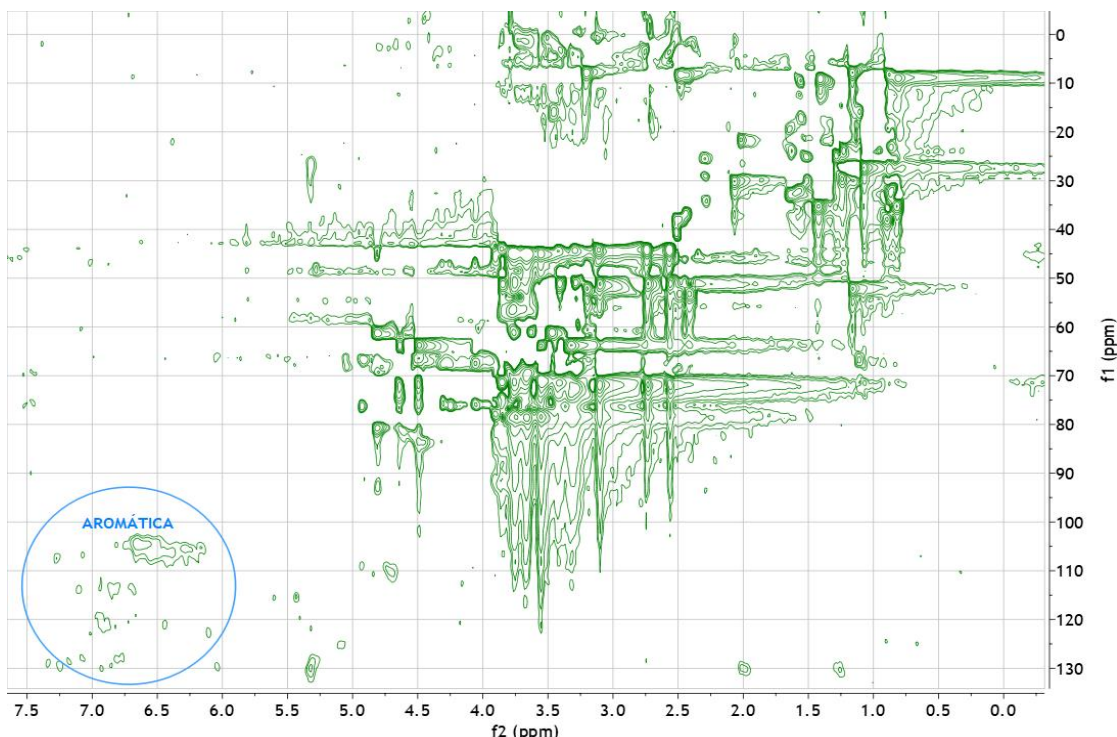


Figura 6.16: espectro RMN HSQC del producto LIGNINA-EPO-36

En el espectro HSQC podemos ampliar la región aromática y observar las estructuras que se han conservado respecto a la lignina de partida. Se aprecian señales correspondientes a los diferentes carbonos aromáticos, principalmente los C2, C5 y C6 del anillo aromático, que son los que más probabilidades tienen de no estar sustituidos en la lignina de partida. Estas estructuras se han conservado, si bien su concentración en el prepolímero epoxi obtenido es baja.

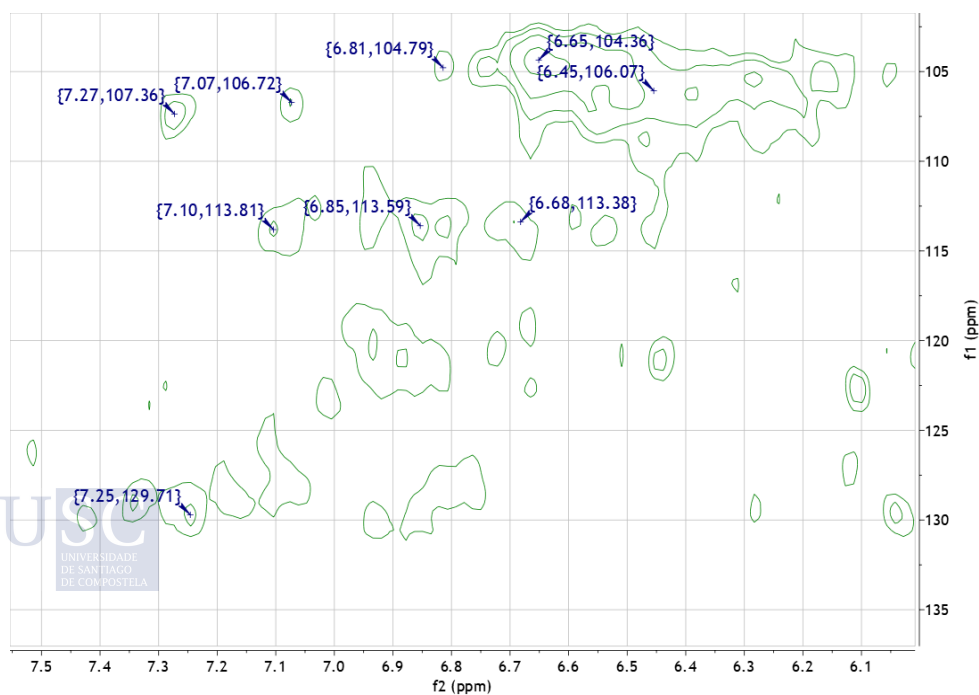


Figura 6.17: ampliación de la región aromática del espectro RMN HSQC del producto LIGNINA-EPO-36

Los picos que más destacan en la zona aromática corresponden a las unidades aromáticas tipo S, concretamente destaca la señal S_{2,6} ($\delta C/\delta H$ 104,4/6,65 ppm). También se aprecian las señales de unidades G, principalmente las del C5 ($\delta C/\delta H$ 113,6/6,68-6,85 ppm). Incluso las señales correspondientes a unidades aromáticas H, minoritarias en la lignina de partida, muestran señal ($\delta C/\delta H$ 129,7/7,25 ppm) en el espectro del prepolímero epoxi LIGNINA-EPO-36.

En los espectros RMN analizados no somos capaces de cuantificar la proporción de unidades aromáticas, o lo que es lo mismo, la proporción de lignina en el prepolímero obtenido en la LIGNINA-EPO-36. Sin embargo, por la intensidad relativa de las señales aromáticas de los espectros RMN respecto a la intensidad de las señales alifáticas, podemos intuir que esta proporción de lignina es baja.

6.1.1.6 Conclusiones sobre el prepolímero epoxi obtenido a partir de lignina

La caracterización del prepolímero epoxi obtenido no genera ninguna duda sobre las buenas cualidades del producto como diluyente epoxi reactivo en formulaciones de polímeros epoxi. Su baja viscosidad, junto con su elevado contenido epoxi, lo convierten en una buena alternativa a diluyentes reactivos epoxi comerciales. En principio, la única característica que juega en su contra es su elevado contenido en cloro. Explicamos en su momento que el alto valor de este parámetro se debe a reacciones secundarias indeseadas durante la adición de la epiclorhidrina a la lignina, que genera enlaces covalentes C-Cl que no se pueden deshidrohalogenar en la segunda etapa de reacción, al quedar enlazados en medio de la cadena, sin posibilidad de escape como grupo saliente¹⁴⁵. Una hipótesis de lo que puede haber ocurrido en nuestro procedimiento de síntesis, es que se hayan ido añadiendo moléculas sucesivas de ECH a la cadena, dejando atrapados átomos de cloro no saponificables en medio de la cadena y formando un copolímero lineal cada vez más largo, con muchas unidades de ECH y pocas unidades de lignina (el gran exceso molar de ECH tampoco ayuda a minimizar este fenómeno).

6.3.4 Formulación de polímeros epoxi y su caracterización

Tras caracterizar detalladamente el prepolímero epoxi LIGNINA-EPO-36, entendemos que por sus características fisicoquímicas sería un producto asimilable a la categoría comercial de diluyentes reactivos epoxi. Esta gama de productos desempeña un importante papel en la industria de las resinas epoxi, ya que se emplean habitualmente como modificadores de formulaciones epoxi comerciales, con el objetivo de optimizar su viscosidad y adaptar sus valores de Tg a los requerimientos mecánicos en servicio.

Tabla 6.7: características de prepolímeros epoxi comerciales comparadas con las de LIGNINA-EPO-36

Diluyente reactivo epoxi	Índice epoxi (mmol/g)	Viscosidad (mPa·s) (25°C)
LIGNINA-EPO-36	4,7	145* (medido a 20°C)
Trimetilolpropano triglicidiléter	8,0	150
Diciclohexanol diglicidiléter	6,2	75
Polipropilenglicol diglicidiléter	2,5	50
1,4-butanodiol diglicidiléter	7,8	20
C ₁₂ -C ₁₄ monoglicidiléter	3,3	8
Prepolímero epoxi básico		
Bisfenol-A diglicidiléter (DGEBA)	5,3	14000

Para formular un polímero epoxi, el especialista cuenta con una gran caja de herramientas, que son todos los monómeros de partida que puede emplear. Dispone de toda una gama de prepolímeros epoxi y, también, de una gama no menos abundante de agentes de curado/agentes de entrecruzamiento/endurecedores (diferentes denominaciones). Como ya hemos indicado, dentro de la gama de agentes de curado, una de las familias químicas existentes son las poliaminas. Estas pueden clasificarse a su vez en alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas y aromáticas. Por lo tanto, nos podemos imaginar que el número de combinaciones posibles a la hora de formular una resina epoxi tiende al infinito.

A pesar de la gran variedad de prepolímeros epoxi existentes, la realidad es que la gran mayoría de formulaciones emplean DGEBA como base. Este prepolímero básico puede combinarse con un % variable de un diluyente reactivo epoxi, aunque raramente este % supera el 50% en peso de la formulación.

Para diseñar nuestras formulaciones hemos seleccionado como agente de curado una amina cicloalifática, la isoforondiamina (IPD), que, por su estructura, es capaz de alcanzar valores de Tg de 150°C en combinación con DGEBA. Este tipo de valores de Tg tan altos no suelen ser útiles en la mayor parte de las aplicaciones para temperatura ambiente, pero permiten añadir diluyentes que reduzcan la viscosidad de la mezcla sin que la penalización que aplican al valor de Tg sea dramática. Compararemos nuestros sistemas con LIGNINA-EPO-36 frente a sistemas equivalentes con un diluyente epoxi comercial basado en 1,4-butanodiol diglicidiléter (1,4-BDODGE).

Tabla 6.8: composición en peso de las diferentes formulaciones estudiadas, con sus propiedades

	FORMULACIONES →	A	B	C	D	E
MEZCLA PREVIA PARTE EPOXI	DGEBA	100	0	50	60	60
	LIGNINA-EPO-36	0	100	50	40	0
	1,4-BDODGE	0	0	0	0	40
ENDURECEDOR	IPD	22,4	15,2	20,7	21,3	26,5
Entalpía de reacción, ΔH (J/g)						
Temperatura de transición vítrea, Tg (°C)						
Viscosidad de la parte epoxi a 20 °C (mPa·s)						
Módulo elástico en tracción (MPa)						
Resistencia a tracción (MPa)						
Deformación a rotura (%)						

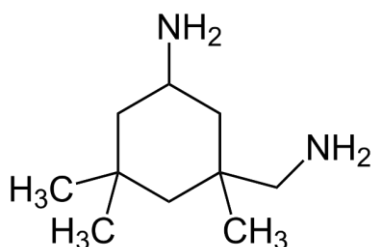


Figura 6.18: estructura química de la isoforondiamina (IPD)

6.1.1.7 Análisis térmico de las formulaciones con LIGNINA-EPO-36

Las formulaciones se prepararon según las composiciones indicadas en la tabla 6.8, donde la combinación de precursores con funcionalidad epoxi se mezcla previamente, antes de proceder a la mezcla con el endurecedor. La cantidad de endurecedor, en este caso IPD, se calcula para que la reacción transcurra de manera estequiométrica, teniendo en cuenta que por cada hidrógeno activo (la IPD tiene 4) reaccionará un grupo epoxi.

Las diferentes composiciones fueron analizadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) inmediatamente después de efectuar la mezcla, para poder determinar la entalpía de reacción en un primer barrido dinámico hasta 250°C (velocidad de calentamiento de 10°C/min). Tras este primer barrido los componentes de la mezcla han reaccionado completamente, formando una red entrecruzada y habiendo alcanzado conversión total. Sin sacar la muestra del DSC, procedemos a realizar un segundo barrido desde -10°C hasta 200°C, para observar el valor de Tg obtenido. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 6.8.

6.1.1.8 Viscosidad de las formulaciones con LIGNINA-EPO-36

Como ya hemos explicado, la viscosidad es un parámetro fundamental para las formulaciones epoxi. Se analizaron las viscosidades Brookfield de las diferentes composiciones, concretamente la viscosidad del componente epoxi. Los valores obtenidos se presentan en la tabla 6.8 y en la siguiente representación gráfica se muestra el drástico descenso de la viscosidad producido al añadir cantidades crecientes del prepolímero sintetizado LIGNINA-EPO-36:

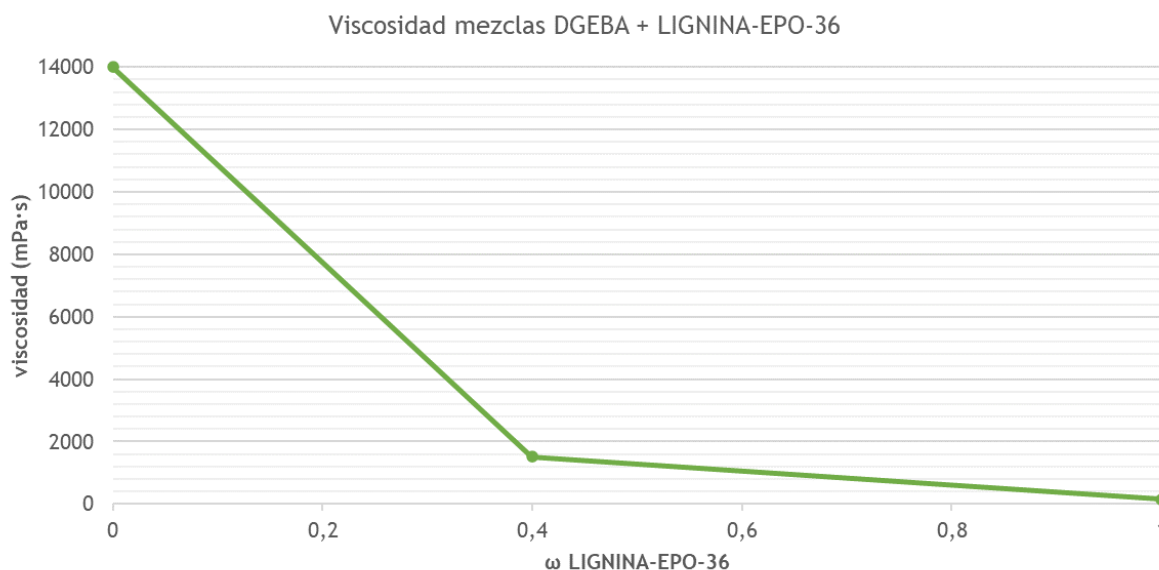


Figura 6.19: descenso de la viscosidad Brookfield al añadir cantidades crecientes de LIGNINA-EPO-36 en mezclas con DGEBA (valores en tabla 6.8)



6.1.1.9 Propiedades mecánicas de las formulaciones con LIGNINA-EPO-36

Con el objetivo de analizar su aplicabilidad en un entorno real, se analizaron las propiedades mecánicas en tracción de las formulaciones D y E descritas en la tabla 6.8. Nuestro objetivo es comparar los resultados obtenidos empleando el prepolímero LIGNINA-EPO-36 como diluyente reactivo, respecto al uso de un diluyente reactivo comercial, en este caso el 1,4-butanodiol diglicidiléter.

El ensayo de resistencia a tracción se realiza acorde a la norma internacional ISO 527. Se preparan probetas para las dos formulaciones, con forma de haltera tipo 1B, con una longitud mínima de 150 mm (l_3).

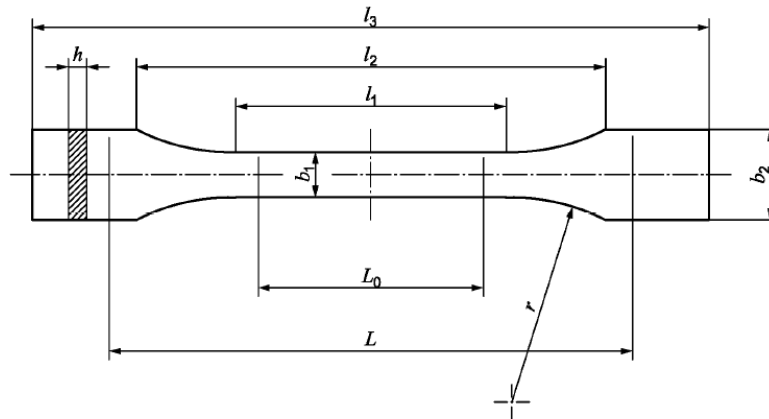


Figura 6.20: forma de las probetas empleadas para el análisis de las propiedades de resistencia a tracción

El ensayo se realiza a temperatura ambiente, tras haber curado las mezclas 3 días a temperatura ambiente + 6 horas a 90°C. Las probetas se sitúan entre dos mordazas de acero que las aprietan en ambos extremos. Entonces, una de las mordazas comienza a desplazarse en el eje vertical a una velocidad de 1 mm/min, mientras la otra permanece fija, ejerciéndose una tensión longitudinal sobre la probeta, que se va estirando hasta que rompe. A partir de los valores de resistencia al desplazamiento ofrecidos por la probeta en los primeros instantes del ensayo, se puede calcular el módulo elástico del material, que no es más que una medida de la rigidez de un sólido.

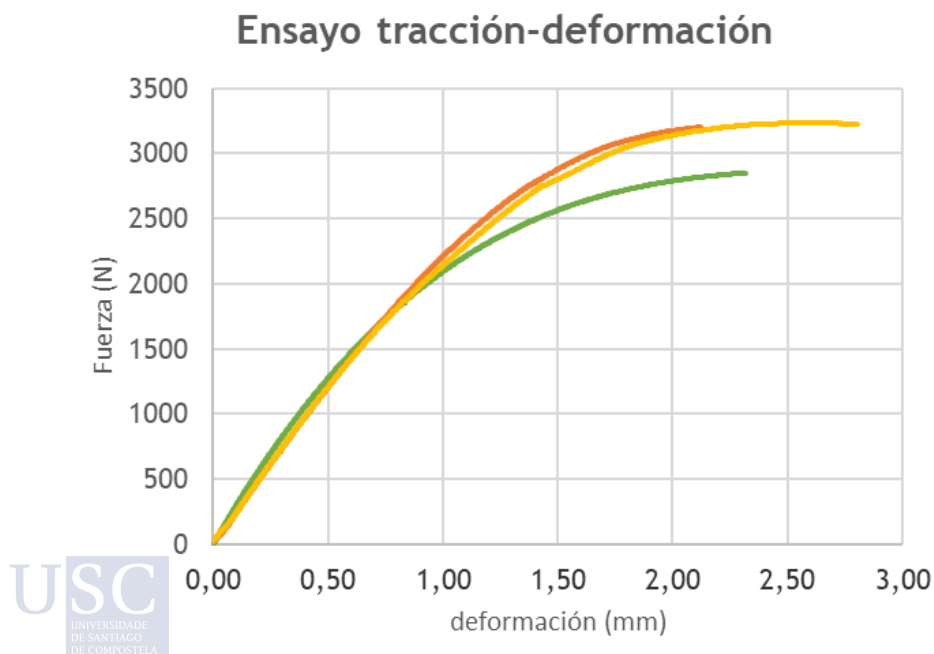


Figura 6.21: diagrama fuerza-deformación durante el ensayo de resistencia a tracción de la formulación D (3 repeticiones)

A partir del punto máximo de la curva tracción-deformación, se calcula la resistencia a tracción del material, que es la medida de presión máxima que resistirá el material bajo un esfuerzo dado.

El mismo ensayo se realizó para la formulación E (ver tabla 6.8) y se obtuvieron resultados similares, que representamos en la figura 6.22.

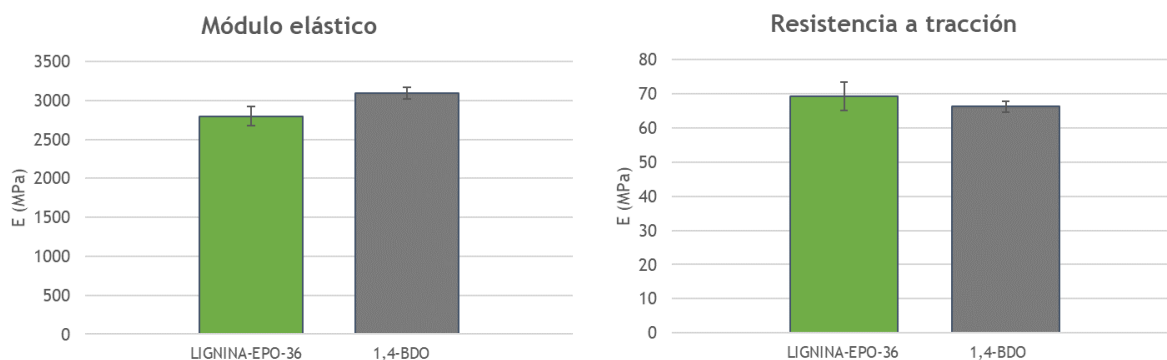


Figura 6.22: valores obtenidos en el ensayo de resistencia a tracción para las formulaciones D y E

6.1.1.10 Conclusiones sobre los formulados epoxi con LIGNINA-EPO-36

Se ha diseñado una formulación epoxi conteniendo el prepolímero LIGNINA-EPO-36, con el objetivo de comparar sus propiedades térmicas y mecánicas con las de un formulado similar en cuanto a composición, que emplea un diluyente reactivo comercial en lugar de nuestro prepolímero epoxi basado en lignina. La formulación diseñada con el prepolímero epoxi basado en lignina cumple con los siguientes requerimientos:

- Baja viscosidad de mezcla, asimilable a la de productos comerciales empleados en la aplicación de recubrimientos continuos o en la fabricación de materiales compuestos con fibra.
- Temperatura de transición vítrea apta para aplicaciones estructurales, tanto en interior como en exterior.
- Propiedades mecánicas comparables a las de formulados epoxi comerciales, con un destacado valor de resistencia a la tracción.

6.4 CONCLUSIONES

Se ha estudiado el mecanismo de síntesis de un prepolímero epoxi a partir de lignina, marcándonos como objetivo la reducción de etapas respecto a los procesos descritos en la literatura. Además, se ha pretendido obtener un prepolímero epoxi líquido sin tener que efectuar tratamientos previos en la lignina que redujeran su peso molecular. Ambos objetivos combinados son novedosos y no se han encontrado referencias en la bibliografía que lo hayan conseguido hasta ahora.

En el transcurso de la experimentación, hemos desarrollado un método de monitorización por FTIR de la reacción de síntesis, que nos ha permitido tomar decisiones en tiempo real sobre las diferentes etapas del proceso.

Si bien hemos conseguido optimizar un método de síntesis que nos ha permitido alcanzar los objetivos iniciales, la caracterización estructural por RMN del prepolímero epoxi sintetizado nos ha demostrado que su contenido en lignina es anormalmente bajo, por lo que consideramos

que la motivación fundamental de este capítulo no se ha conseguido cumplir. Los motivos por los que esto ha podido ocurrir se han discutido previamente, concluyendo que la complejidad de las reacciones secundarias ocurridas entre la lignina, el catalizador de BF_3 (un ácido de Lewis muy potente) y la epiclorhidrina (co-reactante presente en gran exceso molar) han provocado una homopolimerización de la ECH con una incorporación minoritaria de moléculas de lignina en la cadena.

No se ha podido determinar el contenido preciso de lignina en el prepolímero epoxi sintetizado, lo que ayudaría a identificar los parámetros que sería necesario modificar en el método de síntesis. Sin embargo, hemos realizado estudios preliminares que nos indican que reduciendo o eliminando el catalizador de BF_3 se limitan las reacciones secundarias que conducen a la homopolimerización de la ECH. En contrapartida, al eliminar los segmentos flexibles y alifáticos que aportaba la ECH, la viscosidad de los prepolímeros epoxi así sintetizados tienen una viscosidad mucho mayor, llegando a ser sólidos o semisólidos a temperatura ambiente. Quizás una estrategia futura sería llegar a controlar la relación de copolimerización entre ECH y lignina, de manera que sepamos el número de unidades de cada molécula que incorporamos a la cadena del prepolímero epoxi, pudiendo así ajustar la viscosidad final: la fracción alifática de ECH aportaría los bloques flexibles de baja viscosidad, mientras que la fracción aromática de lignina aportaría los bloques rígidos semisólidos.

7. ENDURECEDORES AMÍNICOS A PARTIR DE LIGNINA

7.1 INTRODUCCIÓN

Existe una extendida costumbre en el sector de los polímeros epoxi que consiste en denominar “resina epoxi” tanto al prepolímero con dicha funcionalidad química, como al polímero entrecruzado tras mezclar dicho prepolímero con un endurecedor o agente de curado adecuado. De alguna manera, la identificación de esta denominación sólo con uno de los componentes de la reacción o, mejor dicho, la extensión del nombre químico del prepolímero al nombre del polímero entrecruzado, resta simbólicamente importancia al segundo componente de la reacción, minimizando en ocasiones el interés por desarrollar soluciones innovadoras que afecten a este segundo precursor. Todo esto a pesar de que existen varias familias de compuestos químicos que pueden actuar como agentes de curado de prepolímeros epoxi, lo que multiplica las posibles vías de investigación. Dentro de las familias químicas que pueden actuar como agentes de curado de prepolímeros epoxi, podemos encontrar compuestos con diferentes grupos reactivos, entre los que se encuentran los siguientes:

- 1- Poliaminas/poliamidas
- 2- Anhídridos de ácido
- 3- Mercaptanos
- 4- Resinas fenólicas
- 5- Resinas de formaldehído

De todos estos agentes de curado, los únicos que permiten el entrecruzamiento de prepolímeros epoxi a temperatura ambiente son las poliaminas y las poliamidas, así como los mercaptanos, si bien estos últimos necesitan la acción de catalizadores específicos para activar la reacción. El resto de los agentes de curado mencionados necesitan ser activados a temperaturas superiores a 100°C y en presencia de catalizadores específicos.

Esta capacidad para reaccionar a temperatura ambiente es el principal motivo por el que las poliaminas y las poliamidas son los endurecedores más empleados en la industria química, ya que en muchas de las aplicaciones objetivo de los polímeros epoxi no es técnicamente viable calentar la mezcla de precursores, ni antes, ni durante la reacción de curado.

Una variante típica en la química de los endurecedores amínicos que se emplea habitualmente en la industria de los polímeros epoxi es la síntesis de los llamados aductos epoxi-amina, que se producen a través de una reacción no estequiométrica entre un prepolímero epoxi líquido y una poliamina, que actúa como reactivo en exceso. En la reacción de formación del aducto no se llega a producir entrecruzamiento tridimensional, ya que el hidrógeno secundario de los grupos amino no llega a reaccionar en gran extensión, dada la muy superior constante de velocidad del hidrógeno primario respecto al hidrógeno secundario en la mayoría de las aminas. La única excepción que conocemos a este concepto es la m-xilendiamina, una

amina aralifática para la que se ha descrito una práctica equireactividad entre ambos hidrógenos amínicos¹⁷⁹.

Los excesos molares de amina encontrados en aductos comerciales pueden llegar a 12:1, ya que el oligómero formado en la reacción epoxi-amina es de muy alta viscosidad, sólido a temperatura ambiente, y el exceso de amina libre actúa también como disolvente que favorece la procesabilidad del aducto. Cuanto menor sea el exceso de amina, mayor será la viscosidad del aducto, lo que puede resultar perjudicial en la mayor parte de las aplicaciones si esta es muy elevada. Existen una serie de factores por los que, en ocasiones, los formuladores prefieren el uso de aductos amínicos para reaccionar con prepolímeros epoxi en lugar de poliaminas aisladas:

- Se reduce la sensibilidad de la amina al agua y a la humedad ambiental, reduciendo la formación de carbamatos, los cuales dan lugar a defectos superficiales no deseables en un formulado epoxi.
- Se aumenta la velocidad de reacción del sistema, gracias a los grupos hidroxilo presentes en el oligómero epoxi-amina formado durante la reacción de aducción, que actúan a modo de catalizadores de la reacción epoxi-amina.

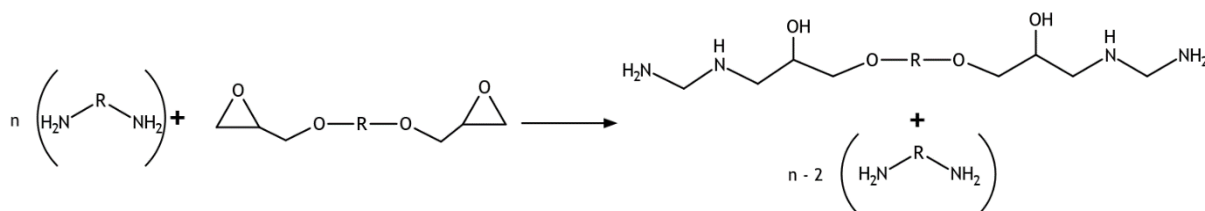


Figura 7.1 : reacción de formación de un aducto epoxi-amina, donde $n \geq 2$

En este trabajo, vamos a describir el estudio realizado para sintetizar endurecedores amínicos a partir de la lignina, siguiendo un procedimiento novedoso sobre el que no se han encontrado referencias en la bibliografía. Este nuevo método consiste en la combinación de dos reacciones llevadas a cabo de manera secuencial en condiciones controladas, a baja temperatura, con alto rendimiento y con un producto de reacción fácilmente aislable. El principal producto sintetizado se caracterizará en profundidad y se combinará con un prepolímero epoxi para dar lugar a un polímero entrecruzado que se analizará térmica y mecánicamente.

7.2 REACCIÓN PROPUESTA

Las reacciones descritas hasta ahora para introducir la funcionalidad amina en la molécula de lignina se han descrito en el capítulo 3, y consisten principalmente en llevar a cabo la reacción de Mannich, que emplea una molécula con un perfil toxicológico muy peligroso, como es el formaldehído. A través de esta reacción se introduce un grupo amino en posición orto a un grupo OH aromático, es decir, no se elimina la funcionalidad OH de la lignina, por lo que la presencia de dos grupos reactivos diferentes podría generar reacciones competitivas con un tercer grupo funcional que se quisiera introducir en la molécula, reduciendo la quimioselectividad de la reacción.

7. ENDURECEDORES AMÍNICOS A PARTIR DE LIGNINA

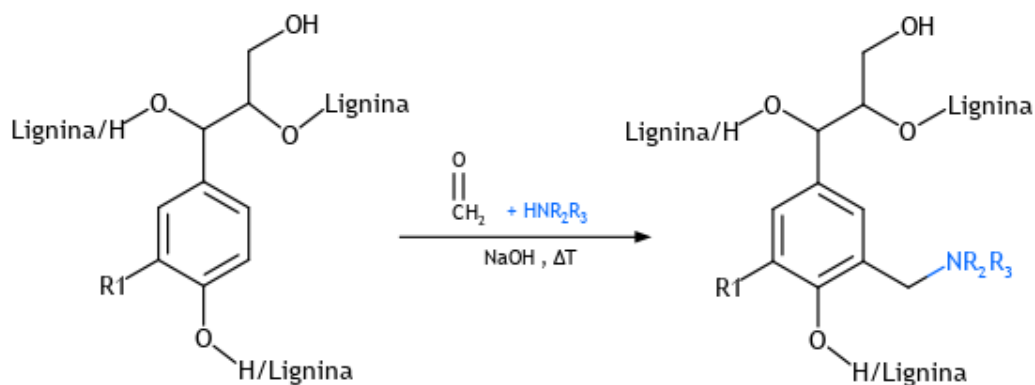


Fig. 7.2: esquema de la reacción de Mannich a partir de una molécula de lignina simplificada

Como ya hemos mencionado, la vía de síntesis que proponemos en este trabajo consiste en una secuencia de dos reacciones independientes, llevadas a cabo en condiciones suaves y con unos tiempos de reacción relativamente cortos. Además, según el mecanismo propuesto, no habría pérdidas de material en el transcurso de la reacción, ya que el 100% de los reactivos empleados en el inicio de la reacción estarían presentes en el producto final. El aislamiento del producto final se lleva a cabo mediante destilación o evaporación del disolvente en estufa a 60°C.

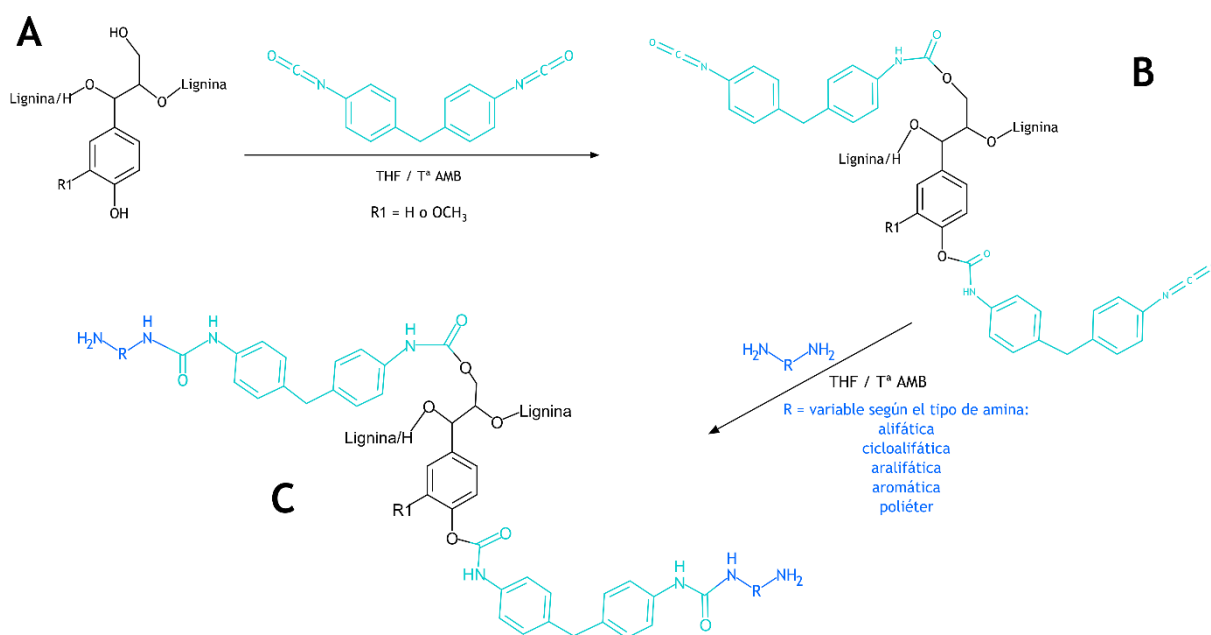


Fig. 7.3: esquema de reacción en 2 etapas de la síntesis de endurecedores amínicos a partir de lignina

Las condiciones de reacción descritas podrían ser asimilables a la conocida como “click-chemistry” o “química-clic”, término acuñado en 2001 por B. Sharpless¹⁸² para referirse a reacciones químicas que cumplan los siguientes requisitos:

- Condiciones de reacción simples
- Reactivos fácilmente accesibles
- Tiempos cortos y temperaturas suaves
- Reacciones modulables

- Alta estereoespecificidad
- Altos rendimientos
- Productos fácilmente aislables
- Subproductos fáciles de separar por procedimientos no cromatográficos
- Uso de disolventes benignos o fácilmente recuperables

Sharpless definió inicialmente la química-clic como la generación de sustancias complejas mediante la unión de unidades más pequeñas a través de heteroátomos. Inicialmente, estas reacciones se referían a aquellas en las que se produce un acoplamiento catalizado por cobre de un alquino terminal con una azida terminal para formar de manera muy selectiva el 1,2,3-triazol correspondiente. Esta reacción, en su versión no catalizada, fue descubierta por Huisgen en la década de 1950, en condiciones de altas temperaturas y largos tiempos de reacción. Sin embargo, el descubrimiento de Sharpless¹⁸³ y Meldal¹⁸⁴ sobre la capacidad catalítica del cobre (I) en esta reacción permitió simplificar estas condiciones a temperatura ambiente y cortos tiempos. De esta manera, se creó una herramienta de síntesis orgánica muy potente con la que, en los últimos 20 años, se ha generado una cantidad de conocimiento desbordante en los campos de la bioquímica, la farmacología, la cosmética o los materiales poliméricos¹⁸⁵, por poner sólo algunos ejemplos.

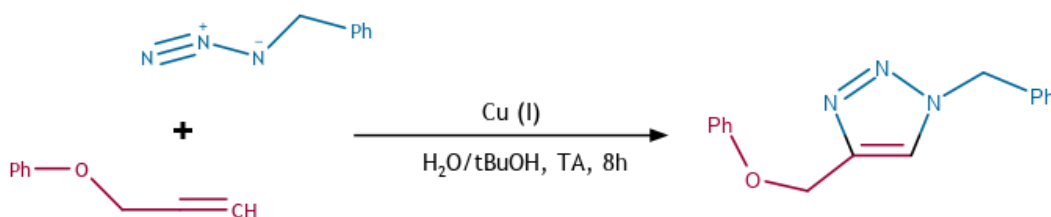


Fig. 7.4: reacción alquino-azida catalizada por Cu(I), según publicación de Sharpless et al. en 2002

En los años sucesivos al nacimiento del concepto química-clic se produjo un aumento vertiginoso de publicaciones sobre este tema, que dio lugar a la recopilación de un número no menor de reacciones orgánicas que se asimilaron a la categoría de química-clic, ya que se consideró que cumplían los requisitos iniciales que se han mencionado previamente. Entre todas ellas destacan sobre las demás las reacciones del grupo tiol con diferentes grupos funcionales: alqueno, alquino, isocianato, epoxi, maleimida, disulfuro, etc.

En resumen, los tipos de reacciones consideradas dentro de la familia de reacciones clic son las siguientes:

- 1- Cicloadiciones de especies insaturadas, especialmente las reacciones 1,3-dipolar antes descritas, pero también las adiciones del tipo Diels-Alder.
- 2- Sustituciones nucleófilas mediante reacciones de apertura de anillos tensionados, involucrando heterociclos electrófilos como los epóxidos o las aziridinas.
- 3- Reacciones de grupos carbonilo del tipo no-aldol, como la formación de oximas, hidrazonas, ureas, tioureas, heterociclos aromáticos, amidas, etc.
- 4- Adiciones a enlaces múltiples carbono-carbono, como las reacciones tiol-eno y tiol-ino, la epoxidación de dobles enlaces, la dihidroxilación, las reacciones de adición de Michael, etc.

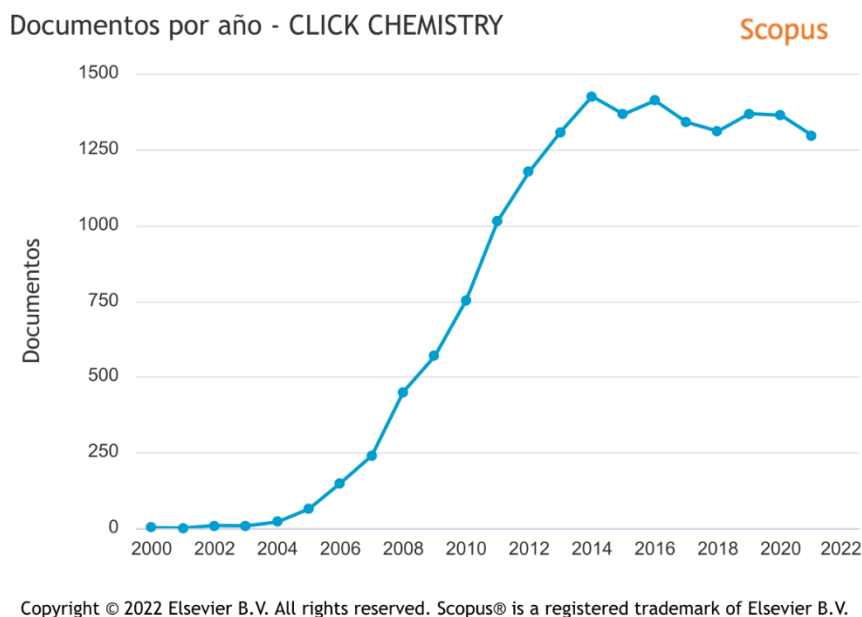


Fig. 7.5: evolución del número de publicaciones anual sobre “click chemistry” en los últimos 20 años

Incluso cuando sólo se cumplen algunos de los requerimientos descritos inicialmente para este tipo de reacciones, también se consideran hoy en día dentro de la química-clic¹⁸⁶.

Las reacciones que hemos llevado a cabo a partir de la lignina puede que no cumplan todos los prerequisites establecidos inicialmente para este concepto de reacciones, pero sí cumplen las siguientes:

- Condiciones de reacción simples
- Reactivos fácilmente accesibles
- Tiempos cortos y temperaturas suaves
- Altos rendimientos
- Uso de disolventes benignos o fácilmente extraíbles

Además, en la elección del mecanismo de síntesis hemos intentado respetar gran parte de los 12 principios definidos en 1998 por Anastas y Warner para una química sostenible^{187,188}, como son la reducción de residuos, la recuperación de los disolventes, la eficiencia energética de los procesos, el uso de materias primas renovables, la reducción de productos secundarios, la ausencia de catalizadores metálicos, así como la monitorización en tiempo real de la reacción.

Como se ha mostrado en el esquema del mecanismo de reacción propuesto (figura 7.2), este consta de dos etapas. Se trata sin ninguna duda de un tipo de reacción secuencial o en cascada¹⁸⁹, en la que los catalizadores de cada reacción se añaden por separado, de manera controlada, y con una monitorización en tiempo real de la evolución de la reacción. Las reacciones que tienen lugar son:

- 1- Reacción hidroxilo-isocianato para la formación de un enlace poliuretano: esta reacción no es todo lo regioselectiva que se desearía para identificarla con una reacción clic, ya que pueden ocurrir reacciones secundarias que dan lugar a diferentes productos.

- 2- Reacción isocianato-amina: esta es una reacción indudablemente incluida en la familia de la química-clic. Se trata de una reacción con una constante de velocidad mucho mayor que la ocurrida entre el isocianato y el grupo hidroxilo, por lo que, si la etapa 1 se puede extender varias horas, esta segunda etapa se prolonga tan solo unos minutos.

La primera clave del mecanismo propuesto es realizar correctamente el seguimiento de la reacción nº1 para añadir la poliamina de la reacción nº2 en el momento adecuado, según la conversión química que identificamos en la etapa 1.

La segunda clave del mecanismo propuesto es utilizar un gran exceso molar de la poliamina para que actúe al mismo tiempo de disolvente del producto formado (molécula C en la figura 7.2), una poliurea derivada de la lignina con una estructura aromática de elevada rigidez que da lugar a un compuesto sólido y de difícil manejabilidad a temperatura ambiente.

Como hemos comentado, la reacción de la etapa 2 ocurre con rapidez y de manera muy selectiva, ya que la reacción con aminas alifáticas primarias es la reacción más rápida de la química de los isocianatos. Por el contrario, en la reacción de la etapa 1, el isocianato se encuentra con una macromolécula de lignina en la que existen varios tipos de grupos hidroxilo, tal como se ha descrito en capítulos previos, por lo que la reactividad del isocianato y los enlaces formados dependerán de varios aspectos:

- Impedimentos estéricos de los diferentes centros reactivos (grupos OH de pequeño tamaño dentro de una macromolécula como la lignina, con un relativamente elevado grado de autocondensación y con grupos aromáticos voluminosos que pueden limitar el acceso del diisocianato aromático).
- Diferencia de reactividad entre grupos OH aromáticos, alifáticos primarios y alifáticos secundarios.
- Dentro de los grupos OH aromáticos, la diferencia de reactividad entre los que penden de unidades básicas H, G o S en la lignina, ya que el grado de sustitución en cada una de ellas es diferente y, por lo tanto, también lo será el impedimento estérico.

7.3 LA QUÍMICA DEL ISOCIANATO

La química del isocianato es ciertamente compleja, ya que su elevada reactividad provoca que reaccione hasta con la humedad ambiental. Este es, de hecho, uno de los principales inconvenientes a la hora de trabajar con isocianatos.

La elevada reactividad del grupo isocianato se ve influenciada por el fuerte carácter electrófilo del carbono presente, que será tanto más elevado cuanto más capacidad de los grupos adyacentes de atraer densidad electrónica. Aunque lo anterior es teóricamente cierto, otros estudios han propuesto que, en realidad, la posición preferente para ser atacada en las reacciones del isocianato es el átomo de nitrógeno, debido a la mayor distancia con la carga electrónica que se encuentra centrada en el átomo de oxígeno¹⁹⁰. De cualquier manera, todas las teorías coinciden en que cualquier grupo adyacente al isocianato que le retire carga electrónica aumentará su reactividad. Es por ello por lo que los isocianatos aromáticos son mucho más reactivos que los alifáticos, por ejemplo. Por supuesto, factores estéricos también han de ser considerados a la hora de evaluar la influencia en la reactividad de unos sustituyentes u otros.

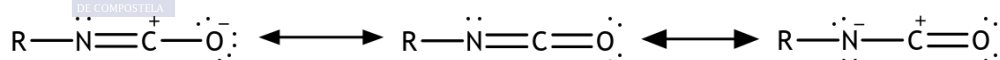


Fig. 7.6: Estructuras resonantes del grupo isocianato

Cualquier molécula con hidrógenos activos reaccionará en mayor o menor medida con el grupo isocianato. Se trata de una reacción típica de adición nucleófila al doble enlace carbono-nitrógeno.

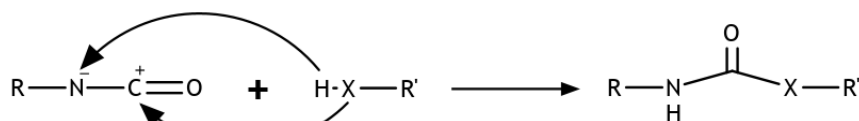


Fig. 7.7: estructuras resonantes del grupo isocianato

Algunas reacciones típicas de los isocyanatos se muestran a continuación:

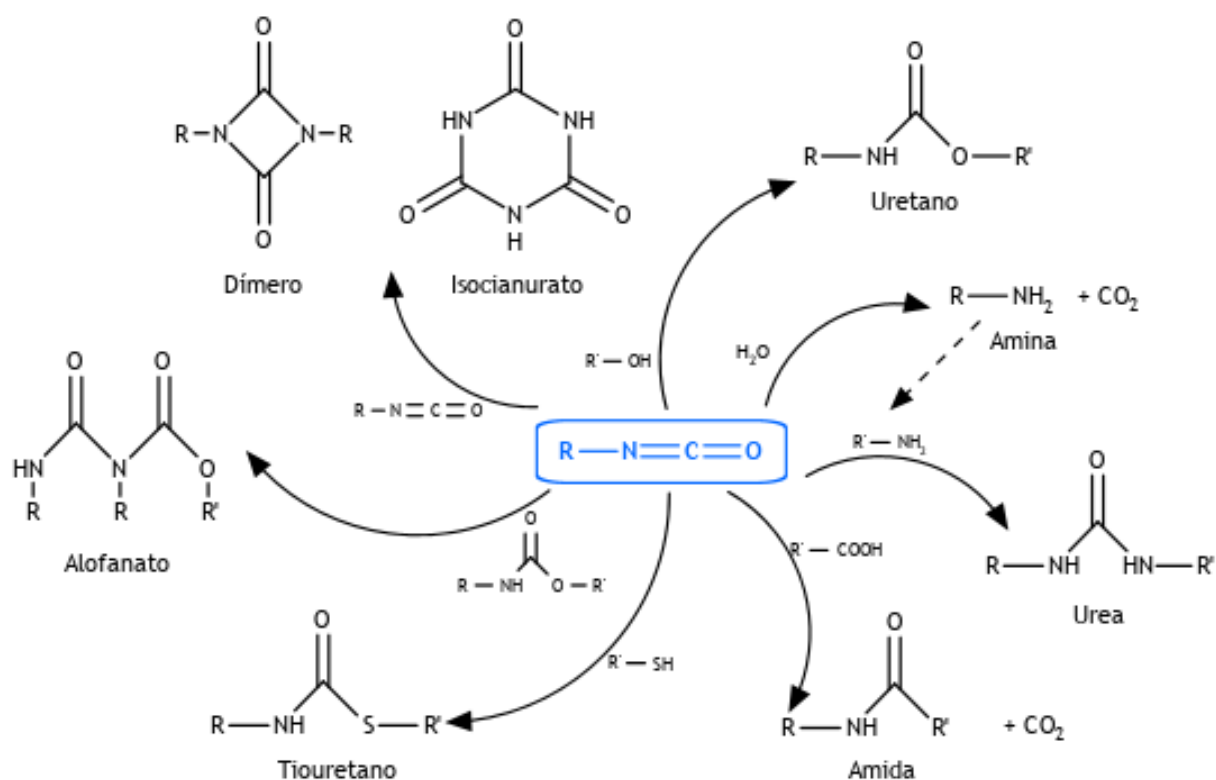


Fig. 7.8: algunas reacciones del grupo isocianato

Como se puede observar, el grupo isocianato es capaz de reaccionar con diferentes nucleófilos, con sus productos de reacción e incluso consigo mismo. Este enjambre de reacciones complica el control y la regioselectividad de las reacciones que involucran este grupo reactivo, que se verán finalmente reguladas por control cinético. Desde el descubrimiento de la química de los isocyanatos, se ha estudiado su reactividad y se han propuesto diferentes mecanismos para las reacciones en las que participan, identificando los grupos con H-activos más reactivos¹⁹¹⁻¹⁹³. El orden de reactividad sería el siguiente, en función de su poder nucleófilo:

Amina alifática >> Amina aromática > Hidroxilo alifático ≥ Agua > Ácido carboxílico > Fenol > Tiol

Además de los factores electrónicos, los factores estéricos también influyen en la velocidad de reacción, de manera que los grupos reactivos adyacentes a carbonos primarios serán más reactivos que los secundarios y estos a su vez más reactivos que los terciarios.

Por otra parte, los grupos uretano y el propio grupo isocianato son menos reactivos que los anteriores, por lo que las reacciones de homopolimerización son poco favorables. Estudios

previos¹⁹⁴ han descrito este tipo de reacciones, que tienen lugar principalmente en las mezclas isocianato-alcohol, donde el producto de reacción principal es el uretano, pero donde también se forman como productos secundarios las formas homopolimerizadas llamadas alofanato e isocianurato.

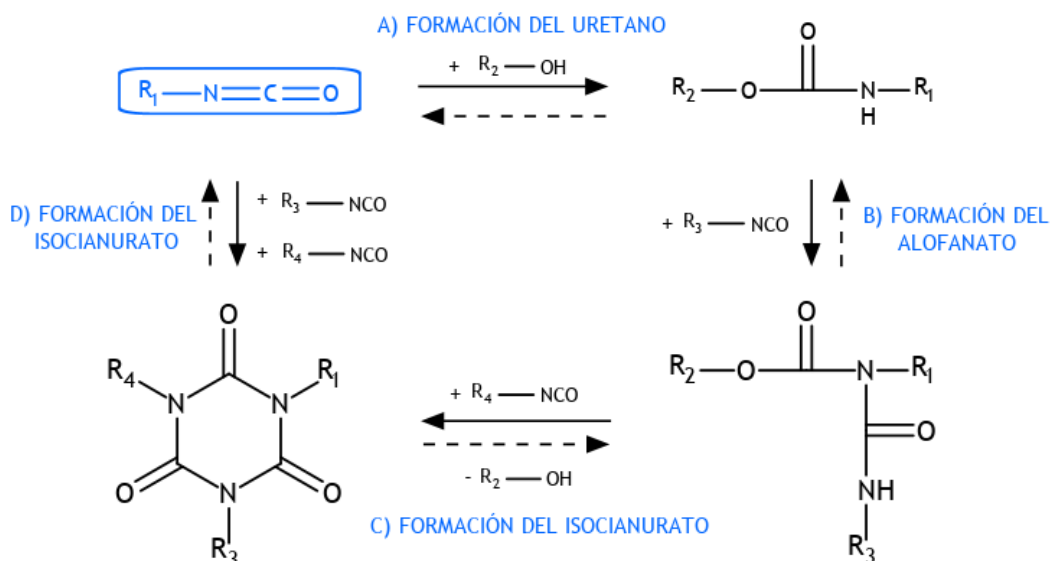


Fig. 7.9: reacciones de homopolimerización durante la reacción isocianato-alcohol

En el caso de reacciones isocianato-amina, la elevadísima velocidad de reacción entre ambos grupos funcionales reduce a la mínima expresión la formación de productos secundarios.

Como hemos mencionado previamente, el hecho de que el grupo isocianato reaccione también con la molécula de agua, incluso cuando se encuentra en forma de humedad ambiental, puede ser origen de reacciones secundarias que dan lugar a otras estructuras derivadas del isocianato, como la especie conocida como biuret. Otra característica de la reacción con agua es la liberación de CO₂, con el consiguiente riesgo de que el producto entrecruzado presente burbujas de aire retenidas en su estructura una vez endurecida, reduciendo así las propiedades mecánicas del material. En ocasiones, la formación de burbujas de aire se busca de manera premeditada, como por ejemplo en la fabricación de espumas para diferentes aplicaciones. En estos casos se emplean agentes espumantes específicos, incluso más activos que el agua, que permiten la formación de una espuma con una densidad controlada.

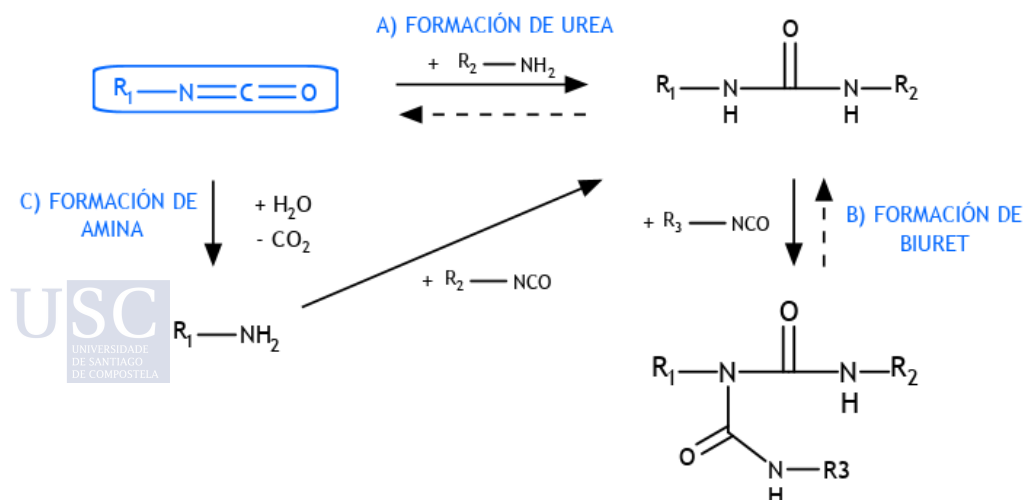


Fig. 7.10: reacciones del isocianato con aminas o en presencia de agua

La lignina presenta varios tipos de grupos hidroxilo, por lo que su reactividad frente al grupo isocianato será diferente para cada uno de ellos. Además de los normalmente minoritarios hidroxilos alifáticos, la estructura de la lignina presenta fenoles con diferente grado de sustitución en función del tipo de unidad básica asociada (H, G o S) y de la proporción de estructuras aromáticas condensadas presentes. Ante esta miríada de grupos hidroxilo diferentes es de esperar que cada tipo tenga una reactividad diferente frente a los isocianatos. El estudio de esta reactividad variable, por lo tanto, parece de una extraordinaria importancia para el desarrollo de soluciones innovadoras que valoricen la lignina como precursor de poliuretanos que puedan sustituir a las fuentes petroquímicas en multitud de materiales de esta familia. Sin embargo, hasta no hace mucho había una ausencia de estudios sobre este tema en la literatura, y no ha sido hasta muy recientemente que se han publicado dos estudios que han investigado las diferencias en reactividad de los diferentes tipos de grupos hidroxilo presentes en la lignina con isocianatos, en primer lugar Antonino et al. en 2021¹⁹⁵, empleando dos tipos de lignina Kraft y un isocianato aromático para hacer el seguimiento de la reacción por RMN de ³¹P y FTIR, y en segundo lugar Rubens et al. en 2022¹⁹⁶, que empleó un aceite de lignina y dos compuestos aromáticos modelo (uno con OH alifático y el otro con OH aromático) para simular la reactividad de la lignina frente a un isocianato aromático y otro alifático. Los experimentos cinéticos de este último se llevaron a cabo empleando DSC, FTIR y RMN de ¹H. En ambos casos se concluye que, en general, los grupos hidroxilo alifáticos son más reactivos que los fenólicos, aunque entre estos últimos se encuentran grandes diferencias en función del grado de sustitución del anillo aromático. Los fenoles de unidades H, por ejemplo, que son los menos sustituidos y, por lo tanto, los menos impedidos estéricamente, desaparecen antes incluso que los OH alifáticos. Por otra parte, los fenoles de unidades S, que presentan sustituyentes en las dos posiciones orto al grupo OH, son los que más tardan en reaccionar con el isocianato. Deducimos, por tanto, que no sólo los factores electrónicos influyen en la mayor o menor reactividad de los grupos hidroxilo con el isocianato, si no que los factores estéricos juegan un papel fundamental en la velocidad de reacción. Los mencionados estudios permiten sacar también una segunda conclusión lógica, y es que a medida que avanza la reacción isocianato-hidroxilo, la molécula original de lignina se va haciendo cada vez más voluminosa, al incorporar moléculas del isocianato, por lo que aumenta el impedimento estérico y disminuye la velocidad de reacción global. Así, los grupos hidroxilo desaparecen con más velocidad al inicio de la reacción y cada vez más despacio a medida que la reacción con los grupos isocianato avanza.

7.4 ESTADO DEL ARTE

El objetivo de este capítulo es describir el mecanismo de síntesis de un agente de curado de prepolímeros epoxi a partir de lignina. Dada la gran variedad de mecanismos que permiten entrecruzar un prepolímero epoxi, repasaremos la literatura existente para cada caso.

Tabla 7.1: resumen de diferentes tipos de agentes de curado derivados de lignina

Tipo de modificación	Descripción	Referencias
No modificada	A altas temperaturas, los grupos hidroxilo reaccionan con el anillo epoxi para abrirlo y promover la reacción de entrecruzamiento. En estas referencias, se emplea directamente la lignina, sin modificaciones previas, como macropoliol fuente de grupos OH.	Khalil ¹⁹⁷ Dinu ¹⁹⁸
Carboxilación	La lignina se somete a una reacción previa con un anhídrido de ácido cíclico, para transformar los grupos OH en grupos ácido carboxílico terminales. Esta reacción se lleva a cabo a temperaturas de 60-70°C durante 6-18 horas, empleando como catalizador una amina terciaria o un imidazol. El agente de curado resultante se empleó como entrecruzante de prepolímeros epoxi comerciales, en reacciones que transcurren a temperaturas de hasta 200°C.	Ismail ¹⁹⁹ Liu ²⁰⁰ Qin ²⁰¹ Zhang ²⁰² Li ²⁰³
Aminación	Se aprovecha el efecto activador del grupo fenólico para favorecer una reacción de sustitución electrófila aromática en posición orto al OH. La reacción puede llevarse a cabo en presencia de formaldehído (vía Mannich). Nikafshar propone el empleo de una poliamina como la IPD para que la amina primaria se mantenga en el extremo terminal de la cadena. En otro estudio, se convierten primero todos los grupos metoxi a hidroxilo, antes de ser protegidos con grupos tosilo que, finalmente, se sustituyen por grupos amino en reacción con amoníaco en autoclave.	Nikafshar ^{105,204} Ott ²⁰⁵
Secuencia epoxidación + aminación	Se ha localizado una referencia en la que primero sintetizan un prepolímero epoxi a partir de lignina y luego añaden una poliamina alifática en exceso 4:1 molar, que reacciona durante 4-6 horas a 80°C para dar lugar a una lignina funcionalizada con una mayoría de grupos amina primaria. Posteriormente eliminan el exceso de amina y emplean este producto en combinación con un endurecedor amínico comercial como agente de curado para prepolímeros epoxi.	Pan ^{206,207}
Otros aplicaciones de aminación	Se han identificado varias líneas de investigación en las que se utilizan ligninas aminadas para su uso en operaciones de purificación de aguas o incluso como fertilizantes.	Jiao ²⁰⁸ An ²⁰⁹

Como se muestra en la tabla resumen, la modificación química más empleada en la lignina para su uso como agente de curado de prepolímeros epoxi ha sido la transformación de los grupos OH en grupos ácido carboxílico, a través de la reacción con un anhídrido de ácido. El inconveniente de este tratamiento es que los ácidos carboxílicos, como endurecedores de prepolímeros epoxi, necesitan altas temperaturas para activar la reacción de entrecruzamiento. Sólo hemos localizado 3 grupos de investigación que hayan trabajado en la opción de introducir la funcionalidad amina en la lignina para emplear el producto resultante como endurecedor de prepolímeros epoxi, cada uno con su enfoque particular. En algunos casos se ha empleado la conocida reacción de Mannich, que hace uso de una sustancia altamente tóxica como el formaldehído, y en otros se han empleado otros grupos protectores intermedios que han facilitado la sustitución nucleófila por un grupo amino. Sólo Pan et al.^{206,207} han planteado un enfoque similar al nuestro, empleando dos reacciones en secuencia, si bien ellos han epoxidado la lignina como paso intermedio, en lugar de utilizar un isocianato como hemos hecho nosotros.

7.5 SÍNTESIS DE ENDURECEDORES AMÍNICOS

El objetivo de este trabajo es sintetizar a partir de lignina un endurecedor amínico que pueda ser empleado como agente de curado de prepolímeros epoxi. Los requerimientos de este endurecedor amínico son los siguientes:

- Que sea líquido a temperatura ambiente
- Miscible con prepolímeros epoxi líquidos
- Que sea reactivo a temperatura ambiente

En cuanto al procedimiento de síntesis, establecemos los siguientes requerimientos:

- Mínimo número de etapas posibles
- Alto rendimiento para limitar pérdidas de lignina
- Condiciones suaves que eviten reacciones de condensación en la molécula de lignina

El mecanismo de reacción propuesto se muestra simplificado en la siguiente figura:

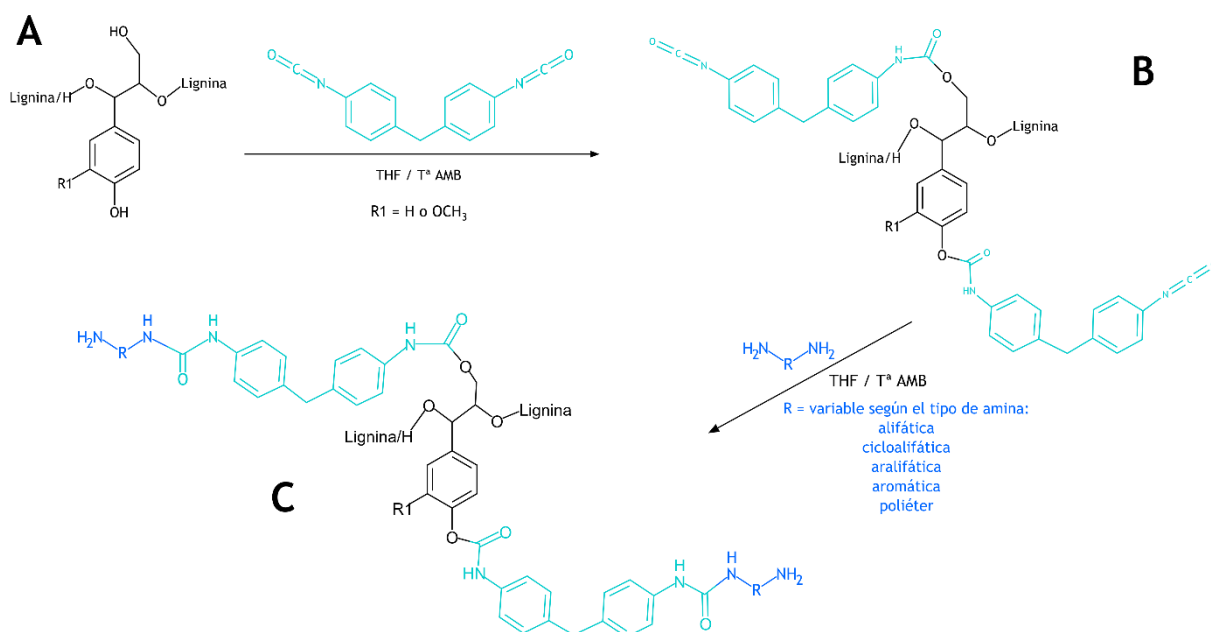


Fig. 7.11: esquema de reacción en 2 etapas de la síntesis de endurecedores amínicos a partir de lignina

Para entender mejor las connotaciones de esta síntesis hay que considerar que, teniendo en cuenta el peso molecular medio de la lignina que empleamos, cuya caracterización se detalla en el capítulo 4, la estructura química de una molécula promedio sería unas 10 veces más voluminosa que la estructura simplificada mostrada en la figura 7.11 (molécula A). En esta figura podemos observar cómo, en la primera etapa de la síntesis, el diisocianato se adiciona tanto a los grupos hidroxilo alifáticos como a los aromáticos presentes en la molécula de lignina. Sin embargo, debemos también comprender que la reactividad de cada uno de ellos será función tanto de factores electrónicos como de factores estéricos.

7.5.1 Materiales y métodos

Para la síntesis de un endurecedor amínico derivado de lignina se emplearon los siguientes materiales:

- Lignina: dada la gran cantidad de pruebas que se proyectaron, se ha tenido que emplear una lignina de la que teníamos disponibilidad en gran cantidad. La caracterización de esta lignina se ha detallado en profundidad en el capítulo 4 y sus características fundamentales se muestran en la tabla 7.2. Como ya se ha descrito en capítulos previos, esta lignina (LIG-ORG) ha sido obtenida por el proceso Organosolv tras un tratamiento con etanol y agua.

Tabla 7.2: características de la lignina empleada en la síntesis de endurecedores amínicos

Peso molecular (Mw)	Peso molecular (Mn)	Polidispersidad	% OH aromáticos	% OH alifáticos	% OH ácidos carboxílicos	Solubilidad
1809	783	2,31	4,31	2,00	0,37	THF DMSO DMF MEK

- Isocianato: se ha empleado un isocianato difuncional, en concreto un diisocianato aromático conocido como diisocianato de difenilmetano o MDI. Dada la toxicidad del monómero aislado, en la industria de los materiales poliméricos suelen emplearse prepolímeros y/o mezclas de isómeros de esta molécula. En el mercado existen centenares de referencias diferentes de este tipo de isocianato aromático, con un peso molecular y una proporción de isómeros variable. Los isómeros del MDI son, ordenados de menos a más reactivo, el 2,2', el 2,4' y el 4,4'. Nosotros hemos empleado un producto cuyo nombre comercial es Desmodur VL-50. Se trata de un MDI polimérico que contiene una mezcla de los 3 isómeros, con un contenido en grupos NCO igual a 32,5% y una viscosidad de 22,5 mPa·s (a 25°C), según datos proporcionados por el fabricante.

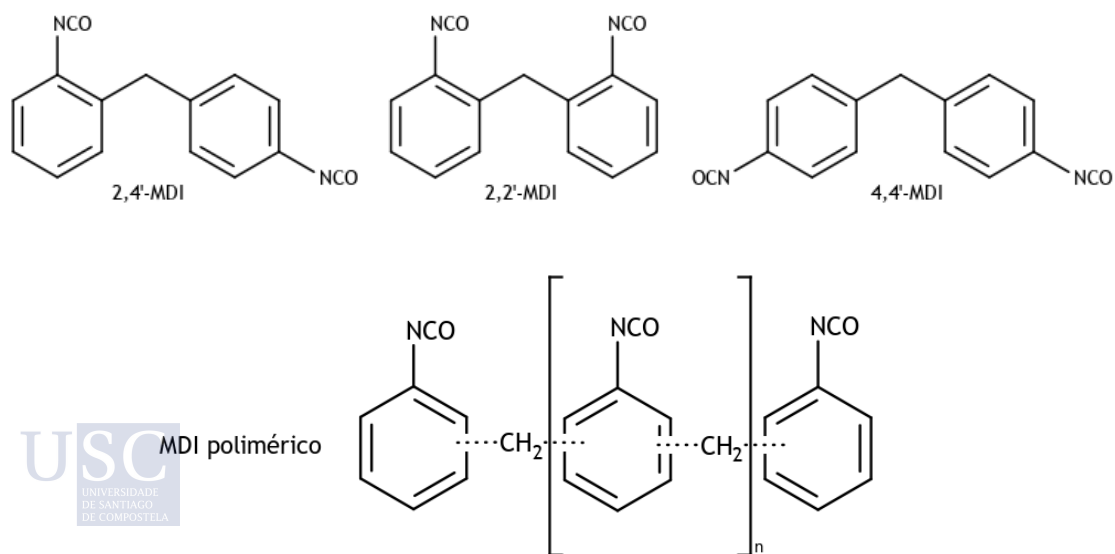


Fig. 7.12: isómeros del diisocianato de difenilmetano (MDI) y MDI polimérico (p-MDI)

7. ENDURECEDORES AMÍNICOS A PARTIR DE LIGNINA

- Poliaminas: se han estudiado diferentes poliaminas y se ha analizado su influencia en las propiedades finales del producto obtenido. Ha primado el objetivo de obtener un producto líquido y con buena miscibilidad con prepolímeros epoxi. Todas las poliaminas empleadas son líquidas a temperatura ambiente, salvo la 1,6-hexanodiamina, cuyo punto de fusión está alrededor de 40°C.

Tabla 7.3: poliaminas empleadas en la síntesis de endurecedores

Nombre de la poliamina	Abreviatura	Tipo de poliamina
Dietiltoluendiamina	DETDA	Aromática
Meta-xilendiamina	mXDA	Aralifática
Isoforondiamina	IPD	Cicloalifática
1,6-diaminohexano	1,6-DAH	Alifática
Dietilentriamina	DETA	Alifática
Polieteramina 230	PEA230	Polietermina alifática
Polieteramina 2000	PEA2000	Polietermina alifática

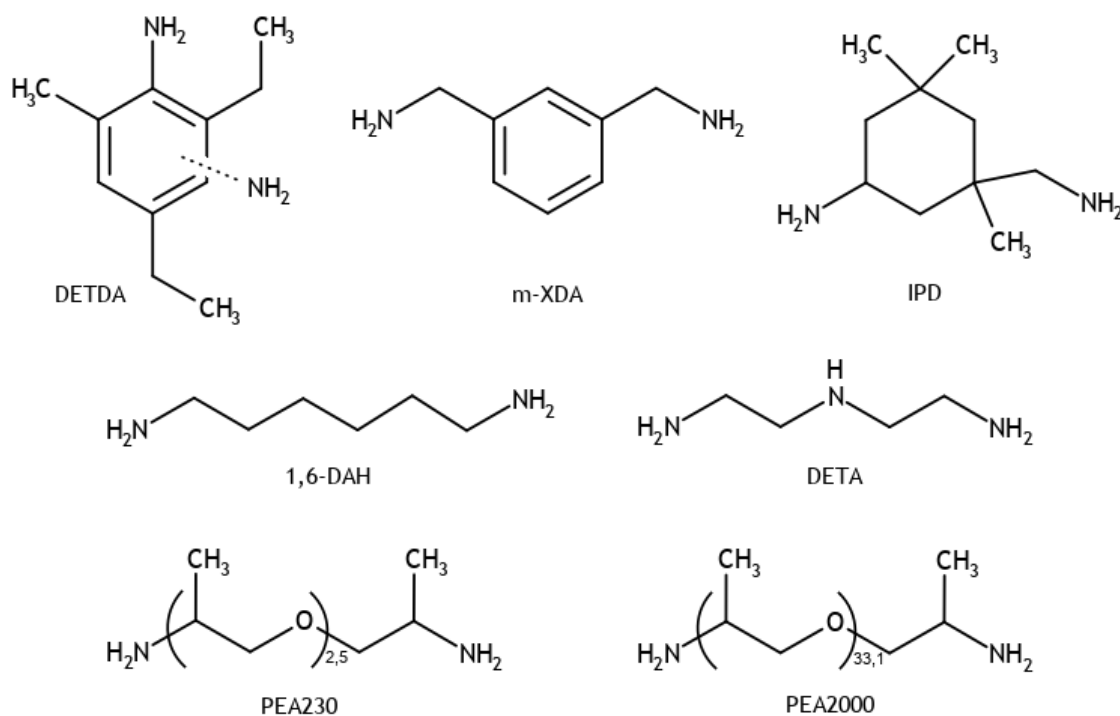


Fig. 7.13: estructuras de las poliaminas empleadas en la síntesis de endurecedores

También se han empleado dos prepolímeros con funcionalidad epoxi, que se han mezclado con el endurecedor amínico sintetizado a partir de lignina para la obtención de polímeros epoxi entrecruzados, cuyas propiedades térmicas y mecánicas se han analizado. Estos prepolímeros epoxi son el diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA) y el diglicidiléter de isosorbide (DGEDAS). El nombre comercial del prepolímero DGEBA empleado es Epikote 828, fabricado por Hexion. El prepolímero epoxi DGEDAS fue suministrado por la empresa Roquette con el nombre LAB4510, y se trata de un prepolímero epoxi experimental sintetizado a partir de una sustancia de origen vegetal, como es el isosorbide, también llamado dianhidrosorbitol, ya que se obtiene a partir de la deshidratación del sorbitol, que a su vez se obtiene de la hidrogenación de la

glucosa. Las formulaciones con este último prepolímero epoxi tendrán un alto contenido en materias primas de origen vegetal y renovable.

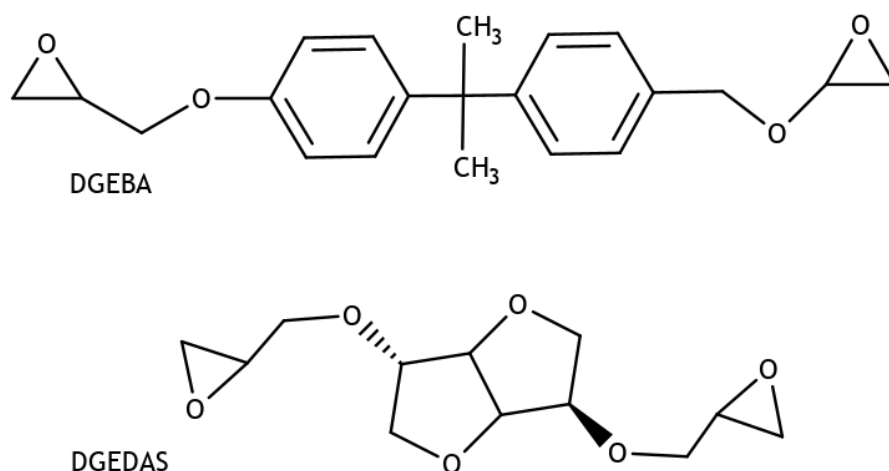


Fig. 7.14: estructuras de los prepolímeros epoxi empleados en las formulaciones

Inicialmente, se diseñó un mecanismo de síntesis que permitiera incorporar con facilidad la funcionalidad amina a la molécula de lignina. Para evitar el empleo de condiciones de reacción severas se escogieron moléculas con elevada reactividad a temperatura ambiente, que pudieran reaccionar de manera secuencial para terminar incorporando la funcionalidad buscada a la molécula de lignina. Se escogió un diisocianato aromático como el MDI porque su reactividad es la más alta dentro de los isocianatos comerciales. Al tener funcionalidad 2, el objetivo es que uno de los grupos isocianato se adicione a los grupos hidroxilo de la lignina, dejando el segundo grupo isocianato libre para reaccionar en la segunda etapa de la síntesis. Para conseguir este objetivo con una conversión completa de los grupos hidroxilo, necesitaríamos emplear una relación molar NCO:OH de 2 a 1. Sin embargo, experimentos preliminares con esta relación molar dieron lugar a gelificación prematura de la mezcla, por lo que se decidió reducir a la mitad la concentración de grupos isocianato, asumiendo que no todos los grupos OH se modificarían, pero sí los suficientes como para poder insertar en la segunda etapa de la síntesis los grupos amina. Esta gelificación prematura pudo deberse a reacciones de entrecruzamiento en mayor extensión de lo esperado, al haber un exceso de grupos isocianato en la mezcla.

Esta modificación sobre el planteamiento inicial supone que la relación empleada entre grupos hidroxilo y grupos isocianato será equimolar, lo que nos obligó a disponer de un sistema de monitorización de la reacción OH-NCO en tiempo real, que nos permitiera conocer en cada momento el grado de conversión de los grupos isocianato y escoger así el momento adecuado para la adición de la poliamina que inicia la segunda etapa de reacción. A pesar de que el sistema planteado para esta segunda etapa de la síntesis parece complejo, al coexistir en la mezcla diferentes grupos funcionales que reaccionan con el isocianato libre (hidroxilos alifáticos, fenoles y aminas), no lo es tanto si se tiene en cuenta que se han descrito velocidades de reacción con isocianatos aromáticos 1000 veces superiores para el grupo amina que para el grupo hidroxilo²¹⁰, por lo que, una vez añadida la poliamina al sistema, esta reaccionará preferentemente con el isocianato en un intervalo muy corto de tiempo, reduciendo a la mínima expresión la reacción NCO-OH.

En resumen, el procedimiento de síntesis llevado a cabo es el siguiente:

ETAPA 1:

- 1- Disolución de lignina en THF (30% p/p), 10 minutos bajo agitación a temperatura ambiente.
- 2- Disolución de MDI en THF (50% p/p). Mezcla inmediatamente homogénea.
- 3- Adición de la disolución 1 sobre la disolución 2, a una velocidad de unos 15 ml/min, bajo agitación y a 30°C.
- 4- La mezcla de reacción se mantiene a 30°C en un matraz cerrado durante todo el proceso.
- 5- Seguimiento de la reacción por FTIR hasta llegar al grado deseado de conversión del grupo NCO. En este punto se adiciona un 60% de THF (en peso) respecto al ya presente en la mezcla de reacción, con el objetivo de frenar la reacción NCO-OH, así como de reducir la viscosidad y la temperatura de la mezcla.

ETAPA 2:

- 6- Adición de la mezcla de reacción, a temperatura ambiente, sobre la poliamina escogida en cada caso, bajo agitación y a una velocidad de dosificación de aproximadamente 20 ml/min.
- 7- Transcurridas 2 horas tras la adición de la amina, se evapora el THF de la mezcla en la estufa a 50°C durante aproximadamente 24 horas, hasta peso constante.

La monitorización del grado de conversión de la reacción se lleva a cabo mediante la técnica de espectroscopía de infrarrojo, FTIR, ya que el grupo isocianato presenta una banda muy intensa y aislada en la región del infrarrojo medio alrededor de 2270 cm^{-1} . Evaluando los espectros normalizados a diferentes tiempos se puede calcular la variación de intensidad del pico NCO y así determinar el grado de conversión desde el inicio de la reacción.

Además de la espectroscopía de infrarrojo, se emplearon otras técnicas de análisis para caracterizar los productos obtenidos:

- Espectroscopía infrarroja (FTIR): Se utilizó el equipo *Spectrum Two* de Perkin Elmer, equipado con un dispositivo ATR de diamante, para obtener espectros infrarrojos en la región del infrarrojo medio ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$). Las muestras sólidas se analizan prensándolas sobre el cristal de diamante del dispositivo ATR, mientras que las soluciones líquidas se analizaron entre dos cristales de cloruro sódico.
- Calorimetría diferencia de barrido (DSC): Para estudiar el comportamiento térmico de los formulados con el endurecedor derivado de lignina, se utilizó el calorímetro diferencial de barrido *DSC 8500* de Perkin Elmer. Los barridos se llevaron a cabo entre -10°C y 250°C , con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y en atmósfera de nitrógeno (flujo $20\text{ ml}/\text{min}$).
- Termogravimetría (TGA): La termobalanza *TGA 4000*, de Perkin Elmer, se utilizó para estudiar las etapas de termodegradación de los endurecedores sintetizados. Los barridos se llevan a cabo entre 50°C y 800°C , con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y en atmósfera de nitrógeno (flujo $20\text{ ml}/\text{min}$).
- Espectroscopía Molecular (RMN): en un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear Bruker AVANCE 500 con criosonda dual $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ y sonda banda ancha

BBI, se realizaron los experimentos para la determinación de la estructura química de los endurecedores amínicos por ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y HSQC.

- Ensayos mecánicos de resistencia a tracción y de adherencia al acero: se utilizó una máquina de ensayos universales provista de extensómetro láser, para determinar las propiedades de tracción-deformación de probetas curadas de las formulaciones diseñadas. El ensayo se realizó siguiendo los procedimientos de la norma internacional ISO 527, con una célula de carga de 30 kN y una velocidad de ensayo de 1 mm/min. También se determinó la adherencia a placas de acero de dichas formulaciones bajo la norma internacional ASTM D1002, ambas comparadas con formulaciones epoxi estándar.

7.5.2 Etapa 1 de la síntesis: monitorización por FTIR

Como ya hemos mencionado, se ha escogido la técnica de espectroscopía de infrarrojo para realizar el seguimiento de la reacción NCO-OH, por la claridad con la que se observa la señal del grupo isocianato en la región del infrarrojo medio, concretamente alrededor de 2270 cm^{-1} . Además, el seguimiento cinético por FTIR de la reacción de ligninas con isocyanatos está perfectamente descrito en la literatura^{195,211}, por lo que hemos podido comprobar frente a otras referencias que la reacción transcurría por los mecanismos esperados.

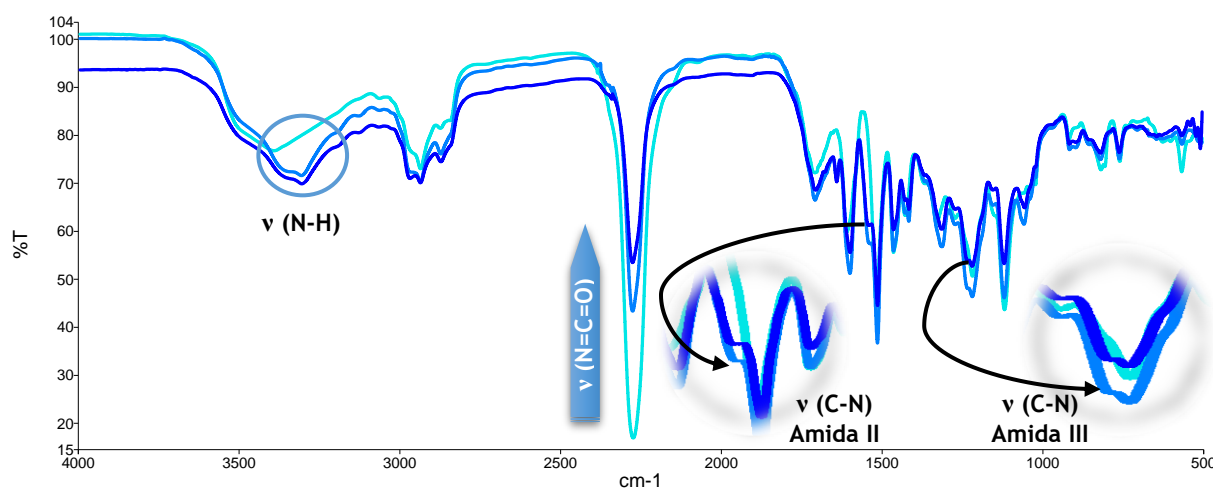


Fig. 7.15: espectros de infrarrojo a diferentes tiempos de la etapa 1. Azul claro es el instante inicial y azul oscuro el instante previo a la adición de la poliamina

En los espectros de infrarrojo podemos observar varias bandas que varían a medida que la reacción avanza. Además del fuerte descenso de la banda a 2270 cm^{-1} , correspondiente al grupo NCO, se observa la aparición o aumento de intensidad de picos a 1235 , 1540 , 1590 , 1640 , 2870 , 2965 , 3300 y 3350 cm^{-1} . Se observa también el descenso del pico a 1120 cm^{-1} , correspondiente al enlace éter de los alcoholes, que se desplaza a otras longitudes de onda tras reaccionar los grupos OH. También el pico a 1330 , asociado al enlace éter de fenoles, se desplaza a 1310 cm^{-1} , debido a los cambios en la energía de vibración del enlace C-O tras la formación del enlace uretano. Precisamente, la formación del enlace uretano se identifica a través de 3 picos perfectamente identificables y bien descritos en la literatura: a 3300 y 3350 cm^{-1} destacan dos nuevas señales correspondientes a la vibración del enlace N-H, mientras que a 1235 y 1540 cm^{-1} se detectan dos hombros asociados a la vibración de los enlaces C-N, señales denominadas en

la literatura como amida-III y amida-II, respectivamente²¹². Estos picos también los produciría el producto de reacción entre el isocianato y los grupos ácido carboxílico, presentes de manera residual en la lignina con la que estamos trabajando. La señal a 1590 cm^{-1} , que se desplaza ligeramente desde mayores longitudes de onda, está en la región de los enlaces C=C aromáticos, que pueden variar ligeramente su energía de vibración por las reacciones que tienen lugar en sus sustituyentes. En la misma región, se identifica perfectamente un pequeño pico a 1640 cm^{-1} , asociado en la literatura a las ureas, por lo que podemos deducir que, además del grupo uretano, se están formando en esta primera etapa de la síntesis especies secundarias bien descritas en la literatura y que ya hemos identificado en las figuras 7.9 y 7.10, probablemente por la presencia de trazas de humedad en el ambiente de reacción. En la región de los enlaces metilo y metileno, se aprecia un aumento de la intensidad de los picos a 2870 y 2965 cm^{-1} , asociados al grupo metileno del MDI. Por último, la banda centrada a 3400 cm^{-1} , correspondientes a los grupos hidroxilo de la lignina, no puede observarse con claridad debido al solapamiento por los picos más intensos del enlace N-H del uretano formado, aunque lo esperado es que disminuya su señal a medida que avanza la reacción con el isocianato. Esta banda no debe desaparecer totalmente, ya que la estequiometría de la reacción permite que queden grupos OH sin modificar.

Tabla 7.4: asignación de picos del espectro FTIR en la etapa 1 de la síntesis

Longitud de onda del pico (cm^{-1})	Vibración de enlace
3400	O-H tensión grupo hidroxilo
3350	N-H tensión asimétrica grupo uretano
3300	N-H tensión simétrica grupo uretano
2965	C-H tensión (grupos metilo y metileno)
2870	C-H tensión (grupos metilo y metileno)
2270	N=C=O tensión enlace isocianato
1640	C=O tensión enlaces carbonilo (ureas y amidas)
1590	C=C aromático tensión
1540	C-N deformación de enlaces amida en uretanos (amida-II)
1330	C-O deformación en alcoholes y éteres aromáticos
1235	C-N deformación de enlaces amida en uretanos (amida-III)
1120	C-O deformación en alcoholes y éteres alifáticos

En esta primera etapa de la síntesis, el seguimiento cinético se realizó calculando el descenso de la banda NCO a 2270 cm^{-1} frente al pico a 2900 cm^{-1} , en la región de los metilos y que no muestra variación de intensidad. Se observó como inicialmente la conversión avanza rápido, pero, a partir de aproximadamente el 50% de conversión, la reacción se ralentiza. La razón para este descenso en la velocidad de reacción se puede encontrar en dos factores:

- 1- Al existir en la lignina diferentes tipos de grupos hidroxilo, los primeros en reaccionar con el grupo isocianato son los más reactivos, quedando, a medida que avanza la reacción, grupos OH cada vez menos reactivos que hacen más lenta la reacción.
- 2- El efecto estérico de la incorporación de nuevos anillos aromáticos a la lignina, los provenientes de la molécula de MDI, provoca que el impedimento estérico vaya en aumento a medida que avanza la reacción, limitando cada vez más que nuevas moléculas de MDI accedan a los grupos OH de la lignina que quedan sin reaccionar.

La conversión NCO se estabiliza alrededor del 70%, lo que supone una conversión similar de los grupos OH en la lignina (no exactamente igual ya que se producen reacciones secundarias, aunque minoritarias, del grupo isocianato con otros grupos diferentes al OH). Como hemos comentado previamente, la conversión de los grupos hidroxilo no podemos calcularla directamente porque la banda de vibración del enlace O-H se solapa con las bandas de vibración del enlace N-H, pero, si consideramos una conversión cercana al 70%, conociendo la proporción de cada tipo de grupo hidroxilo en la lignina (tabla 7.3) y sabiendo que los alcoholes alifáticos son más nucleófilos que los fenoles, podemos deducir que son los grupos hidroxilo aromáticos más impedidos estéricamente en la lignina (las unidades aromáticas condensadas a través del C5 del anillo) los que quedan sin reaccionar con el grupo isocianato.

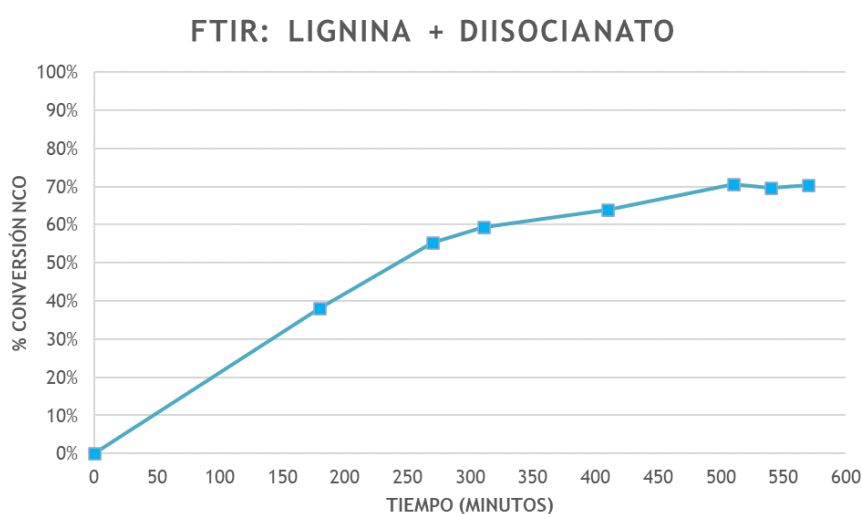


Fig. 7.16: gráfica de conversión del grupo NCO durante la etapa 1 de la reacción de síntesis, calculada a partir de la banda de vibración del enlace NCO a 2270 cm^{-1}

Una conversión del 70% en la reacción de esta primera etapa de la síntesis significa que el 40% de las moléculas de MDI habrían reaccionado por sus dos grupos NCO, mientras que el 60% sólo se habría conectado a la lignina a través de uno de sus grupos isocianato, dejando el segundo grupo libre para reaccionar en la segunda etapa de la síntesis.

7.5.3 Etapa 2 de la síntesis: diferentes poliaminas

Como ya hemos indicado en la explicación del mecanismo de reacción (apartado 7.5.1), en esta etapa se adiciona el producto de la etapa 1 sobre la poliamina. Es importante que este sea el orden de adición porque en esta reacción la funcionalidad amina siempre debe estar en exceso molar, ya que el objetivo es que sea el hidrógeno primario de la amina el que reaccione con el grupo isocianato, dejando libre el hidrógeno amínico secundario. Además, dado el importante exceso de poliamina, siempre será esta la reacción favorable, mientras que la permanente presencia de moléculas de poliamina libre en el medio favorece que esta actúe como disolvente del producto de reacción formado. No olvidemos que uno de los requerimientos iniciales que hemos establecido es que el producto final de nuestra síntesis tenga una viscosidad lo suficientemente baja para permitir su manejo en formulaciones de polímeros epoxi.

7. ENDURECEDORES AMÍNICOS A PARTIR DE LIGNINA

En la segunda etapa de nuestra estrategia de síntesis, se han estudiado tres factores que han influido en las características del producto final:

- 1- El tipo y estructura de la poliamina empleada.
- 2- El grado de conversión NCO en el momento de la adición de la poliamina.
- 3- La concentración final de lignina en el endurecedor amínico sintetizado.

Tabla 7.5: experimentos de la etapa 2 de la síntesis con diferentes tipos de poliaminas

Tipo de amina	Poliamina	Conversión NCO	Lignina en producto final	Tipo de producto final
Aromática	DETDA	50%	37,6%	Sólido
		60%	25,8%	Semisólido
Aralifática	mXDA	64%	30,3%	Líquido muy viscoso
Cicloalifática	IPD	60%	26,6%	Semisólido
		70%	26,6%	Semisólido
Alifática	DTA	64%	35,1%	Líquido muy viscoso
	1,6-DAH	60%	33,1%	Semisólido
Polieteramina	PEA230	60%	22%	Líquido viscoso
		65%		Líquido viscoso
		70%		Líquido viscoso
	PEA2000	60%	28,4%	Líquido muy viscoso
		65%		Líquido muy viscoso
		70%		Líquido muy viscoso
	PEA2000	60%	3,5%	Líquido fluido

Lo primero que observamos al mezclar el producto intermedio de la etapa 1 con la poliamina es que se forma inmediatamente un precipitado, ya con las primeras gotas que se adicionan. Este precipitado es más o menos soluble en la amina en función de la naturaleza de esta. Hemos observado que la amina aralifática mXDA y las aminas alifáticas DTA y 1,6-DAH forman un precipitado más grueso, de consistencia chiclosa, que es poco soluble en el medio, donde tenemos THF y un gran exceso de poliamina libre, que actúan de disolventes. En el caso de la poliamina cicloalifática IPD el precipitado es más fino, pero su solubilidad tampoco es buena, ya que observamos una fase líquida de un tono claro.

Por otra parte, la poliamina aromática DETDA y las polieteraminas PEA230 y PEA2000, dan lugar a un precipitado fino y a una fase líquida de una tonalidad oscura, que nos indica que la solubilidad del producto de reacción en la poliamina libre es relativamente buena. En el caso de la PEA2000, debemos tener en cuenta que la poliamina está en un gran exceso, por lo que la concentración de producto de reacción a disolver es mucho menor que en los demás casos. Con la PEA2000 se obtiene un producto final, tras evaporar el THF, que es un líquido de baja viscosidad, debido principalmente al hecho de que la concentración del producto de reacción en la poliamina es muy baja. Sin embargo, la concentración de lignina y, por tanto, la de prepolímero, no parece el factor principal para conseguir un producto final con una viscosidad manejable que nos permita emplearlo en la formulación de polímeros epoxi. En cambio, sí parece que la estructura química de la poliamina empleada es un aspecto clave en la apariencia del producto final. Observamos que cuanto más rígida es la estructura química de la poliamina empleada, más tendencia existe a obtener un producto final sólido o semisólido. Esto ocurre con la DETDA y con la IPD, así como con la amina alifática 1,6-DAH. Esta última es la única de las poliaminas empleadas que es un sólido a temperatura ambiente, lo que ha influido en que

el producto de reacción final también lo sea. En el otro lado del experimento, las polieteraminas, que por su estructura química son moléculas más flexibles (el enlace éter C-O-C tienen una mayor movilidad que el enlace C-N-C), dan lugar a productos finales de menor viscosidad. Una excepción a esta lógica sucede con la mXDA que, a pesar de tener una estructura aromática rígida, da lugar a un producto final líquido, aunque de muy alta viscosidad, que es, por ejemplo, más manejable que el obtenido con IPD, que es una amina cicloalifática, a priori, menos rígida. Una explicación a esto la podemos encontrar en que los grupos amino de la mXDA no se encuentran directamente enlazados al anillo aromático mientras que, en la IPD, uno de los grupos amino sí está enlazado directamente al ciclo, lo que puede aportar más rigidez a la molécula. Una prueba de ello es que, en sistemas entrecruzados epoxi-amina, la T_g^∞ alcanzada con IPD es más elevada que con mXDA.

Dado que los productos finales con menor viscosidad y más manejables fueron los conseguidos con PEA230 (descartamos el de PEA2000 por su bajísimo contenido en lignina), esta fue la poliamina con la que se experimentó más a fondo. Se intentó aumentar el contenido en lignina del producto final (de un 22% a un 28,4%), dando como resultado un producto de mayor viscosidad que no fue posible mezclar de manera homogénea con el prepolímero epoxi, por lo que finalmente se descartó. Esto demuestra que, partiendo de sistemas con la misma composición cualitativa, la concentración de lignina en el producto final tiene gran influencia en sus propiedades fisicoquímicas. Esto se debe principalmente a dos factores: 1) a mayor contenido en lignina, menor contenido en poliamina libre y, por tanto, menor es su poder diluyente; y 2) a mayor contenido en lignina, mayor volumen ocupado por esta, lo que provoca una mayor tendencia a separar fases con el prepolímero epoxi en cuanto se mezclan. No debemos olvidar que la lignina es ya de inicio una macromolécula y que su introducción en un segundo sistema macromolecular como es un polímero epoxi va acompañada de importantes interacciones intermoleculares que pueden dar lugar a separaciones de fases. Estas separaciones de fases pueden ocurrir ya de inicio o ser inducidas por la polimerización producto de la reacción de entrecruzamiento epoxi-amina. Algunas características de las redes interpenetrantes (IPN) que se forman al introducir la lignina en sistemas poliméricos ya han sido estudiadas con anterioridad y se pueden encontrar en la literatura^{213,214}.

Un último factor que se tuvo en cuenta para estudiar nuestra estrategia de síntesis fue el grado de conversión del grupo isocianato al final de la etapa 1, justo antes de adicionar la poliamina al sistema. Esta observación es mucho más sutil que las anteriores, ya que la apariencia del producto final no parecía influenciada por el número de conexiones amina-isocianato (a menor conversión NCO al final de la etapa 1, mayor será el número de enlaces isocianato-amina formados y menor poliamina libre en el producto final). Sin embargo, lo que sí se observó es que las mezclas del endurecedor final sintetizado con el prepolímero epoxi DGEBA tenían más tendencia a separar fases cuanto menor era la conversión NCO en el momento de adicionar la poliamina. Esta teoría se comprobó comparando los productos de síntesis obtenidos con 3 grados de conversión NCO diferentes al comienzo de la etapa 2: 60%, 65% y 70%, llegando a la conclusión de que era necesario llegar a la conversión máxima para conseguir un sistema homogéneo en las mezclas con el prepolímero epoxi. Es decir, finalmente, se deduce que el momento ideal para pasar a la segunda etapa de la síntesis es cuando se alcanza una conversión estable del grupo NCO alrededor del 70% (figura 7.16). Es posible que, si no se alcanza este grado de conversión, los grupos OH que todavía permanecen accesibles provoquen interacciones dentro del sistema de reacción epoxi-amina que, aunque débiles, puedan favorecer lo suficiente la separación de fases entre ambos componentes de la mezcla.

La miscibilidad y la homogeneidad de la mezcla o separación de fases están gobernadas por la termodinámica del sistema. Si la energía libre, ΔG_m , de la mezcla isoterma es negativa, el sistema será miscible, en caso contrario se producirá la separación de fases:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (1)$$

(donde m se refiere a las magnitudes de mezcla)

De acuerdo con la teoría de mezclas de Flory¹⁷⁷ y otros trabajos²¹⁵, ΔH_m y ΔS_m pueden expresarse como:

$$\Delta H_m = V (\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot \varphi_1 \cdot \varphi_2 \quad (2)$$

$$\Delta S_m = -R (n_1 \cdot \ln \varphi_1 + n_2 \cdot \ln \varphi_2) \quad (3)$$

Siendo:

V = volumen molar de la mezcla

n_1 / n_2 = fracciones molares del prepolímero epoxi (resina) y del endurecedor, respectivamente

φ_1 / φ_2 = fracciones en volumen de los componentes

δ_1 / δ_2 = parámetros de solubilidad de los componentes

Por tanto, ΔG_m puede escribirse como:

$$\Delta G_m = V (\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot \varphi_1 \cdot \varphi_2 + RT (n_1 \cdot \ln \varphi_1 + n_2 \cdot \ln \varphi_2) \quad (4)$$

El análisis de la ecuación (4) nos conduce de forma casi inexorable a que $\Delta G_m > 0$. El volumen molar de la mezcla es muy elevado por la presencia de la lignina (está en órdenes de magnitud de determinados cauchos que se utilizan en los formulados epoxi para aumentar su tenacidad y adhesión, y que a partir de un 5-10% en peso producen separación de fases inducida por la polimerización). Los parámetros de solubilidad también juegan un importante papel, intentando que sean muy próximos o idealmente $\delta_{\text{endurecedor}} > \delta_{\text{resina}}$, pero lo cierto es que las diferencias son pequeñas (en caso contrario ya serían inicialmente inmiscibles), del orden de $+1/2$ (J/cm³)^{1/2}. Por tanto, el primer término de la ecuación (4), término entálpico, será positivo, ya que, al igual que en el término entrópico, φ_1 , φ_2 , n_1 y n_2 son magnitudes que dependen de la estequiometría y esta es una condición totalmente limitante.

La opción que nos queda es modificar la temperatura del término entrópico (T) y, aunque un descenso de 20°C (por debajo del ambiente) es pequeño en la escala Kelvin, hemos observado un significativo aumento de la compatibilidad que, aunque no sea necesario en algunos endurecedores basados en determinadas aminas, sí puede serlo en otros casos. Concretamente, para reducir la probabilidad de separación de fases, hemos experimentado mezclando a bajas temperaturas (en un baño de hielo) nuestro endurecedor basado en lignina y PEA230 con el prepolímero epoxi DGEBA, observando que la separación de fases no se produce y conservando una mezcla homogénea durante más tiempo. La misma mezcla realizada a temperatura ambiente da lugar a una separación de fases tras varios minutos.

La importancia de la separación de fases en sistemas poliméricos basados en lignina es de primordial interés ya que, que se produzca o no, afectará a las propiedades finales del polímero. Se han descrito múltiples sistemas poliméricos en los que la solubilidad de la fase rica en lignina dentro de la fase libre de lignina ha afectado a las propiedades finales del polímero entrecruzado²¹⁶⁻²¹⁸, ya que las discontinuidades presentes en el material serán puntos débiles por donde este pueda fallar mecánicamente. Se ha observado que en aquellos sistemas poliméricos entrecruzables en los que participan un componente rico en lignina y otro

componente libre de lignina, las transiciones líquido-sólido de cada uno de ellos pueden producirse en momentos diferentes de la reacción. En los casos en los que el componente rico en lignina sufre esta transición a grados bajos de conversión, cuando el componente libre de lignina todavía se encuentra en fase líquida, se forma una estructura tridimensional parcial en el sistema que origina dos fases bien diferenciadas, similar a un material relleno de esferas sólidas, muy diferente a la arquitectura molecular infinita típica de un material polimérico entrecruzado. Esto ocurre cuando en el componente rico en lignina las interacciones intramoleculares son más fuertes que las interacciones intermoleculares con el componente libre de lignina¹¹⁶.

Si extrapolamos esta teoría a la síntesis de nuestro endurecedor amínico derivado de lignina, este fenómeno nos ocurre con más probabilidad cuando dejamos más grupos hidroxilo sin reaccionar con el grupo isocianato, que podrán establecer puentes de hidrógeno intramoleculares que provoquen una separación de fases prematura.

En definitiva, las condiciones óptimas de nuestra estrategia de síntesis incluirán forzosamente llegar a conversiones altas del grupo isocianato ($\geq 70\%$) antes de adicionar la poliamina PEA230, con el objetivo de reducir al máximo las probabilidades de separación de fases en las mezclas con prepolímeros epoxi.

Gracias a la estrategia de reacción diseñada, no pueden existir pérdidas de material en ninguna de las etapas, por lo que el rendimiento del proceso es del 100%.

7.5.4 Caracterización del endurecedor amínico derivado de lignina

El producto que hemos escogido para caracterizar en mayor profundidad es el producto de reacción obtenido empleando la poliamina PEA230. Nos referiremos a él como LIGNINA-PEA-87. Sus características son las siguientes:

- Poliamina: PEA230
- Tipo de amina: polieteramina
- Conversión NCO al momento de añadir la poliamina: 70%
- Contenido en lignina: 22%
- Contenido teórico de amina libre: 63%
- Producto final: líquido viscoso, miscible con DGEBA

El producto LIGNINA-PEA-87 se caracteriza estructuralmente por FTIR y por RMN. Hubiera sido también interesante analizar su distribución de pesos moleculares por GPC, pero, lamentablemente, el producto no es soluble en la fase móvil del equipo (THF).

7.5.4.1 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

Los espectros FTIR que muestran la evolución de la síntesis desde la lignina hasta el endurecedor amínico, nos indica los picos que se han ido modificando en el transcurso de la síntesis.



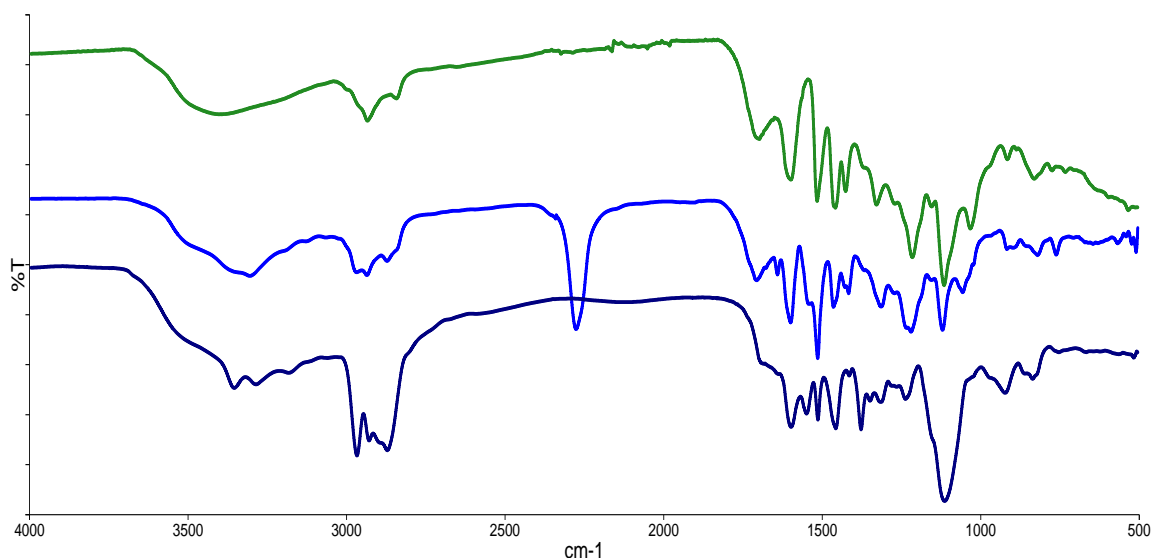


Fig. 7.17: espectros FTIR de las diferentes etapas de síntesis.
Verde = lignina. Azul = producto intermedio tras la etapa 1. Azulón = producto final tras la etapa 2

Destaca la zona entre 3500 y 3000 cm^{-1} , en la que aparecen varios picos entre 3300 y 3100 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de los enlaces N-H propios del grupo amino. La banda ancha con la que se solapan estos picos y que llega hasta 3500 cm^{-1} , corresponde a la vibración del enlace O-H, asignada a los grupos hidroxilo de la lignina, que disminuye respecto al espectro inicial.

La región de los grupos metilo y metileno entre 3000 y 2800 cm^{-1} aumenta en el producto final, pero sólo porque se introduce una gran cantidad de PEA230, que está formada por una larga cadena de poliéteres en la que hay muchos grupos $-\text{CH}_2-$.

A 2270 cm^{-1} se observa la banda correspondiente a la vibración del grupo $\text{N}=\text{C}=\text{O}$. Inicialmente no está, en el producto intermedio aparece y en el producto final vuelve a desaparecer, demostrando que la poliamina PEA230 ha consumido todo el grupo isocianato remanente tras el fin de la etapa 1.

El pico de grupo carbonilo alrededor de 1700 cm^{-1} que está en la lignina inicial, termina ocultándose bajo un hombro que aparece en el producto final alrededor de 1650 cm^{-1} , región típica de los enlaces C-N propios de aminas/amidas/ureas. También los picos a 1540 cm^{-1} y 1230 cm^{-1} se asocian a este enlace C-N. Estos últimos empiezan a aparecer como hombros en el producto intermedio, y en el producto final ya destacan con más intensidad que sus picos vecinos.

El pico de más intensidad del espectro del producto final, LIGNINA-PEA-87, aparece a 1110 cm^{-1} , y se asocia con la vibración del enlace éter, que en nuestro caso es el mayoritario al estar formada la poliamina por una larga cadena de poliéteres.

7.5.4.2 Resonancia magnética nuclear (RMN)

El análisis por RMN permite identificar las nuevas estructuras químicas que incorporamos al endurecedor amínico sintetizado en comparación con la lignina de partida. En los siguientes espectros RMN compararemos el producto de partida, la lignina, con el producto final, el endurecedor amínico sintetizado LIGNINA-PEA-87. Analizaremos el RMN de ^1H y el RMN bidimensional HSQC, para lo que conviene revisar las estructuras de la PEA230 y del MDI dibujadas en las figuras 7.12 y 7.13, así como el análisis detallado realizado en el capítulo 4 de la lignina, en concreto de la lignina LIG-ORG.

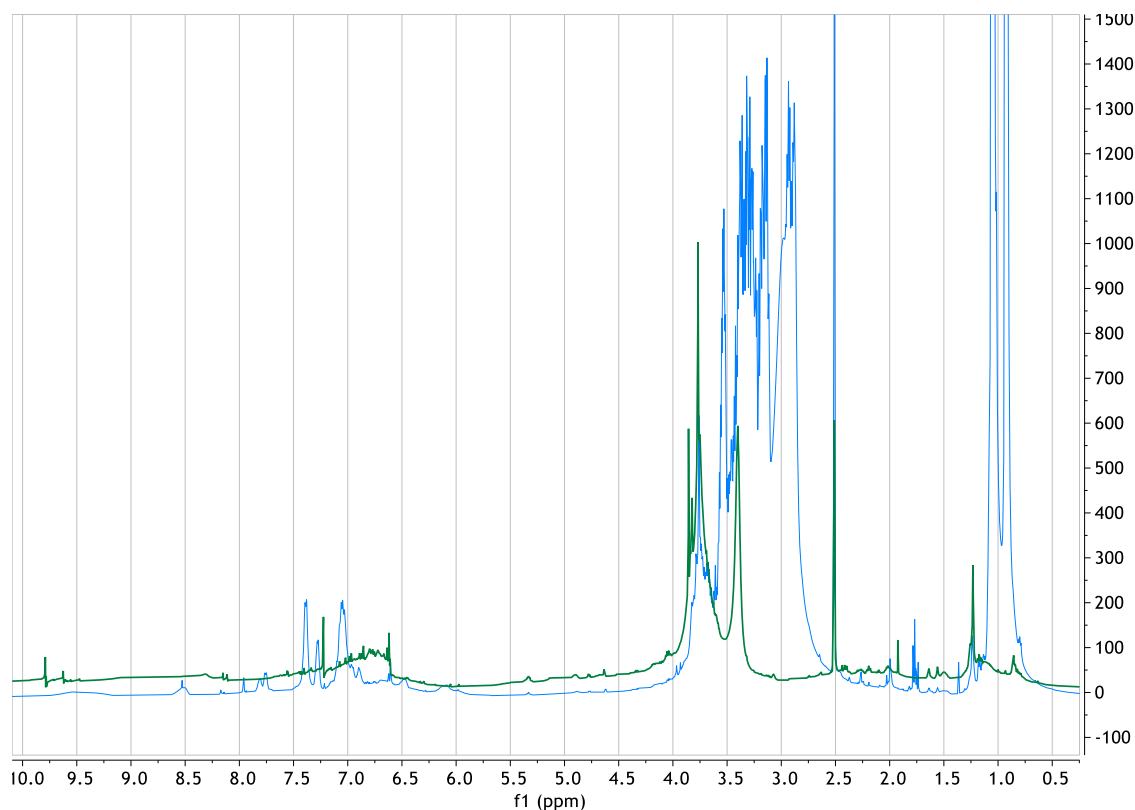
RMN ¹H

Fig. 7.18: espectros RMN-¹H de la lignina (verde) y del endurecedor LIGNINA-PEA-87 (azul)

La región alifática entre 0,5 y 4,0 ppm ya muestra un perfil bastante diferente entre el endurecedor LIGNINA-PEA-87 y la lignina de partida, que corresponde precisamente a la parte alifática de la molécula sintetizada, que no es otra que la PEA230, para la que estudios previos nos permiten asignar las señales correspondientes²¹⁹. En primer lugar, aparece un doblete alrededor de 1,0 ppm, que corresponde al metilo ramificado de la cadena poliéter en la PEA230. Alrededor de 2,9 ppm tenemos una señal que asignamos al grupo alquil adyacente al nitrógeno de la poliamina y un grupo de picos entre 3,0 y 3,5 ppm, correspondiente al grupo -OCH₂- de la cadena poliéter. Las señales entre 3,5 y 4,0 ppm ya se solapan con las asignadas a los grupos metoxi que existen en la lignina.

A medio camino entre la región alifática y la aromática, aparecen juntas las señales de los enlaces O-H de la lignina y N-H de la amina, alrededor de 6,1 ppm.

Si nos fijamos en la región aromática entre 6,5 y 8,5 ppm, observaremos tanto las señales de la lignina como las nuevas señales asociadas al isocianato aromático MDI y a los grupos uretano y sus derivados²²⁰. En 8,6 ppm asignamos una pequeña señal a los enlaces N-H de los grupos urea, mientras que a 9,5 ppm aparece una señal débil y ancha que se asocia al N-H del grupo uretano. No se identifica la señal asociada en la literatura al grupo alofanato, que debería salir a 10,6 ppm¹⁹⁴.

HSQC

El espectro RMN bidimensional HSQC nos permite identificar cada C con su H, basándonos en referencias de estudios existentes²²⁰. La complejidad de este espectro nos recomienda analizarlo por separado en dos regiones, la primera asociada a los grupos alifáticos oxigenados (aproximadamente δ_C/δ_H 50-100/2,5-5,5 ppm) y la región aromática (aproximadamente δ_C/δ_H 100-160/5,5-9 ppm).

La región alifática oxigenada es más sencilla y en ella podemos seguir apreciando en el producto LIGNINA-PEA-87 la señal de los grupos metoxi de la lignina (δ_C/δ_H 55,1/3,5-4,0 ppm). Se aprecia también con claridad un nuevo grupo de señales en la región (δ_C/δ_H 70-80/2,7-3,6 ppm), que en la literatura se asocia con los enlaces -COC- de los grupos éter, muy presentes en la poliamina PEA230.

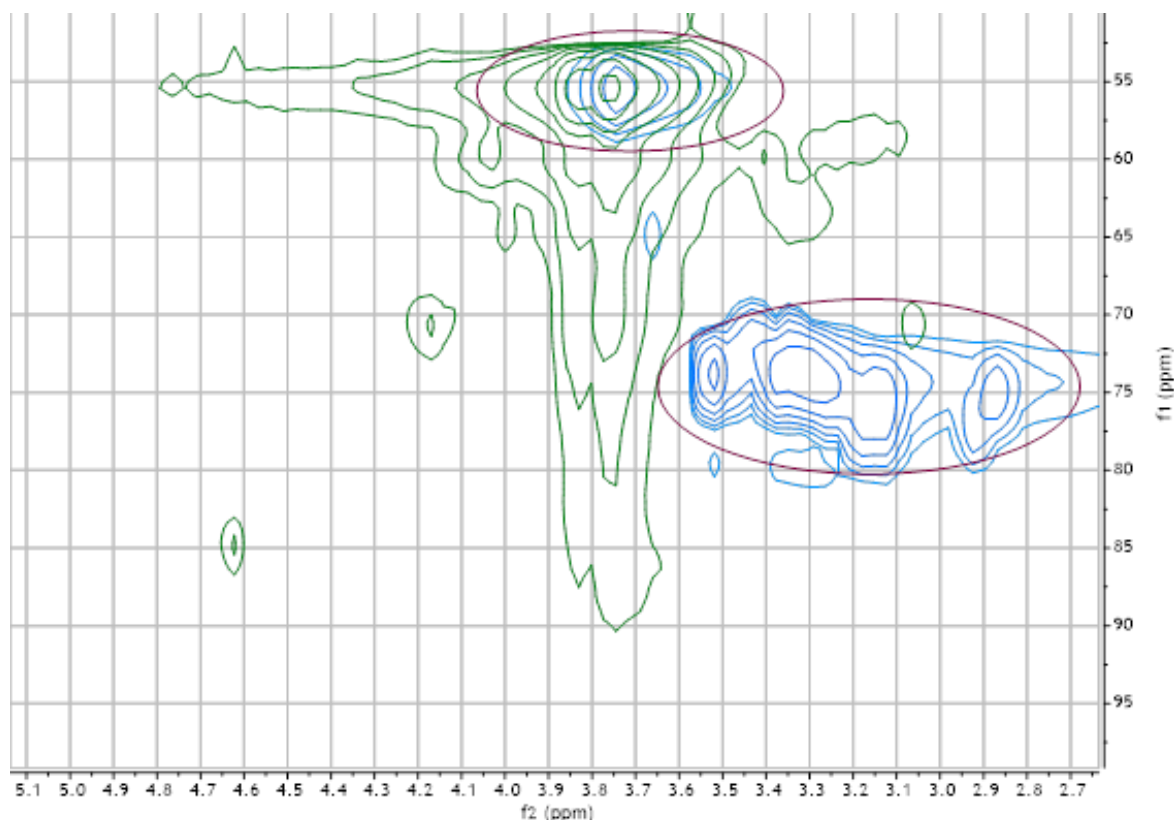


Fig. 7.19: región alifática oxigenada de los espectros RMN-HSQC de la lignina (verde) y del endurecedor LIGNINA-PEA-87 (azul)

Por otra parte, en la región aromática deberíamos seguir apreciando las señales correspondientes a la lignina, pero a ellas se les sumarían las señales del isocianato aromático. Si analizamos con detalle esta región del espectro HSQC podemos observar nuevas señales alrededor de (δ_C/δ_H 160/8,0 ppm) que se asocian a los grupos carbonilo del enlace uretano y sus derivados. Las señales marcadas en las zonas (δ_C/δ_H 125-130/7,2-7,4 ppm), (δ_C/δ_H 115-120/6,8-7,2 ppm) y (δ_C/δ_H 100-110/6,4-6,8 ppm) se identifican, respectivamente, con las señales ya presentes en la lignina de las unidades básicas H, G y S. Otras señales que vemos en el espectro azul se corresponderían con los C-H aromáticos del isocianato.

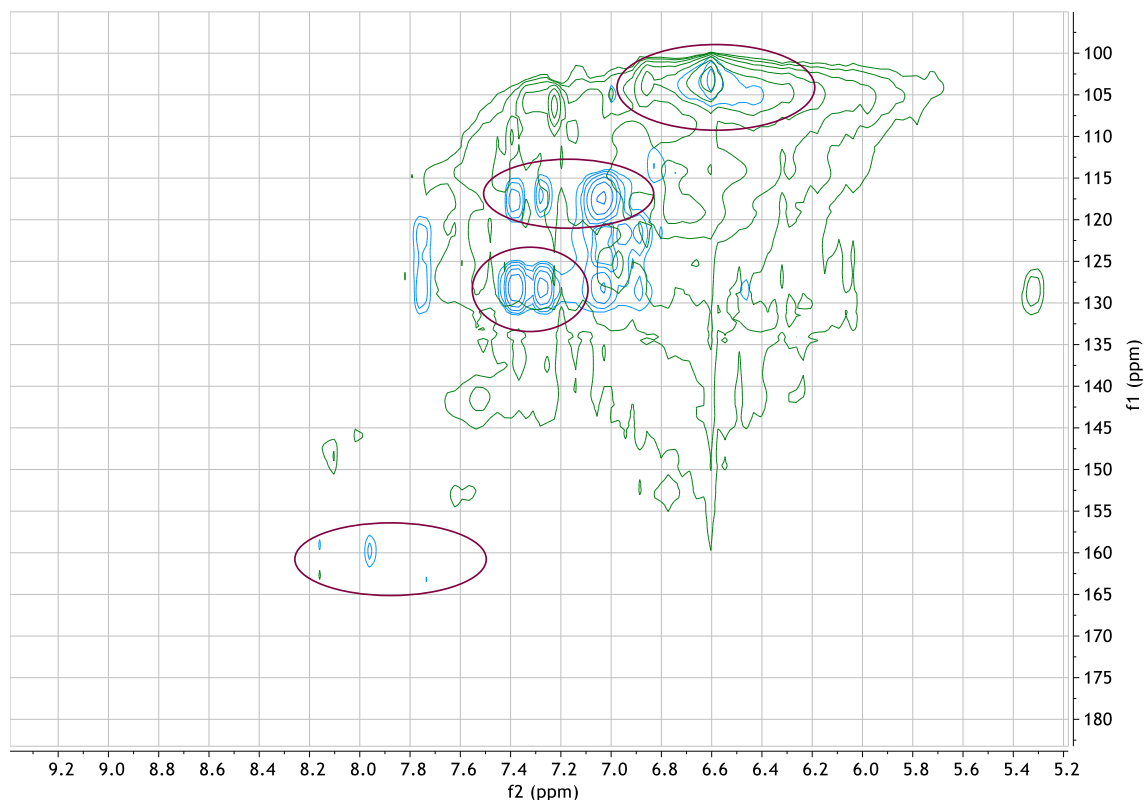


Fig. 7.20: región aromática de los espectros RMN-HSQC de la lignina (verde) y del endurecedor LIGNINA-PEA-87 (azul)

7.5.4.3 Conclusiones sobre la caracterización del endurecedor sintetizado

Como acabamos de describir, los resultados obtenidos del FTIR y del RMN nos permiten confirmar la modificación química que hemos provocado en la estructura de la lignina a través de la estrategia de síntesis diseñada. Gracias a ambas técnicas espectroscópicas hemos identificado en el producto LIGNINA-PEA-87 las señales asociadas a la lignina, las señales de los grupos uretano formado en la etapa 1 de la síntesis y, por último, las señales asociadas a la poliamina PEA230. Así, podemos confirmar que estos tres bloques estructurales forman parte de la composición final del endurecedor amínico sintetizado.

7.5.5 Síntesis con lignina de *Ulex Europeaus* (LIG-ULEX-FOR)

Para comprobar la reproducibilidad de nuestra estrategia de síntesis se repitió el procedimiento de síntesis descrito previamente con otra lignina obtenida por un proceso diferente. En este caso, empleamos la lignina obtenida en nuestro laboratorio, procedente de la planta autóctona *Ulex Europeaus*, por el proceso Formosolv, y que ha sido descrita en el capítulo 4 (LIG-ULEX-FOR).

Dado que la lignina LIG-ULEX-FOR no es soluble en el disolvente empleado en nuestra estrategia de síntesis original, el THF, empezaremos por modificar este parámetro y lo sustituimos por N, N-dimetilformamida (DMF), disolvente en el que esta lignina es parcialmente soluble. El resto de los parámetros de partida los mantenemos sin alteraciones. Sin embargo, debemos considerar que el disolvente escogido, en realidad el único viable para esta lignina, es una amina terciaria, conocidas por ser grandes catalizadores de la reacción polioliol-isocianato. Esto significa que, gracias a esta variante en nuestra estrategia de síntesis,

podríamos reducir muchísimo los tiempos de reacción iniciales, pasando de varias horas a sólo unos minutos. En contrapartida, se trata de un disolvente con un punto de ebullición mucho más elevado que el del THF (153°C frente a 66°C), por lo que la energía necesaria para eliminarlo en la etapa final sería mucho más grande.

En nuestros experimentos con LIG-ULEX-FOR y DMF hemos observado que, en menos de 30 minutos, la banda del grupo NCO en el espectro FTIR había desaparecido por completo. Tras optimizar los tiempos de reacción, obtenemos un producto intermedio adecuado tras sólo 15 minutos de reacción en la etapa 1. En ese momento, mezclamos el producto intermedio con la cantidad adecuada de poliamina PEA230 y obtenemos un precipitado que dejamos secar 24 horas a temperatura ambiente más 1 hora en la estufa a 80°C. El resultado es un producto semisólido, de consistencia chiclosa, que analizamos por espectroscopía de infrarrojo con el accesorio de ATR. El espectro se compara con el obtenido para el endurecedor sintetizado previamente, LIGNINA-PEA-87, observando las coincidencias en los picos principales, que nos indican la presencia de los mismos grupos funcionales en ambos endurecedores.

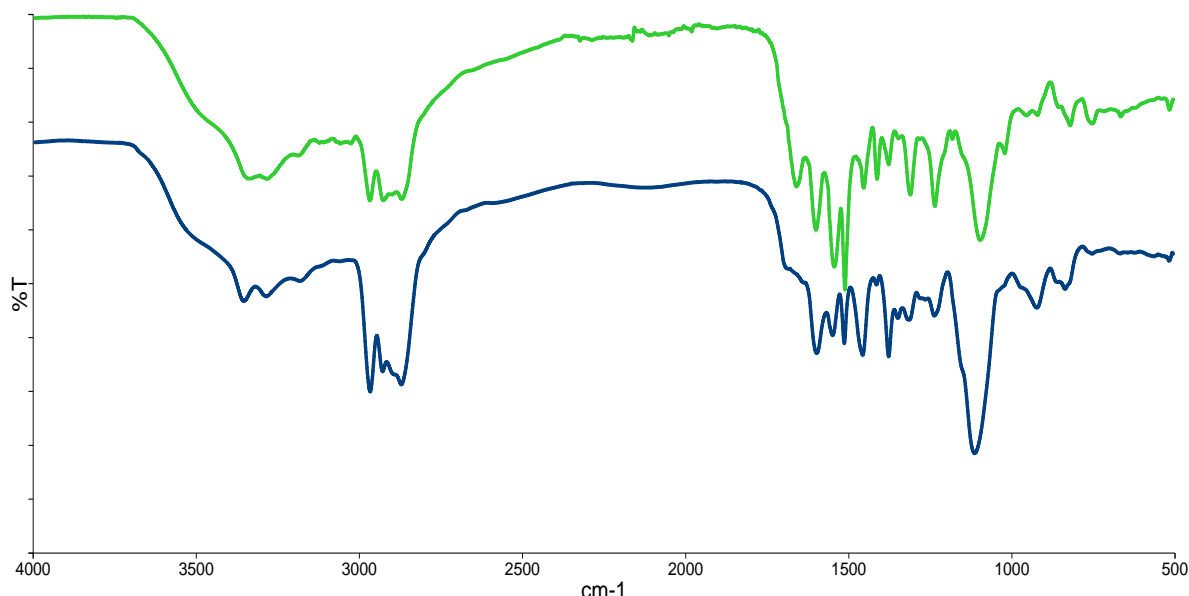


Fig. 7.21: espectro FTIR de los endurecedores amínicos obtenidos a partir de la lignina LIG-ORG (azul) y de la lignina de *Ulex europeus* LIG-ULEX-FOR (verde)

Como se puede observar en la superposición de espectros previa, para los dos productos aparecen tres picos entre 3300 y 3100 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de los enlaces N-H propios del grupo amino.

En el espectro del endurecedor obtenido a partir de LIG-ULEX-FOR también observamos los picos típicos de las vibraciones de enlace C-N, típicos de uretanos y ureas, a 1650, 1540 y 1230 cm^{-1} .

También el pico de la poliamina típico de los poliéteres destaca a 1110 cm^{-1} .

A través del espectro FTIR hemos podido comprobar como el producto obtenido a partir de la lignina LIG-ULEX-FOR tiene muchas similitudes estructurales con el obtenido a partir de la lignina LIG-ORG. Esto nos demuestra que nuestra estrategia de síntesis puede ser adaptada, con o sin pequeñas variaciones, a ligninas de diferentes orígenes sin que el rendimiento de la reacción disminuya.

7.6 FORMULACIONES DE POLÍMEROS EPOXI CON ENDURECEDOR DERIVADO DE LIGNINA

Una vez caracterizada la estructura química del endurecedor LIGNINA-PEA-87, el objetivo fue diseñar un formulado epoxi que pudiera ser comparado con otro compuesto por materias primas comerciales obtenidas por vía petroquímica. En este caso, hemos optado por comparar nuestro endurecedor LIGNINA-PEA-87 con un endurecedor compuesto únicamente por la poliamina PEA230, para así poder identificar las diferencias que provoca la incorporación de la lignina a la molécula. Por otra parte, como prepolímero epoxi se han empleado dos moléculas diferentes: DGEBA y DGEDAS. Tal como se ha descrito en el apartado 7.5.1, DGEBA es el prepolímero epoxi por excelencia en la industria y su estructura es aromática. DGEDAS es un prepolímero epoxi alifático derivado de una molécula de origen vegetal llamada isosorbide. Ambos prepolímeros epoxi se han formulado con los dos endurecedores, de manera que hemos podido comparar 4 sistemas diferentes.

El esquema de trabajo que se siguió para diseñar las formulaciones de polímeros epoxi fue el siguiente:

- 1- Determinación de la estequiometría ideal para el endurecedor LIGNINA-PEA-87. Para ello se realizaron mezclas en diferentes proporciones con DGEBA, que fueron analizadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC). La mezcla que dio lugar al grado máximo de entrecruzamiento, medido como el máximo valor de $T_{g\infty}$, se consideró como la estequiometría ideal.
- 2- Análisis calorimétrico de las 4 formulaciones diseñadas.
- 3- Análisis de propiedades mecánicas de las 4 formulaciones diseñadas.

7.6.1 Determinación de la estequiometría ideal

La estequiometría ideal de una reacción entre dos componentes que dan lugar a un polímero entrecruzado se puede determinar mediante un estudio calorimétrico de las mezclas. Existen dos criterios para determinar la estequiometría ideal²²¹: el calor de reacción y el valor de $T_{g\infty}$. Ambos implican la realización de varios análisis con diferentes relaciones de mezcla en peso entre el prepolímero epoxi y el agente de curado, calculando tanto el calor de reacción total como el valor de T_g en un segundo barrido tras el curado completo. Los valores obtenidos para cada uno de los parámetros se pueden representar frente a la fracción en peso de endurecedor. En condiciones ideales, el resultado de esta representación son dos rectas, una con pendiente negativa y otra con pendiente positiva, que se cruzan en un punto máximo que corresponde a la fracción en peso de endurecedor correspondiente a la estequiometría ideal de la reacción. En el caso de usar como criterio el calor de reacción, se ha descrito que el valor teórico del calor de reacción asociado a la molécula de DGEBA es, aproximadamente, 100 kJ por equivalente epoxi¹⁴³, por lo que ese sería el criterio de selección.

Los datos obtenidos en este estudio de la estequiometría ideal son los que se muestran en la tabla 7.6. El primer barrido para determinar el calor de reacción se realizó de -10°C hasta 250°C, calentando a 10°C/min, mientras que el segundo barrido se realizó a la misma velocidad de calentamiento desde 20°C hasta 150°C. El gas de purga que actúa también como atmósfera de reacción es nitrógeno.

7. ENDURECEDORES AMÍNICOS A PARTIR DE LIGNINA

Tabla 7.6: mezclas realizadas para la determinación de la estequiometría ideal

	A	B	C	D	E	PEA230
Partes de endurecedor por 100 p. de prepolímero epoxi	55	52	50	49	45	31,6
% RESINA	64,5%	65,8%	66,7%	67,1%	69,0%	76%
% ENDURECEDOR	35,5%	34,2%	33,3%	32,9%	31,0%	24%
% LIGNINA	7,8%	7,5%	7,3%	7,2%	6,8%	0
ΔH (J/g) (30-220 °C)	364,5	357,4	348,8	332,8	309,9	400
ΔH (kJ/eq)	107,3	103,2	99,4	94,2	85,4	100
Pico calor de reacción (°C)	108,8	110,1	109,1	110,4	109,6	124,5
$T_{g\infty}$ (°C)	88,2	91	94,5	92,7	86,3	89,3

Un análisis rápido de los datos ya revela el valor máximo de T_g obtenido (columna destacada). Si representamos los valores tanto de ΔH como de T_g frente a la concentración de endurecedor, teóricamente podríamos determinar los puntos máximos de la curva, que deberían coincidir en los dos criterios y se corresponderían con la estequiometría ideal.

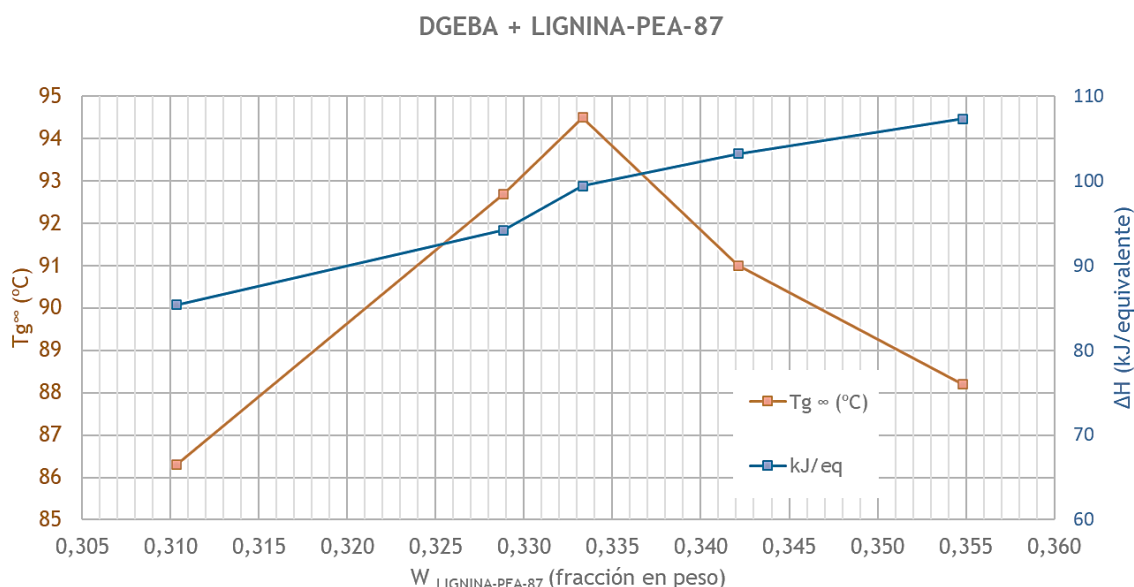


Fig. 7.22: calor de reacción y $T_{g\infty}$ representadas frente a la proporción de amina en la mezcla

Según los ensayos realizados, la T_g máxima se alcanza con una fracción en peso del endurecedor LIGNINA-PEA-87 de 0,333. Con esta composición tenemos una $T_{g\infty}$ de 94,5°C y un calor de reacción cercano al teórico de 100 kJ/equivalente. En el caso del criterio de calor de reacción, si bien el valor coincide con el teórico, no es el máximo de la curva, ya que el calor de reacción sigue aumentando a medida que aumentamos la concentración de lignina. Esto puede deberse a reacciones intramoleculares que ocurran en la lignina, ya que sabemos que existen grupos OH que podrían provocar autocondensaciones de moléculas aromáticas. Estas reacciones aumentarían al aumentar la fracción en peso de endurecedor y con ellas el calor de reacción total. Por tanto, escogemos el criterio del valor de $T_{g\infty}$ para determinar la estequiometría ideal de la formulación DGEBA + LIGNINA-PEA-87, resultando en 50 partes de endurecedor por cada 100 partes de DGEBA.

El peso equivalente es un parámetro experimental empleado en la ciencia de materiales para formular correctamente polímeros epoxi, entre otros, ya que ayuda a calcular las cantidades necesarias de cada componente para que una composición dada reaccione estequiométricamente. En realidad, es una manera sencilla de transformar la estequiometría de moles a peso. El peso equivalente de un monómero/prepolímero nos indica el peso de producto necesario para tener un mol de grupo reactivo. Si el producto tiene funcionalidad epoxi, este parámetro se denomina peso equivalente epoxi, y si el producto tiene funcionalidad amino, este parámetro se denomina peso equivalente amínico. Dicho parámetro podemos calcularlo para el endurecedor LIGNINA-PEA-87 teniendo en cuenta la fracción en peso ideal que acabamos de determinar, sabiendo también cual es el valor experimental del prepolímero epoxi empleado, que en este caso es DGEBA, cuyo peso equivalente epoxi es 190 g/equivalente. Así, podremos calcular también el peso equivalente amínico del endurecedor LIGNINA-PEA-87, con una simple regla de tres, sabiendo que hemos determinado una relación en peso ideal de 100/50:

$$\frac{100}{50} = \frac{190}{x}$$

Despejando x determinamos el equivalente amínico del endurecedor LIGNINA-PEA-87, que es 95 g/equivalente, lo que quiere decir que para tener un mol de H amínico activo necesitaríamos 95 g de endurecedor LIGNINA-PEA-87. Este valor nos servirá para calcular la estequiometría ideal en las reacciones entre este endurecedor y cualquier prepolímero epoxi con peso equivalente conocido.

7.6.2 Análisis calorimétrico

Como ya se mostró en la tabla 7.6, se obtuvieron los valores de T_g^∞ y de calor de reacción para el sistema DGEBA + LIGNINA-PEA-87. Se han determinado las mismas propiedades para varias formulaciones que vamos a comparar térmica y mecánicamente.

La comparativa será 2 a 2, ya que cada tipo de prepolímero epoxi aportará sus propias características térmicas y mecánicas al polímero entrecruzado. En este caso, es de esperar que el prepolímero epoxi DGEBA, de naturaleza aromática, dé lugar a una estructura mucho más rígida que el prepolímero epoxi DGEDAS, que es alifático y, por lo tanto, da lugar a cadenas más flexibles. Esto se debe traducir en valores de T_g bastante más elevados en el caso de las formulaciones con DGEBA.

Por otra parte, la curva del calor de reacción nos indicará el pico máximo de velocidad, lo que nos muestra cuánto más reactivo es un sistema frente al otro. Si este pico de velocidad se produce a menores temperaturas, significa que el sistema es más reactivo, ya que su energía de activación es menor.

Si analizamos los datos de la tabla 7.7, podemos sacar conclusiones para cada uno de los prepolímeros epoxi empleados:

- DGEBA: la formulación curada con nuestro endurecedor LIGNINA-PEA-87 aumenta el valor de T_g alrededor de 5°C, comparado con el endurecedor comercial PEA230. Estructuralmente, esto indica que introduce segmentos más rígidos entre puntos de entrecruzamiento, lo cual era esperado, ya que nuestro endurecedor aporta las estructuras aromáticas tanto de la lignina como del MDI. En cuanto al valor del pico de velocidad, este se reduce 15°C, lo que nos indica que el endurecedor LIGNINA-PEA-87 reduce la energía de activación necesaria para que se produzca la reacción de

entrecruzamiento. Esto puede deberse a la presencia de grupos OH en la lignina y a su conocida capacidad de catalizar las reacciones epoxi-amina.

- DGEDAS: observamos un fenómeno similar al de los sistemas anteriores, ya que la temperatura de transición vítrea aumenta cuando empleamos nuestro endurecedor LIGNINA-PEA-87. En este caso se aprecia un aumento de 7,5°C respecto al formulado con el endurecedor tradicional. Al igual que en el formulado con DGEBA, el pico de reacción también se adelanta unos 15°C, confirmando el fenómeno de aceleración de la reacción que se da gracias a nuestro endurecedor LIGNINA-PEA-87.

7.6.3 Análisis de propiedades mecánicas

Hemos llevado a cabo el ensayo de resistencia a tracción de los materiales obtenidos con las 4 formulaciones descritas. También se ha analizado su capacidad adhesiva al acero. El programa de curado de los materiales previo a su ensayo ha incluido un postratamiento térmico, con el objetivo de llegar a mayores grados de conversión. Si bien todas las formulaciones diseñadas endurecen a temperatura ambiente, su elevado valor de T_g^∞ da lugar a la vitrificación del sistema si no se produce un aporte energético extra que empuje la reacción hacia mayores grados de conversión química. Como los formulados basados en DGEBA presentan un valor mayor de T_g^∞ , estos se postcuraron a mayor temperatura que los basados en DGEDAS.

Tabla 7.7: formulaciones comparativas con el endurecedor LIGNINA-PEA-87

	DGEBA + LIGNINA-PEA-87	DGEBA + PEA230	DGEDAS + LIGNINA-PEA-87	DGEDAS + PEA230
Relación de mezcla (p/p)	100/50	100/31,6	100/53,4	100/33,7
% endurecedor	33,3	24,0	34,8	25,2
% lignina	7,3	0	7,7	0
% fuentes renovables	7,3	0	67,9	0
ΔH (J/g)	349	400	350	460
Pico calor de reacción (°C)	109,1	124,5	102,9	117,3
T_g^∞ (°C)	94,5	89,3	57,5	50,0
Módulo Elástico en tracción (MPa)	2414	2751	2259	2391
Resistencia a tracción (MPa)	29,6	58,8	25,7	30,5
Adherencia al acero en cortante (MPa)	19,0	13,2	11,7	11,7

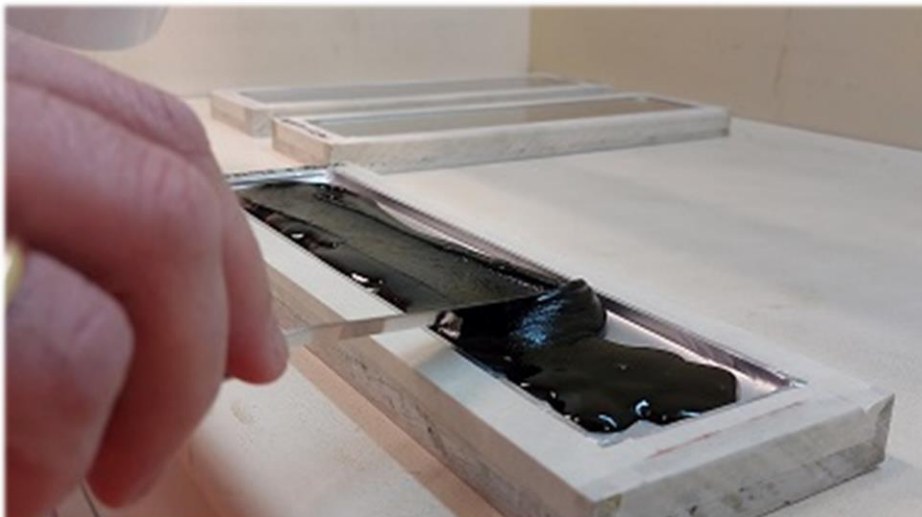


Fig. 7.23: foto de la mezcla líquida DGEBA/LIGNINA-PEA-87 aplicada en molde para elaborar las probetas de ensayos mecánicos

Analizaremos de nuevo los resultados en función del prepolímero epoxi con el que se hayan ensayado las formulaciones:

- DGEBA: el programa de curado ha sido 24 horas a t^a ambiente + 3 horas a 60°C + 4 horas a 90°C + 6 horas a 120°C . El ensayo se realiza una vez que las probetas han recuperado temperatura ambiente. Se observa que el endurecedor LIGNINA-PEA-87 reduce la resistencia a tracción a la mitad, respecto a los valores obtenidos con el endurecedor comercial PEA230. Sin resultar dramático, este resultado nos indica que la fuerza cohesiva que reside en el polímero entrecruzado es menor cuando se cura con nuestro endurecedor basado en lignina. Si observamos las gráficas de tensión-deformación para ambos polímeros se aprecia perfectamente la ausencia de región plástica en el caso del formulado basado en LIGNINA-PEA-87. Esto quiere decir que no tiene la misma capacidad de deformación plástica que sí tiene el formulado basado en PEA230. En la región plástica, los materiales se deforman sin romper, fenómeno que ocurre de manera significativa con PEA230 pero que no ocurre en absoluto con LIGNINA-PEA-87, posiblemente por la rigidez de su estructura aromática. De hecho, el valor de módulo elástico es prácticamente igual con ambos endurecedores, lo que nos indica que la rigidez del polímero entrecruzado en la región elástica es similar en ambos casos.

Mención especial merecen los resultados de adherencia al acero. La mejora que se da con el endurecedor LIGNINA-PEA-87 es muy importante, del orden de un 50% más elevada. Aquí, la polaridad de los grupos OH presentes en la lignina, que se orientan hacia la superficie del soporte e interaccionan con ella, es un factor fundamental para la mejora de la fuerza adhesiva.

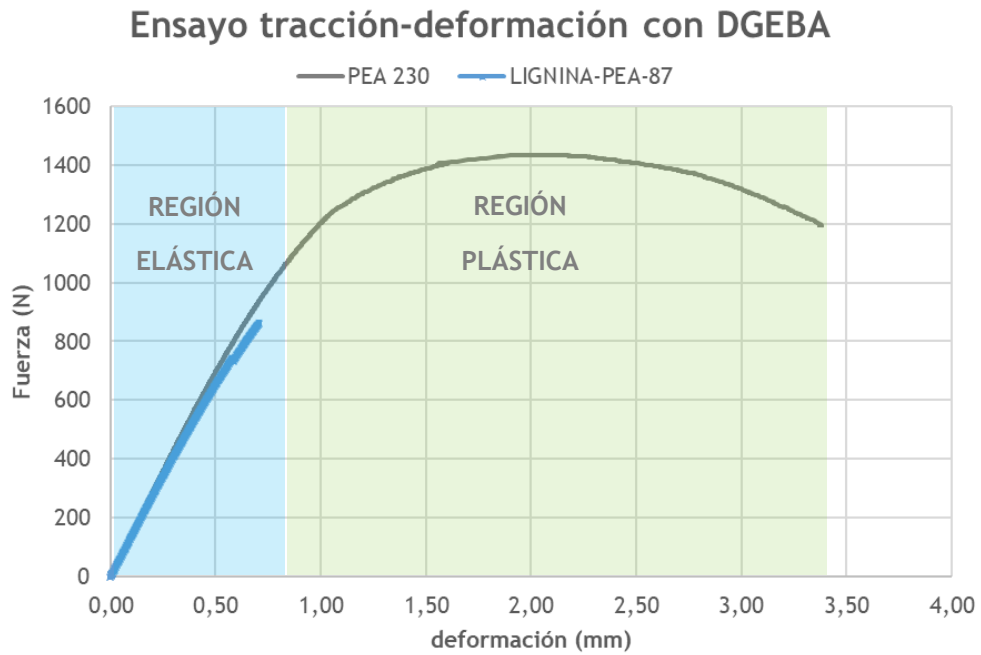


Fig. 7.24: diagrama fuerza-deformación durante el ensayo de resistencia a tracción de las formulaciones con DGEBA: PEA230 (gris) y LIGNINA-PEA-87 (azul)

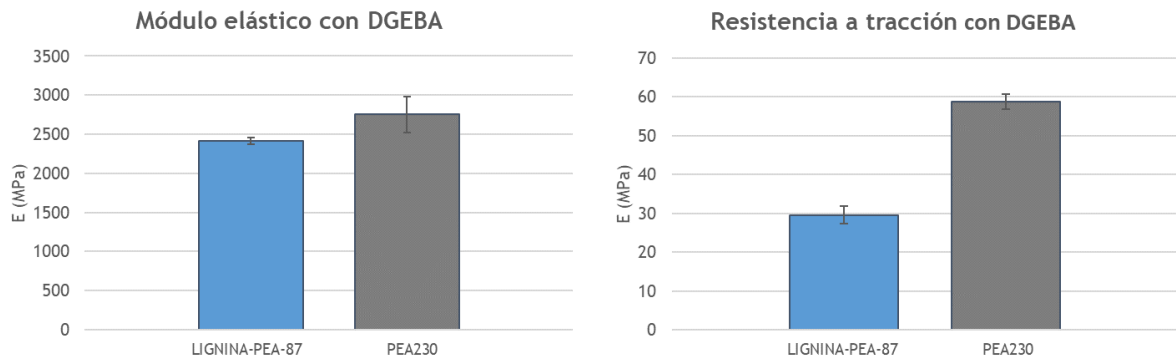


Fig. 7.25: valores obtenidos en el ensayo de resistencia a tracción para las formulaciones con DGEBA: PEA230 (gris) y LIGNINA-PEA-87 (azul)

- DGEDAS: en el caso de este prepolímero epoxi, las variaciones de propiedades mecánicas que se producen son mínimas, dando lugar a un material con un módulo elástico similar en ambos casos. En cuanto a la adherencia al acero, obtenemos el mismo valor para ambos formulados.

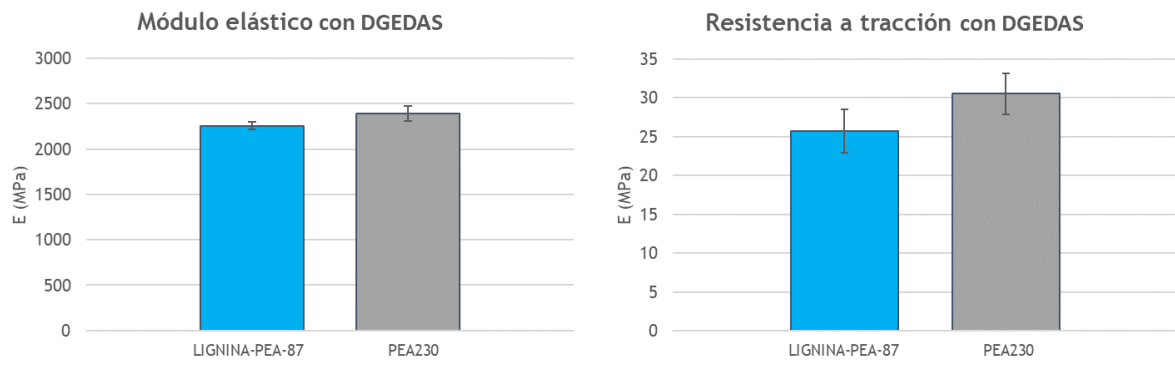


Fig. 7.26: valores obtenidos en el ensayo de resistencia a tracción para las formulaciones con DGEDAS: PEA230 (gris) y LIGNINA-PEA-87 (azul)



Fig. 7.27: fotografías durante los ensayos mecánicos de las formulaciones estudiadas

7.7 CONCLUSIONES

Hemos diseñado con éxito una estrategia de síntesis de un agente de curado para polímeros epoxi. Gracias a esta novedosa estrategia de síntesis se consigue valorizar al 100% la lignina, en un proceso sin pérdidas de material y que se lleva a cabo en condiciones atmosféricas normales, sin necesidad de aporte energético externo. El único requisito necesario es que la lignina sea al menos parcialmente soluble en el medio de reacción y que, obviamente, presente grupos hidroxilo reactivos en su estructura.

La versatilidad de nuestra estrategia de síntesis ha permitido que, además de la lignina empleada en las síntesis descritas a lo largo de este capítulo, hayamos podido realizar ensayos preliminares con la lignina de *Ulex europeaus* (LIG-ULEX-FOR), a pesar de su pobre solubilidad, siendo capaces de obtener un producto final estructuralmente similar al descrito en este capítulo (LIGNINA-PEA-87), tal como hemos comprobado gracias a sus espectros FTIR. La única diferencia entre ambos es que el endurecedor obtenido con LIG-ULEX-FOR es semisólido en estas condiciones, aunque podrían realizarse pequeñas variaciones en nuestra estrategia de síntesis que permitieran obtener endurecedores líquidos basados en la lignina de *Ulex europeaus*, por ejemplo, aumentando la cantidad de poliamina libre.

Los resultados obtenidos con los formulados diseñados en este trabajo han demostrado que la introducción de la lignina en la estructura de los polímeros epoxi puede ser una estrategia que aporte características mecánicas y térmicas positivas a los materiales así fabricados. En combinación con un prepolímero epoxi derivado de isosorbide, hemos conseguido formular un polímero epoxi con una composición que es 2/3 de origen vegetal y renovable y cuyas características térmicas y mecánicas son similares a las de otros productos comerciales.

Las posibilidades para ampliar este trabajo son casi infinitas, como lo es el número de combinaciones que se podrían hacer con las múltiples materias primas que se suelen emplear en la formulación de polímeros epoxi. Por ejemplo, hemos realizado ensayos preliminares para la emulsificación en agua de los endurecedores amínicos sintetizados, en concreto el que está basado en la poliamina mXDA, consiguiendo una emulsión muy homogénea. Esta línea de investigación permitiría la formulación de composiciones en base acuosa, que es un nicho industrial pujante dado su menor impacto ambiental respecto a los formulados que incorporan disolventes.

Otra línea de investigación alternativa para el diseño de materiales sería la formulación de poliureas empleando este tipo de compuestos amínicos sintetizados, como el LIGNINA-PEA-87, en combinación con isocianatos. Las poliureas son otra familia de polímeros de uso habitual en la ciencia de materiales y en la industria de la ingeniería civil.

En definitiva, creemos que la estrategia de valorización de la lignina presentada en este capítulo presenta un gran potencial para el diseño de nuevos materiales derivados de fuentes renovables, que permitan fabricar polímeros con unas propiedades térmicas y mecánicas equivalentes a los existentes en la actualidad.

8. POLIOLES LÍQUIDOS A PARTIR DE LIGNINA

8.1 INTRODUCCIÓN

La lignina es un macropoliol que se aísla a partir de la biomasa vegetal en forma de sólido pulverulento. Como macromolécula con funcionalidad OH, la lignina tiene potencial para reaccionar con diferentes precursores poliméricos, pero su estado sólido limita su procesabilidad y la posibilidad de disponer de un sistema homogéneo en un medio de reacción sin disolventes.

Existen diferentes materiales poliméricos que se producen a partir de polioles, ya sea en forma de prepolímeros o como precursores para obtener otros prepolímeros con funcionalidad química diferente. Por ejemplo, en el caso de los poliuretanos, los polioles son precursores directos que se hacen reaccionar con isocianatos para dar lugar al polímero. Por otra parte, los polímeros epoxi se obtienen a partir de prepolímeros que, a su vez, se sintetizan a partir de polioles. Otros polímeros que también podemos obtener a partir de polioles son los poliésteres²²².

Como ya se ha visto en el capítulo 6, la síntesis de prepolímeros epoxi a partir de lignina es un proceso complejo que no se ve favorecido por el estado físico de la propia lignina, relacionado directamente con su estructura química. Creemos que, si somos capaces de modificar ligeramente su estructura de manera que su estado físico pase de sólido a líquido, manteniendo su funcionalidad OH, podremos tener más posibilidades de que el producto final obtenido tras la reacción de epoxidación también sea líquido. Además, gracias a la licuefacción de la lignina, las reacciones de esta con otros precursores podrían ocurrir de manera más favorable, en condiciones homogéneas y sin necesidad de emplear disolventes volátiles que puedan ser perjudiciales para la salud y para el medioambiente.

En este capítulo, describiremos nuestra estrategia para valorizar la lignina en forma de polioles líquidos que puedan ser empleados como precursores de otros polímeros termoestables.

8.2 ESTADO DEL ARTE

El empleo de la lignina para la formulación de poliuretanos fue una de las primeras estrategias empleadas para la valorización de la lignina, ya desde el comienzo de los estudios sobre esta macromolécula biológica. Fue el primer camino estudiado, desde la lógica que, dado el alto contenido en grupos hidroxilo de la lignina, podría ser un precursor directo de este tipo de materiales poliméricos. El principal problema que se encontraba era la dificultad de obtener materiales fácilmente procesables a partir de una lignina que es sólida²²³. En 1970, Christian, Nobell y Armstrong²²⁴ patentaron una estrategia de síntesis que permitía transformar la lignina en un polioliol líquido, a través de la reacción con óxido de propileno en autoclave a alta presión y temperatura. El polioliol resultante era un aceite de muy alta viscosidad, por lo que sintetizaron por el mismo método también copolímeros de lignina con pentaeritritol y con anilina, que eran de menor viscosidad y más manejables a temperatura ambiente para ser empleados en

formulaciones con isocianatos. En 1977, Glasser y Hsu²²⁵ patentaron una variante de esta síntesis que introducía como paso intermedio la reacción de lignina con anhídrido maleico, antes de adicionar el óxido de propileno al sistema para dar lugar a polioles líquidos que podían ser transformados en poliuretanos con mucha mayor resistencia a la absorción de agua que los poliuretanos de la patente de Christian et al. En 1984, Glasser et al.²²⁶ presentaron un estudio más detallado sobre la estrategia de síntesis de esta lignina hidroxipropilada, abriendo la puerta a su utilización como polioli en la formulación de poliuretanos, o como precursor para la síntesis de otros intermedios de reacción como prepolímeros epoxi líquidos. Precisamente, fue el equipo de Glasser el que patentó, en 1990, una nueva estrategia de síntesis de prepolímeros epoxi líquidos y sus formulaciones derivadas, a partir de la modificación con epiclorhidrina de una lignina hidroxipropilada¹⁵³. En la misma patente también describieron la síntesis de ligninas con grupos acrilato terminales, mediante la reacción de la lignina hidroxialquilada con un isocianato-acrilato.

Los diferentes compuestos derivados de la lignina descritos sirvieron para dar los primeros pasos en el diseño de materiales poliméricos basados en esta macromolécula biológica, convirtiendo a la reacción de hidroxialquilación con óxidos de alqueno en la vía de síntesis preferencial de polioles líquidos basados en lignina.

Hasta bien entrado el siglo XXI no encontramos referencias bibliográficas que se refieran a nuevas metodologías para obtener polioles líquidos a partir de la lignina, al menos a través de una reacción de adición a los grupos OH ya presentes en ella. Si las hay, y muchas, referidas a estrategias que consisten en la licuefacción de la lignina mediante técnicas de reducción de su peso molecular, más conocidas como despolimerización^{81,227–233}. Sin embargo, creemos que estas estrategias emplean procesos demasiado complejos como la ultrafiltración, con un alto coste energético (hidrogenolisis a altas temperaturas y presiones) y/o emplean catalizadores metálicos que en ocasiones son tóxicos y difíciles de recuperar.

Volviendo a las estrategias de licuefacción de la lignina vía adición al grupo OH, destacan las investigaciones de Kühnel et al.^{110,234,235} llevadas a cabo desde 2015, que emplearon heterociclos basados en carbonatos de alqueno para obtener polioles líquidos derivados de la lignina. Describen un proceso en el que diluyen la lignina en el carbonato de alqueno (10 equivalentes frente a 1 equivalente OH de la lignina) y los hacen reaccionar a 170°C con la ayuda de un catalizador alcalino, que puede ser carbonato potásico o diferentes aminas terciarias. Los carbonatos con los que ha experimentado este grupo de investigación son carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno y carbonato de glicerina. Otros investigadores que han trabajado en estrategias similares de licuefacción con carbonatos de alqueno son Duval et al.^{236,237} y Vieira et al.^{238,239} Ninguno de ellos varió en sus publicaciones la relación estequiométrica entre lignina y carbonato de alqueno, basándose fielmente en el mecanismo de síntesis propuesto por Kühnel et al. En una reciente publicación de 2022, Vieira et al. presentaron un diseño de experimentos donde, por primera vez, se describe el resultado de aumentar la concentración de lignina en el sistema, obteniendo polioles líquidos con un mayor contenido en lignina²³⁹. Otra reciente publicación de 2022, esta vez de Antonino et al.²⁴⁰, insiste en las mismas condiciones de reacción propuestas por Kühnel, pero llegan más allá y plantean la formulación de poliuretanos con los polioles líquidos obtenidos a partir de lignina, llegando a composiciones de materiales poliméricos que fueron analizados térmica y mecánicamente.

Otras vías de licuefacción de lignina que hemos encontrado en la literatura se basan en la reacción de lignina con fenoles¹⁵⁹ o glicoles^{241,242}, y se han empleado para la obtención de prepolímeros epoxi líquidos que posteriormente fueron entrecruzados y las propiedades de los materiales poliméricos obtenidos analizadas.

8.3 SÍNTESIS DE POLIOLES LÍQUIDOS

El objetivo del trabajo descrito en este capítulo es la licuefacción de la lignina empleando diluyentes reactivos, es decir, la síntesis de polioles líquidos derivados de lignina, con potencial para ser empleados como precursores en la síntesis de otros materiales poliméricos. La estrategia de síntesis diseñada para este propósito está basada en la reacción de la lignina con carbonato de propileno (PC), un heterociclo que actúa como disolvente reactivo en mezclas con lignina. Hemos conseguido preparar polioles derivados de lignina con mayor concentración de lignina que la mayoría de las referencias encontradas en la literatura, suponiendo esto un avance importante en la valorización de la lignina, ya que nos permite obtener materiales poliméricos con mayor contenido en carbono renovable.

El mecanismo de síntesis se basa en el propuesto por Kühnel et al.²³⁴, pero empleando una mayor concentración de lignina, sin que esto afecte a la procesabilidad del poliol obtenido. El curso de la reacción se ha podido monitorizar por dos técnicas complementarias, FTIR y GPC, y nos ha permitido obtener varios polioles con diferente grado de oxipropilación. Los productos finales se han caracterizado también por RMN de ³¹P, con el objetivo de conocer la extensión de la sustitución de los grupos hidroxilo de la lignina de partida, tanto aromáticos como alifáticos, por grupos hidroxilo alifáticos derivados de la extensión de cadena provocada por la incorporación del carbonato de propileno.

A diferencia de la estrategia de síntesis presentada en el capítulo anterior para la obtención de endurecedores amínicos, en este caso la molécula incorporada a la lignina es de un tamaño mucho menor, por lo que el impedimento estérico no debería ser una limitación para que todos los grupos hidroxilo presentes en la lignina sufran este alargamiento de cadena. Otra diferencia importante respecto a la estrategia mencionada previamente reside en las condiciones de reacción. En el caso de la reacción con carbonato de propileno, la reacción transcurre únicamente a altas temperaturas y empleando un catalizador alcalino, que favorece el ataque nucleófilo de los grupos OH en la lignina y la apertura del heterociclo que forma la molécula de carbonato de propileno. Es de esperar que también puedan ocurrir reacciones secundarias de autocondensación de la lignina, dada la agresividad del tratamiento.

La reacción del carbonato de propileno sigue diferentes mecanismos en función de si se trata de un fenol²⁴³, un alcohol o un ácido carboxílico²⁴⁴. Como se observa en la figura 8.1, el ion fenolato se adiciona preferentemente en los carbonos 4 y 5 del ciclo, siendo el producto principal de reacción el A, ya que la adición está más impedida en el carbono 4 por la presencia del sustituyente metilo. La adición termina con la liberación de CO₂ y la formación de un éter con grupo OH terminal que, como hemos indicado, será mayoritariamente secundario en lugar de primario, debido a que la ruta A es la preferente. En el caso de carboxilatos el mecanismo es el mismo que para los fenolatos.

Los alcoholes alifáticos siguen una ruta diferente, ya que el ion alcóxido se adiciona preferentemente al carbono carbonílico y no se produce eliminación de CO₂. Se origina como producto de reacción una mezcla de ésteres con grupo OH terminal, que puede ser secundario o primario.

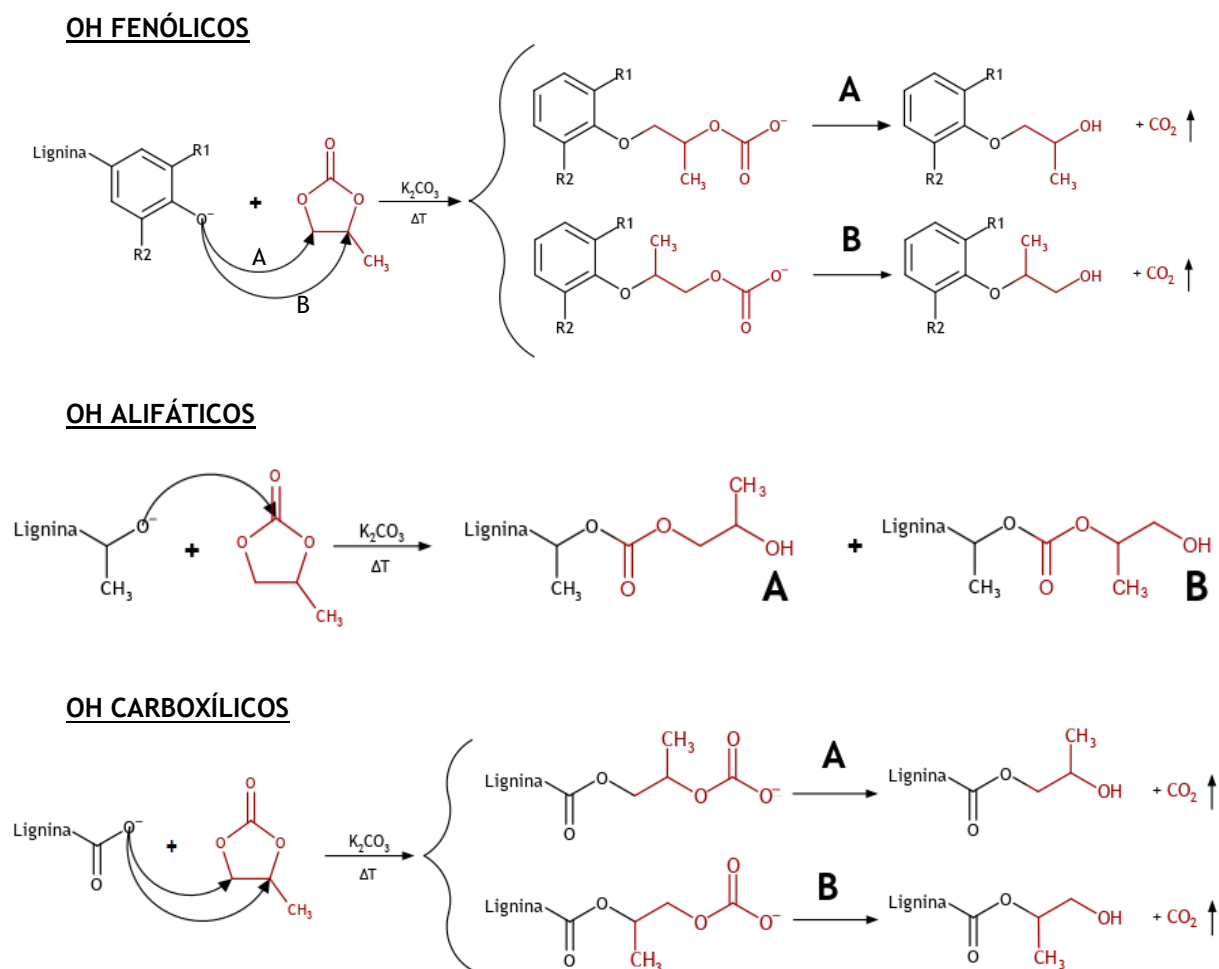


Figura 8.1: Mecanismos de reacción de carbonato de propileno con los diferentes tipos de grupos OH presentes en la lignina

Además, debemos considerar que, debido al exceso molar de PC presente en la reacción, también se producirá homopolimerización a través de los grupos OH alifáticos que se formen en las primeras etapas de la reacción, dando lugar a cadenas de poliéster con OH terminales más o menos largas en función del tiempo de reacción.

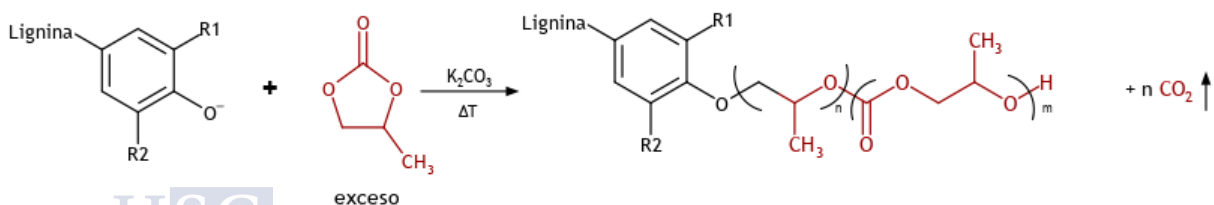


Figura 8.2: Reacción de la lignina con exceso de carbonato de propileno y tiempos de reacción extendidos

8.3.1 Materiales y métodos

Para la síntesis de polioles líquidos derivados de lignina se emplearon los siguientes materiales:

- Lignina: dada la gran cantidad de pruebas que se proyectaron, se ha tenido que emplear una lignina de la que teníamos disponibilidad en gran cantidad. La caracterización de esta lignina se ha detallado en profundidad en el capítulo 4 y sus características fundamentales se muestran en la tabla 7.2. Como ya se ha descrito en capítulos previos, esta lignina (LIG-ORG) ha sido obtenida por el proceso Organosolv tras un tratamiento con etanol y agua.

Tabla 8.1: características de la lignina empleada en la síntesis de polioles líquidos

Peso molecular (Mw)	Peso molecular (Mn)	Polidispersidad	% OH aromáticos	% OH alifáticos	% OH ácidos carboxílicos	Solubilidad
1809	783	2,31	4,31	2,00	0,37	THF DMSO DMF MEK PC

- Carbonato de propileno (PC): se trata de un compuesto líquido de baja viscosidad, transparente, con una densidad de 1,20 g/cm³ y con un peso molecular de 102,1 g/mol.

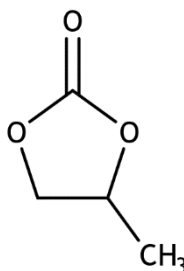


Figura 8.3: Estructura química del carbonato de propileno

- Carbonato potásico anhidro (K₂CO₃): polvo blanco con la apariencia característica de este tipo de sales alcalinas. Su densidad es 2,29 g/cm³ y su peso molecular de 138,2 g/mol.

El procedimiento de síntesis se resume a continuación:

- 1- Disolución de una cantidad de lignina con 1 equivalente OH, en carbonato de propileno (6 equivalentes o 10 equivalentes), a temperatura ambiente.
- 2- Adición de 0,1 equivalentes de carbonato potásico.
- 3- Calentamiento de la mezcla de reacción en un baño de aceite a 170°C.
- 4- Retiramos alícuotas de la mezcla de reacción tras 1 hora, 2 horas, 3 horas y 4 horas, enfriándolas inmediatamente en un baño de hielo o introduciéndolas en THF, según el uso analítico que se le vaya a dar a la muestra.

8.3.2 Monitorización por FTIR

La espectroscopía de infrarrojo nos ha servido para identificar las modificaciones estructurales que se van produciendo en la molécula de lignina a medida que avanza la reacción de oxipropilación. A pesar de ser el centro de todas las reacciones que tienen lugar, la banda correspondiente a la vibración de los grupos hidroxilo no debería sufrir grandes variaciones cuantitativas, ya que por cada OH que reacciona, se forma otro nuevo al final de la cadena alifática. La gran diferencia entre los grupos OH iniciales y los finales es que estamos eliminando la gran variabilidad de tipos de OH presentes en la lignina (aromáticos, alifáticos primarios, alifáticos secundarios y carboxílicos) y dejando un solo tipo de grupos hidroxilo presentes en el producto de reacción, que teóricamente debe presentar mayoritariamente grupos hidroxilo alifáticos secundarios. Este matiz puede observarse en el espectro infrarrojo y es una de las referencias que tomaremos para seguir la evolución de la reacción. El otro pico característico que nos servirá para medir la evolución de la reacción será la intensidad del pico asociado al grupo carbonilo, presente en la molécula de carbonato de propileno. A medida que avanza la reacción, este pico debe ir reduciendo su intensidad debido a la reacción del PC con la lignina y a la liberación de CO₂. Ambos fenómenos se observan a medida que avanza la reacción y permiten confirmar la modificación química realizada en la lignina.

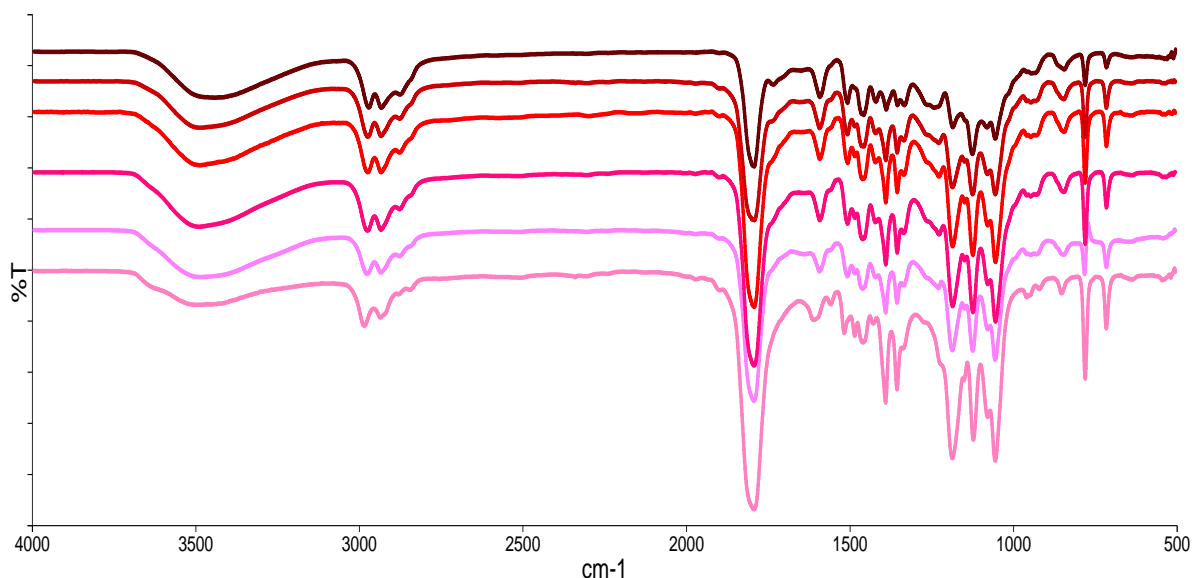


Figura 8.4: Espectros FTIR a diferentes tiempos de la reacción de lignina + PC. El más claro es la disolución previa a la reacción y el más oscuro el producto tras 4 horas de reacción

En los espectros FTIR nos fijamos en 3 regiones:

- Región enlaces O-H: esta banda ancha con máximo alrededor de 3500 cm⁻¹, no varía cuantitativamente a medida que avanza la reacción. Lo que sí se observa es un ligero desplazamiento hacia menores longitudes de onda, que se puede deber a la variación de las interacciones débiles entre los diferentes grupos OH presentes en cada caso. Estas interacciones son inicialmente más numerosas entre OH fenólicos y al final de la reacción se dan sólo entre grupos OH alifáticos. Este desplazamiento debido a la variación de los puentes de hidrógeno está descrito en la literatura.
- Región enlaces C=O: la banda del enlace carbonilo destaca a 1790 cm⁻¹ y se corresponde con este grupo en la molécula de PC. Se observa como su intensidad va disminuyendo

a medida que avanza la reacción, lo que confirma el mecanismo de reacción a través de la liberación de CO₂.

- Región enlaces C-O: los enlaces tipo éter se observan entre 1000 y 1200 cm⁻¹. Existen varios picos porque pueden ser éteres en el interior de la cadena o enlaces C-O de grupos hidroxilo, que a su vez pueden ser aromáticos o alifáticos, primarios o secundarios. Identificamos 3 picos en esta región: a 1050, 1120 y 1180 cm⁻¹. El primero se corresponde con la vibración de tensión del enlace C-O de hidroxilos alifáticos primarios, el segundo con los alifáticos secundarios y el tercero con los fenoles. A medida que avanza la reacción observamos como el pico central de estos 3 se va convirtiendo en el más intenso. El grupo que más rápido disminuye es el OH fenólico a 1180 cm⁻¹, mientras que el OH alifático primario a 1050 cm⁻¹ lo hace más lentamente. En el último espectro, tras 4 horas de reacción, el pico a 1120 cm⁻¹, correspondiente a los hidroxilos alifáticos secundarios, se convierte en el principal de esta región, confirmando la sustitución mayoritaria de otros tipos de grupos OH.

8.3.3 Caracterización por GPC de los polioles obtenidos

Se analizaron muestras a diferentes tiempos de reacción, retirando alícuotas del reactor e introduciéndolas directamente en THF con el objetivo de detener la reacción y analizar la distribución de pesos moleculares de la molécula formada hasta ese punto. De esta manera, se podrán definir estrategias de síntesis en función del interés del formulador, ya que cada tiempo de reacción dará lugar a polioles con diferentes características fisicoquímicas, como la proporción de tipos de grupos OH, la viscosidad o la concentración de carbonato de propileno libre. Como era de esperar, observamos el desplazamiento hacia mayores pesos moleculares a medida que avanza la reacción, debido a la incorporación del PC a la molécula de lignina. Además, el índice de polidispersidad pasa de 2 a 3,15. Esto es debido a que, a pesar de que el peso molecular de la lignina modificada va en aumento, en la mezcla permanece PC sin reaccionar, cuyo peso molecular es muy bajo comparativamente. Por tanto, creemos que el parámetro más adecuado para analizar el aumento de peso molecular de la lignina es posiblemente el peso molecular del pico principal (Mp), que pasa de 865 a 3977 g/mol, aunque un segundo pico a 1219 g/mol tiene una intensidad similar. Este segundo pico se ajusta más razonablemente a la adición de las cadenas alifáticas en los grupos OH, debido al peso molecular de la unidad de PC (58 g/mol). Por otra parte, el pico a 3977 g/mol podría justificarse por la autocondensación de diferentes estructuras de lignina.

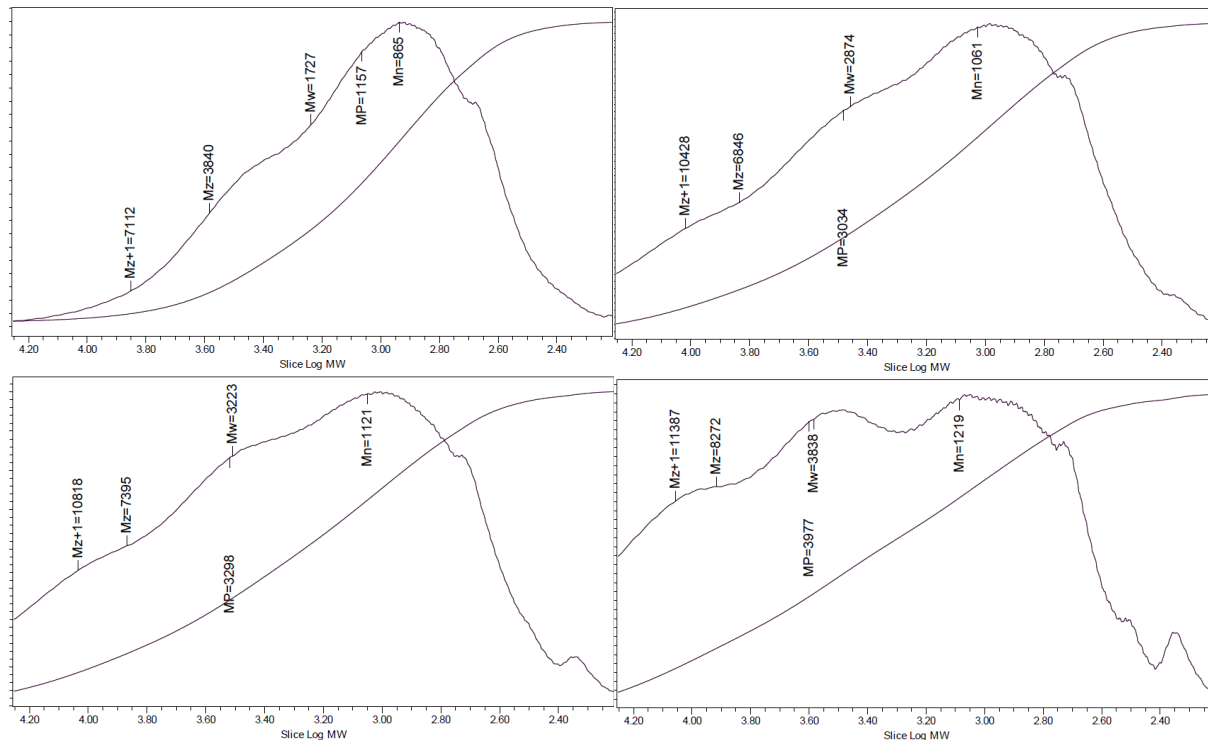


Figura 8.5: representación de la distribución de pesos moleculares a diferentes tiempos de la reacción de lignina + PC. De izquierda a derecha y de arriba abajo: tiempo 0, 120 minutos, 180 minutos y 240 minutos

Tabla 8.2: datos de distribución de pesos moleculares a diferentes tiempos de reacción

Tiempo de reacción	Mn	Mw	Mp	POLIDISPERSIDAD
0	865	1727	1157	2.00
120	1061	2874	3034	2.71
180	1121	3223	3298	2.87
240	1219	3838	3977	3.15

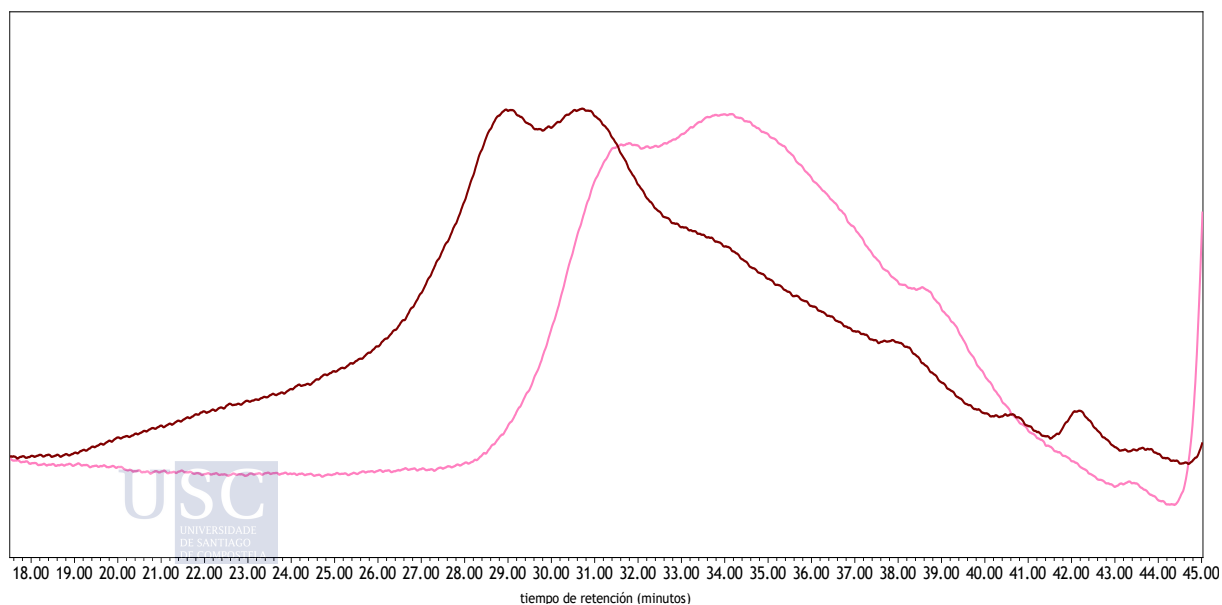


Figura 8.6: cromatogramas GPC de la reacción de lignina + PC. El rosa es la disolución previa a la reacción y el granate es el producto tras 4 horas de reacción

8.3.4 Caracterización por RMN de los polioles obtenidos

Se ha caracterizado por RMN el producto de reacción tras 4 horas (LIGNINA-PC-240), con el objetivo de confirmar la hidroxipropilación de la lignina con PC y la extensión de las reacciones de autocondensación que se hayan podido producir en la lignina en las condiciones de reacción que hemos empleado. Mostraremos los espectros superpuestos de la lignina de partida (en verde) y de la lignina hidroxipropilada con PC (en rojo), para una mejor comprensión de las transformaciones que tienen lugar en la molécula. Existe literatura de referencia que nos ayudará a interpretar los espectros y a asignar las señales^{96,110,234-236}.

RMN-1H

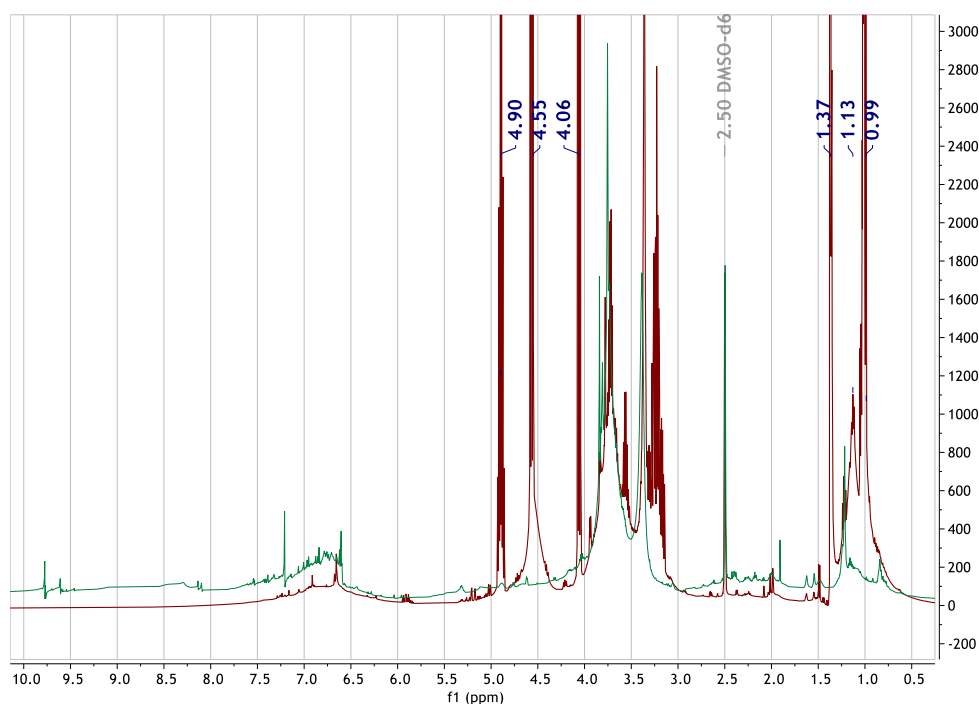


Figura 8.7: espectros RMN-¹H de la lignina (verde) y del producto de reacción LIGNINA-PC-240 (rojo)

Se pueden observar varias regiones en los espectros de RMN-¹H:

- 10,0 – 8,0 ppm: señales de enlaces O-H fenólicos.
- 8,0 – 6,0 ppm: señales de enlaces C-H aromáticos.
- 5,5 – 4,0 ppm: señales de enlaces C-H en carbonos secundarios/terciarios (-CH₂-, -CH-).
- 4,0 – 3,0 ppm: señales de enlaces C-H en grupos metoxi (-OCH₃).
- 1,5 – 0,5 ppm: señales de enlaces C-H en carbonos primarios (-CH₃).

La débil señal de OH fenólicos que presentaba la lignina desaparece totalmente. Las señales de C-H aromáticos se mantienen prácticamente inalteradas. En la región alifática es donde más variaciones se observan. Como era de esperar, en esta región aumentan las señales, debido a la adición de la cadena alifática del PC. Destaca la aparición de 3 señales muy intensas entre 4 y 4,9 ppm, asociadas a enlaces C-H de carbonos secundarios y terciarios, propios de la cadena de PC insertada en la molécula de lignina.

Entre 3 y 4 ppm, las señales de grupos metoxi se mantienen, indicando que estos grupos no sufren alteraciones durante la reacción. Entre 1 y 1,4 ppm, las señales de enlaces C-H de carbonos primarios aumentan muchísimo de intensidad, debido principalmente a la presencia del grupo metilo del PC.

RMN-¹³C

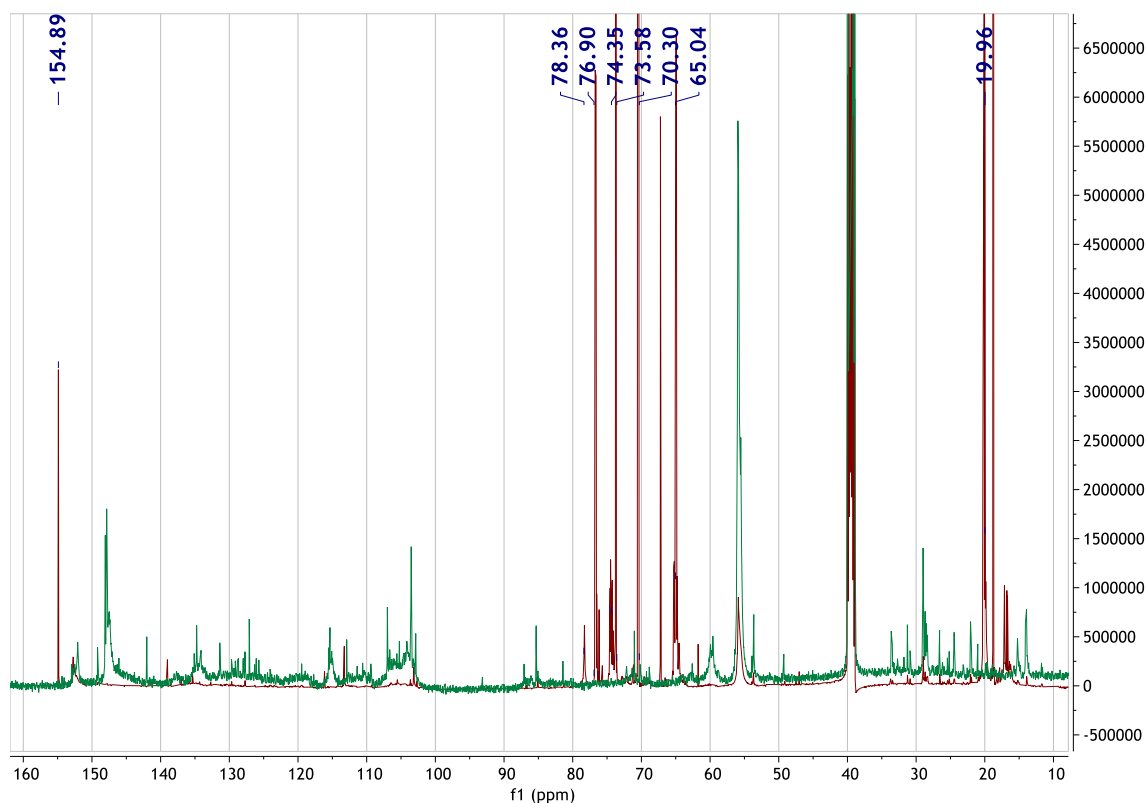


Figura 8.8: espectros RMN-¹³C de la lignina (verde) y del producto de reacción LIGNINA-PC-240 (rojo)

En el espectro RMN de ¹³C destacan 3 regiones donde aparecen picos muy intensos en el producto LIGNINA-PC-240:

- 160 – 100 ppm: esta es la región de los carbonos aromáticos y de los enlaces carbonilo. El pico intenso a 154,9 ppm se asocia precisamente con el grupo carbonilo del PC. Por debajo de esta, la señal que mejor se identifica está entre 150 y 154 ppm, asignada a unidades eterificadas en la lignina. En contraposición, las señales entre 145 y 148 ppm y entre 133 y 137 ppm, que se asocian con enlaces C-O no eterificados de unidades G y unidades S, respectivamente, disminuyen hasta ser casi imperceptibles. Esto nos confirma el alto grado de sustitución de OH fenólicos por éteres terminados en grupos OH alifáticos. En el resto de la región aromática, aparecen señales características en ambos espectros, aunque en el del producto LIGNINA-PC-240 tienen una intensidad mucho menor que las correspondientes a carbonos alifáticos, por lo que es difícil estimar si ha habido otros carbonos aromáticos que hayan sufrido modificaciones. Lo veremos con más claridad en el HSQC.

8. POLIOLES LÍQUIDOS A PARTIR DE LIGNINA

- 80 – 60 ppm: en esta región aparecen las señales correspondientes a carbonos secundarios y terciarios, que aumentan notablemente en el producto de reacción LIGNINA-PC-240, debido a la incorporación del PC. También destaca la desaparición del pico a 60 ppm, asociado al enlace C-OH en carbonos alifáticos de la lignina original (C α en estructuras con enlaces β -O-4'), que se desplaza a 65 ppm en los enlaces C-OH del producto final.
- 20 ppm: los picos en esta zona se asocian a grupos metilo terminales. La presencia de PC provoca la aparición de un pico muy intenso en esta zona.

Por lo tanto, gracias a los espectros RMN podemos concluir que el grado de sustitución de grupos OH es total. Tanto las señales originales de OH fenólicos como de OH alifáticos desaparecen totalmente, y aparece una nueva señal en el espectro RMN ^{13}C del producto final LIGNINA-PC-240, entre 63 y 66 ppm, asociada a los nuevos enlaces C-OH alifáticos que se forman.

HSQC



Figura 8.9: espectros RMN-HSQC de la lignina (verde) y del producto de reacción LIGNINA-PC-240 (rojo)

Observando los espectros HSQC completos, lo que más llama la atención son las intensas señales en los cruces entre δC 20 y 70 ppm con δH 1,0-1,4-4,1-4,6-4,9 ppm, presentes en el producto LIGNINA-PC-240. Como ya hemos comentado en el análisis del RMN- ^{13}C y ^1H , estas son señales correspondientes a metilos y metilenos procedentes del PC y de sus cadenas alifáticas insertadas en la lignina.

Sin embargo, en el análisis del espectro HSQC nos centraremos en interpretar si ha habido cambios en la estructura de la lignina. Analizaremos primero la región aromática (aproximadamente δ_C/δ_H 100-160/5,5-9 ppm), en la que se aprecia que se han conservado intactas todas las señales típicas de las unidades H y S presentes en la lignina LIG-ORG, mientras que las de las señales G han sufrido más. En concreto, desaparecen las señales del C5 en unidades G, lo que nos indica que podrían haberse producido, preferentemente, condensaciones intramoleculares a través de ese carbono de los anillos aromáticos de la lignina. Por otro lado, destaca también la desaparición de la señal asociada a unidades S oxidadas ($S''_{2,6}$) indicando que esas unidades ya no existen porque han sido esterificadas debido a la reacción con PC.

Tabla 8.3: asignación de picos RMN-HSQC para LIG-ORG y LIGNINA-PC-240 en la región aromática

Señal	δ_C/δ_H (ppm) LIG-ORG	δ_C/δ_H (ppm) LIGNINA-PC-240	Asignación
$S_{2,6}$	103,1/6,61	102,7/6,66	C2 y C6 en unidades siringuil
$S'_{2,6}$	106,6/7,23	105,7/7,25	C2 y C6 en unidades siringuil oxidadas a cetona
$S''_{2,6}$	106,1/7,33	-	C2 y C6 en unidades siringuil oxidadas a ácido carboxílico
G_2	110,0/6,92	111,7/6,97	C2 en unidades guayacil
G_5	114,5/6,78-6,94	-	C5 en unidades guayacil
G_6	118,6/6,76	119,0/6,89	C6 en unidades guayacil
$H_{2,6}$	127,2/7,23	127,7/7,17	C2 y C6 en unidades p-hidroxifenil

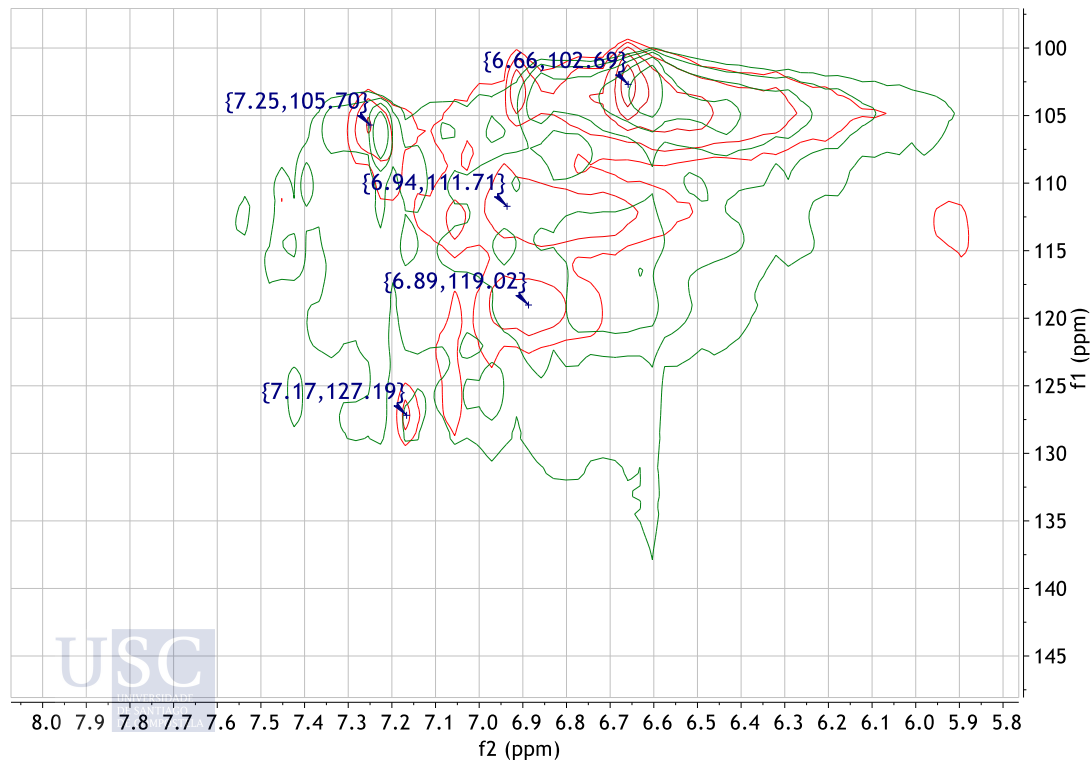


Figura 8.10: espectros RMN-HSQC (región aromática) de la lignina (verde) y del producto de reacción LIGNINA-PC-240 (rojo)

Si analizamos la zona alifática oxigenada, correspondiente a las señales de grupos que contengan el enlace C-O, observamos que las estructuras que mejor soportan las condiciones de reacción son las tipo B, ya que sus señales son las más intensas. En cuanto a las estructuras A (enlace típico β -O-4'), las señales de carbonos α se conservan, ya que en la propia lignina ya corresponden a grupos OH secundarios, como los que se forman mediante nuestro mecanismo de reacción. Las señales de carbonos β en estructuras A son muy débiles, lo que indica que han desaparecido o se han modificado parcialmente, posiblemente produciendo condensaciones intramoleculares. En cuanto a los carbonos γ de estas estructuras, que en la lignina se asocian a grupos OH primarios, se desplazan de δ_C/δ_H 59,7/3,41 y 60,1/3,75 a 64,4/3,82 y 64,4/4,51, debido a la eterificación de este enlace y la formación de un grupo OH secundario terminal. Respecto a las unidades E (espirodienonas), muestran unas señales muy débiles en el producto LIGNINA-PC-240, lo que puede indicar también ruptura de estas estructuras o condensación intramolecular a través de ellas. Por último, las unidades C (fenilcumarano) presentes en la lignina a través de la señal de su carbono α , desaparecen por completo.

Tabla 8.4: asignación de picos RMN-HSQC para LIG-ORG y LIGNINA-PC-240 en la región alifática oxigenada

Señal	δ_C/δ_H (ppm) LIG-ORG	δ_C/δ_H (ppm) LIGNINA-PC-240	Asignación
A α	71,3/4,91	73,0/4,9	C-H en alfa de subestructuras A (β -O-4')
A β (G)	-	84,6/4,20 (débil)	C-H en beta de subestructuras A (β -O-4') con unidades G
A β (S)	85,1/4,14	85,9/4,06 (débil)	C-H en beta de subestructuras A (β -O-4') con unidades S
A γ	59,7/3,41 60,1/3,75	64,4/3,82 (*) 64,4/4,51 (*)	C-H en gamma de subestructuras A (β -O-4')
A' α	70,9/4,62	70,5/4,67	C-H en alfa de subestructuras A' (β -O-4')
A' β	-	-	C-H en beta de subestructuras A' (β -O-4')
A' γ	-	-	C-H en gamma de subestructuras A' (β -O-4')
B α	84,6/4,62	84,6/4,68	C-H en alfa de subestructuras B (α -O- γ' , resinol)
B β	52,4/3,07	53,7/3,07	C-H en beta de subestructuras B (β -B', resinol)
B γ	70,0/3,77 70,5/4,17	72,2/3,83 70,5/4,20	C-H en gamma de subestructuras B (α -O- γ' , resinol)
C α	87,5/5,48	-	C-H en alfa de subestructuras C (α -O-4', fenilcumarano)
C β	-	-	C-H en beta de subestructuras C (β -5', fenilcumarano)
C γ	-	-	C-H en gamma de subestructuras C (β -5', fenilcumarano)
D	-	-	Subestructuras D (espirodienona)
E α	83,4/4,78	82,5/4,89 (débil)	C-H en alfa de subestructuras E (α -O-4', dibenzodioxozina)
E β	85,9/3,75	84,2/3,8 (débil)	C-H en beta de subestructuras E (β -O-4'', dibenzodioxozina)
-OCH ₃	55,4/3,77	55,4/3,77	C-H de grupos metoxi

(*) desplazados respecto a los picos de LIG-ORG por la eterificación del C γ y formación de OH secundarios

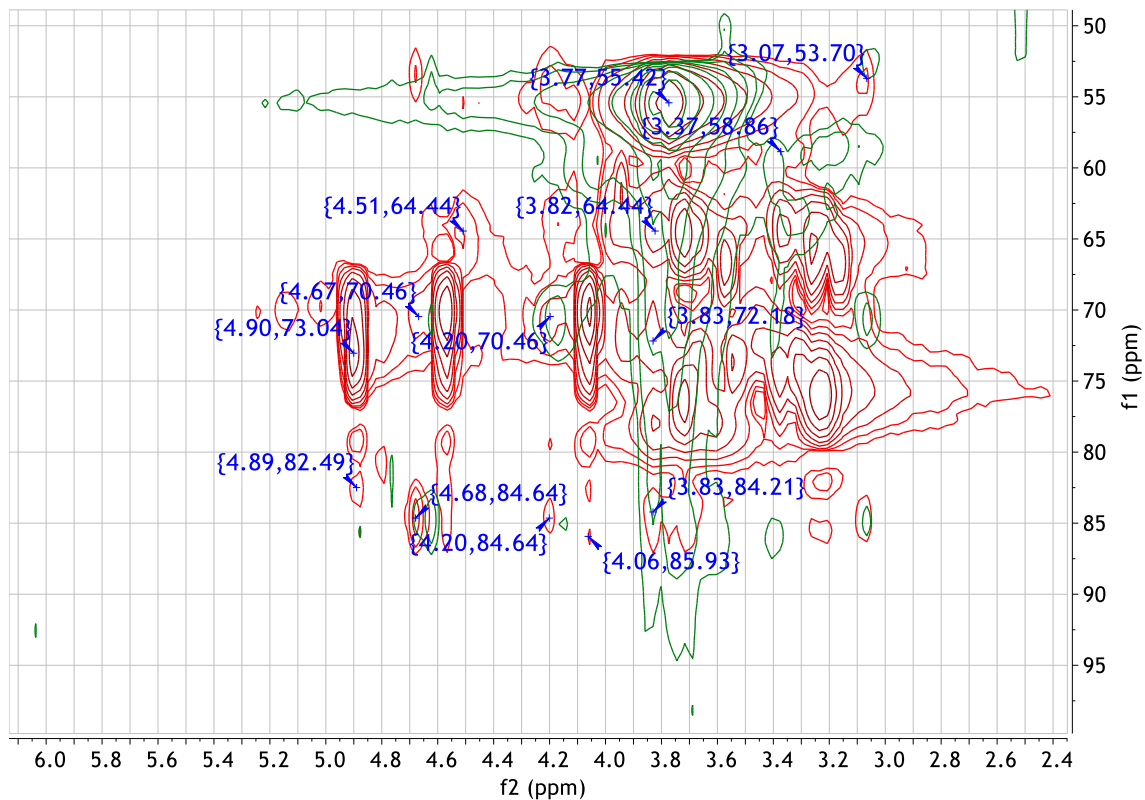


Figura 8.11: Espectros RMN-HSQC (región alifática oxigenada) de la lignina (verde) y del producto de reacción LIGNINA-PC-240 (rojo)

RMN-31P

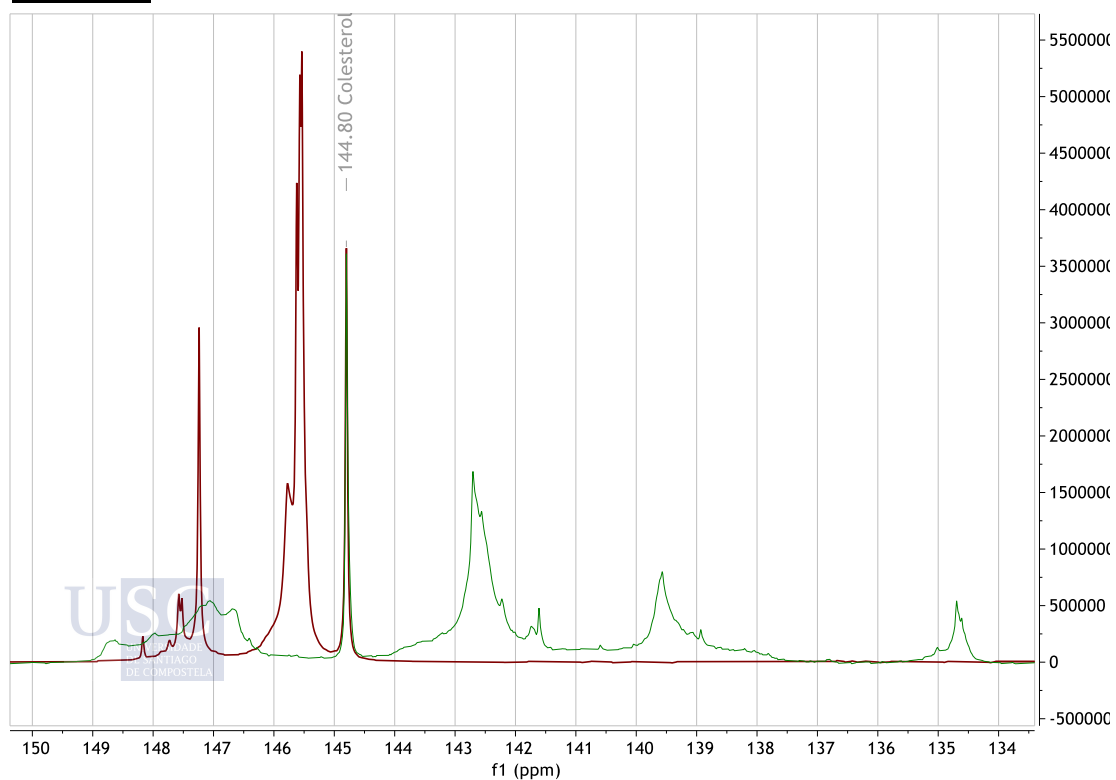


Figura 8.12: Espectros RMN-³¹P de la lignina (verde) y del producto de reacción LIGNINA-PC-240 (rojo)

Por último, también se ha analizado el producto LIGNINA-PC-240 por RMN de ^{31}P , con el objetivo de confirmar qué tipo de grupos OH han permanecido en la lignina tras el tratamiento con PC. Se observa que desaparecen todos los OH aromáticos, como era de esperar, quedando únicamente señales en la zona de los hidroxilo alifáticos, las cuales se vuelven más estrechas y afiladas, como una manera de justificar que el tipo de grupos hidroxilo que quedan en el producto final son todos muy similares (OH secundarios terminales).

Si cuantificamos las señales de este espectro, se obtiene una concentración de grupos OH equivalente a la existente en la lignina LIG-ORG, con mínimas diferencias, habiéndose transformado todos en alifáticos. Además, podemos distinguir entre alcoholes primarios y secundarios, obteniendo alrededor de un 77% de alcoholes secundarios, mientras que en la lignina de partida no suponían mucho más del 10%.

Tabla 8.5: resultados del cálculo de la concentración de grupos OH a partir del RMN- ^{31}P

Tipo de OH	Desplazamiento químico (ppm)	mmol OH/g lignina LIG-ORG	mmol OH/g lignina LIGNINA-PC-240
OH ácidos carboxílicos	134-136	0,219	0
OH aromáticos tipo H	138,8-137	0,168	0
OH aromáticos tipo G	141-138,8	0,755	0
OH aromáticos C5-condensados	144,1-141,3	1,611	0
OH alifáticos secundarios	146,5-145,1	0,147	3,08
OH alifáticos primarios	149,0-146,5	1,027	0,92
TOTAL OH + COOH		3,927	4,00

En resumen, los resultados obtenidos en los diferentes análisis RMN nos permiten llegar a dos conclusiones claras:

- Se confirma la sustitución de todos los grupos OH de la lignina LIG-ORG, alifáticos y fenólicos, por grupos OH alifáticos, en su mayoría secundarios.
- Podemos intuir que ha habido reacciones de condensación intramoleculares en la lignina, si bien no muy extensivas ya que se conservan la mayor parte de las señales de enlaces C-C, C-H y C-O. Sólo algunas señales correspondientes a enlaces C-H aromáticos y C-O de unidades G y S se ven afectadas por las condiciones de la reacción.

8.4 CONCLUSIONES

La estrategia de reacción diseñada para licuar la lignina y obtener un macropoliol líquido ha resultado exitosa. Se han obtenido 4 polioles diferentes de menor o mayor viscosidad en función del tiempo de reacción (1, 2, 3 y 4 horas).

Los productos obtenidos presentan un gran potencial para ser empleados como precursores de materiales poliméricos, tales como poliuretanos, epoxis o poliésteres, cuyas industrias demandan históricamente moléculas aromáticas hidroxiladas para incorporar en sus formulados.

El estudio más profundo de esta vía para la valorización de la lignina nos permitiría obtener toda una gama de polioles con pesos moleculares, viscosidades y contenidos en diluyente (PC no reaccionado) diferentes, que podrían adaptarse a las variadas necesidades industriales del sector de los materiales poliméricos. Para ello, consideramos necesario seguir avanzando en el estudio de esta estrategia de síntesis con diferentes relaciones molares PC:lignina, a diferentes tiempos de reacción.



Figura 8.13: Fotos de la lignina de partida (arriba) y de los 4 polioles líquidos obtenidos (abajo, de izquierda a derecha, productos de reacción a 60, 120, 180 y 240 minutos)

9. CONCLUSIONES Y PLANES FUTUROS

Este trabajo de tesis nos ha valido para conocer mucho mejor el potencial industrial de un biopolímero como la lignina, que es la mayor fuente de moléculas aromáticas que podemos encontrar en la naturaleza. Hemos comprendido que, independientemente del origen vegetal de esta macromolécula, resulta de especial trascendencia el tipo de proceso por el que se obtiene, teniendo este gran influencia en su pureza, su peso molecular y su composición en grupos funcionales. Estos tres parámetros son fundamentales para poder diseñar estrategias de valorización de la lignina que den lugar a materiales poliméricos. Desde nuestro punto de vista, el proceso de obtención ideal debe dar lugar a una lignina de bajo peso molecular y alto contenido en grupos hidroxilo, que sirvan como centros reactivos a través de los cuales la lignina se pueda modificar químicamente para la síntesis de nuevos materiales poliméricos.

En este trabajo nos hemos centrado en la obtención de polímeros epoxi, aunque creemos en un mayor potencial de la lignina, con su estructura aromática y su elevado contenido en grupos hidroxilo, que puede convertirla en un precursor químico muy válido para otros tipos de polímeros como los poliuretanos o los poliésteres que, al igual que los polímeros epoxi, demandan históricamente moléculas aromáticas hidroxiladas para sus composiciones.

Hemos conseguido diseñar tres estrategias de síntesis para obtener diferentes precursores químicos de polímeros epoxi, cumpliendo en gran medida los requerimientos que nos habíamos planteado inicialmente:

- Obtener a partir de la lignina, que es un sólido pulverulento, productos de reacción en estado líquido, con el objetivo de hacer más sencillo su procesamiento para la fabricación de materiales poliméricos.
- Limitar el número de etapas de nuestras estrategias de síntesis a lo mínimo posible, con el objetivo de minimizar los costes del proceso, así como reducir las pérdidas de material entre diferentes procesos.
- Emplear la lignina tal como se obtiene del proceso de separación del material lignocelulósico, sin llevar a cabo procesos posteriores que reduzcan su peso molecular (despolimerización química o fraccionamiento con disolventes).

Este último apartado nos parece fundamental ya que, para la valorización coherente y rentable de la lignina, esta debería obtenerse del proveedor con las características estructurales que ya se supongan ideales para llevar a cabo las diferentes estrategias de síntesis de polímeros y sus precursores. Es en este punto donde creemos que hace falta establecer una colaboración y coordinación estrecha entre los diferentes niveles de la industria, desde las plantas de biorrefinería que produzcan la lignina a partir del tratamiento del material lignocelulósico, hasta las fábricas de precursores poliméricos, que serían el potencial comprador/usuario de la lignina. Este diálogo multinivel nos parece prioritario para sentar las bases que permitan alcanzar el éxito en la valorización de la lignina como precursor de materiales poliméricos. El objetivo sería poder disponer de una gama de ligninas con diferentes características en función de la aplicación final a la que estén dirigidas.

Las tres estrategias de síntesis que se han llevado a cabo nos han permitido crear un catálogo de novedosas moléculas basadas en lignina, que podrían ser muy útiles como precursores de polímeros epoxi e incluso de otros materiales poliméricos. Estas nuevas moléculas derivadas de la biomasa se han caracterizado en profundidad para entender mejor su estructura química y sus características fisicoquímicas, empleando técnicas como el RMN, la espectroscopía de infrarrojo o la cromatografía de exclusión por tamaño molecular. Las moléculas obtenidas a partir de la lignina se pueden clasificar según las tres estrategias de síntesis diseñadas:

- 1- Prepolímeros epoxi líquidos, empleados como precursores directos de polímeros epoxi. Se han caracterizado las moléculas obtenidas y se han diseñado formulaciones para la obtención de materiales polimerizados, cuyas características térmicas y mecánicas se han analizado y comparado con formulaciones comerciales.
- 2- Prepolímeros amínicos líquidos, empleados también como precursores directos de polímeros epoxi. Hemos caracterizado las principales moléculas sintetizadas y también se han diseñado formulaciones con el objetivo de comparar las características mecánicas y térmicas con las de formulados comerciales.
- 3- Macropoliolos líquidos, con potencial para ser empleados en la síntesis de prepolímeros epoxi, como alternativa al uso de la lignina en su forma pulverulenta original. Este tipo de macropoliolos líquidos nos permitirían trabajar con sistemas mucho más homogéneos, que podrían resultar en estrategias de síntesis con mejor rendimiento y productos finales más útiles para la formulación tanto de polímeros epoxi como de poliuretanos u otros materiales poliméricos que demanden precursores aromáticos hidroxilados.

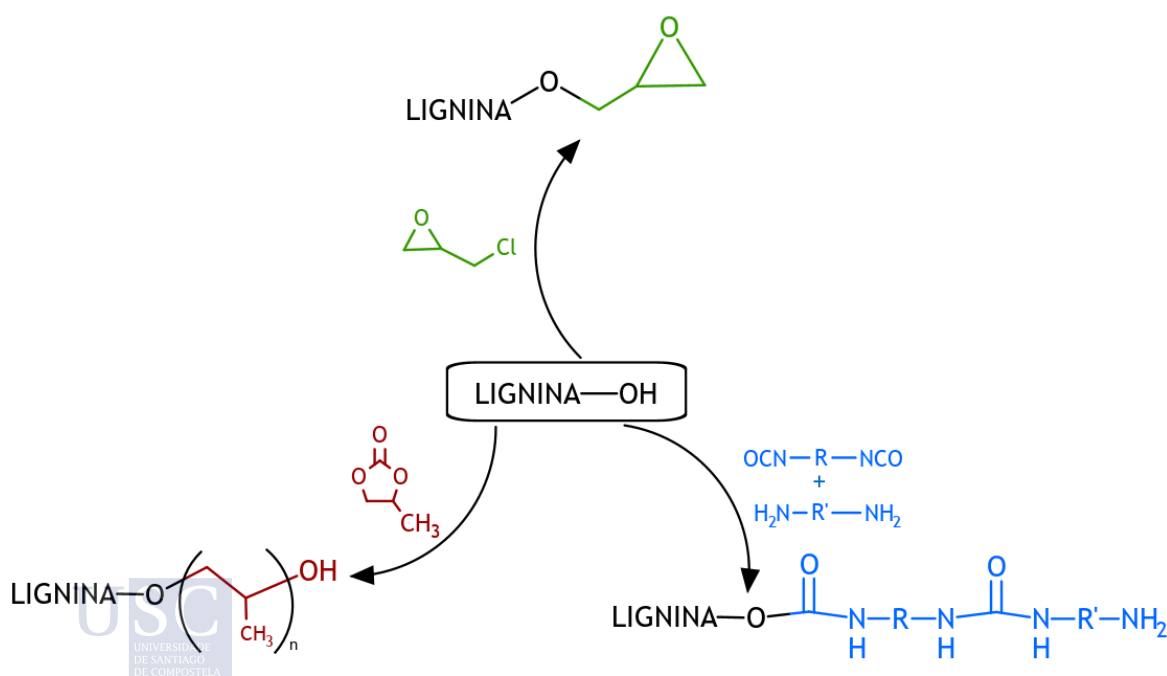


Figura 9.1: esquema simplificado de las estrategias de síntesis diseñadas a partir de la lignina

Las propiedades de los materiales poliméricos derivados de la lignina obtenidos a través de las dos primeras estrategias de síntesis han resultado comparables con las de productos comerciales, demostrando el potencial de la lignina como precursor. Hemos detectado que puede existir un límite a la compatibilidad entre la lignina, que ya de partida es una macromolécula, y el propio polímero que se forma a medida que avanza la reacción de polimerización. Esta incompatibilidad es posible que se dé a partir de una determinada concentración de lignina en la mezcla, cuestión que merecería un estudio pormenorizado para establecer sus causas y consecuencias. Podemos hipotetizar que, reduciendo el peso molecular de la lignina de partida, la separación de fases que se produce durante la reacción de polimerización podría impedirse, ya que el volumen ocupado por la macromolécula de lignina sería menor y los dominios independientes formados no serían tan grandes, favoreciendo la compatibilidad de la mezcla. Para comprobar esta hipótesis sería necesario disponer de ligninas de diferente peso molecular y reproducir con ellas las estrategias de síntesis desarrolladas en este trabajo.

Por último, también hemos querido dar importancia al estudio de la biomasa local como fuente de lignina. En este caso hemos utilizado la planta del tojo gallego, *Ulex europeaus*, para obtener lignina en nuestro laboratorio, la cual ha sido caracterizada en profundidad y comparada con otra lignina obtenida industrialmente. Atendiendo a los resultados obtenidos en esta comparativa, consideramos que sería necesario suavizar las condiciones de reacción que hemos empleado para la obtención de lignina a partir del tojo, con temperaturas más bajas y posiblemente con otro reactivo menos agresivo que el ácido fórmico, que no produzca tantas condensaciones intramoleculares. Así podríamos obtener una lignina con un peso molecular lo suficientemente bajo como para que su solubilidad no fuese un problema a la hora de procesarla y transformarla en precursores de materiales poliméricos. Creemos firmemente que, optimizando los procesos de obtención descritos, la lignina del tojo podría ser empleada en la síntesis de prepolímeros con buenas propiedades, equivalentes a las demostradas a lo largo de este trabajo de tesis.

Por supuesto, el potencial de la lignina no se termina en los productos presentados en este trabajo de tesis, ya que han quedado pendientes muchas líneas de investigación en las que se podría seguir trabajando en un futuro. Analizando las diferentes estrategias de síntesis que hemos diseñado, podemos resumir las posibilidades de mejora de cada una de ellas en los siguientes términos:

- 1- Prepolímeros epoxi: el siguiente objetivo sería mejorar el rendimiento de la reacción y el contenido en lignina del producto final. Hemos llegado a la conclusión de que el uso de ácidos de Lewis como catalizadores de la reacción de condensación entre la lignina y la epiclorhidrina tiende a provocar una homopolimerización demasiado extensiva de esta última, dada la efectividad de este catalizador y la muy diferente reactividad entre ambos precursores. Nuestra propuesta consiste en optimizar la concentración de ácido de Lewis hasta conseguir un copolímero lignina-epiclorhidrina donde la lignina actúe como bloque rígido y la epiclorhidrina como bloque flexible que permita obtener un producto de reacción líquido. Esta sería la principal novedad frente a los prepolímeros epoxi derivados de lignina que hemos encontrado descritos en la literatura, que son todos sólidos, con la consiguiente dificultad de procesado para cualquier aplicación. Por supuesto, el objetivo sería que el bloque mayoritario del copolímero sintetizado fuera la lignina, y no la epiclorhidrina. Se podría ir un paso más allá y diseñar una estrategia de síntesis empleando un segundo poliol junto a la lignina, con el objetivo de flexibilizar la estructura del prepolímero epoxi sintetizado. Para

aumentar el contenido en carbono renovable del hipotético producto obtenido, se podrían emplear para la mezcla con lignina otros polioles de origen renovable, como ciertos derivados de azúcares: sorbitol, xilitol o isosorbide.

- 2- Prepolímeros amínicos: en esta estrategia las posibles combinaciones son casi infinitas, ya que existe un inmenso número de poliaminas que se emplean como endurecedores en sistemas epoxi y que se podrían adaptar a nuestro diseño experimental. Además del tipo de poliamina, también se podría estudiar el efecto del cambio del isocianato empleado en la primera etapa de la síntesis, así como de su concentración en la mezcla de reacción. Por otra parte, también hemos observado que estos prepolímeros de lignina modificados con aminas tienen una elevada capacidad para dispersarse en agua, produciendo sistemas acuosos que pueden favorecer la emulsificación de una resina epoxi de bisfenol-A (entre otras), lo cual abre un interesante campo de investigación en formulados libres de disolventes tales como pinturas, revestimientos, adhesivos e incluso composites con diferentes fibras de origen tanto sintético como vegetal.
- 3- Polioles de lignina: respecto a esta familia de polioles líquidos obtenidos a partir de lignina y carbonato de propileno, sería muy interesante intentar sintetizar a partir de ellos un prepolímero epoxi, utilizando el mismo mecanismo empleado en la primera estrategia descrita, pero sustituyendo la lignina en polvo por uno de estos polioles líquidos derivados de ella. Esta nueva estrategia podría dar lugar a prepolímeros epoxi de menor viscosidad y más fácil procesabilidad que los obtenidos a partir de la lignina en polvo. Por otra parte, estos polioles líquidos derivados de la lignina se podrían emplear también como precursores de otros polímeros como, por ejemplo, los poliuretanos. Estos se forman directamente por reacción de polioles con isocianatos, por lo que la polimerización sería directa a partir de los polioles que ya hemos sintetizado.

Dadas las infinitas posibilidades que nos da la química, los planes futuros en los que podríamos pensar son abrumadoramente numerosos, a través de los cuales se podría proveer con nuevos precursores basados en lignina a la ciencia de los materiales poliméricos. Sin embargo, ninguno de ellos sería posible si no contamos con una lignina de características fisicoquímicas y estructurales adecuadas. Es por ello por lo que los pasos que se deben dar en primer lugar deben ir encaminados a optimizar los procesos de obtención de una lignina con las características que nos pide la ciencia de los materiales poliméricos. Independientemente de la especie vegetal de la que provenga, la lignina obtenida debe ser fácilmente procesable con las estrategias de síntesis típicas de prepolímeros, tales como las que hemos desgranado a lo largo de este trabajo de tesis. Si, además, la lignina proviene de especies autóctonas, de un entorno cercano al de la fábrica donde se produce, entonces hemos ganado también en la sostenibilidad de todo el proceso, siendo capaces de potenciar una economía circular que redunde en el beneficio de la sociedad.

IV. BIBLIOGRAFÍA

1. Hubbert, M. K. Nuclear energy and the fossil fuels. *Drilling and Production Practice* 57 (1956).
2. Solé, J., García-Olivares, A., Turiel, A. & Ballabrera-Poy, J. Renewable transitions and the net energy from oil liquids: A scenarios study. *Renew. Energy* **116**, 258-271 (2018).
3. de Castro, C., Miguel, L. J. & Mediavilla, M. The role of non conventional oil in the attenuation of peak oil. *Energy Policy* **37**, 1825-1833 (2009).
4. British Petroleum. *Statistical Review of World Energy. BP Energy Outlook 2021* **70**, (2021).
5. International Energy Agency. *Oil Market Report 2021*. (2021).
6. U.S. Energy Information Administration (EIA) & U.S. Geological Survey. The geology of natural gas resources. (2011). Disponible en: <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=110>. (Accedido: 24.ª abril 2022)
7. Liden, T., Clark, B. G., Hildenbrand, Z. L. & Schug, K. A. *Unconventional Oil and Gas Production: Waste Management and the Water Cycle. Advances in Chemical Pollution, Environmental Management and Protection* **1**, (Elsevier Inc., 2017).
8. Reynolds, D. B. World oil production trend: Comparing Hubbert multi-cycle curves. *Ecol. Econ.* **98**, 62-71 (2014).
9. Perifanis, T. How US Suppliers Alter Their Extraction Rates and What This Means for Peak Oil Theory. *Energies* **15**, (2022).
10. Peebles, T. Development of Hubbert's Peak Oil Theory and Analysis of its Continued Validity for U.S. Crude Oil Production. (Yale University, 2017).
11. Babson, D. *The Truth about Tight Oil*. (2016).
12. Donaldson, E. C., Alam, W. & Begum, N. Environmental Impacts of Hydraulic Fracturing. en *Hydraulic Fracturing Explained* 117-157 (2013). doi:10.1016/b978-1-933762-40-1.50015-5
13. Donaldson, E. C., Alam, W. & Begum, N. Hydraulic Fracturing Explained. *Hydraul. Fract. Explain.* 1-22 (2013). doi:10.1016/b978-1-933762-40-1.50010-6
14. Aker, A. M. *et al.* Proximity and density of unconventional natural gas wells and mental illness and substance use among pregnant individuals: An exploratory study in Canada. *Int. J. Hyg. Environ. Health* **242**, (2022).
15. Hill, E. L. & Ma, L. Drinking Water, Fracking, and Infant Health. *J. Health Econ.* **82**, (2022).
16. Black, K. J., Boslett, A. J., Hill, E. L., Ma, L. & McCoy, S. J. Economic, Environmental, and Health Impacts of the Fracking Boom. *Annu. Rev. Resour. Econ.* **13**, 311-334 (2021).
17. Maguire, K. & Papes, M. Oil and gas development and its effect on bird diversity in the high plains of Colorado (2003–2018). *Biol. Conserv.* **263**, (2021).
18. Zhang, Y. *et al.* Towards sustainable oil/gas fracking by reusing its process water: A review on fundamentals, challenges, and opportunities. *J. Pet. Sci. Eng.* **213**, (2022).
19. Xiao, F. Characterization and Treatment of Bakken Oilfield Produced Water as a Potential Source of Value-added Elements. *Sci. Total Environ.* **770**, (2021).
20. Zhang, Y., Mao, J., Zhao, J., Yang, B. & Zhang, Z. Research on the reuse technology of fracturing flowback fluids in fracking. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **42**, 1674-1680 (2020).
21. Gordon, D. Understanding unconventional oil. *Carnegie Pap.* 1-21 (2012).

22. Olsen, T. Working with tight oil. *Chem. Eng. Prog.* **111**, 35-39 (2015).
23. Ree, R. van & Zeeland, A. van. *IEA Bioenergy. Task 42: Biorefinery. IEA Bioenergy* (2014). doi:10.1016/s0961-9534(07)00106-7
24. Song, A. *et al.* Gel polymer electrolyte based on polyethylene glycol composite lignocellulose matrix with higher comprehensive performances. *Electrochim. Acta* **247**, 505-515 (2017).
25. Isikgor, F. H. & Becer, C. R. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polym. Chem.* **6**, 4497-4559 (2015).
26. Srivastava, L. M. Cell wall, cell division and cell growth. en *Plant Growth and Development* 23-74 (2002). doi:10.1016/B978-012660570-9/50142-8
27. Kong, W. *et al.* Hemicellulose-Based Hydrogels and Their Potential Application. en *Polymer gels. Science and Fundamentals* (eds. Thakur, V. K. & Thakur, M. K.) 87-127 (Springer Nature, 2018). doi:10.1007/978-981-10-6086-1
28. Tribot, A. *et al.* Wood-lignin : Supply , extraction processes and use as bio-based material. *Eur. Polym. J.* **112**, 228-240 (2019).
29. Adler, E. Wood Science and Technology. *Wood Sci.* **8**, (1977).
30. Lian, Y., Zhang, J., Li, N. & Ping, Q. Preparation of hemicellulose-based hydrogel and its application as an adsorbent towards heavy metal ions. *BioResources* **13**, 3208-3218 (2018).
31. Liu, J. *et al.* Hemicellulose-reinforced nanocellulose hydrogels for wound healing application. *Cellulose* **23**, 3129-3143 (2016).
32. Markstedt, K., Xu, W., Liu, J., Xu, C. & Gatenholm, P. Synthesis of tunable hydrogels based on O-acetyl-galactoglucmannans from spruce. *Carbohydr. Polym.* **157**, 1349-1357 (2017).
33. Qi, X. M. *et al.* Enhanced mechanical performance of biocompatible hemicelluloses-based hydrogel via chain extension. *Sci. Rep.* **6**, 2-11 (2016).
34. Farhat, W. *et al.* Hemicellulose extraction and characterization for applications in paper coatings and adhesives. *Ind. Crop. Prod.* **107**, 370-377 (2017).
35. Sadhukhan, J., Ng, K. S. & Hernandez, E. M. Biorefineries and Chemical Processes - Ch.1: Introduction. en *Biorefineries and Chemical Processes: Design, Integration and Sustainability Analysis* 1-42 (Wiley, 2014). doi:doi.org/10.1002/9781118698129.ch1
36. Luo, H. & Abu-Omar, M. M. Chemicals From Lignin. *Encycl. Sustain. Technol.* 573-585 (2017). doi:10.1016/B978-0-12-409548-9.10235-0
37. Belgacem, M. & Gandini, A. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* (2008). doi:10.1016/B978-0-08-045316-3.00013-2
38. Zakzeski, J., Bruijninx, P. C. A., Jongerius, A. L. & Weckhuysen, B. M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chem. Rev.* **110**, 3552-3599 (2010).
39. Alinejad, M. *et al.* Lignin-based polyurethanes: Opportunities for bio-based foams, elastomers, coatings and adhesives. *Polymers (Basel)*. **11**, (2019).
40. Fang, W., Yang, S., Wang, X.-L., Yuan, T.-Q. & Sun, R.-C. Manufacture and application of lignin-based carbon fibers (LCFs) and lignin-based carbon nanofibers (LCNFs). *Green Chem.* **19**, 1794-1827 (2017).

41. da Silva, C. G., Grelier, S., Pichavant, F., Frollini, E. & Castellan, A. Adding value to lignins isolated from sugarcane bagasse and Miscanthus. *Ind. Crops Prod.* **42**, 87-95 (2013).
42. Kalami, S., Chen, N., Borazjani, H. & Nejad, M. Comparative analysis of different lignins as phenol replacement in phenolic adhesive formulations. *Ind. Crops Prod.* **125**, 520-528 (2018).
43. Nikafshar, S., Wang, J., Dunne, K., Sangthonganotai, P. & Nejad, M. Choosing the Right Lignin to Fully Replace Bisphenol A in Epoxy Resin Formulation. *ChemSusChem* **14**, 1184-1195 (2021).
44. Jablonskis, A., Arshanitsa, A., Arnautov, A., Telysheva, G. & Evtuguin, D. Evaluation of Ligno Boost™ softwood kraft lignin epoxidation as an approach for its application in cured epoxy resins. *Ind. Crops Prod.* **112**, 225-235 (2018).
45. Ferdosian, F. *Synthesis, Characterization and Applications of Lignin-Based Epoxy Resins.* (University of Western Ontario, 2015).
46. WWF. Pulp and Paper Industry. (2022). Disponible en: <https://www.worldwildlife.org/industries/pulp-and-paper>. (Accedido: 30.^a abril 2022)
47. Van den Bosch, S. *et al. Catalytic Strategies Towards Lignin-Derived Chemicals. Topics in Current Chemistry* **376**, (Springer International Publishing, 2018).
48. European Commission. Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs: Pulp and paper industry. Disponible en: https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/related-industries/forest-based-industries/pulp-and-paper-industry_en. (Accedido: 30.^a abril 2022)
49. Smolarski, N. High-Value Opportunities for Lignin: Unlocking its Potential Lignin potential. *Frost & Sullivan* 1-15 (2012).
50. Dessbesell, L., Paleologou, M., Leitch, M., Pulkki, R. & Xu, C. (Charles). Global lignin supply overview and kraft lignin potential as an alternative for petroleum-based polymers. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **123**, 109768 (2020).
51. Valmet. Lignin extraction with LignoBoost®. Disponible en: <https://www.valmet.com/pulp/other-value-adding-processes/lignin-extraction/>. (Accedido: 30.^a abril 2022)
52. Ertl, O. *Valuable Chemicals from Plant Straws (Annikki GmbH).* ANNIKKI 1-8 (2013).
53. Schnepf, R. & Yacobucci, B. D. *CRS Report for Congress Renewable Fuel Standard (RFS): Overview and Issues.* (2013).
54. U.S. Department of Energy Office of Industrial Technologies. The Benzene-Toluene-Xylene (BTX) Chain. en *Energy and Environmental Profile of the U.S. Chemical Industry* (U.S. Department Of Energy, 2000). doi:10.1142/9789814360616_0007
55. Fache, M. *et al.* Vanillin, a promising biobased building-block for monomer synthesis. *Green Chem.* **16**, 1987-1998 (2014).
56. Ragauskas, A. J. *et al.* Lignin valorization: Improving lignin processing in the biorefinery. *Science* (80-.). **344**, (2014).
57. D'Souza, J., George, B., Camargo, R. & Yan, N. Synthesis and characterization of bio-polyols through the oxypropylation of bark and alkaline extracts of bark. *Ind. Crops Prod.* **76**, 1-11 (2015).
58. Zhao, M. *et al.* Preparation and performance of lignin-phenol-formaldehyde adhesives. *Int. J. Adhes. Adhes.* **64**, 163-167 (2016).

59. Sasaki, C. *et al.* Evaluation of epoxy resins synthesized from steam-exploded bamboo lignin. *Ind. Crops Prod.* **43**, 757-761 (2013).
60. Over, L. C., Grau, E., Grelier, S., Meier, M. A. R. & Cramail, H. Correction to: Synthesis and Characterization of Epoxy Thermosetting Polymers from Glycidylated Organosolv Lignin and Bisphenol A (Macromolecular Chemistry and Physics, (2017), 218, 4, (1600411), 10.1002/macp.201600411). *Macromol. Chem. Phys.* **218**, 1700097 (2017).
61. Ferdosian, F., Yuan, Z., Anderson, M. & Xu, C. (Charles). Synthesis and characterization of hydrolysis lignin-based epoxy resins. *Ind. Crops Prod.* **91**, 295-301 (2016).
62. Gioia, C., Lo Re, G., Lawoko, M. & Berglund, L. Tunable Thermosetting Epoxies Based on Fractionated and Well-Characterized Lignins. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 4054-4061 (2018).
63. Sarkanen, K. V. & Ludwig, C. H. *Lignins: occurrence, formation, structure and reactions.* (John Wiley & Sons, 1971).
64. Björkman, A. Isolation of lignin from finely divided wood with neutral solvents. *Nat. Publ. Gr.* **174**, 1057 (1954).
65. Harkin, J. M. Lignin and Its Uses. *Univ. Wisconsin* 1-9 (1969).
66. Windeisen, E. & Wegener, G. Lignin as Building Unit for Polymers. en *Polymer Science: A Comprehensive Reference* **10**, 255-265 (Elsevier B.V., 2012).
67. Becker, J. & Wittmann, C. A field of dreams: Lignin valorization into chemicals, materials, fuels, and health-care products. *Biotechnol. Adv.* **37**, 107360 (2019).
68. Schutyser, W. *et al.* Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 852-908 (2018).
69. Vishtal, A. & Kraslawski, A. Challenges in industrial applications of technical lignins. *BioResources* **6**, 3547-3568 (2011).
70. Arato, C., Pye, E. K. & Gjennestad, G. The lignol approach to biorefining of woody biomass to produce ethanol and chemicals. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **121-124**, 871-882 (2005).
71. Snelders, J. *et al.* Biorefining of wheat straw using an acetic and formic acid based organosolv fractionation process. *Bioresour. Technol.* **156**, 275-282 (2014).
72. Domínguez-Robles, J. *et al.* Aqueous acetone fractionation of kraft, organosolv and soda lignins. *Int. J. Biol. Macromol.* **106**, 979-987 (2018).
73. Rahimi, A., Ulbrich, A., Coon, J. J. & Stahl, S. S. Formic-acid-induced depolymerization of oxidized lignin to aromatics. *Nature* **515**, 249-252 (2014).
74. Laurichesse, S., Huillet, C. & Avérous, L. Original polyols based on organosolv lignin and fatty acids: new bio-based building blocks for segmented polyurethane synthesis. *Green Chem.* **16**, 3958 (2014).
75. de Vega, A. & Ligeró, P. Formosolv fractionation of hemp hurds. *Ind. Crops Prod.* **97**, 252-259 (2017).
76. Vázquez, G., Rodríguez-Bona, C., Freire, S., González-Álvarez, J. & Antorrena, G. Acetosolv pine lignin as copolymer in resins for manufacture of exterior grade plywoods. *Bioresour. Technol.* **70**, 209-214 (1999).
77. Schmiedl, D. *et al.* Base catalyzed degradation of Lignin for the generation of oxy-aromatic compounds - Possibilities and challenges. *Erdol Erdgas Kohle incl Oil Gas Eur. Mag.* **128**, 357-

- 363 (2012).
78. Roberts, V. M. *et al.* Towards quantitative catalytic lignin depolymerization. *Chem. - A Eur. J.* **17**, 5939-5948 (2011).
 79. Guerra, A. N. G. *et al.* Toward a Better Understanding of the Lignin Isolation Process from Wood. *J. Agric. Food Chem.* **54**, 5939-5947 (2006).
 80. Prado, R., Erdocia, X. & Labidi, J. Study of the influence of reutilization ionic liquid on lignin extraction. *J. Clean. Prod.* **111**, 125-132 (2016).
 81. Breunig, M., Gebhart, P., Hornung, U., Kruse, A. & Dinjus, E. Direct liquefaction of lignin and lignin rich biomasses by heterogenic catalytic hydrogenolysis. *Biomass and Bioenergy* **111**, 352-360 (2018).
 82. Capanema, E. A., Balakshin, M., Katahira, R., Renewable, N. & Jameel, H. How Well Do MWL and CEL Preparations Represent the Whole Hardwood Lignin ? *J. Wood Chem. Technol.* **35**, 17-26 (2014).
 83. Guerra, A., Filpponen, I., Lucia, L. A. & Argyropoulos, D. S. Comparative evaluation of three lignin isolation protocols for various wood species. *J. Agric. Food Chem.* **54**, 9696-9705 (2006).
 84. McClelland, D. J. *et al.* Functionality and molecular weight distribution of red oak lignin before and after pyrolysis and hydrogenation. *Green Chem.* **19**, 1378-1389 (2017).
 85. Kaal, J., Martínez Cortizas, A., Reyes, O. & Soliño, M. Molecular characterization of Ulex europaeus biochar obtained from laboratory heat treatment experiments - A pyrolysis-GC/MS study. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **95**, 205-212 (2012).
 86. Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H. & Zheng, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* **86**, 1781-1788 (2007).
 87. Qi, S. *et al.* Lignin depolymerization (LDP) in alcohol over nickel-based catalysts via a fragmentatio-hydrogenolysis process. *Energy Environ. Sci.* (2016). doi:10.1039/C6EE00811A
 88. Torr, K. M., van de Pas, D. J., Cazeils, E. & Suckling, I. D. Mild hydrogenolysis of in-situ and isolated Pinus radiata lignins. *Bioresour. Technol.* **102**, 7608-7611 (2011).
 89. Ouyang, X., Ruan, T. & Qiu, X. Effect of solvent on hydrothermal oxidation depolymerization of lignin for the production of monophenolic compounds. *Fuel Process. Technol.* **144**, 181-185 (2016).
 90. Zakzeski, J., Jongerius, A. L. & Weckhuysen, B. M. Transition metal catalyzed oxidation of Alcell lignin, soda lignin, and lignin model compounds in ionic liquids. *Green Chem.* **12**, 1225-1236 (2010).
 91. Fox, S. C. & McDonald, A. G. Chemical and thermal characterization of three industrial lignins and their corresponding lignin esters. *BioResources* **5**, 990-1009 (2010).
 92. Rahimi, A., Azarpira, A., Kim, H., Ralph, J. & Stahl, S. S. Chemoselective metal-free aerobic alcohol oxidation in lignin. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 6415-6418 (2013).
 93. Llevot, A., Grau, E., Carlotti, S., Grelier, S. & Cramail, H. Selective laccase-catalyzed dimerization of phenolic compounds derived from lignin: Towards original symmetrical bio-based (bis) aromatic monomers. *J. Mol. Catal. B Enzym.* **125**, 34-41 (2016).
 94. Vázquez-Garay, F., Teixeira Mendonça, R. & Peretti, S. W. Chemoenzymatic lignin valorization: Production of epoxidized pre-polymers using Candida antarctica lipase B. *Enzyme Microb. Technol.* **112**, 6-13 (2018).

95. Hunter, S. E. & Savage, P. E. Recent advances in acid- and base-catalyzed organic synthesis in high-temperature liquid water. *Chem. Eng. Sci.* **59**, 4903-4909 (2004).
96. Villaverde, J. J., Li, J., Ek, M., Ligeró, P. & De Vega, A. Native lignin structure of *Miscanthus x giganteus* and its changes during acetic and formic acid fractionation. *J. Agric. Food Chem.* **57**, 6262-6270 (2009).
97. Gosselink, R. J. A. *et al.* Analytical protocols for characterisation of sulphur-free lignin. *Ind. Crops Prod.* **19**, 271-281 (2004).
98. Miller, J. E., Evans, L., Littlewolf, A. & Trudell, D. E. Batch microreactor studies of lignin and lignin model compound depolymerization by bases in alcohol solvents. *Fuel* **78**, 1363-1366 (1999).
99. Park, S. Y., Kim, J. Y., Youn, H. J. & Choi, J. W. Fractionation of lignin macromolecules by sequential organic solvents systems and their characterization for further valuable applications. *Int. J. Biol. Macromol.* **106**, 793-802 (2018).
100. Li, H. & McDonald, A. G. Fractionation and characterization of industrial lignins. *Ind. Crops Prod.* **62**, 67-76 (2014).
101. Wang, Y. Y., Li, M., Wyman, C. E., Cai, C. M. & Ragauskas, A. J. Fast Fractionation of Technical Lignins by Organic Cosolvents. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 6064-6072 (2018).
102. Sadeghifar, H. *et al.* Fractionation of Organosolv Lignin Using Acetone:Water and Properties of the Obtained Fractions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5**, 580-587 (2017).
103. Boeriu, C. G. *et al.* Fractionation of five technical lignins by selective extraction in green solvents and characterisation of isolated fractions. *Ind. Crops Prod.* **62**, 481-490 (2014).
104. Bajwa, D. S., Pourhashem, G., Ullah, A. H. & Bajwa, S. G. A concise review of current lignin production, applications, products and their environment impact. *Ind. Crops Prod.* **139**, 111526 (2019).
105. Nikafshar, S., Fang, Z. & Nejad, M. Development of a Novel Curing Accelerator-Blowing Agent for Formulating Epoxy Rigid Foam Containing Aminated-Lignin. *Ind. Eng. Chem. Res.* **59**, 15146-15154 (2020).
106. Meng, X. *et al.* Preparation and characterization of aminated co-solvent enhanced lignocellulosic fractionation lignin as a renewable building block for the synthesis of non-isocyanate polyurethanes. *Ind. Crops Prod.* **178**, 114579 (2022).
107. Dehne, L., Vila, C., Saake, B. & Schwarz, K. U. Esterification of Kraft lignin as a method to improve structural and mechanical properties of lignin-polyethylene blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **134**, 1-8 (2017).
108. Nieh, W. L.-S. & Glasser, G. W. Lignin Epoxide Synthesis and Characterization. *Lignin* (1989). doi:doi:10.1021/bk-1989-0397.ch040
109. Delmas, G.-H., Benjelloun-Mlayah, B., Bigot, Y. Le & Delmas, M. BioligninTM based epoxy resins. *J. Appl. Polym. Sci.* **127**, 1863-1872 (2013).
110. Kühnel, I., Saake, B. & Lehnen, R. Comparison of different cyclic organic carbonates in the oxyalkylation of various types of lignin. *React. Funct. Polym.* **120**, 83-91 (2017).
111. Zhang, F. *et al.* Reactivity improvement by phenolation of wheat straw lignin isolated from a biorefinery process. *New J. Chem.* **43**, 2238-2246 (2019).
112. Gómez-Fernández, S. *et al.* Properties of flexible polyurethane foams containing isocyanate

- functionalized kraft lignin. *Ind. Crops Prod.* **100**, 51-64 (2017).
113. Yuan, Z., Mahmood, N., Schmidt, J., Tymchyshyn, M. & Xu, C. (Charles). Hydrolytic liquefaction of hydrolysis lignin for the preparation of bio-based rigid polyurethane foam. *Green Chem.* 2385-2398 (2016). doi:10.1039/C5GC02876K
 114. Gosselink, R. J. A. Coordination network for lignin-standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). *ASA Refresher Courses in Anesthesiology* doi:10.1109/TDEI.2009.5211872
 115. Faix O. Classification of Lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy. *Holzforschung* **45**, 21-27 (1991).
 116. Glasser, W. G. Classification of lignin according to chemical and molecular structure. *ACS Symp. Ser.* **742**, 216-238 (1999).
 117. Mansson, P. Quantitative Determination of Phenolic and Total Hydroxyl Groups in Lignins. *Holzforschung* **37**, 143-146 (1983).
 118. Baumberger, S. *et al.* Molar mass determination of lignins by size-exclusion chromatography: Towards standardisation of the method. *Holzforschung* **61**, 459-468 (2007).
 119. Gosselink, R. J. A., De Jong, E., Guran, B. & Abächerli, A. Co-ordination network for lignin - Standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). *Ind. Crops Prod.* **20**, 121-129 (2004).
 120. Gosselink, R. J. A., D'Auria, M., Jong, E. de & Zimbardi, F. Intermediary status of the round Robins in the Euro lignin network. en *International Lignin Institute* (2005).
 121. Tolbert, A., Akinosho, H., Khunsupat, R., Naskar, A. K. & Ragauskas, A. J. Characterization and analysis of the molecular weight of lignin for biorefining studies. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* 21 (2014). doi:10.1002/bbb
 122. Zinovyev, G., Sulaeva, I., Podzimek, S. & Rçssner, D. Getting Closer to Absolute Molar Masses of Technical Lignins. 3259-3268 (2018). doi:10.1002/cssc.201801177
 123. Tejado, A., Peña, C., Labidi, J., Echeverria, J. M. & Mondragon, I. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Bioresour. Technol.* **98**, 1655-1663 (2007).
 124. Granata, A. & Argyropoulos, D. S. 2-Chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane, a Reagent for the Accurate Determination of the Uncondensed and Condensed Phenolic Moieties in Lignins. *J. Agric. Food Chem.* **43**, 1538-1544 (1995).
 125. Capanema, E., Balashkin, M. & Kadla, J. F. Quantitative Characterization of a Hardwood Milled Wood Lignin by NMR. *J. Agric. Food Chem.* **53**, 9639-9649 (2005).
 126. Rencoret, J. *et al.* HSQC-NMR analysis of lignin in woody (*Eucalyptus globulus* and *Picea abies*) and non-woody (*Agave sisalana*) ball-milled plant materials at the gel state. *Holzforschung* **63**, 691-698 (2009).
 127. Esteves Costa, C. A., Coleman, W., Dube, M., Rodrigues, A. E. & Rodrigues Pinto, P. C. Assessment of key features of lignin from lignocellulosic crops: Stalks and roots of corn, cotton, sugarcane, and tobacco. *Ind. Crops Prod.* **92**, 136-148 (2016).
 128. Mbotchak, L. *et al.* Purification, structural characterization, and modification of organosolv wheat straw lignin. *J. Agric. Food Chem.* **63**, 5178-5188 (2015).
 129. Lu, Y. *et al.* Structural characterization of lignin and its degradation products with spectroscopic

- methods. *J. Spectrosc.* **2017**, (2017).
130. Meng, X. *et al.* Determination of hydroxyl groups in biorefinery resources via quantitative ^{31}P NMR spectroscopy. *Nat. Protoc.* **14**, 2627-2647 (2019).
 131. Balakshin, M. & Capanema, E. On the Quantification of Lignin Hydroxyl Groups With ^{31}P and ^{13}C NMR Spectroscopy. *J. Wood Chem. Technol.* **35**, 220-237 (2015).
 132. Argyropoulos, D. S. ^{31}P NMR In Wood Chemistry: A Review of Recent Progress. *Res. Chem. Intermed.* **21**, 373-395 (1995).
 133. Lee, H. & Neville, K. *Handbook of Epoxy Resins*. (McGraw-Hill, 1967).
 134. Poursorkhabi, V., Misra, M. & Mohanty, A. K. Extraction of lignin from a coproduct of the cellulosic ethanol industry and its thermal characterization. *BioResources* **8**, 5083-5101 (2013).
 135. Li, H. & Mcdonald, A. G. Fractionation and characterization of industrial lignins. *Ind. Crop. Prod.* **62**, 67-76 (2014).
 136. Sammons, R. J. *et al.* Characterization of organosolv lignins using thermal and FT-IR spectroscopic analysis. *BioResources* **8**, 2752-2767 (2013).
 137. Vallejos, M. E. *et al.* Chemical and physico-chemical characterization of lignins obtained from ethanol-water fractionation of bagasse. *BioResources* **6**, 1158-1171 (2011).
 138. Olsson, A.-M. & Salmén, L. The effect of lignin composition on the viscoelastic properties of wood. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **12**, 140-144 (1997).
 139. Constant, S. *et al.* New insights into the structure and composition of technical lignins: A comparative characterisation study. *Green Chem.* **18**, 2651-2665 (2016).
 140. Ligeró, P., Villaverde, J. J., de Vega, A. & Bao, M. Delignification of Eucalyptus globulus saplings in two organosolv systems (formic and acetic acid). Preliminary analysis of dissolved lignins. *Ind. Crops Prod.* **27**, 110-117 (2008).
 141. Villaverde, J. J., Ligeró, P. & de Vega, A. Formic and acetic acid as agents for a cleaner fractionation of Miscanthus x giganteus. *J. Clean. Prod.* **18**, 395-401 (2010).
 142. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC). *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos. Volumen I.* (2004).
 143. Pascault, J.-P., Sautereau, H., Verdu, J. & Williams, R. J. J. *Thermosetting Polymers*. (2002).
 144. Pascault, J.-P. & Williams, R. J. J. *Epoxy polymers - New Materials and Innovations*. (Wiley-VCH, 2010). doi:10.1007/BF01983263
 145. Quintela, A. L., Pellin, M. P. & Abuin, S. P. Epoxidation reaction of trimethylolpropane with epichlorohydrin: Kinetic study of chlorohydrin formation. *Polym. Eng. Sci.* **36**, 568-573 (1996).
 146. Ellis, B. *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. Springer (1993). doi:10.1007/978-94-011-2932-9
 147. May, C. A. & Tanaka, Y. *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*. (1973).
 148. Castan, P. Process of preparing synthetic resins, US Patent 2324483. (1943).
 149. Mikhailov, M. & Budevská, K. -. *Chem. Abstr.* **59**, 4159f (1963).
 150. Mikhailov, M. & Gerdzhikova, S. -. *Chem. Abstr.* **64**, 14416h (1966).
 151. Tai, S., Nagata, M., Nakano, J. & Migita, N. Studies on utilization of lignin. IV: Epoxidation of

- lignin. *J. Japan Wood Res. Soc.* **13**, 102 (1967).
152. Tai, S., Nakano, J. & Migita, N. Studies on utilization of lignin. V: Adhesive from lignin epoxide. *J. Japan Wood Res. Soc.* **13**, 257 (1967).
 153. Glasser, G. W., Oliveira, W. de, Kelley, S. S. & Nieh, L. S. Method of producing prepolymers from hydroxyalkyl lignin derivatives. 10 (1990).
 154. Hofmann, K. & Glasser, G. W. Engineering plastics from lignin. 21. Synthesis and properties of epoxidized lignin-poly(propylene oxide) copolymers. *J. Wood Chem. Technol.* **13**, 73-95 (1993).
 155. Simionescu, C. I. *et al.* Lignin/epoxy composites. *Compos. Sci. Technol.* **48**, 317-323 (1993).
 156. Sun, G. *et al.* Comparative study on the curing kinetics and mechanism of a lignin-based-epoxy/anhydride resin system. *Polymer (Guildf)*. **48**, 330-337 (2007).
 157. El Mansouri, N.-E., Yuan, Q. & Huang, F. Synthesis and characterization of kraft lignin- based epoxy resins. *BioResources* **6**, 2647-2662 (2011).
 158. Singh, A., Yadav, K. & Kumar Sen, A. Sal (*Shorea Robusta*) Leaves Lignin Epoxidation and Its Use in Epoxy Based Coatings. *Am. J. Polym. Sci.* **2**, 14-18 (2012).
 159. Zhao, S. & Abu-Omar, M. M. Synthesis of Renewable Thermoset Polymers through Successive Lignin Modification Using Lignin-Derived Phenols. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5**, 5059-5066 (2017).
 160. Salanti, A., Zoia, L. & Orlandi, M. Chemical modifications of lignin for the preparation of macromers containing cyclic carbonates. *Green Chem.* **18**, 4063-4072 (2016).
 161. Over, L. C., Grau, E., Grelier, S., Meier, M. A. R. & Cramail, H. Synthesis and Characterization of Epoxy Thermosetting Polymers from Glycidylated Organosolv Lignin and Bisphenol A. *Macromol. Chem. Phys.* **201600411**, 1-11 (2016).
 162. Zhang, Y. *et al.* Preparation and characterization of chemical grouting derived from lignin epoxy resin. *Eur. Polym. J.* **118**, 290-305 (2019).
 163. Gouveia, G., Garcia, G., Antonino, A., Tavares, T. & Santos, D. Epoxidation of Kraft Lignin as a Tool for Improving the Mechanical Properties of Epoxy Adhesive. *Molecules* **25**, 2513 (2020).
 164. Ferdosian, F., Yuan, Z. S., Anderson, M. & Xu, C. (Charles). Synthesis of lignin-based epoxy resins: optimization of reaction parameters using response surface methodology. *RSC Adv.* **4**, 31745 (2014).
 165. Xin, J., Li, M., Li, R., Wolcott, M. P. & Zhang, J. A Green Epoxy Resin System Based on Lignin and Tung Oil and Its Application in Epoxy Asphalt. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 2754-2761 (2016).
 166. Sun, J. *et al.* Lignin Epoxy Composites: Preparation, Morphology, and Mechanical Properties. *Macromol. Mater. Eng.* **301**, 328-336 (2016).
 167. Van De Pas, D. J. & Torr, K. M. Biobased Epoxy Resins from Deconstructed Native Softwood Lignin. *Biomacromolecules* **18**, 2640-2648 (2017).
 168. Feghali, E., Van De Pas, D. J. & Torr, K. M. Toward Bio-Based Epoxy Thermoset Polymers from Depolymerized Native Lignins Produced at the Pilot Scale. *Biomacromolecules* **21**, 1548-1559 (2020).
 169. Asada, C., Basnet, S., Otsuka, M., Sasaki, C. & Nakamura, Y. Epoxy resin synthesis using low molecular weight lignin separated from various lignocellulosic materials. *Int. J. Biol. Macromol.*

- 74, 413-419 (2015).
170. Asada, C., Fujii, M., Suzuki, A. & Nakamura, Y. Cured epoxy resin synthesized using acetone-soluble lignin and ligno-p-cresol obtained from steam-exploded wheat straw. *Biomass Convers. Biorefinery* (2021). doi:10.1007/s13399-021-02032-5
 171. Jung, J. Y., Park, C. H. & Lee, E. Y. Epoxidation of Methanol-Soluble Kraft Lignin for Lignin-Derived Epoxy Resin and Its Usage in the Preparation of Biopolyester. *J. Wood Chem. Technol.* **37**, 433-442 (2017).
 172. Tang, R. *et al.* Regulating Lignin-Based Epoxy Vitrimer Performance by Fine-Tuning the Lignin Structure. *ACS Appl. Polym. Mater.* **4**, 1117-1125 (2022).
 173. Fache, M., Auvergne, R., Boutevin, B. & Caillol, S. New vanillin-derived diepoxy monomers for the synthesis of biobased thermosets. *Eur. Polym. J.* **67**, 527-538 (2015).
 174. Zhao, S. & Abu-Omar, M. M. Renewable epoxy networks derived from lignin-based monomers: Effect of cross-linking density. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 6082-6089 (2016).
 175. François, C. *et al.* Diglycidylether of iso-eugenol: A suitable lignin-derived synthon for epoxy thermoset applications. *RSC Adv.* **6**, 68732-68738 (2016).
 176. Ruiz, Q., Pourchet, S., Placet, V., Plasseraud, L. & Boni, G. New eco-friendly synthesized thermosets from isoeugenol-based epoxy resins. *Polymers (Basel)*. **12**, 1-15 (2020).
 177. Flory, P. J. *Principles Of Polymer Chemistry*. (1953).
 178. Sourour, S. & Kamal, M. R. Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics. *Thermochim. Acta* **14**, 41-59 (1976).
 179. Paz-Abuin, S., Lopez-Quintela, A., Varela, M., Pazos-Pellín, M. & Prendes, P. Method for determination of the ratio of rate constants, secondary to primary amine, in epoxy-amine systems. *Polymer (Guildf)*. **38**, 3117-3120 (1997).
 180. Fache, M., Viola, A., Auvergne, R., Boutevin, B. & Caillol, S. Biobased epoxy thermosets from vanillin-derived oligomers. *Eur. Polym. J.* **68**, 526-535 (2015).
 181. Jiang, Y. *et al.* Renewable thermoset polymers based on lignin and carbohydrate derived monomers. *Green Chem.* **20**, 1131-1138 (2018).
 182. Kolb, H. C., Finn, M. G. & Sharpless, K. B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **40**, 2004-2021 (2001).
 183. Rostovtsev, V. V., Green, L. G., Fokin, V. V. & Sharpless, K. B. A stepwise Huisgen cycloaddition process: Copper(I)-catalyzed regioselective «ligation» of azides and terminal alkynes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **41**, 2596-2599 (2002).
 184. Tornøe, C. W., Christensen, C. & Meldal, M. Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-Triazoles by regiospecific copper(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides. *J. Org. Chem.* **67**, 3057-3064 (2002).
 185. Binder, W. H. & Sachsenhofer, R. «Click» chemistry in polymer and material science: An Update. *Macromol. Rapid Commun.* **29**, 952-981 (2008).
 186. Ott, C., Easton, C. D., Gengenbach, T. R., McArthur, S. L. & Gunatillake, P. A. Applying «click» chemistry to polyurethanes: A straightforward approach for glycopolymer synthesis. *Polym. Chem.* **2**, 2782-2784 (2011).
 187. Anastas, P. & Warner, J. *Green Chemistry: Theory and Practice*. (Oxford University Press,

- 1998).
188. Sheldon, R. A. Metrics of Green Chemistry and Sustainability: Past, Present, and Future. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 32-48 (2018).
 189. Lundberg, P., Hawker, C. J., Hult, A. & Malkoch, M. Click assisted one-pot multi-step reactions in polymer science: Accelerated synthetic protocols. *Macromol. Rapid Commun.* **29**, 998-1015 (2008).
 190. Sonnenschein, M. F. *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, And Trends*. (John Wiley & Sons, 2015).
 191. Vandenaabeele-Trambouze, O. & Garrelly, L. Reactivity of organic isocyanates with nucleophilic compounds: Amines; Alcohols; Thiols; Oximes; And phenols in dilute organic solutions. *Adv. Environ. Res.* **6**, 45-55 (2001).
 192. Arnold, R. G., Nelson, J. A. & Verbanc, J. J. Recent Advances in Isocyanate Chemistry. *Chem. Rev.* **57**, 47-76 (1957).
 193. Schwetlick, K. & Noacks, R. Kinetics and Catalysis of Consecutive Isocyanate Reactions. Formation of Carbamates, Allophanates and Isocyanurates. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 395-402 (1995).
 194. Lapprand, A., Boisson, F., Delolme, F., Méchin, F. & Pascault, J. P. Reactivity of isocyanates with urethanes: Conditions for allophanate formation. *Polym. Degrad. Stab.* **90**, 363-373 (2005).
 195. Antonino, L. D. *et al.* Reactivity of aliphatic and phenolic hydroxyl groups in kraft lignin towards 4,4' mdi. *Molecules* **26**, 1-12 (2021).
 196. Rubens, M. *et al.* Exploring the reactivity of aliphatic and phenolic hydroxyl groups in lignin hydrogenolysis oil towards urethane bond formation. *Ind. Crops Prod.* **180**, 114703 (2022).
 197. Abdul Khalil, H. P. S., Marliana, M. M. & Alshammari, T. Material properties of epoxy-reinforced biocomposites with lignin from empty fruit bunch as curing agent. *BioResources* **6**, 5206-5223 (2011).
 198. Dinu, R., Cantarutti, C. & Mija, A. Design of Sustainable Materials by Cross-linking a Biobased Epoxide with Keratin and Lignin. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **8**, 6844-6852 (2020).
 199. Ismail, T. N. M. T. *et al.* Synthesis and thermal properties of ester-type crosslinked epoxy resins derived from liginosulfonate and glycerol. *Polym. Int.* **59**, 181-186 (2010).
 200. Liu, W., Zhou, R., Goh, H. L. S., Huang, S. & Lu, X. From Waste to Functional Additive : Toughening Epoxy Resin with Lignin. *Appl. Mater. Interfaces* **6**, 5810-5817 (2014).
 201. Qin, J., Wolcott, M. & Zhang, J. Use of polycarboxylic acid derived from partially depolymerized lignin as a curing agent for epoxy application. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2**, 188-193 (2014).
 202. Zhang, Y., Wang, H., Eberhardt, T. L., Gu, Q. & Pan, H. Preparation of carboxylated lignin-based epoxy resin with excellent mechanical properties. *Eur. Polym. J.* **150**, 110389 (2021).
 203. Li, J. *et al.* Synergistic effect of lignin and ethylene glycol crosslinked epoxy resin on enhancing thermal, mechanical and shape memory performance. *Int. J. Biol. Macromol.* **192**, 516-524 (2021).
 204. Nikafshar, S. *et al.* Catalyzed synthesis and characterization of a novel lignin-based curing agent for the curing of high-performance epoxy resin. *Polymers (Basel)*. **9**, 1-16 (2017).

205. Ott, M. W. *et al.* Co-curing of epoxy resins with aminated lignins: Insights into the role of lignin homo crosslinking during lignin amination on the elastic properties. *Holzforschung* **75**, 390-398 (2021).
206. Pan, H., Sun, G. & Zhao, T. Synthesis and characterization of aminated lignin. *Int. J. Biol. Macromol.* **59**, 221-226 (2013).
207. Pan, H., Sun, G., Zhao, T. & Wang, G. Thermal Properties of Epoxy Resins Crosslinked by an Aminated Lignin. *Polym. Eng. Sci.* **55**, 924-932 (2015).
208. Jiao, G. J., Peng, P., Sun, S. L., Geng, Z. C. & She, D. Amination of biorefinery technical lignin by Mannich reaction for preparing highly efficient nitrogen fertilizer. *Int. J. Biol. Macromol.* **127**, 544-554 (2019).
209. An, L., Si, C., Bae, J. H., Jeong, H. & Kim, Y. S. One-step silanization and amination of lignin and its adsorption of Congo red and Cu(II) ions in aqueous solution. *Int. J. Biol. Macromol.* **159**, 222-230 (2020).
210. Delebecq, E., Pascault, J.-P., Boutevin, B. & Ganachaud, F. On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane. *Chem. Rev.* **113**, 80-118 (2013).
211. Cateto, C. A., Barreiro, M. F. & Rodrigues, A. E. Monitoring of lignin-based polyurethane synthesis by FTIR-ATR. *Ind. Crops Prod.* **27**, 168-174 (2008).
212. Zhang, C., Ren, Z., Yin, Z., Qian, H. & Ma, D. Amide II and amide III bands in polyurethane model soft and hard segments. *Polym. Bull.* **60**, 97-101 (2008).
213. Kelley, S. S., Ward, T. C. & Glasser, W. G. Multiphase materials with lignin. VIII. Interpenetrating polymer networks from polyurethanes and polymethyl methacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.* **41**, 2813-2828 (1990).
214. Wang, W. *et al.* Double-Interpenetrating-Network Lignin-based Epoxy Resin Adhesives for Resistance to Extreme Environment. *Biomacromolecules* **23**, 779-788 (2022).
215. Bucknall, C. B. *Toughened Plastics. Toughened Plastics* (Springer Dordrecht, 1977). doi:<https://doi.org/10.1007/978-94-017-5349-4>
216. Hofmann, K. & Glasser, W. G. Cure monitoring of an epoxy-amine system by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). *Thermochim. Acta* **166**, 169-184 (1990).
217. Hofmann, K. & Glasser, W. Engineering plastics from lignin, 23. Network formation of lignin-based epoxy resins. *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 65-80 (1994).
218. Rials, T. G. & Glasser, W. G. Engineering Plastics from Lignin - XIII. Effect of Lignin Structure on Polyurethane Network Formation. *Holzforschung* **40**, 353-360 (1986).
219. Nobre, S. S. *et al.* Energy transfer and emission quantum yields of organic-inorganic hybrids lacking metal activator centers. *J. Phys. Chem. C* **111**, 3275-3284 (2007).
220. Ketata, N. *et al.* Synthesis, mechanisms and kinetics of formation of bi-component polyurethanes. *Polym. Polym. Compos.* **12**, 645-665 (2004).
221. González García, F., Montedo da Silva, P., Guenther Soares, B. & Rieumont Briones, J. Combined analytical techniques for the determination of the amine hydrogen equivalent weight in aliphatic amine epoxide hardeners. *Polym. Test.* **26**, 95-101 (2007).
222. Kim, H. J., Reddi, Y., Cramer, C. J., Hillmyer, M. A. & Ellison, C. J. Readily Degradable Aromatic Polyesters from Salicylic Acid. *ACS Macro Lett.* **9**, 96-102 (2020).

223. Moorer, H. H., Dougherty, W. K. & Ball, F. J. Method of producing synthetic lignin-polyisocyanate resin. US Patent 3519581. (1970).
224. Christian, D. T., Nobell, A. & Armstrong, T. S. Process for Producing Polyoxyalkylene Ether Polyols From Lignin. US Patent 3546199. (1970).
225. Glasser, W. G. & Hsu, O. H.-H. Polyurethane Intermediates and Products and Methods of Producing Same From Lignin. US Patent 4017474. (1977).
226. Wu, L. C.-F. & Glasser, W. G. Engineering plastics from lignin. I. Synthesis of hydroxypropyl lignin. *J. Appl. Polym. Sci.* **29**, 1111-1123 (1984).
227. Toledano, A. *et al.* Fractionation of organosolv lignin from olive tree clippings and its valorization to simple phenolic compounds. *ChemSusChem* **6**, 529-536 (2013).
228. Deuss, P. J. *et al.* Metal Triflates for the Production of Aromatics from Lignin. *ChemSusChem* **9**, 2974-2981 (2016).
229. Wang, X. & Rinaldi, R. A route for lignin and bio-oil conversion: Dehydroxylation of phenols into arenes by catalytic tandem reactions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **52**, 11499-11503 (2013).
230. Kozliak, E. I. *et al.* Thermal Liquefaction of Lignin to Aromatics: Efficiency, Selectivity, and Product Analysis. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 5106-5122 (2016).
231. Huang, X., Korányi, T. I., Boot, M. D. & Hensen, E. J. M. Catalytic depolymerization of lignin in supercritical ethanol. *ChemSusChem* **7**, 2276-2288 (2014).
232. Singh, R. *et al.* Hydrothermal conversion of lignin to substituted phenols and aromatic ethers. *Bioresour. Technol.* **165**, 319-322 (2014).
233. Mahmood, N., Yuan, Z., Schmidt, J., Tymchyshyn, M. & Xu, C. Hydrolytic liquefaction of hydrolysis lignin for the preparation of bio-based rigid polyurethane foam. *Green Chem.* **18**, 2385-2398 (2016).
234. Kühnel, I., Podschun, J., Saake, B. & Lehnen, R. Synthesis of lignin polyols via oxyalkylation with propylene carbonate. *Holzforschung* **69**, 531-538 (2015).
235. Kühnel, I., Saake, B. & Lehnen, R. Oxyalkylation of lignin with propylene carbonate: Influence of reaction parameters on the ensuing bio-based polyols. *Ind. Crops Prod.* **101**, 75-83 (2017).
236. Duval, A. & Avérous, L. Cyclic Carbonates as Safe and Versatile Etherifying Reagents for the Functionalization of Lignins and Tannins. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5**, 7334-7343 (2017).
237. Duval, A., Vidal, D., Sarbu, A., René, W. & Avérous, L. Scalable single-step synthesis of lignin-based liquid polyols with ethylene carbonate for polyurethane foams. *Mater. Today Chem.* **24**, (2022).
238. Vieira, F. R., Barros-Timmons, A., Evtuguin, D. V. & Pinto, P. C. R. Effect of different catalysts on the oxyalkylation of eucalyptus Lignoboost® kraft lignin. *Holzforschung* **74**, 567-576 (2020).
239. Vieira, F. R., Barros-Timmons, A., Evtuguin, D. V. & Pinto, P. C. O. R. Oxyalkylation of Lignoboost™ Kraft Lignin with Propylene Carbonate: Design of Experiments towards Synthesis Optimization. *Materials (Basel)*. **15**, 1925 (2022).
240. Antonino, L. D. *et al.* Polyurethane adhesives from castor oil and modified lignin via reaction with propylene carbonate. *J. Appl. Polym. Sci.* **10** (2022). doi:10.1002/app.52477
241. Tanaike, O. *et al.* Unique Gelation of Polyethylene Glycol-Modified Lignin in Hot Ethanol and Its Application to the Synthesis of Epoxy Resin with a Large Lignin Content. *Ind. Eng. Chem.*

Res. **60**, 17045-17054 (2021).

242. Ono, K. *et al.* Solvent-Free Fabrication of an Elastomeric Epoxy Resin Using Glycol Lignin from Japanese Cedar. *ACS Omega* **4**, 17251-17256 (2019).
243. Kao, S. C., Lin, Y. C., Ryu, I. & Wu, Y. K. Revisiting Hydroxyalkylation of Phenols with Cyclic Carbonates. *Adv. Synth. Catal.* **361**, 3639-3644 (2019).
244. Clements, J. H. Reactive applications of cyclic alkylene carbonates. *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 663-674 (2003).



El tojo gallego, *Ulex europeaus*, se presenta en esta tesis como modelo para la obtención de lignina, macromolécula aromática de origen vegetal con un gran potencial para actuar como precursor en la síntesis de materiales poliméricos como, por ejemplo, las resinas epoxi. Las resinas epoxi son uno de los polímeros termoestables más versátiles, con aplicación en diferentes sectores de nuestra sociedad. Son materiales con una especial resistencia mecánica y química, que los hacen insustituibles en muchos sectores como el aeronáutico o el de la ingeniería civil.

Proponemos tres vías de síntesis a través de las cuales se obtienen precursores de polímeros epoxi basados en lignina, con el objetivo de promover nuevas técnicas para un mayor aprovechamiento de la biomasa y con un menor impacto ambiental que la vía petroquímica.