

**UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA**

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA  
&  
ENSO INNOVATION S.L.



**TRABAJO FIN DE MÁSTER**

**- Máster en Ingeniería Química y Bioprocesos -**

Valorización de materiales lignocelulósicos como ligantes para la generación de emulsiones bituminosas sostenibles.

José Luis Ares Sainz

Febrero de 2023

Santiago de Compostela

# Índice

NOMENCLATURA .....	3
RESUMEN .....	4
OBJETIVOS .....	5
1. Introducción .....	6
1.1 Contexto y problemática actual .....	6
1.2 Lignina, ligninas técnicas y procesos de producción .....	7
1.2.1 Lignina Sulfito .....	9
1.2.2 Lignina Soda .....	9
1.2.3 Lignina Organosolv .....	10
1.2.4 Lignina Kraft .....	10
1.3 Potencial aplicación en la construcción .....	12
1.3.1 Betún asfáltico o bitumen .....	12
1.3.2 Biotún como alternativa más sostenible .....	13
1.4 Modificación química de las ligninas .....	15
1.4.1 Oxialquilación de la lignina con [REDACTED] .....	15
1.4.2 Oxialquilación [REDACTED] .....	16
1.4.3 Esterificación de la lignina .....	18
2. Materiales y métodos .....	20
2.1 Materiales y reactivos .....	20
2.2 Planificación de la experimentación .....	21
2.2.1 Reacción de oxialquilación .....	21
2.2.2 Reacción de oxipropilación y diseño Doehlert .....	23
2.2.3 Reacción de esterificación y diseño Doehlert .....	26
2.3 Caracterización de ligninas .....	29
2.3.1 Determinación del índice de hidroxilos .....	30
2.3.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) .....	31
2.3.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) .....	31
3. Resultados y discusión .....	32
3.1 Análisis de la lignina Kraft .....	32
3.1.1 Análisis del espectro de FTIR .....	32
3.1.2 Análisis del espectro de RMN-H .....	34
3.1.3 Análisis del contenido en hidroxilos .....	36
3.2 Oxialquilación de la lignina .....	37
3.2.1 Análisis de los espectros de FTIR .....	37

3.2.2	Análisis de los espectros de RMN-H.....	39
3.2.3	Análisis del contenido en hidroxilos.....	42
3.3	Oxipropilación .....	44
3.3.1	Análisis de los espectros de FTIR.....	45
3.3.2	Análisis de los espectros de RMN-H.....	48
3.3.3	Índice de hidroxilos y análisis de superficies de respuesta .....	52
3.4	Esterificación .....	58
3.4.1	Análisis de los espectros de FTIR.....	59
3.3.2	Análisis de los espectros de RMN-H y RMN-13C.....	60
3.4.3	Índice de hidroxilos y análisis de superficies de respuesta .....	63
3.5	Análisis económico de los ligantes .....	68
4.	Conclusiones.....	71
5.	Perspectivas futuras .....	72
6.	Bibliografía .....	74

## NOMENCLATURA

% w/w	Porcentaje en masa
w/v	Relación masa – volumen
█	█
Est-x	Reacción de esterificación número x
Espectroscopía FTIR	Espectroscopía infrarroja transformada de Fourier
G	Monolignol guaiacilo
H	Monolignol p-hidroxifenilo
I <sub>OH</sub>	Índice de hidroxilos
KHP	Hidrogenoftalato de potasio
L	Lignina
LTK	Lignina técnica Kraft
█	█
OP-x	Reacción de oxipropilación número x
OQ-x	Reacción de oxialquilación número x
█	█
PPG	Propilenglicol
RMN	Resonancia magnética nuclear
S	Monolignol siringilo
TBAOH	Hidróxido de tetrabutil amonio
Texto resaltado	Indica la existencia de confidencialidad

## RESUMEN

El uso de residuos como materia prima puede resultar de interés económico y ambiental en el desarrollo de nuevos materiales para el sector de la construcción. En este sentido, el presente documento aborda el desarrollo de alternativas sostenibles a partir de lignina técnica Kraft procedente de la industria de pulpa y papel para la sustitución total o parcial de ligantes de emulsiones bituminosas.

De esta forma, se han planteado diversas rutas de modificación de la muestra de lignina con el fin de optimizar sus propiedades como ligante. Se han llevado a cabo reacciones de oxipropilación con [REDACTED] y de [REDACTED] con el fin de activar los grupos hidroxilo (-OH) de la estructura y maximizar su posterior funcionalización con otras posibles modificaciones que permitan ajustar sus propiedades. Además, se han añadido grupos funcionales éster y cadenas carbonadas largas a la estructura de la lignina a través de su esterificación con un ácido graso de cadena larga ([REDACTED]).

Se aplicaron diseños experimentales y la metodología de análisis de superficies de respuesta para optimizar las reacciones de oxipropilación y esterificación. Se llevó a cabo también un estudio preliminar de los parámetros de reacción de la oxialquilación con el fin de definir los intervalos de estudio futuros.

Además, para garantizar que las reacciones han tenido lugar exitosamente y que se han producido cambios en la estructura del macropolímero de la lignina se ha evaluado el índice de hidroxilos ( $I_{OH}$ ) y se han caracterizado las muestras mediante espectroscopía FTIR, de RMN-H y RMN-13C, esta última solo para la esterificación. Finalmente se llevó a cabo un breve estudio económico con el fin de evaluar la introducción de los ligantes a base de lignina propuestos al mercado del sector de la construcción en comparación con el betún petroquímico.

Los resultados mostraron que las reacciones planteadas en las condiciones de operación seleccionadas modifican satisfactoriamente la estructura de la lignina. Se obtuvieron modelos de cálculo para el  $I_{OH}$  que permiten predecir satisfactoriamente el valor esperado de este parámetro en función de las condiciones de reacción. En lo que respecta a la maximización de los grupos hidroxilo la oxipropilación ha mostrado mejores resultados frente a la oxialquilación, pese a ser esta última una mejor alternativa desde el punto de vista ambiental y de seguridad operativa. Por otra parte, el estudio económico señala las dificultades relativas a la introducción de los ligantes a partir de lignina en el mercado, debido a su alto coste asociado al precio de compra de las materias primas.

**Palabras clave:** Lignina, Kraft, ligante, betún, sostenibilidad, oxipropilación, oxialquilación, esterificación, índice de hidroxilos, RMN, FTIR.

## OBJETIVOS

Los objetivos del presente documento se enmarcan en el proyecto *BITÚMINA* de la empresa *Enso Innovation S.L.*, una entidad con base tecnológica cuya actividad principal gira en torno a la investigación y el desarrollo de nuevos procesos, tecnologías, productos y servicios aplicados a la industria que reducen el impacto ambiental. En este sentido, el objetivo principal de esta investigación se basa en la selección y optimización de reacciones para la modificación de la estructura de la lignina técnica Kraft, en busca de propiedades que favorezcan su uso como ligantes en mezclas bituminosas.

A continuación, se muestran los objetivos específicos:

- Analizar los principales estudios publicados relacionados con la modificación de lignina.
- Plantear las configuraciones experimentales para llevar a cabo las reacciones seleccionadas.
- Plantear diseños experimentales con el fin de optimizar los parámetros de las reacciones que influyen en la respuesta y obtener modelos predictivos para esta.
- Emplear técnicas de análisis específicas (FTIR, RMN-H, RMN-13C) con el fin de confirmar el éxito de las reacciones.
- Evaluar el coste económico asociado a los ligantes producidos.

## **1. Introducción**

### **1.1 Contexto y problemática actual**

En el contexto actual la industria de la construcción se enfrenta a numerosos retos como consecuencia de la existencia de una mayor preocupación por el medio ambiente. En el año 2018 el sector de los edificios y la construcción representó el 36% del uso final de energía y el 39% de las emisiones de dióxido de carbono globales, esto último debido a los procesos implementados e indirectamente a la demanda de energía del sector (1). Como consecuencia, se deben buscar respuestas inmediatas y alternativas más sostenibles que reduzca la presión ejercida sobre el medio ambiente en las últimas décadas.

Por otra parte, el constante crecimiento de la población mundial, que según estimaciones de las Naciones Unidas alcanzará los 9.700 millones de habitantes en 2050 (2), genera una mayor presión en la demanda de vivienda, carreteras e infraestructura logística. En este sentido, cada vez resulta más importante encontrar y desarrollar materiales que permitan reducir el impacto ambiental del sector de la construcción con el fin de alcanzar una mayor sostenibilidad. De esta forma, se ha planteado el uso de materiales como plásticos reciclados, ceniza de sílice u hormigón de demolición como posibles alternativas entre muchas otras (1).

Teniendo esto en cuenta, el uso de residuos como materias primas puede resultar de interés económico y ambiental teniendo en cuenta la posibilidad de reducir el uso de materiales vírgenes (betún y agregados) no renovables y una potencial reducción de la temperatura en los procesos relacionados con la construcción (3). Siguiendo esta tendencia, en los últimos años ha aparecido un creciente interés en el uso de materiales lignocelulósicos procedente de residuos agrícolas y forestales como cáscaras de palma de aceite, cáscaras de arroz, mazorcas de maíz o tabaco y restos de tala o de la industria papelera como nuevos bloques de construcción o mezclas para nuevos materiales (1).

Desde la instalación de las industrias de papel a finales de siglo XIX se han generado grandes cantidades de lignina residual cuyo destino ha sido la incineración con la finalidad de producir energía y vapor para las plantas de operación y recuperar compuestos químicos. En la actualidad la producción anual de lignina en la industria de pulpa y papel se estima en 70 millones de toneladas anuales y la mayor parte de esta se dedica a recuperar el valor equivalente a su combustión, convirtiéndose así en un combustible de bajo valor (4). Debido a su gran disponibilidad esta se ha implantado como una prometedora fuente de materiales basados en biomasa como polioles, antioxidantes, aglutinantes, revestimientos, agentes de refuerzo y biocombustibles.

Como consecuencia, la industria papelera ha mostrado un interés creciente en aplicaciones alternativas de la lignina, lo cual junto con las mejoras en la eficiencia del proceso de producción de pasta de papel, el desarrollo de tecnologías económicamente eficientes para el aislamiento de la lignina y el uso de biomasa infrutilizada (ramas, cortezas...) se prevé que impulsará la disponibilidad de esta materia prima para su conversión en biocombustibles, productos químicos y materiales de alto valor añadido procedentes de biomasa a medio y largo plazo (5).

## 1.2 Lignina, ligninas técnicas y procesos de producción

La lignina es una macromolécula depositada en la pared celular de las plantas como un resultado de reacciones de condensación que involucran radicales fenilpropanoides generados a partir de los alcoholes p-cumarilo, coniferilo y sinapilo durante el proceso de lignificación. Dichos alcoholes cinámicos forman la estructura primaria de la lignina dando lugar a monolignoles que se denominan unidades p-hidroxifenilo (H), guaiacilo (G) y siringilo (S) respectivamente y se distribuyen de forma distinta en función del origen del material (5), tal y como se puede observar en la Figura 1.

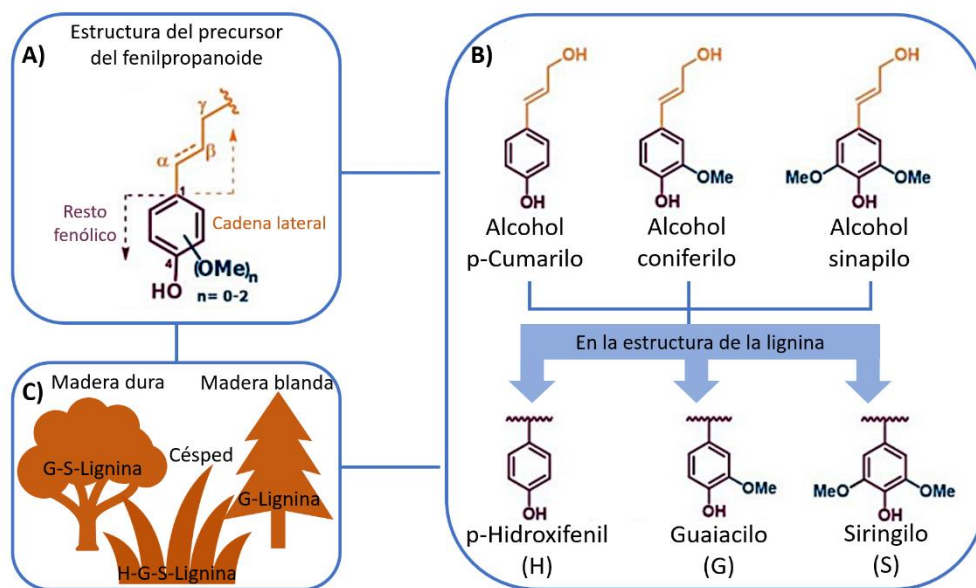


Figura 1. (A) Estructura del fenilpropanoide, (B) Tipos de monolignoles y sus unidades en la lignina y (C) Tipos de lignina encontrados en el reino vegetal (Adaptado de: (5))

En la naturaleza la lignina es el segundo material orgánico más abundante, solo superado por la celulosa. Presenta una estructura compleja que incluye una variedad de grupos funcionales denominados: hidroxilo, metoxilo, carbonilo y carboxilo. Los grupos hidroxilo junto con las posiciones libres de los anillos aromáticos de la lignina determinan la reactividad de esta y constituyen los sitios activos de la misma que pueden ser explotados en la química macromolecular (6).

Actualmente, como ya se adelantó en el apartado anterior, la mayor parte de la lignina se valoriza a través de la obtención de energía por combustión directa de los licores negros procedentes de las industrias de papel. Tan solo el 2% de la lignina presente en los licores se recupera para su comercialización con otras finalidades, lo cual implica una producción global de un millón de toneladas anuales (6).

Si bien la lignina puede encontrar aplicaciones inmediatas, como por ejemplo la mezcla directa con betunes convencionales en mezclas bituminosas, generalmente se opta por llevar a cabo una funcionalización de la misma haciendo sus grupos hidroxilo más accesibles a través de una modificación química de su estructura, dotarlas de funcionalidades adicionales y mejorar su compatibilidad con otros compuestos. Dentro de la compleja estructura de la lignina, grupos funcionales como los alcoholes, fenoles y éteres se distribuyen a través de la estructura del fenilpropanoide integrándose en la macromolécula y haciéndola susceptible a modificaciones químicas (5, 6). En la Figura 2 se recogen los grupos funcionales y posibles reacciones que se pueden llevar a cabo para cada uno con el fin de modificar las propiedades del biopolímero.

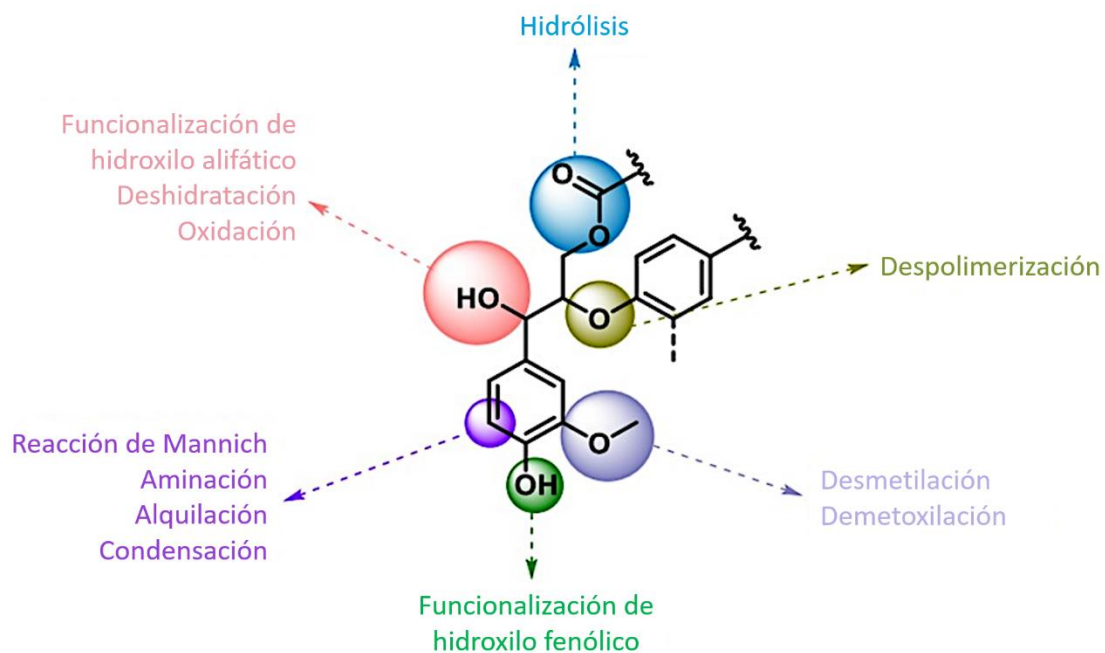


Figura 2. Grupos funcionales de la lignina y posibles reacciones para su funcionalización (Adaptado de: (5))

Se denominan ligninas nativas a aquellas que no han sufrido ninguna modificación en su estructura durante el proceso de aislamiento de la misma. De esta forma, se emplea el término ligninas técnicas cuando sí han incorporado nuevas características durante su aislamiento, algunos ejemplos son la lignina técnica Kraft, Sulfito (lignosulfonato), Soda, Organosolv y las provenientes de hidrólisis ácida, tratamientos enzimáticos y procedimientos de extracción con

líquidos o disolventes eutécticos (5). A continuación, se explicarán las diferencias entre los distintos grupos mencionados prestando especial atención a la lignina técnica Kraft (LTK) por ser una lignina de madera dura de este tipo la que se utilizará a lo largo de todo el proyecto durante la fase experimental.

### **1.2.1 Lignina Sulfito**

El proceso de despulpado con sulfito fue la prima ruta química empleada para producir pulpa de madera a gran escala, éste se puede llevar a cabo bajo condiciones ácidas, neutras o alcalinas; sin embargo, si se quiere conseguir una pulpa soluble tan solo se pueden emplear condiciones ácidas (7). Los reactivos empleados para la obtención de la celulosa a partir del material lignocelulósico son sales de sulfito y bisulfito.

A partir de este proceso se obtienen lignosulfonatos a través de la sulfonación del átomo de carbono alfa, lo que provoca que la lignina sea soluble en agua y tenga una masa molecular promedio mayor. La baja eficiencia en la recuperación de los compuestos químicos empleados durante el proceso, el alto impacto ambiental y la relativa debilidad de las fibras de celulosa para la producción de papel han provocado que el despulpado con sulfito sea empleado por menos del 10% de las fábricas del mundo; sin embargo, mantiene todavía interés debido a que los lignosulfonatos resultan importantes en la obtención de vainillina y en la producción de plastificantes para hormigón, como agente floculante, aglutinante para composites, supresor de polvo y como adsorbente de metales (5).

### **1.2.2 Lignina Soda**

El proceso de obtención de pasta de celulosa a partir del método de la Soda fue en su momento el más utilizado a escala industrial. Su diferencia principal con el resto de los procesos es la composición del licor de cocción empleado, de hecho, es muy similar al proceso Kraft explicado posteriormente salvo por la ausencia de  $\text{Na}_2\text{S}$  en el licor.

La mayoría de las fábricas de pasta de celulosa se convirtieron al proceso Kraft tras este hacerse comercialmente viable. En la actualidad, el método de la Soda resulta más adecuado para biomásas no leñosas debido a su menor contenido en lignina y mayor accesibilidad a los productos químicos de impregnación.

La lignina Soda obtenida está libre de azufre a pesar de estar tan condensada como la lignina Kraft. Actualmente el proceso de despulpado con soda encuentra aplicación en el tratamiento de materiales como pajas o maderas duras convirtiéndolo en una técnica generalmente obsoleta (5, 8).

### 1.2.3 Lignina Organosolv

El proceso Organosolv se desarrolló originalmente para la separación de lignina en alta pureza de carbohidratos. En el año 1931 se propuso para la deslignificación de pulpa empleando disolventes orgánicos o disoluciones acuosas, convirtiéndose así en una alternativa tecnológica libre de azufre (9).

La deslignificación con compuestos orgánicos combina sistemas de disolución (mezclas de alcohol y agua generalmente), presión, temperatura y en ocasiones el uso de un catalizador ácido exógeno para la separación selectiva de hemicelulosas y lignina. En este proceso la lignina se recupera por precipitación a partir del licor gastado en alta pureza (5).

Otra de las principales ventajas de la ruta Organosolv sobre otros pretratamientos es el alto rendimiento en la obtención de pulpa celulósica hidrolizable, que junto a la lignina es una potencial materia prima de las biorrefinerías. Además, permite la recuperación y la reutilización de los disolventes orgánicos al final del proceso y estos pueden ser de origen renovable, como el etanol y el agua siendo así menos contaminante que los procesos Kraft y Sulfito (5, 9). Por otra parte, también presenta desventajas como el alto coste asociado a los disolventes orgánicos y la alta inversión de capital en equipos debido a la naturaleza volátil de muchos de estos compuestos.

### 1.2.4 Lignina Kraft

En la actualidad el proceso Kraft, también denominado pulpeo Kraft o pulpeo al sulfato, es el líder mundial en la producción de pulpa o pasta de celulosa ocupando el 80% de la industria del pulpeo por vía química. Durante este proceso se digieren astillas de madera a elevadas temperaturas y presiones en lo que se denomina licor blanco (*white liquor*), una disolución de sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) e hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ), donde la lignina que une las fibras de celulosa de la madera se disuelve químicamente (8).

Este proceso tiene lugar en sistemas de digestión usualmente en discontinuo, aunque actualmente cada vez se instalan de forma más frecuente equipos en continuo. En los digestores *batch* (en discontinuo) tras terminar la cocción de las astillas todo su contenido se envía a un tanque de alivio a presión atmosférica. Tras ello se moviliza el contenido de los tanques a los lavadores de pulpa, donde se separa esta última del licor de cocción gastado.

De esta forma, la pulpa se somete a diversos procesos de lavado y blanqueamiento. Por otra parte, tiene lugar la recuperación de los compuestos químicos contenidos todavía en el licor de cocción. Dicho licor gastado se une al agua de lavado de la pasta de celulosa dando lugar a una

nueva disolución de color negro débil, denominada licor negro (*black liquor*), que se concentra en un evaporador multiefecto hasta un contenido del 65% en sólidos.

El licor negro concentrado se lleva finalmente a combustionar en un horno de recuperación de energía. Esta combustión de los compuestos orgánicos contenidos en el licor provee de energía al proceso de obtención de pasta de papel y de recuperación de compuestos químicos (8). En la Figura 3 se recoge un resumen del proceso general.

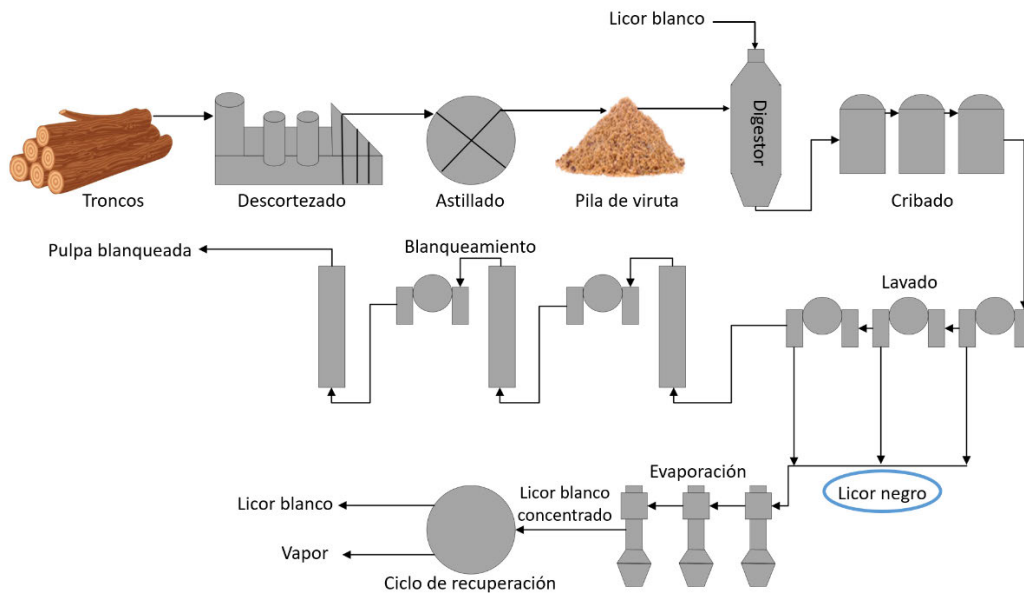


Figura 3. Proceso Kraft para la obtención de pasta de papel a partir de madera (Adaptada de: (10)).

La principal ventaja de este proceso es la etapa de recuperación de compuestos químicos, donde el licor negro que contiene la lignina se concentra y se quema mientras que los reactivos del licor gastado se recuperan y se reactivan. Tan solo el 2% de la lignina Kraft se designa para aplicaciones distintas a la combustión; sin embargo, el gran abanico de opciones que presenta la composición de esta fuente renovable de compuestos aromáticos de carbono y la capacidad del proceso Kraft para suplir grandes cantidades de lignina al mercado ha incentivado el uso de la lignina técnica Kraft (LTK) como una nueva fuente de productos químicos, combustibles y materiales avanzados de base biológica (5).

Este tipo de lignina se encuentra dentro de la clasificación de técnica dado que el proceso da lugar a cambios en la estructura de esta introduciendo azufre como grupos tiol (-SH) y los carbohidratos residuales, principalmente de hemicelulosas, permanecen como contaminantes. Además, tiene lugar la ruptura de los enlaces aril-éter y reacciones de condensación a través del C5 del anillo aromático de las subestructuras de guaiacilo (5).

### **1.3 Potencial aplicación en la construcción**

Como ya se mencionó anteriormente, la industria de la construcción del siglo XXI se enfrenta a numerosos retos debido al crecimiento de la población y de la preocupación por el medio ambiente. En este sentido, se ha buscado desarrollar nuevas tecnologías relacionadas con materiales compuestos de cemento, espumas rígidas de poliuretano, pinturas y revestimientos, resinas fenólicas y sustitutos del betún como parámetros clave para el desarrollo de la ingeniería de construcción (11).

Si bien el betún de origen petroquímico ha sido el aglomerante más empleado en la industria de construcción de pavimentos durante años, recientemente ha crecido el interés en mezclar este compuesto con materiales provenientes de la biomasa debido su gran disponibilidad, su compatibilidad con el betún y mayor sostenibilidad debido a la naturaleza de la materia prima. De esta forma, el uso de lignina se ha reconocido como una alternativa para la obtención de un nuevo *biotún* que no comprometa las propiedades físicas, reológicas y químicas del betún original (12).

#### **1.3.1 Betún asfáltico o bitumen**

Los términos bitumen y asfalto se definen de forma distinta en función de la región, de esta forma, en Norteamérica ambos términos se utilizan como sinónimos mientras que en Europa a la mezcla del aglomerante con los agregados utilizados en la construcción de pavimento se le denomina asfalto (13, 14). El betún es un material muy característico de color negro, suave y viscoelástico obtenido como fracción residual de la destilación del crudo de petróleo que al enfriarse se convierte en un material duro con fuertes propiedades mecánicas (15).

Desde el punto de vista constructivo, el betún es el encargado de aglomerar y dar cohesión a las mezclas bituminosas, razón por la cual también se le denomina *elemento ligante*. Sin embargo, este término no debe confundirse con el denominado *binder* en inglés, el cual se refiere al aglomerante anteriormente mencionado que, si bien suele estar compuesto principalmente por betún este se refiere a una mezcla específica de betún y otros aditivos diseñados para proporcionar propiedades a la mezcla como resistencia al agua, durabilidad, etc.

Una de las principales ventajas del betún es que puede soportar altas y bajas temperaturas sin destruir su estructura. Además, es un material termoplástico que al ser trabajado y mezclado con agregados para crear el pavimento permite un mantenimiento rápido de la carretera y abrir de nuevo el acceso al tráfico en pocas horas (13, 16).

Por otra parte, si bien hasta el momento el betún asfáltico ha estado compuesto por ligantes hidrocarbonados procedentes de la destilación del petróleo, es importante destacar que existen muchos tipos de bitumen debido a sus múltiples aplicaciones posibles encontradas en la actualidad. Por ejemplo, dar la composición exacta requerida para construir una carretera no es algo sencillo y las propiedades finales del ligante deben ser testadas según diferentes normas:

- Norma *NTL-124 (1998)* sobre la penetración de los materiales bituminosos.
- Norma *UNE – EN 12591* orientada a la pavimentación de betunes y ligantes bituminosos.

De esta forma, una metodología común en la clasificación de los diferentes tipos de betún es en función de la penetración de este. Definida por la norma *NTL-124* como la distancia, expresada en décimas de milímetro, que penetra verticalmente en el material una aguja normalizada en condiciones definidas de carga, tiempo y temperatura.

La penetración es una medida de la dureza o rigidez del bitumen y se suele dar bajo la notación *x/y* donde los números representan rangos de penetración en decenas de 0,1 milímetros. Por tanto, un betún *50/70* indica que la penetración está en el rango de 50 a 70 décimas de milímetro.

Tradicionalmente en España el betún *50/70* ha sido el más empleado llegando a considerarse como un ligante de uso general en muchos proyectos. La principal razón de ello es que presenta propiedades que favorecen un compromiso suficiente entre estabilidad y flexibilidad para la mayoría de las aplicaciones. Consecuentemente, en gran parte de los estudios actuales basados en el desarrollo de nuevos ligantes bituminosos se emplea este betún como referencia en lo que respecta a las propiedades mínimas a alcanzar para garantizar una calidad y eficacia aceptables (12).

### **1.3.2 Biotún como alternativa más sostenible**

La lignina se ha empleado en la industria del pavimento dado que presenta una estructura química similar al betún de origen petroquímico, convirtiéndose así en promotor modificador y agente aditivo del betún. Cuando el contenido másico en lignina es bajo, generalmente se refiere a esta como modificador, pero cuando excede el 10% se clasifica como aditivo (11).

El concepto de emplear lignina como aditivo en las mezclas asfálticas, en especial la lignina técnica Kraft, apareció ya en el año 1979 de la mano de Terrel y Rimsritong debido a la preocupación respecto al precio y la disponibilidad del asfalto. Posteriormente, en el año 1983 debido a preocupaciones similares, un equipo liderado por Sundstrom empleó lignina procedente de un proceso de explosión de vapor llegando esta a constituir un 50% de la mezcla.

Generalmente las mezclas asfálticas presentan problemas como el craqueo térmico a baja temperatura, desgaste, daño por humedad o craqueo por fatiga que reducen la calidad, el rendimiento y la vida útil del pavimento. Estos problemas ocurren como consecuencia de un aumento en el número de vehículos de carga pesada, errores en el diseño y la construcción y condiciones ambientales desfavorables.

En este sentido, con el fin de evitar o disminuir la gravedad de estos problemas se ha estudiado la posibilidad de utilizar aditivos como fibras de lignina para modificar las mezclas asfálticas. Estas fibras se han comenzado a utilizar dado que presentan un gran potencial para mejorar la capacidad anti envejecimiento de la capa asfáltica e incrementar su vida útil formando un nuevo composite que contiene la matriz de la fibra y la matriz del aglutinante de asfalto, de esta forma, alrededor de una posible grieta existen varias fibras cortas de lignina que pueden protegerla y evitar que esta se extienda de forma significativa (17).

Por otra parte, el incremento en el contenido de lignina tiene como resultado una mejora en el comportamiento térmico del betún y se retrasa la fractura del pavimento. También se aumenta la viscosidad, la cohesión, la resistencia a la tracción y la vida útil contra la fatiga. Además, se produce una disminución de la ductilidad en la mezcla asfáltica, lo que la hace menos propensa a ciertos tipos de daños dado que, en lugar de romperse, puede deformarse de tal forma que proteja la integridad de la superficie (17).

Algunos artículos como los publicados por *Zhang et al.* (18) y *Batista et al.* (19) han demostrado que la lignina puede retrasar la oxidación del betún debido a que es capaz de neutralizar los radicales libres formados durante el envejecimiento. Es decir, se produce la oxidación de la lignina en lugar de la del betún.

Finalmente, cabe destacar la importancia del uso de este tipo de materiales como alternativas reales a una descarbonización progresiva de los sistemas de pavimentación y construcción actuales. Además, su aplicación podría permitir lograr una mayor sostenibilidad y un menor impacto con el medio ambiente debido, por ejemplo, a una disminución en el uso de alquitrán que presenta un contenido importante de hidrocarburos policíclicos aromáticos (> 10%) siendo estos cancerígenos. Sin embargo, en la actualidad es necesario conseguir datos para llevar a cabo un inventario de análisis de ciclo de vida que permita evaluar de forma precisa el impacto ambiental del *biotún* (13).

## 1.4 Modificación química de las ligninas

### 1.4.1 Oxialquilación de la lignina con [REDACTED].

La oxialquilación se ha reconocido como una forma viable y prometedora para hacer frente a las limitaciones impuestas por la naturaleza polimérica de la lignina para su aplicación directa como macromonomero para la síntesis química. A través de esta reacción los grupos hidroxilo, particularmente los fenólicos que se encuentran atrapados en el interior de la molécula y son de difícil acceso, se liberan de las restricciones estéricas y electrónicas al mismo tiempo que la lignina (L) se convierte en un poliol líquido como consecuencia de la introducción de fracciones éter (6). De esta forma, la reacción convierte la lignina sólida insoluble en un poliol altamente soluble en disolventes orgánicos comunes (20).

La finalidad de este mecanismo de reacción es análoga a la oxialquilación que se va a explicar posteriormente; sin embargo, comúnmente recibe el nombre específico de oxipropilación ya que utiliza [REDACTED] como reactivo oxialquilante. Esta reacción se ha llevado a cabo y estudiado en presencia o ausencia de catalizador, con o sin disolvente y con diferentes relaciones L/[REDACTED]. Dichos estudios previos muestran un patrón común en la necesidad de condiciones de operación que implican temperaturas y presiones elevadas que disminuyen el atractivo en este mecanismo de reacción desde el punto de vista energético (5, 6, 21).

La oxipropilación de la lignina con [REDACTED] es una esterificación que requiere un catalizador generalmente básico (KOH); sin embargo, también pueden emplearse compuestos ácidos. La reacción suele llevarse a cabo a temperaturas altas superiores a 150 °C y presiones que alcanzan valores superiores a 10 bar (5). Durante la reacción se produce simultáneamente la homopolimerización del [REDACTED] y la copolimerización de este con la lignina dando lugar a un producto llamado biopoliol, una mezcla de dioles de [REDACTED] polimérico, también conocido como polipropilenglicol (PPG), con lignina oxialquilada. En la Figura 4 se muestra un esquema del mecanismo de reacción explicado.

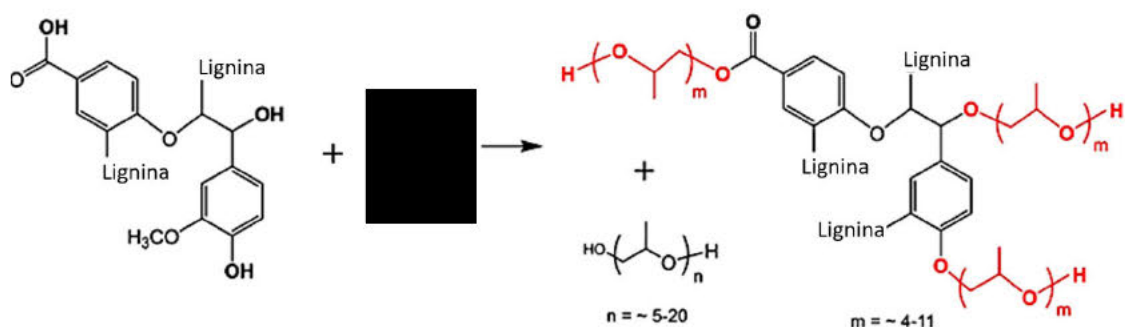


Figura 4. Esquema de la oxipropilación de la lignina para la obtención de biopolioles (Adaptada de (22)).

De esta forma, durante la oxipropilación tiene lugar la funcionalización de los hidroxilos fenólicos, hidroxilos alifáticos y del grupo carboxilo (-COOH). Nótese que no se produce la adición de nuevos grupos hidroxilo (-OH) ya que estos ya están presentes inicialmente en la macromolécula, lo que ocurre, tal y como se señaló al inicio, es que se liberan de las restricciones estéricas y/o electrónicas que imposibilitan su interacción con reacciones posteriores para la modificación de su estructura gracias al proceso de polimerización.

Teniendo en cuenta que el óxido de propileno es un producto potencialmente explosivo se puede concluir que su adición directa sobre polvo de lignina para llevar a cabo la reacción, tal y como se produce en bibliografía (6), supone un riesgo capital en la operación del proceso.

#### 1.4.2 Oxialquilación

En los últimos años se han buscado alternativas al uso de  $\text{PO}$  como oxialquilante de la lignina. Esto se debe a que este reactivo es altamente tóxico, potencialmente explosivo, presenta un bajo punto de ebullición y una alta presión de vapor convirtiéndolo en un reactivo peligroso de manejar (22).

En este sentido, se han buscado nuevas alternativas menos tóxicas y biodegradables a partir del uso de ciclocarbonatos como el  $\text{PCO}$ . La reacción con este tipo de compuestos tiene lugar a partir de la desprotonación de los grupos -OH seguido de un ataque nucleofílico a los átomos carbonilo (transesterificación) o alquilo(eterificación) del carbonato (5). Dado que la transesterificación es un proceso reversible la eterificación de la lignina se ve favorecida durante la reacción.

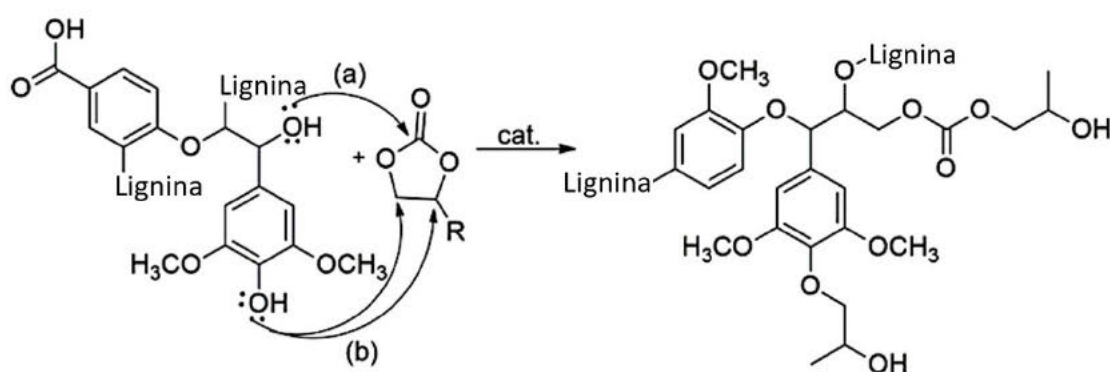


Figura 5. Esquema del mecanismo de oxialquilación de la lignina con carbonatos orgánicos cíclicos por (a) transesterificación y (b) eterificación (Adaptada de (5))

Por un lado, los nucleófilos fuertes como los alcoholes alifáticos reaccionan con el átomo de carbono del carbonilo presente en el carbonato por medio de una transesterificación que conduce a la formación de enlaces carbonato en el seno de la estructura de la lignina. Por otra parte, los nucleófilos débiles como los hidroxilos fenólicos o los ácidos carboxílicos (grupos carboxilo) atacan a los átomos alquilo del carbonato. De esta forma, se pueden sintetizar polioles de poliéter con grupos hidroxilo primarios y secundarios.

A partir de esto, se han llevado a cabo numerosas investigaciones con distintos ciclocarbonatos, en la referencia (23) se llevó a cabo una comparación entre diferentes ciclocarbonatos empleados en la oxialquilación de ligninas de distinto tipo. De esta forma, se emplearon como oxialquilantes carbonatos de etileno (CE), [REDACTED] butileno (CB) y glicerol (GC) resultando un mayor grado de sustitución en todas las ligninas según el siguiente orden de reactivos  $CE > CG > [REDACTED] > CB$ .

En base a experimentaciones anteriores dentro de la empresa ENSO Innovation se ha decidido optimizar la reacción empleando [REDACTED] como agente oxialquilante, dado que el [REDACTED] en experiencias previas generó una gran cantidad de espuma durante la reacción y el [REDACTED] es un reactivo muy costoso, por lo que pierde interés de cara a un escalado industrial. Kühnel et al. (24) investigó la influencia de distintos parámetros de operación en la reacción como el catalizador empleado, el ratio catalizador-lignina, tiempo de reacción, temperatura y relación [REDACTED]-lignina. En base a este estudio, los investigadores concluyeron que la oxialquilación con [REDACTED] presenta un alto potencial para la preparación de polioles sostenibles y como sustitutivo del óxido de propileno.

Esta reacción, de forma similar a la oxipropilación, se lleva a cabo a temperaturas elevadas entre 100 y 170 °C, puede alcanzar valores de presión en torno a 10 bar y generalmente es catalizada por un compuesto alcalino que permita la deprotonación de los grupos hidroxilo de la lignina permitiendo así que tenga lugar la reacción. Generalmente se pueden emplear como catalizadores  $LiCO_3$ ,  $K_2CO_3$ , [REDACTED] ) o incluso KOH como en la oxipropilación (5, 24).

La investigación de Kühnel et al. (24) selecciona el  $K_2CO_3$  y el [REDACTED] como catalizadores aptos para la reacción en base a los estudios llevados a cabo por Rokicki (25), donde ambos compuestos aparecen como una alternativa adecuada para la catálisis de la oxialquilación. A través de este estudio se determinó que el [REDACTED] presenta una alta conversión de los grupos hidroxilo, una alta tasa de adición de las unidades del [REDACTED] y menos reacciones secundarias respecto al  $K_2CO_3$ , por tanto, se selecciona este compuesto como el mejor catalizador y será el

que se use en la optimización de esta reacción para la lignina estudiada. En la Figura 6 se recoge un esquema de la reacción de oxialquilación con [REDACTED] y sus dos posibles rutas.

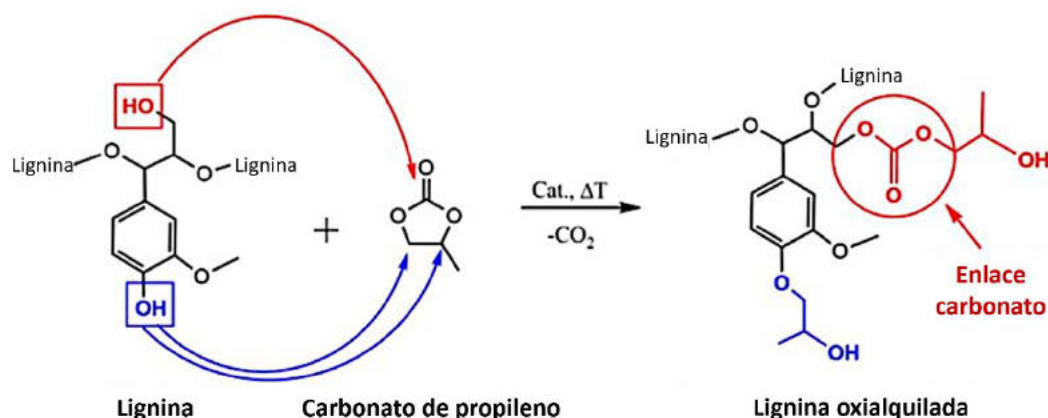


Figura 6. Oxialquilación de lignina con [REDACTED] (Fuente: (26))

### 1.4.3 Esterificación de la lignina

La reacción de esterificación es considerada probablemente la más sencilla de llevar a cabo entre todas las reacciones que implican a los grupos hidroxilo de la lignina considerando los parámetros de reacción y los reactivos necesarios (20). Los reactivos más comúnmente empleados son los compuestos ácidos, ácidos anhídridos y ácidos clorados siendo los dos últimos los más reactivos. La mayor parte de las aplicaciones de la lignina esterificada se centran en la síntesis de poliésteres, resinas epoxi y materiales elastómeros (27).

La esterificación de la lignina es un proceso químico en el cual se introducen grupos funcionales éster en la estructura de la lignina. De esta forma, los ésteres son formados mediante la reacción de los grupos hidroxilo de la estructura del polímero con los ácidos anteriormente mencionados dando lugar a la pérdida de una molécula de agua y la formación de un éster de lignina. Durante este proceso se introducen cadenas carbonadas que aumentan el peso molecular, la hidrofobicidad de la molécula y su compatibilidad con los compuestos del betún (27).

La lignina esterificada presenta propiedades modificadas tales como una alta solubilidad en disolvente orgánicos apolares, menor temperatura de fusión y una resistencia mejorada a la descomposición térmica y a la oxidación (5). Generalmente, la principal desventaja de la esterificación de la lignina viene dada porque los métodos tradicionalmente utilizados emplean disolventes tóxicos y generan residuos peligrosos (especies halogenadas).

En la actualidad se han estudiado múltiples rutas para la esterificación de la lignina. El trabajo de *Li-Yang et al.* (28) en el año 2021 muestra una nueva metodología para llevar a cabo la

esterificación de la lignina con un recipiente único, dos pasos de reacción y tan solo tres reactivos (carbonato de etileno, carbonato sódico y ácido propanoico). Primero se lleva a cabo una hidroxietilación con  $C_3H_4O_3$  y  $Na_2CO_3$  durante 6 horas a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  y posteriormente la esterificación con  $C_3H_6O_2$  a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  durante 48 horas. Finalmente se procede a la recuperación de la lignina de forma sencilla mediante centrifugación de la muestra.

Por otra parte, también hay numerosos artículos en los que se lleva a cabo la reacción con anhídridos de ácido, uno de los métodos más simples ya que solo implica mezclar la lignina en polvo con el reactivo y calentar la mezcla para posteriormente lavar y neutralizar el producto. Los artículos publicados por *Fox et al.* (29) y *Luo et al.* (30) detallan un método para la esterificación de la lignina empleando como catalizador 1-metilimidazol (líquido iónico) como alternativa a la piridina tradicionalmente empleada para este fin. Los anhídridos carboxílicos empleados en el artículo fueron acético, propanoico, butírico y hexanoico en exceso a la relación equimolar de grupos OH presentes en la lignina. La temperatura de reacción propuesta incrementa cuanto más larga es la cadena carbonada del ácido entre  $65$  y  $140\text{ }^\circ\text{C}$  y el tiempo de reacción requerido es de 24 horas.

En el artículo publicado por *Thielemans et al.* (31) se propone un método muy parecido al anterior para los mismos reactivos; sin embargo, el tiempo de reacción se reduce a dos horas. Además, la temperatura de reacción propuesta es de  $50\text{ }^\circ\text{C}$  siendo significativamente inferior. Si bien en los dos artículos anteriores no se hace ninguna referencia a que se haya llevado a cabo una optimización del tiempo, en este último sí se comprueba que la esterificación se ha completado.

Otra metodología interesante es la propuesta por *Li et al.* (32) en el año 2020, en este se emplea cloruro de colina (ChCl) y ácido acético (Aa). En primer lugar, se prepara la mezcla ChCl/Aa y se calienta hasta formar una disolución transparente homogénea y posteriormente se procede a la acetilación de la lignina. Se añade la mezcla anterior con la lignina en polvo, se calienta a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  y se deja reaccionar durante 60 minutos. Los autores han demostrado una esterificación del 94,0 % de los hidroxilos fenólicos y del 99,1 % de los alifáticos.

En este caso para llevar a cabo la esterificación se empleó un ácido graso saturado como reactivo en base al artículo publicado por *Ren et al.* (27). El principal interés en emplear esta metodología es que el ácido presenta una cadena carbonada significativamente larga, el tiempo de reacción es bajo y el catalizador empleado XXXXXXXXXX es un reactivo común. Además, la purificación del producto solo implica el lavado y neutralización de la muestra para posteriormente secarla. En la Figura 7 se muestra el mecanismo de reacción.

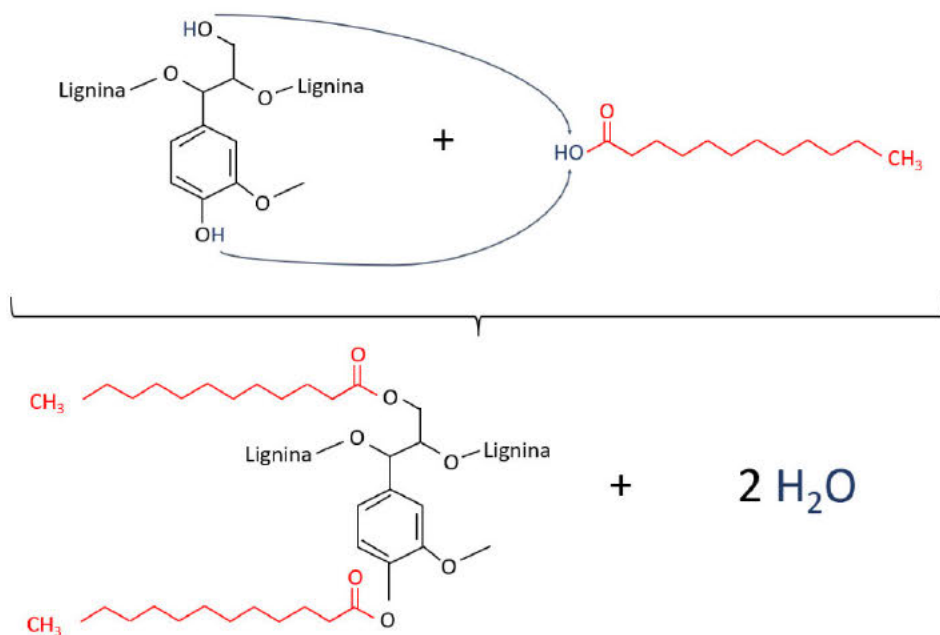


Figura 7. Mecanismo de la reacción de esterificación de la lignina con [REDACTED] (Fuente: Elaboración propia).

## 2. Materiales y métodos

En el presente apartado se detallan los reactivos empleados durante la experimentación y su pureza, procedencia u otros parámetros si procede. Además, se mostrará información sobre los equipos requeridos y los diseños experimentales propuestos para las reacciones y mezclas objetivo de estudio del documento. Por último, se detallarán las metodologías de análisis empleadas a través de una descripción de los equipos utilizados y los procedimientos seguidos.

### 2.1 Materiales y reactivos

Se empleó una lignina técnica Kraft (L) procedente de madera dura de [REDACTED]. La lignina se obtuvo en forma de polvo marrón seco. Tras esto, el polvo de lignina se procesó en el laboratorio en un molino de bolas con el fin de disminuir el tamaño de partícula (45 minutos, 450 rpm) y homogeneizar el lote recibido, posteriormente se tamizó para obtener la fracción menor a un 1 mm de tamaño y se almacenó en un lugar seco en un bote sellado. La humedad del lote de lignina empleado se midió en el laboratorio resultando en un 4,07% en base húmeda.

Todos los reactivos mostrados a continuación se obtuvieron a través de proveedores comerciales y se emplearon directamente sin purificaciones posteriores.

**Oxialquilación:** El [REDACTED] se compró a la empresa *Sigma Aldrich* con una pureza másica del 99,70%, el [REDACTED] se obtuvo a través de

*Thermo Fisher Scientific* con un grado de pureza másica  $\geq 98,0\%$  y el polietilenglicol [REDACTED] fue suministrado por la empresa *Merck* con calidad de síntesis.

**Oxipilación:** El [REDACTED] se adquirió a través de *Sigma Aldrich* a una pureza másica  $\geq 99,0\%$ , el hidróxido de potasio se compró a *Thermo Fisher Scientific* con calidad analítica y el polietilenglicol [REDACTED] se adquirió a través de *Sigma Aldrich* con calidad de síntesis.

**Esterificación:** El [REDACTED] o [REDACTED] se obtuvieron a través de la empresa *Thermo Fisher Scientific* con una pureza del  $98\%$  y  $> 99\%$ , respectivamente.

**Determinación del índice de hidroxilos:** Los reactivos requeridos fueron acetonitrilo (ACN, pureza HPLC), tetrahidrofurano (THF, pureza HPLC), tolueno-4-sulfonilo-isocianato (TSI, puro), hidrogenoftalato de potasio (KHP, para análisis) e hidróxido de tetrabutil amonio (TBAOH;  $0,1$  mol/L en isopropanol) todos ellos comprados a distribuidores externos. Además, se preparó una disolución de TSI en ACN al  $4\%$  en volumen.

## 2.2 Planificación de la experimentación

### 2.2.1 Reacción de oxialquilación

La reacción de oxialquilación con [REDACTED] se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable (*Büchiglasuster*, Suíza) de  $100$  mL de volumen capaz de aguantar altas presiones y temperaturas. Dicho reactor cuenta con una manta de calefacción eléctrica que aporta calor al equipo y dispone de un controlador externo de la temperatura y de la velocidad de agitación del agitador mecánico. En este caso se ha acoplado al reactor una válvula de alivio de presión, un manómetro (la presión no es un parámetro que se mida en este caso, actúa como un elemento de seguridad a mayores), una válvula manual de control de presión y una toma de nitrógeno conectada a través de una válvula. El reactor y su controlador se pueden observar en la Figura 8.



Figura 8. Reactor de oxialquilación (Imagen de *Büchiglasuster*)

Esta modificación química se llevó a cabo atendiendo a las metodologías mostradas en distintas fuentes bibliográficas (24, 33) [REDACTED]. En la Tabla 1 se muestran las cantidades de cada reactivo según el plan de experimentación propuesto [REDACTED]. En este se estudia por separado el efecto de los siguientes parámetros de reacción: relación L/[REDACTED], relación L/Poliol-comercial y temperatura de reacción. Para ello se lleva a cabo un experimento base (número 1) que servirá como referencia para la comparación y en el resto se varían uno a uno alguno de los parámetros de estudio.

Tabla 1. Plan experimental propuesto para la reacción de oxialquilación de la lignina con [REDACTED]

Experimento	1	2	3	4	5	6
Lignina (g teóricos)	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
Relación (% w/w) L/[REDACTED] <sup>1</sup>	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED] (mL)	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
Relación (% w/w) [REDACTED]/L	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED] (g)	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
Relación (% w/w) L/[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
Poliol (g)	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
Temperatura (°C)	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]

<sup>1</sup>ρ [REDACTED] = 1,2 g/mL

De esta forma, inicialmente se procede a introducir en el reactor las cantidades de cada reactivo (lignina técnica Kraft, [REDACTED], poliol y [REDACTED]). Tras esto se acopla la tapa del reactor con el agitador mecánico al recipiente de reacción atornillándola fuertemente con una llave Allen, sellándolo así completamente. Se procede a cerrar la válvula manual de presión y se abre el paso de la toma de N<sub>2</sub> con el fin de inertizar la atmósfera del reactor durante 30 minutos. A continuación, se eleva la temperatura del equipo hasta el valor indicado para el experimento mientras se agita este a [REDACTED] rpm. Una vez alcanzada la temperatura se deja reaccionar la mezcla el tiempo de reacción establecido ([REDACTED]), finalizado el proceso se enfría el reactor manteniendo la agitación. Finalmente, una vez frío, se abre la válvula de control de presión para eliminar los gases remanentes y se vacía el reactor.

### 2.2.2 Reacción de oxipropilación y diseño Doehlert

La reacción de oxipropilación de la lignina técnica Kraft se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable (*Büchiglasuster*, Suíza) de 400 mL de volumen capaz de aguantar altas presiones y temperaturas. Este consta de una camisa de calefacción que se conecta a un baño térmico de aceite con control y medición de temperatura por medio de una sonda (Polyscience, EE.UU). Además, el reactor cuenta con un manómetro para medir la presión a lo largo de la reacción, una válvula de alivio de presión, una válvula manual de control de presión y un agitador mecánico con controlador externo de la velocidad de agitación, ver Figura 9.

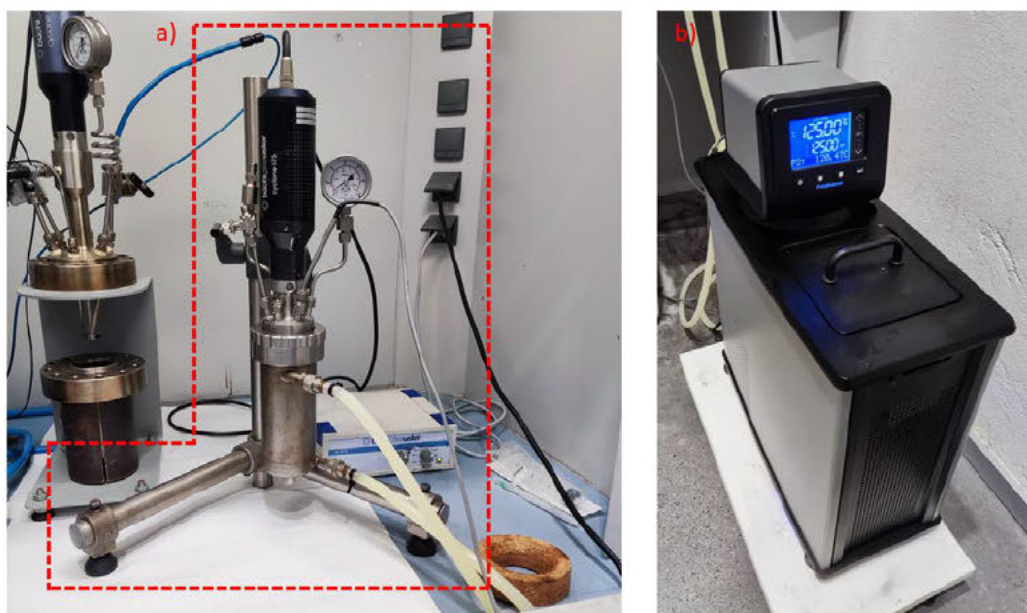


Figura 9. Montaje para la reacción de oxipropilación: a) Reactor encamisado de 400 mL con manómetro, agitador mecánico con controlador y sonda de temperatura b) Baño térmico con control de temperatura (Fuente: elaboración propia).

La reacción se llevó a cabo según la metodología seguida por *Cateto et al.* (6) en la que se estudió la oxipropilación de cuatro muestras de lignina distintas para la producción de polioles líquidos. De esta forma, primero se procede a introducir en el reactor las cantidades de cada reactivo especificadas para cada reacción.

Inicialmente se mezcla el poliol con la lignina [REDACTED]. Seguidamente se adiciona el catalizador (KOH en forma de pellets) y finalmente el [REDACTED] de forma cuidadosa.

Tras la adición de los reactivos se cierra el reactor de tal forma que quede completamente sellado y se procede a elevar la temperatura de este hasta el valor marcado para el experimento.

A medida que la temperatura aumenta hasta el valor indicado (momento en el que se comienza a cronometrar el tiempo de reacción) la presión sube de forma progresiva hasta alcanzar un valor máximo que depende de la cantidad de catalizador añadida y el ratio lignina/óxido de propileno (L/OP). Según la referencia seguida tras alcanzar el valor máximo de presión esta debería decrecer casi de forma instantánea ( ) reflejando el consumo del óxido de propileno (6).

Para analizar la influencia de las variables que pueden afectar a la reacción de oxipropilación se aplicó una metodología de diseño de experimentos. Los diseños experimentales más populares para la aplicación posterior de la metodología de análisis de superficie de respuestas (RSM según sus siglas en inglés) y la aplicación del modelo polinómico de segundo orden son los diseños compuestos centrales de Box y Wilson y los diseños de Box-Behnken (DBB). Sin embargo, para  $k = 2, 4, 6$  y  $8$  factores los diseños de capa uniforme de la metodología Doehlert (DM) (34) requieren menos experimentos (35), razón por la cual se optó por este método.

El diseño DM se basa en un simplex regular, es decir, una figura geométrica formada por  $k+1$  puntos igualmente distanciados en un espacio con  $k$  dimensiones. En este caso se estudiaron dos factores, la temperatura y la relación OP/L (% w/w) manteniendo constante la relación KOH/L en un ( ) en base a experimentaciones previas realizadas en la empresa ENSO y a valores bibliográficos (6).

Teniendo esto en cuenta resulta  $k = 2$ , es decir, un simplex regular de dos dimensiones que vendrá definido por un triángulo equilátero. De esta forma, esta metodología se aplicará para ajustar una superficie de respuesta a dos factores independientes ( $X_1$  y  $X_2$ ) sobre una región esférica, empezando por un triángulo equilátero con lados de longitud la unidad para construir un hexágono regular con el punto central en el (0,0).

A partir de lo anterior, se confeccionó la Figura 10 representativa de los experimentos que se llevaron a cabo para optimizar la reacción de oxipropilación. Nótese que en total se llevarán a realizarán 8 experimentos (dos en el punto central) analizando la temperatura a tres niveles (-0,866; 0; 0,866) entre ( ) y la relación másica OP/L a cinco niveles (-1; -0,5; 0; 0,5; 1) ( ). La réplica en el punto central de las variables se lleva a cabo con la finalidad de validar el modelo mediante una estimación de la varianza experimental.

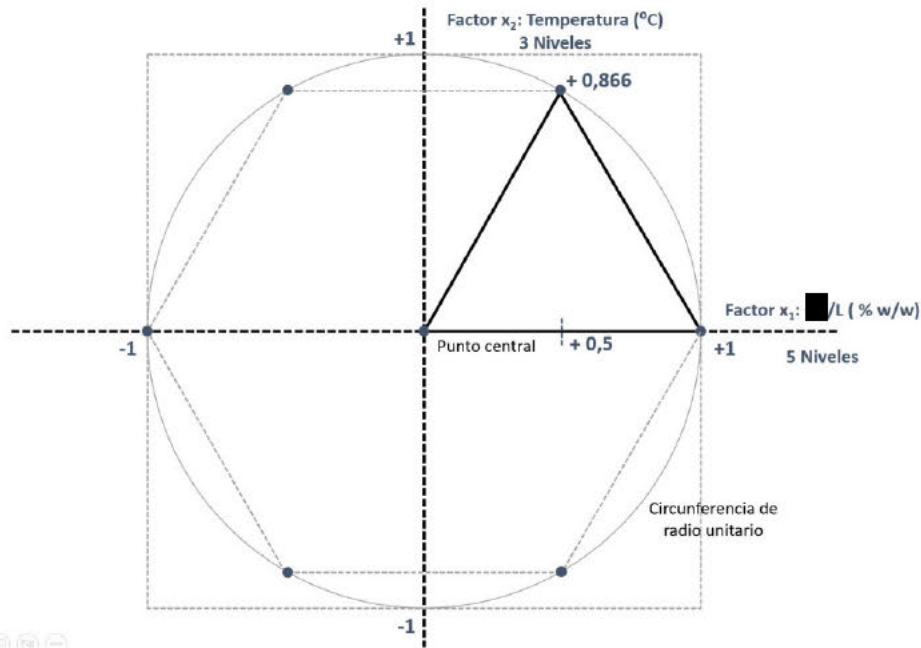


Figura 10. Representación geométrica de los 7 puntos experimentales del diseño Doehlert propuesto para  $k = 2$  factores (Fuente: Elaboración propia)

Las variables experimentales  $X_i$  se codificaron como  $x_i$  de acuerdo a la ecuación [1].

$$x_i = \frac{X_i - \left(\frac{X_{iNInf} + X_{iNSup}}{2}\right)}{\left(\frac{X_{iNSup} - X_{iNInf}}{2}\right)} \cdot \alpha_i \quad [1]$$

Donde  $x_i$  es el valor codificado del factor  $i$ ,  $X_i$  el valor real del factor  $i$ ,  $X_{iNInf}$  el valor real del nivel más bajo del factor  $i$ ,  $X_{iNSup}$  el valor real del nivel más alto del factor  $i$  y  $\alpha_i$  el máximo valor de la variable codificada (por ejemplo, 1 y 0,866 para variables de cinco y tres niveles, respectivamente)

En base a esto se define la Tabla 2 con el plan experimental propuesto. El rango de estudio de los parámetros se propuso en base a experimentación previa de la empresa contando que el óptimo se encuentra dentro de esos valores tan acotados.

Tabla 2. Diseño experimental Doehlert para la reacción de oxipropilación ( $k = 2$  factores)

Exp	Variables dependientes			
	$x_1$	$x_2$	Relación <span style="background-color: black; color: black;">████████</span> /L (% w/w)	Temperatura (°C)
1	0	0	<span style="background-color: black; color: black;">████████</span>	<span style="background-color: black; color: black;">████████</span>
2	1	0	<span style="background-color: black; color: black;">████████</span>	<span style="background-color: black; color: black;">████████</span>
3	0,5	0,866	<span style="background-color: black; color: black;">████████</span>	<span style="background-color: black; color: black;">████████</span>
4	-0,5	0,866	<span style="background-color: black; color: black;">████████</span>	<span style="background-color: black; color: black;">████████</span>
5	-1	0	<span style="background-color: black; color: black;">████████</span>	<span style="background-color: black; color: black;">████████</span>
6	-0,5	-0,866	<span style="background-color: black; color: black;">████████</span>	<span style="background-color: black; color: black;">████████</span>
7	0,5	-0,866	<span style="background-color: black; color: black;">████████</span>	<span style="background-color: black; color: black;">████████</span>
8	0	0	<span style="background-color: black; color: black;">████████</span>	<span style="background-color: black; color: black;">████████</span>

De esta forma, se calculó la cantidad de reactivos necesarios para ████████ gramos de lignina a reaccionar, garantizando así una buena homogeneización del sistema, y se empleó una relación de ████████████████████ de KOH/L, se añadieron ████████████████████ a cada muestra y la agitación durante la reacción en todos los experimentos fue de ████████ rpm.

Los parámetros dependientes que se evaluarán serán el índice de hidroxilos obtenido y el tiempo de reacción necesario para que la presión llegue a cero. Los datos experimentales se procesaron empleando el software *IBM® SPSS® Statistics* con el fin de obtener un modelo polinómico de segundo orden como el de la ecuación [2] y aplicar la metodología de superficies de respuesta, fijando un nivel de significación del 95% tanto para los coeficientes como para el modelo.

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \beta_{11} \cdot x_1^2 + \beta_{22} \cdot x_2^2 + \beta_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 \quad [2]$$

Donde  $Y_i$  es la respuesta por optimizar,  $\beta_i$  los coeficientes de los factores del modelo y  $x_i$  el factor codificado.

### 2.2.3 Reacción de esterificación y diseño Doehlert

Las reacciones de esterificación de la lignina de partida se llevaron a cabo en matraces de fondo redondo con tres bocas esmeriladas de 250 mL de volumen, acoplados con un adaptador a una placa calefactora que dispone de un sistema de control de temperatura y con agitación magnética. Se acopló un condensador en una de las bocas del matraz y una entrada y salida de  $N_2$  en otra para inertizar el sistema. En la Figura 11 se muestra el montaje utilizado para la reacción.



Figura 11. Configuración experimental para la reacción de esterificación de la lignina Kraft (Fuente: Elaboración propia).

El montaje propuesto permite inertizar el sistema de reacción sin dar lugar a una sobrepresión que pueda ocasionar la rotura del recipiente de vidrio. Para ello se debe sellar también la salida superior del condensador acoplado, para lo cual se emplea una membrana.

Inicialmente se introducen las cantidades establecidas para cada reactivo en el matraz redondo con un agitador magnético. Una vez acoplados los accesorios anteriormente mencionados se inertiza el sistema durante 5 minutos con  $N_2$  y posteriormente se comienza a subir la temperatura hasta el valor de la reacción manteniendo el flujo de gas activo. Una vez se alcanza un valor próximo a la temperatura de reacción se retiran las agujas de entrada y salida de  $N_2$  quedando el sistema completamente sellado e inertizado hasta finalizar la reacción.

Previamente, para poder evaluar el efecto de operar bajo una atmósfera inerte sobre el producto final obtenido, concretamente sobre el  $I_{OH}$  alcanzado, se realizó un experimento en ausencia de atmósfera inerte en las mismas condiciones de operación del experimento correspondiente al punto central definido en el diseño experimental (Tabla 3).

De nuevo se aplicó una matriz de Doehlert (34) con la finalidad de encontrar los parámetros que optimizan la reacción de esterificación. En este caso se ejecutaron un total de 7 experimentos de acuerdo a las dos variables de estudio propuestas: relación másica de Lignina Kraft/ [REDACTED] y la relación Lignina Kraft/ [REDACTED], w/v).

La relación  $L/\text{[redacted]}$  (w/w) se estudió a cinco niveles (-1; -0,5; 0; 0,5; 1) entre [redacted] mientras que la relación  $L/\text{[redacted]}$  (w/v) se evaluó a tres niveles (-0,866; 0; 0,866) entre [redacted], los límites de estudio fueron acotados en base a experimentaciones [redacted]. Ambas variables experimentales  $X_i$  se codificaron como  $x_i$  de acuerdo a la ecuación [1] mostrada en el apartado anterior. En base a esto se definió la Tabla 3 con el plan experimental propuesto.

Tabla 3. Diseño experimental Doehlert para la reacción de esterificación ( $k = 2$  factores)

Exp	Variables dependientes			
	$x_1$	$x_2$	Relación $L/\text{[redacted]}$ (w/w)	Relación $L/\text{[redacted]}$ (w/v)
2	0,0	0,000	[redacted]	[redacted]
3	1,0	0,000	[redacted]	[redacted]
4	0,5	0,866	[redacted]	[redacted]
5	-0,5	0,866	[redacted]	[redacted]
6	-1,0	0,000	[redacted]	[redacted]
7	-0,5	-0,866	[redacted]	[redacted]
8	0,5	-0,866	[redacted]	[redacted]

Teniendo en cuenta lo anterior se definieron las cantidades de reactivos necesarias para 20 gramos de lignina a reaccionar, ver Tabla 4. En este caso se fijaron las variables temperatura y tiempo de reacción basándose en trabajos previos de la empresa y el de *Ren et al.* (27) anteriormente mencionado.

Tabla 4. Cantidades de reactivo calculadas para cada experimento en base al diseño propuesto y una base de 20,0 g de lignina técnica Kraft.

	Esteri 1	Esteri 2	Esteri 3	Esteri 4	Esteri 5	Esteri 6	Esteri 7	Esteri 8
[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]
[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]
[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]
Atmósfera inerte <sup>1</sup>	NO	5 min N <sub>2</sub> +	5 min N <sub>2</sub> +	5 min N <sub>2</sub> +	5 min N <sub>2</sub> +	5 min N <sub>2</sub> +	5 min N <sub>2</sub> +	5 min N <sub>2</sub> +
Temperatura (°C)	[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]
Tiempo (h)	[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]	[redacted]

<sup>1</sup> El símbolo + indica que se mantuvo el flujo de N<sub>2</sub> activo hasta alcanzar la temperatura de reacción

Tras la reacción, la mezcla resultante se filtra a vacío a través de un embudo Büchner, y la lignina esterificada obtenida se lava con agua destilada para eliminar los restos del catalizador y del [REDACTED] que no ha reaccionado, así como para neutralizar el producto hasta que el pH del filtrado se mantenga constante e igual al del agua destilada (Figura 12).



Figura 12. Configuración experimental para el lavado por filtración a vacío de las muestras esterificadas.

### 2.3 Caracterización de ligninas

La lignina Kraft de partida y las muestras obtenidas tras llevar a cabo las distintas reacciones se analizaron con distintas técnicas. Con el fin de evaluar la extensión de las modificaciones químicas en la molécula de lignina y la actividad de los grupos hidroxilo tras las reacciones de oxialquilación, fundamental desde el punto de vista de su aplicación como ligante en mezclas asfálticas, se llevará a cabo una valoración potenciométrica de estos grupos -OH siguiendo metodologías estandarizadas.

Por otra parte, con el fin de garantizar que las reacciones han tenido lugar y evaluar la intensidad de estos cambios en la estructura de la lignina las muestras se analizarán por espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía de Resonancia magnética Nuclear de protón (RMN-H) y de carbono (RMN-13C). [REDACTED]

### **2.3.1 Determinación del índice de hidroxilos**

La medición del índice de hidroxilos ( $I_{OH}$ , cantidad de grupos hidroxilo en la estructura) en materiales lignocelulósicos proporciona información clave sobre su funcionalidad química, reactividad, capacidad de modificación y estabilidad de la lignina. Este parámetro resulta esencial para diseñar y optimizar procesos de modificación y aplicaciones industriales, como la producción de bioplásticos, adhesivos y materiales compuestos sostenibles.

En este sentido, se evaluará el  $I_{OH}$  de la lignina de partida y de las muestras obtenidas tras llevar a cabo su modificación química dado que, como ya se mostró anteriormente, las reacciones de oxialquilación planteadas tienen como función provocar que los grupos hidroxilo de la molécula estén disponibles aumentando la reactividad de esta. Por otra parte, la reacción de esterificación tiene como objetivo agregar grupos funcionales a la lignina reaccionando con los grupos -OH y, por tanto, provocando que disminuyan. Consecuentemente, el  $I_{OH}$  será el parámetro de optimización del proceso contando con una importancia capital y se mostrará en mg KOH por gramo de muestra.

Para el análisis del índice de hidroxilos se empleará el método definido por la empresa *Metrohm* en el *Boletín de Aplicación 200/3 e* (36) basado en las normas ASTM E1899 y DIN 53240-3. Además, para llevar a cabo la valoración potenciométrica y el tratamiento de datos se empleó el software Tiamo 3.0, un programa de control y base de datos para valoradores, dosificadores y cambiadores distribuido por la misma empresa.

#### **Análisis de las muestras**

Primero se procedió a la preparación de los estándares para la valoración. Se añadieron 60 mL de agua desionizada a aproximadamente 0,18 gramos de KHP (secado a 120 °C durante 2 horas en un horno y enfriado en un desecador de vidrio al menos durante 1 hora), la suspensión se agitó durante aproximadamente un minuto hasta que el soluto se disolvió por completo. Posteriormente se valoró la disolución hasta alcanzar el primer punto de equivalencia empleando TBAOH (0,1 mol/L) como valorante.

Para las muestras a analizar se pesaron aproximadamente 0,37 gramos de estas que se disolvieron en 10 mL de ACN para el caso de la lignina técnica en polvo y en 10 mL de THF para las muestras oxialquiladas, agitando la disolución hasta que la muestra se disolvió por completo. Tras esto se añadieron 10 mL de TSI y se tapó con Parafilm el recipiente mientras se mantenía la agitación. Después de 5 minutos se añadieron 0,5 mL de agua desionizada y se tapó de nuevo

manteniendo la agitación por otros 60 segundos, se añadieron 40 mL de ACN y se valoró la disolución hasta después del segundo punto final arrojado por software.

Los resultados del índice de hidroxilos se consideraron válidos y reproducibles siempre que los duplicados realizados de las medidas mostraron una desviación estándar inferior o igual a 10 unidades en  $\text{mg KOH/g}_{\text{Muestra}}$ . Se realizó así de acuerdo con criterios internos de la empresa.

En la Figura 13 se puede observar la configuración experimental empleada en el laboratorio para la valoración.



Figura 13. Montaje para la valoración potenciométrica del índice de hidroxilos (Fuente: Elaboración propia)

### 2.3.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier es una técnica comúnmente utilizada en la caracterización de la lignina debido principalmente a la rapidez con la que permite analizar las muestras, la mínima preparación requerida y la baja cantidad de esta necesaria (37).

██████████ en un espectrómetro FT/IR-6X con una relación señal ruido 47.000:1, una resolución de  $0,25 \text{ cm}^{-1}$  y 32 escaneos acumulados en el rango  $4.000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$  introduciendo la muestra directamente.

### 2.3.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear ha demostrado ser uno de los mejores métodos para investigar la estructura de la lignina (37). Consecuentemente, en los últimos años la espectroscopía RMN se ha convertido en una técnica rutinaria en la investigación de la lignina

y el análisis estructural detallado de sus grupos funcionales y enlaces está bien documentado por los investigadores. Además, los resultados obtenidos mediante esta técnica muestran concordancia con los obtenidos mediante otras metodologías como el método químico húmedo, espectroscopía de infrarrojos, estudios computacionales, etc (38).

Los análisis de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , esta segunda solo para las muestras esterificadas, también Los experimentos se realizan en un espectrómetro Bruker Avance III HD de 400MHz, empleando una sonda BBFO con lock de deuterio y sintonía automática. La adquisición se realiza mediante un programa estándar de Bruker (zg30, pulso de protón de  $30^\circ$ ) con una ventana espectral de 20 ppm. Los espectros se referencian a partir de las señales de los residuos protonados del disolvente o del TMS.

### **3. Resultados y discusión**

En el presente apartado se mostrarán y discutirán los resultados obtenidos con el fin de evaluar la eficacia de las reacciones estudiadas respecto a su índice de hidroxilos. Además, se evaluará la potencial aplicación de los productos obtenidos para la fabricación de emulsiones asfálticas con una composición parcial de biomasa (lignina).

Con esta finalidad, tal y como se comentó en el apartado de materiales y métodos, se analizarán los valores obtenidos para el índice de hidroxilos de las muestras y sus espectros de FTIR y RMN. Además, se aplicó la metodología de superficie de respuesta para encontrar los valores óptimos de las condiciones de reacción de oxipropilación o esterificación para obtener ligninas adecuadas para su uso como ligantes de mezclas asfálticas.

#### **3.1 Análisis de la lignina Kraft**

En este apartado se detallarán los resultados obtenidos sobre los análisis de la lignina Kraft no modificada empleada durante la investigación. De esta forma, se analizará el índice de hidroxilos obtenido para la misma y los espectros FTIR y RMN-H como punto de partida para una posterior comparación con los productos obtenidos tras la reacción.

##### **3.1.1 Análisis del espectro de FTIR**

En la Figura 14 se presentan los espectros FTIR de la lignina donde se observan los picos correspondientes a los grupos funcionales presentes en su estructura. Así, se han señalado un total de 15 picos, el posicionamiento de las bandas es muy similar a lo recogido en fuentes bibliográficas para ligninas Kraft de madera dura (37, 39).

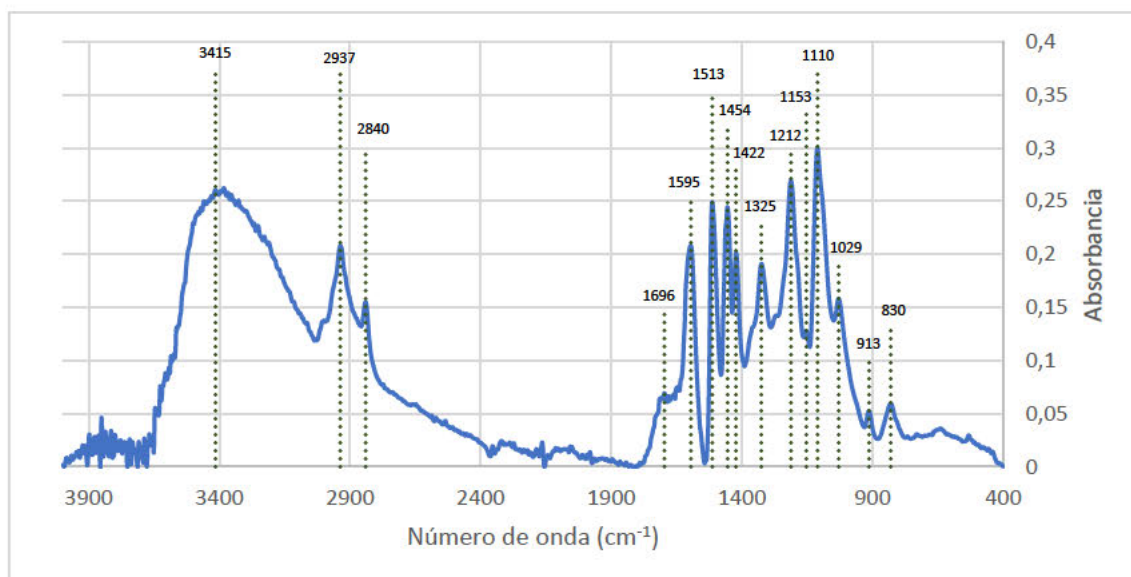


Figura 14. Espectro FTIR de la lignina Kraft de madera de [REDACTED] (Fuente: Elaboración propia)

En el espectro se pueden diferenciar claramente dos regiones, la comprendida en el rango 3600 a 2800  $\text{cm}^{-1}$  y la situada entre 1800 y 900  $\text{cm}^{-1}$ . La primera región suele ser común entre ligninas procedentes de maderas blandas y duras (39), en ella destaca el pico a 3415  $\text{cm}^{-1}$  relacionado con la vibración de enlaces O-H involucrados en la formación de puentes de hidrógeno, banda característica en moléculas o estructuras que contienen grupos hidroxilo como en este caso. Por otra parte, los picos en 2937 y 2840  $\text{cm}^{-1}$  de acuerdo con Stephen et al. (40) se corresponden con estiramientos en los enlaces C-H de los grupos metilo y metileno de la lignina.

La segunda región se denomina comúnmente como huella dactilar (*fingerprint region*) del espectro de la lignina, en la que se pueden encontrar algunas *bandas puras* que pueden ser asignadas de forma inequívoca y otras que pueden ser interpretadas en varios sentidos, para lo que se compararon con los resultados encontrados por otros autores (37, 39, 40). El pico de absorción en 1696  $\text{cm}^{-1}$  se corresponde con estiramientos de enlaces aislados C=O en cetonas, carbonilos y grupos éster.

La intensidad de las bandas comienza a incrementar de nuevo en 1595  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a la combinación de dos tipos de vibraciones. Por un lado, en la bibliografía esta banda aparece asociada a vibraciones del esqueleto aromático, es decir, refleja la estructura y la conectividad de los átomos de carbono en los anillos de benceno contenidos en la lignina. Además, se asocia también a la vibración del estiramiento del doble enlace carbono-oxígeno (C=O).

La banda a  $1513\text{ cm}^{-1}$  se relaciona con vibraciones del esqueleto aromático mientras que a  $1454\text{ cm}^{-1}$  se debe a vibraciones asimétricas de torsión o flexión de los enlaces C-H en los grupos metilo ( $-\text{CH}_3$ ) y metileno ( $-\text{CH}_2$ ). Además, se detecta un pico a  $1422\text{ cm}^{-1}$  asociado a vibraciones del esqueleto aromático combinado con deformaciones en el plano de los enlaces C-H, los cuales implican cambios en la disposición relativa de los átomos de carbono e hidrógeno en el plano de la molécula.

También se observa un pico de absorción de siringilo característico del espectro de ligninas de maderas duras tipo Kraft para  $1325\text{ cm}^{-1}$ . Además, se detectó un intenso pico en  $1212\text{ cm}^{-1}$  relacionado con el estiramiento de enlaces C-C y C-O en la estructura de la molécula. La banda detectada a  $1153\text{ cm}^{-1}$  refleja las vibraciones específicas de los enlaces C-H en las estructuras de guaiacilo y siringilo.

El pico de mayor intensidad del espectro se situó en  $1110\text{ cm}^{-1}$  y está relacionado con las vibraciones de deformación en el plano de los enlaces C-H en la estructura del anillo aromático presente en el grupo de siringilo dentro de la lignina. Además, esta banda se relaciona también con la presencia de alcoholes secundarios y éteres alifáticos, resultando de gran interés para la evaluación de las próximas reacciones y su influencia en los grupos  $-\text{OH}$ .

Otro pico de interés respecto al análisis de los grupos hidroxilo en la estructura de la lignina se encontró a  $1029\text{ cm}^{-1}$  e indica vibraciones de deformación del enlace carbono-oxígeno en alcoholes primarios, proporcionando información sobre la presencia de este grupo funcional en la muestra. De esta forma, ambas bandas se evaluarán en detalle en el análisis de los espectros del FTIR obtenidos para las muestras reaccionadas y se compararán con las de la lignina técnica de partida.

Finalmente, las bandas a  $913$  y  $830\text{ cm}^{-1}$  son las de menor intensidad del espectro. La primera hace referencia a vibraciones específicas de los enlaces C-H en un anillo aromático que se desplazan fuera del plano del anillo y la segunda se refiere a lo mismo en posiciones particulares dentro de las unidades guaiacil. Por tanto, no presentan mayor relevancia para el análisis de resultados de acuerdo con los objetivos del proyecto.

### **3.1.2 Análisis del espectro de RMN-H**

A continuación, en la Figura 15, se puede observar el espectro obtenido por RMN-H para la lignina técnica Kraft de partida. Esta se utilizará posteriormente para compararla con las muestras oxialquiladas y poder evaluar los cambios estructurales producidos por la reacción.

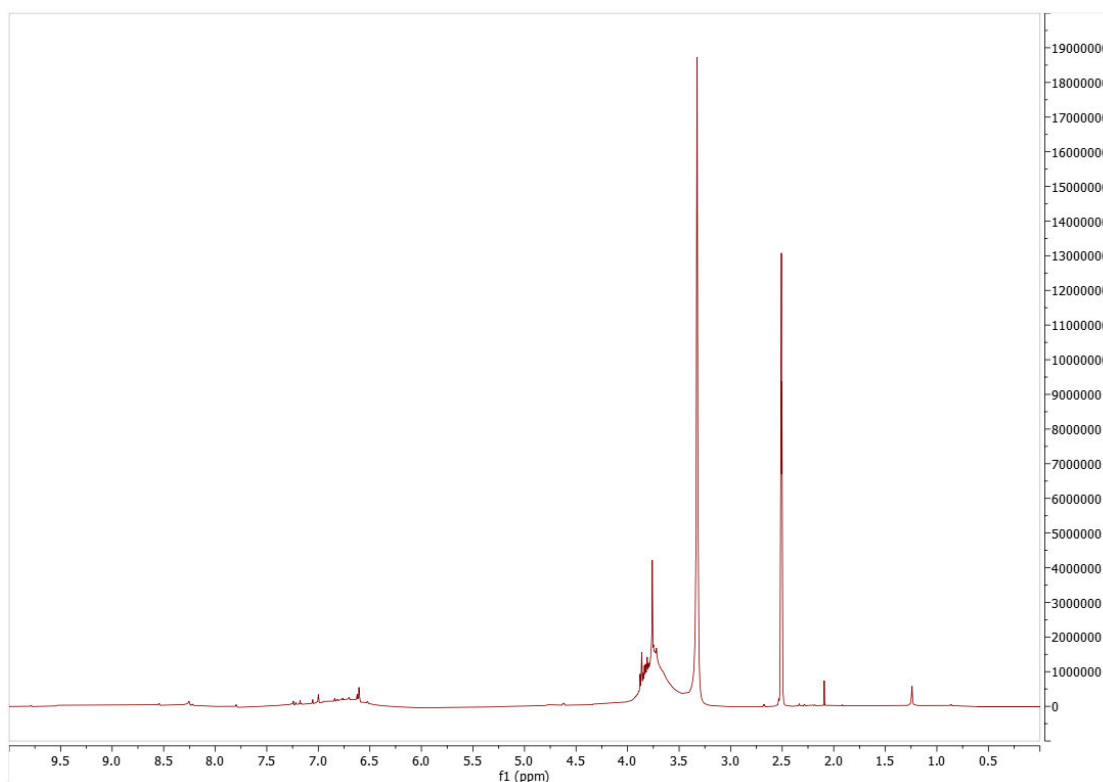


Figura 15. Espectro de RMN-H de la lignina de partida empleada para las reacciones de modificación (Fuente: Elaboración propia).

La asignación de los picos se realizó de acuerdo al artículo de *Sun et al.* (41) para ligninas Kraft de maderas duras modificadas (Tabla 5). Como se observa en el espectro, los principales picos se sitúan entre 3 – 4 ppm correspondiéndose estos con los protones de los grupos metinos, metilenos y metilos unidos a un átomo de oxígeno. El intenso pico a 2,5 ppm corresponde con la señal del disolvente empleado en la preparación de la muestra (DMSO-d6) y no aporta ninguna información en lo que respecta a la estructura del polímero.

Por otra parte, se observan picos débiles en la región comprendida entre 6 – 7,5 ppm correspondientes con los protones de los anillos aromáticos. De la misma forma, los picos observados en la región de los hidrocarburos (0,5 – 1,5 ppm) presentan una baja intensidad, estos se corresponden con los protones de los grupos CH, CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>.

Tabla 5. Asignación y distribución de los protones del espectro de RMN-H para muestras de lignina acetilada (41).

Asignación	Pico (ppm)
Protón aromático en unidades G	7,20 – 6,80
Protón aromático en unidades S	6,80 – 6,25
H <sub>α</sub> de estructuras β-O-4 y β-1	6,25 – 5,75
H <sub>α</sub> y H <sub>β</sub> de estructuras β-O-4	4,90 – 4,30
H <sub>α</sub> de estructuras β-β, H de residuos de xilano	4,30 – 4,00
Protón de grupos metoxilo	4,00 – 3,48
Protón de acetatos fenólicos	2,50 – 2,22
Protón de acetatos alifáticos	2,22 – 1,60
Protón de hidrocarburos	1,40 – 0,70

### 3.1.3 Análisis del contenido en hidroxilos

Durante la valoración potenciométrica del índice de hidroxilos de la lignina técnica Kraft procedente de madera dura de [REDACTED] se ha detectado una importante variabilidad en los resultados obtenidos. De esta forma, se obtuvieron réplicas de valores entre 219,04 y 243,08 mg KOH/g<sub>Muestra</sub> estableciendo un valor promedio para el I<sub>OH</sub> de la lignina de partida de [REDACTED] mg KOH/g<sub>Muestra</sub>.

El valor obtenido es similar a los encontrados por otros autores para ligninas Kraft con distinta procedencia. Así, *Tavares et al.* (42) encontraron un valor de 243 mg KOH/g<sub>Muestra</sub> para el I<sub>OH</sub> de una lignina técnica Kraft procedente de la producción de pulpa y papel en Brasil, *Gouveia et al.* (43) reportaron una lignina técnica Kraft de madera dura procedente también de la industria del papel con un I<sub>OH</sub> de 220 mg KOH/g<sub>Muestra</sub> y *Huang et al.* (44) mostraron un valor de 275 mg KOH/g<sub>Muestra</sub> para una lignina Kraft de una empresa de Canadá.

El valor obtenido parece razonable atendiendo a las distintas fuentes bibliográficas en las que se obtienen valores muy similares para ligninas de este tipo con distinta procedencia. Por tanto, se tomará como válido el índice de hidroxilos promedio obtenido y se empleará en las comparaciones posteriores del estudio.

### 3.2 Oxialquilación de la lignina

En el presente apartado se mostrarán y analizarán los resultados obtenidos del análisis de las muestras resultantes de la oxialquilación de la lignina de partida con [REDACTED]. De acuerdo con el análisis previo de la LTK empleada como materia prima se analizará el índice de hidroxilos en búsqueda del valor óptimo y se evaluará el efecto de la reacción y sus parámetros sobre este valor. Además, se compararán los espectros obtenidos según las metodologías FTIR y RMN-H con el fin de comprobar que la reacción ha tenido lugar correctamente.

El producto obtenido tras la oxialquilación es un líquido oscuro con una cierta viscosidad, como se observa en la Figura 16.



Figura 16. Lignina técnica Kraft de partida y producto obtenido tras la oxialquilación con [REDACTED]  
(Fuente: Elaboración propia).

#### 3.2.1 Análisis de los espectros de FTIR

Como se ha comentado anteriormente, con el fin de comprobar que la oxialquilación con [REDACTED] fue exitosa se llevó a cabo el análisis de las muestras por espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier. Para ello se siguió la metodología empleada por *Vieira et al.* (33) que consiste en la identificación de distintos picos característicos. En la Figura 17 se pueden observar los espectros superpuestos de la lignina de partida y de la oxialquilación con un mayor  $I_{OH}$  (óptima) con el fin de compararlos.

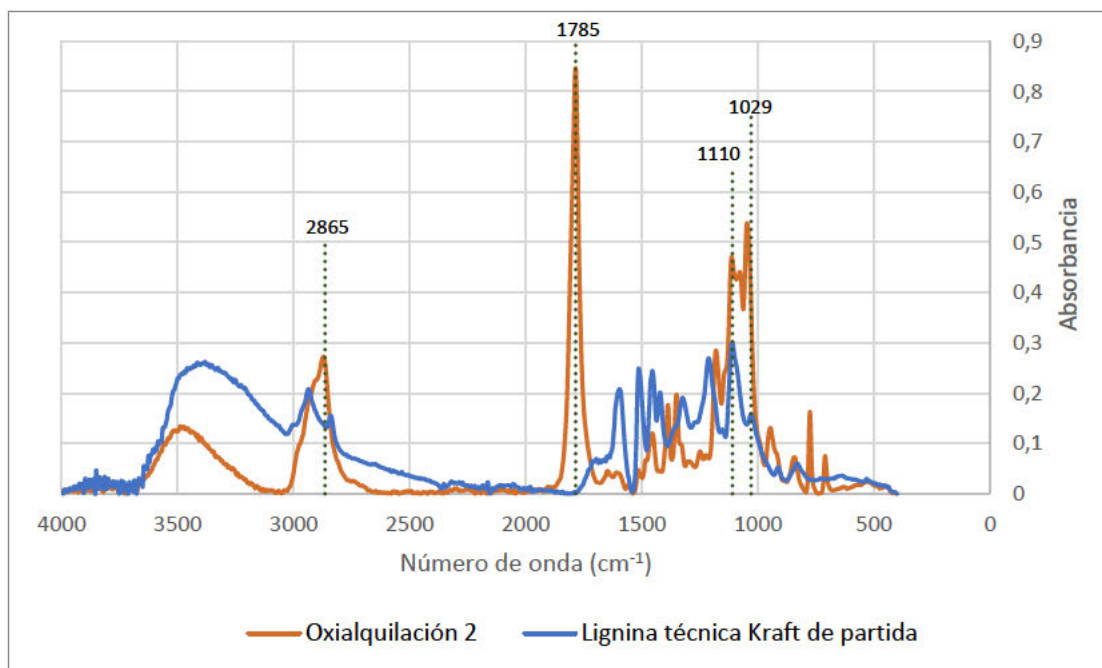


Figura 17. Comparación de los espectros FTIR de la lignina de partida y la muestra oxialquilada óptima (Fuente: Elaboración propia).

Se detecta un aumento en la intensidad de la banda correspondiente a  $2865\text{ cm}^{-1}$ , relacionado con la introducción de nuevos grupos C-H en la estructura. Además, en la banda de posición situada en  $1785\text{ cm}^{-1}$  se puede observar un gran pico en la muestra oxialquilada que no se detecta en la lignina de partida, este se debe al estiramiento de los enlaces C=O en las estructuras de carbonato resultantes de la reacción de transesterificación de la lignina con el  $\text{CO}_2$ . Por tanto, la presencia de esta banda intensa, relacionada con la formación de enlaces éster como consecuencia de la reacción de oxialquilación, indica que el mecanismo de reacción propuesto parece adecuado.

Por otra parte, también se detectó un aumento de la intensidad en las bandas relacionadas con los alcoholes primarios ( $1110\text{ cm}^{-1}$ ) y los alcoholes secundarios ( $1029\text{ cm}^{-1}$ ). Concretamente este incremento se debe al estiramiento de los enlaces C-O de estos nuevos alcoholes formados (33, 45).

Consecuentemente, en base a los resultados se puede confirmar que la reacción de la lignina con el  $\text{CO}_2$  a través de los grupos hidroxilo se llevó a cabo correctamente y que este reactivo puede emplearse en la oxialquilación de la lignina estudiada como posible sustituto del óxido de propileno. Además, en la Figura 18 se puede observar que al comparar los espectros de las ligninas oxialquiladas preparadas se superponen demostrando que la reacción tuvo lugar en todas las condiciones de reacción ensayadas, la intensidad de las bandas varía dependiendo de

las condiciones de operación y no se pueden extraer conclusiones acerca del experimento óptimo en función de las bandas relacionadas con los grupos -OH.

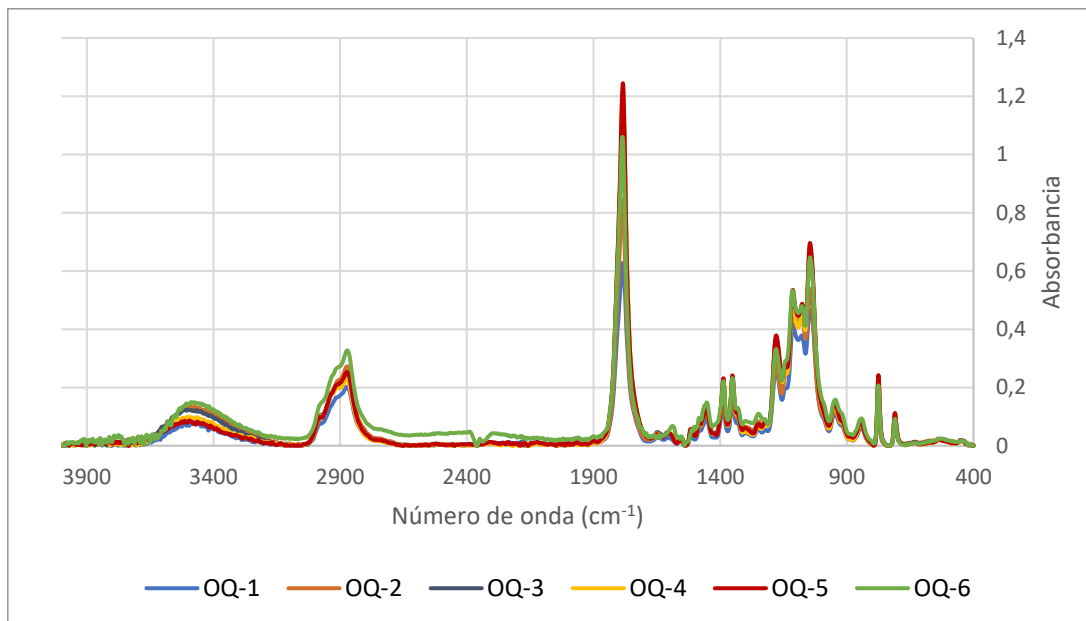


Figura 18. Comparación de los espectros de Infrarrojos por transformada de Fourier de las distintas muestras oxialquiladas (Fuente: Elaboración propia).

### 3.2.2 Análisis de los espectros de RMN-H

Se comprobó que la reacción tuvo lugar exitosamente empleando la espectroscopía RMN de protón, tal y como se mencionó anteriormente. En la Figura 19 se muestra el espectro completo a analizar y la ampliación de tres regiones de interés.

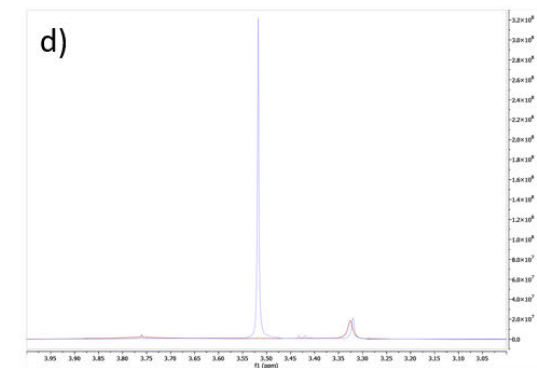
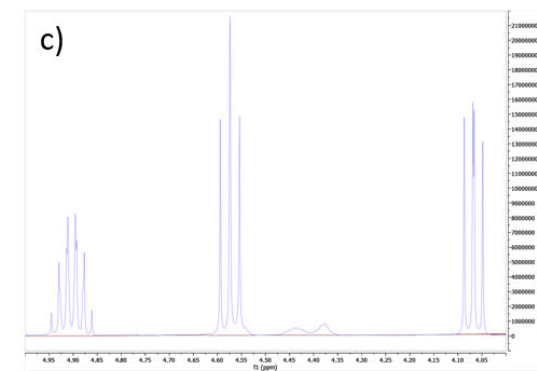
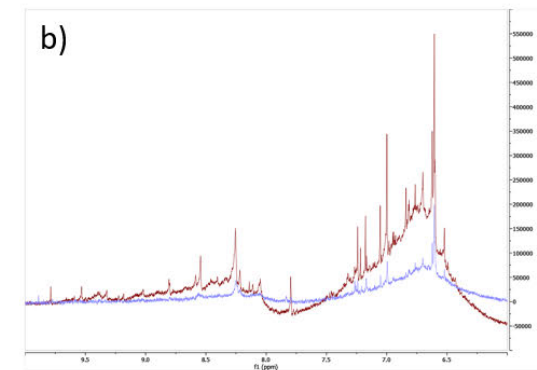
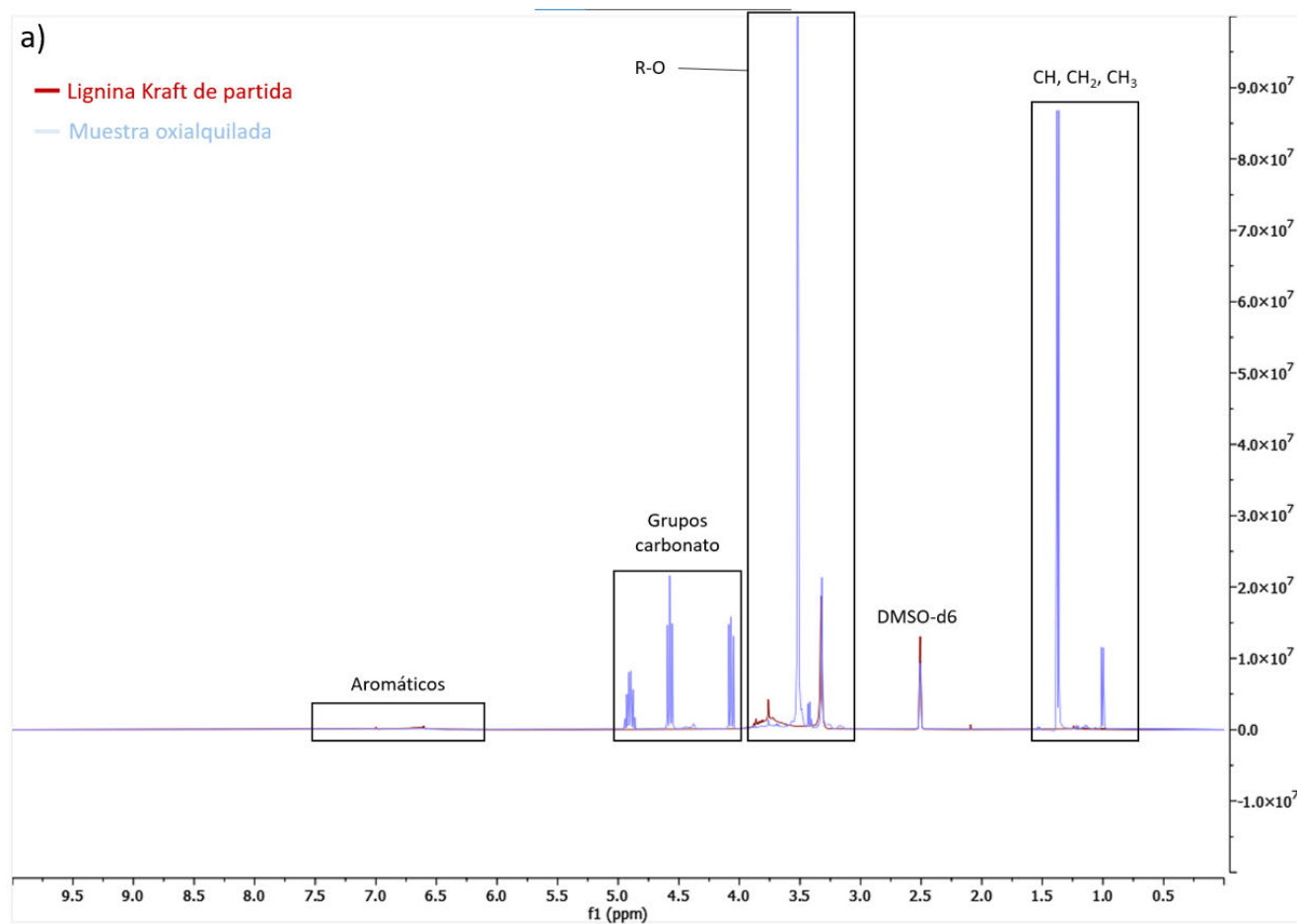


Figura 19. Espectros superpuestos de RMN-H de la lignina Kraft de partida y de la muestra oxialquilada con mayor  $I_{OH}$ . En a) se muestra el espectro completo, b) la región de los protones aromáticos ampliada, c) la ampliación de los grupos carbonato y d) amplía la región en la que aparecen los grupos metino, metileno y metilo unidos a un oxígeno (Fuente: Elaboración propia).

Se pueden diferenciar claramente las cuatro regiones de interés. Estas pueden asignarse a los protones en los grupos aromáticos (6,0 – 7,5 ppm), en los grupos carbonato (4 – 5 ppm), grupos CH, CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub> unidos a un oxígeno entre 3 – 4 ppm y a los nuevos protones de los grupos metino, metileno y metilo (0,5 – 1,5 ppm). Las regiones observadas y los cambios en ambos espectros están de acuerdo con lo mostrado por otros autores en artículos previos (33, 45, 46).

De esta forma, se puede confirmar la inserción de las cadenas oxialquiladas en la estructura de la lignina por la presencia de los intensos picos emergentes en la región 0,5 – 1,5 ppm, los cuales se asocian con los protones alquilo de las cadenas de carbono introducidas por la oxialquilación directa con [REDACTED] (45, 46), como se indicó anteriormente. Concretamente los grupos CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub> se corresponden con las bandas situadas en 1,4 ppm y en 1,0 ppm, respectivamente.

Por otra parte, la espectroscopía RMN de protón confirma el éxito de la reacción debido a la presencia del intenso pico en 3,5 ppm (Figura 19.d) relacionado con los protones de los nuevos grupos alquilo unidos a un oxígeno introducidos en la estructura (46).

Los picos comprendidos entre 4 – 5 ppm, ver Figura 19.c, se corresponden con los protones de los ciclocarbonatos. Probablemente, según Sternberg et al. (46), este fenómeno sea el resultado de una reacción de transesterificación con exceso de [REDACTED] en la mezcla, además, esto concuerda con las bandas de estructuras carbonato observadas en el espectro del FTIR.

Por último, en la Figura 20 se muestra el espectro de todas las muestras oxialquiladas con [REDACTED] superpuestas. En base a lo observado, se puede concluir que, en general, todos los espectros tienen los mismos picos con diferentes intensidades y no se detecta la presencia de nuevos picos ni la ausencia de ninguno. Teniendo en cuenta esto y lo anteriormente mencionado se puede confirmar que la reacción de modificación de la estructura de la lignina tuvo lugar en todas las muestras con las diferentes condiciones de operación propuestas a distintos niveles de extensión.

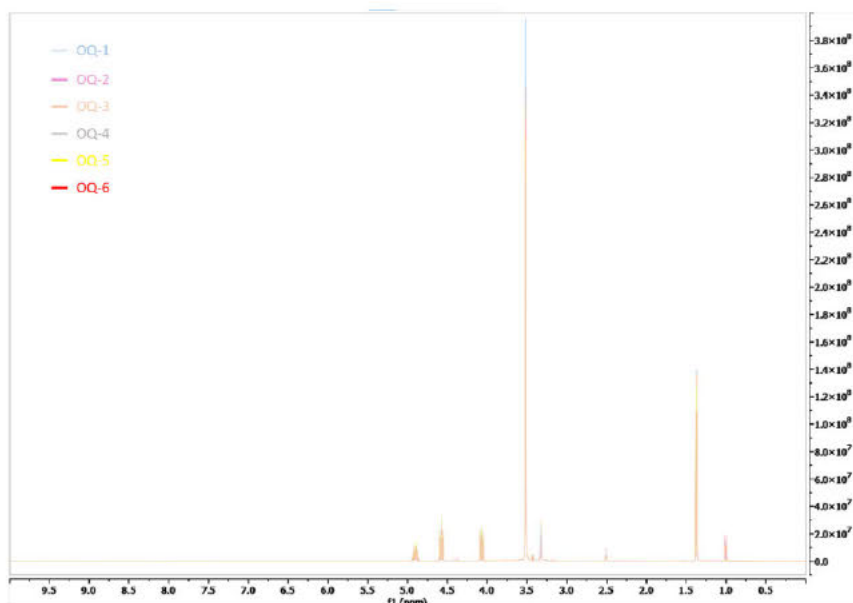


Figura 20. Espectros superpuestos de RMN-H de todas las muestras oxialquiladas con [REDACTED]  
(Fuente: Elaboración propia)

### 3.2.3 Análisis del contenido en hidroxilos

Los valores obtenidos para el índice de hidroxilos tras la oxialquilación de la lignina se encontraron en el rango entre [REDACTED] mg KOH/g<sub>Muestra</sub>, tal y como se puede observar en la Tabla 6. De esta forma, teniendo en cuenta que se cumple en todos los casos el criterio de validación de los resultados obtenidos, la reacción con mejores resultados se corresponde con los parámetros de la oxialquilación 2 que presenta el mayor valor del I<sub>OH</sub>.

Tabla 6. Valores obtenidos para el índice de hidroxilos de las muestras de lignina oxialquiladas con [REDACTED].

Exp	IOH (mg KOH/g <sub>muestra</sub> )	Media	SD <sup>1</sup>
1	[REDACTED]	[REDACTED]	5,98
2	[REDACTED]	[REDACTED]	6,05
3	[REDACTED]	[REDACTED]	5,46
4	[REDACTED]	[REDACTED]	3,87
5	[REDACTED]	[REDACTED]	8,10
6	[REDACTED]	[REDACTED]	0,85

<sup>1</sup>Desviación estándar de la media

En el experimento 1 establecido como punto de referencia de los parámetros evaluados se observó una ligera disminución en el  $I_{OH}$ , respecto a la LTK de partida. Si bien se consigue el efecto contrario al esperado, esto parece lógico teniendo en cuenta que puede tener lugar una disminución del contenido en grupos OH debido a las reacciones de condensación que se producen dentro de la estructura polimérica ramificada de la lignina (24).

De esta forma, si bien gracias a la eliminación de las restricciones estéricas y/o electrónicas de los grupos -OH estos presentan una mayor reactividad y, por tanto, a priori un mayor  $I_{OH}$  en las muestras oxialquiladas, este efecto puede verse contrarrestado debido a distintas reacciones demostradas por varios autores que dan lugar a una eliminación neta de estos grupos. Por ejemplo, la escisión de compuestos de bajo peso molecular (47 – 49), la activación de radicales (50) y la escisión de enlaces homolíticos (51) son procesos inducidos térmicamente, incluso a bajas temperaturas, que podrían contribuir al acoplamiento de la radicales dentro de la estructura de la lignina.

Consecuentemente, los parámetros de reacción deben ajustarse de forma precisa con el fin de favorecer la activación de los grupos hidroxilo en mayor medida que la pérdida neta de estos. En este sentido, los experimentos 2, 3, 4 y 6 han mostrado resultados satisfactorios demostrando la capacidad de aumentar el  $I_{OH}$  empleando [REDACTED] como agente oxialquilante, tal y como se puede observar en la Figura 21.

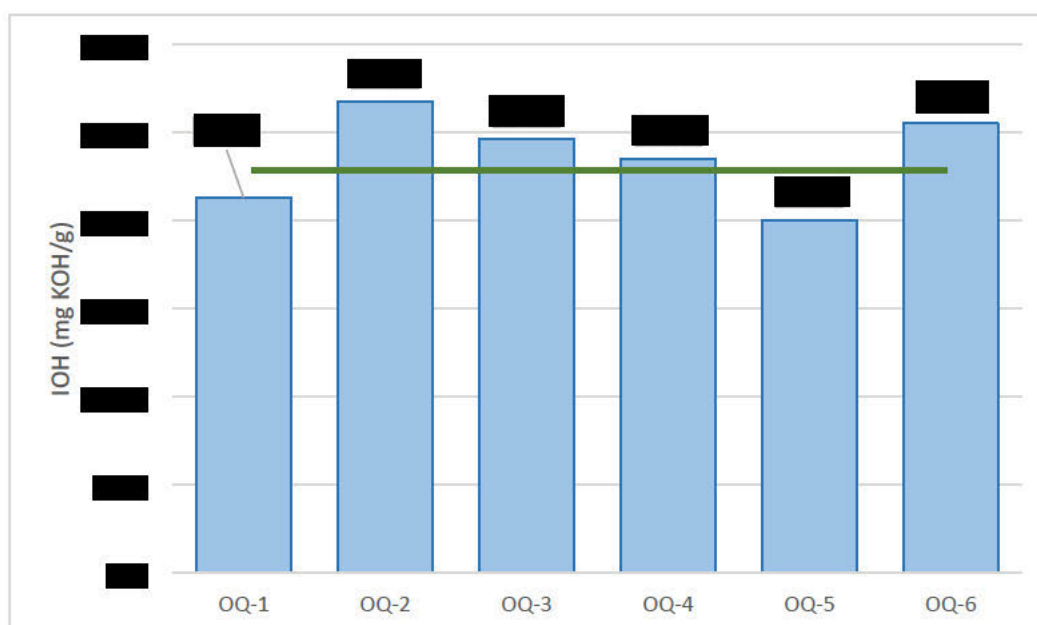


Figura 21. Índice de hidroxilos de las muestras oxialquiladas con [REDACTED] comparadas con la lignina de partida mostrada con una línea verde (Fuente: Elaboración propia).

En el experimento 2 se aumentó la relación L/ ( % w/w) a favoreciendo la reacción y obteniendo el valor más alto para el  $I_{OH}$ , un 25,8% superior respecto el número de hidroxilos de la lignina OQ-1. Por otra parte, en el experimento 3 dicha relación se disminuyó a observando también un incremento menor en el número de hidroxilos, un 15,7 % respecto a la lignina OQ-1. Teniendo en cuenta que la reacción tuvo lugar en ambos casos, tal y como se demuestra en el apartado anterior según el análisis FTIR, no se puede concluir de forma inequívoca que un aumento de la relación másica de lignina y conduzca a un valor óptimo del  $I_{OH}$ ; sin embargo, sí se puede afirmar que el valor para dicha relación ha conducido a los mejores resultados y se puede establecer como un óptimo local en el rango de estudio.

Por otra parte, en el experimento 4 se evaluó el efecto producido por una disminución en la cantidad . En lo que respecta al índice de hidroxilos apenas se observó un aumento de este parámetro respecto a la lignina de partida; sin embargo, este experimento sí parece demostrar que interacciona durante la reacción teniendo en cuenta que el resto de los parámetros se mantuvieron igual que en el experimento 1. Por tanto, en base a los resultados una disminución en la cantidad de añadido apunta a un menor número de reacciones de condensación y, consecuentemente, en una menor pérdidas de grupos hidroxilo en la estructura de la lignina. Además, la viscosidad y apariencia del producto obtenido cumplen con los requisitos establecidos para obtener una buena manipulación en su aplicación como ligante de mezclas asfálticas.

En los experimentos 5 y 6 se modificó la temperatura de reacción con la finalidad de evaluar su efecto en la activación del número de grupos -OH del biopolímero. La disminución de en el experimento 5 condujo a un valor del  $I_{OH}$  significativamente menor que en la lignina de partida; sin embargo, el tuvo un efecto positivo aumentando el índice de hidroxilos hasta ) acercándose al valor obtenido para la lignina OQ-2. Consecuentemente, en la temperatura de reacción favorece de forma inequívoca la activación de los grupos -OH.

### 3.3 Oxipropilación

De forma similar al apartado anterior se analizarán los resultados de los análisis de las muestras obtenidas tras la oxipropilación de la lignina de partida. Se compararán los espectros obtenidos por espectroscopía FTIR y RMN-H para corroborar que la reacción llevada a cabo tuvo lugar y, además, se evaluará la influencia de las condiciones de operación sobre el índice de hidroxilos aplicando la metodología de las superficies de respuesta con el fin de encontrar un

valor óptimo para los distintos parámetros estudiados. En la Figura 22 se puede observar una imagen de la lignina tras la reacción de oxipropilación, el resultado es de nuevo un producto líquido viscoso de color oscuro.



Figura 22. Lignina técnica Kraft de partida y producto obtenido tras la oxipropilación (Fuente: Elaboración propia).

Cabe destacar que en contraste con lo que se había comentado antes según (6), no se observó un decrecimiento repentino de la presión. A medida que la temperatura aumentó hasta alcanzar el valor especificado por la reacción, también aumentó la presión hasta el valor más alto tras el que el [REDACTED] reaccionó de forma paulatina y la presión disminuyó hasta cero en un periodo de tiempo comprendido [REDACTED] aproximadamente en función de las condiciones de reacción (la dependencia del tiempo de reacción de los distintos parámetros se analizará posteriormente con la metodología de superficies de respuesta posteriormente).

### 3.3.1 Análisis de los espectros de FTIR

El análisis de los cambios en los grupos funcionales de la estructura de la lignina mediante FTIR ha permitido confirmar que la reacción de oxipropilación ha tenido lugar, dichos cambios se contrastaron con resultados bibliográficos. Además, el espectro FTIR para la lignina oxipropilada obtenida en las mejores condiciones de operación, se ha comparado con los espectros de las ligninas Kraft de partida y la lignina oxialquilada elegida (OQ-2).

De acuerdo a *Cateto et al.* (6) se procedió a la identificación de los picos característicos debidos a la reacción, el espectro correspondiente a la lignina oxipropilada 2 (OP-2) se puede observar junto con el de la lignina de partida en la Figura 23. El primer cambio significativo observado se sitúa en la región comprendida entre  $2800 - 2970 \text{ cm}^{-1}$ , en este se detecta un

importante incremento de las bandas y un desplazamiento de las mismas como consecuencia del estiramiento de los enlaces C-H en los grupos metileno (-CH<sub>2</sub>) insertados.

Además, se produce también una reducción de intensidad clara en el pico carbonilo situado a 1714 cm<sup>-1</sup>. Por otra parte, debido a la oxipropilación se observa un aumento de la intensidad en la región situada entre 1000 – 1100 cm<sup>-1</sup> como consecuencia del estiramiento de los enlaces C-H y C-O así como de la incorporación de grupos de óxido de polipropileno en la estructura de la lignina (52).

Por último, cabe destacar que en artículo de *Cateto et al.* (6) se hace referencia a un aumento de la banda a 1349 cm<sup>-1</sup> confirmando la introducción de grupos CH<sub>3</sub> en la estructura de la lignina. Este indicador no se observa en los resultados obtenidos, además, esto tampoco se menciona en otras publicaciones científicas relacionadas (52) y la afirmación del autor parece difusa en base a los resultados mostrados.

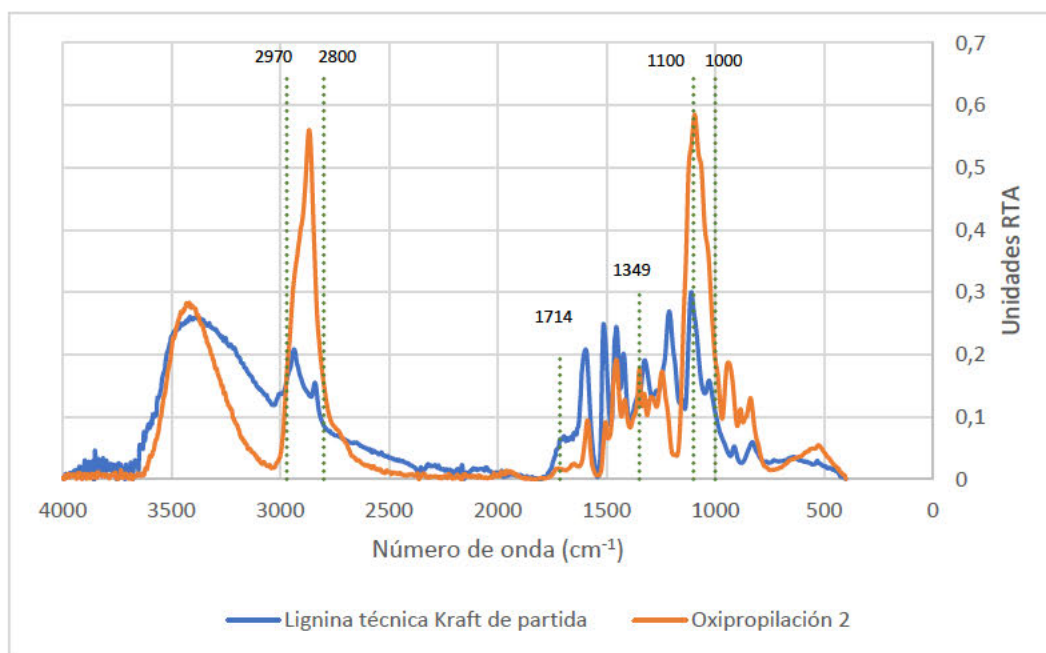


Figura 23. Identificación de picos característicos en la muestra oxipropilada óptima y comparación con el espectro de la lignina de partida (Fuente: Elaboración propia)

Por tanto, se puede afirmar que la reacción de oxipropilación ha tenido lugar exitosamente en base a los resultados encontrados con el análisis de espectroscopía por FTIR. En la Figura 24 se representan todos los espectros FTIR de las muestras oxipropiladas, sin observar ninguna diferencia entre ellos, por lo que se puede afirmar que la oxipropilación tuvo lugar exitosamente en todas ellas de acuerdo a lo anteriormente mencionado.

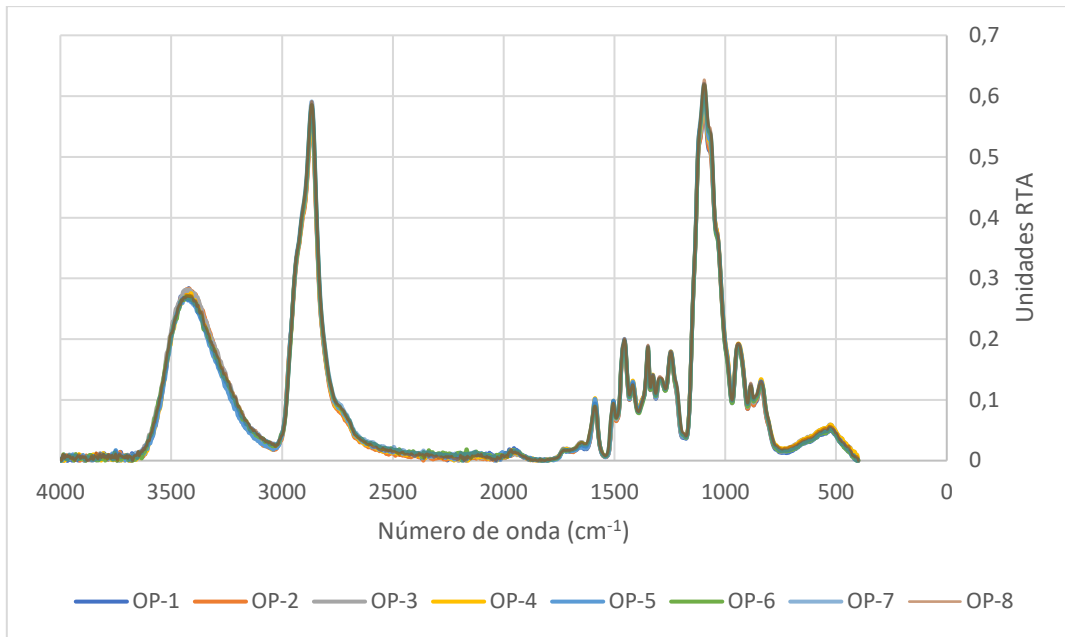


Figura 24. Comparación de los espectros de Infrarrojos por transformada de Fourier de las distintas muestras oxipropiladas (Fuente: Elaboración propia).

A continuación, en la Figura 25 se compara el espectro de las muestras oxipropilada y oxialquilada que lograron un mayor índice de hidroxilos. Si bien existen diferencias claras, siendo la más evidente el pico situado en  $1785\text{ cm}^{-1}$  en la muestra oxialquilada debido a los enlaces  $\text{C}=\text{O}$ , el espectro muestra cierto parecido dado que mantiene la *footprint* de la lignina de partida.

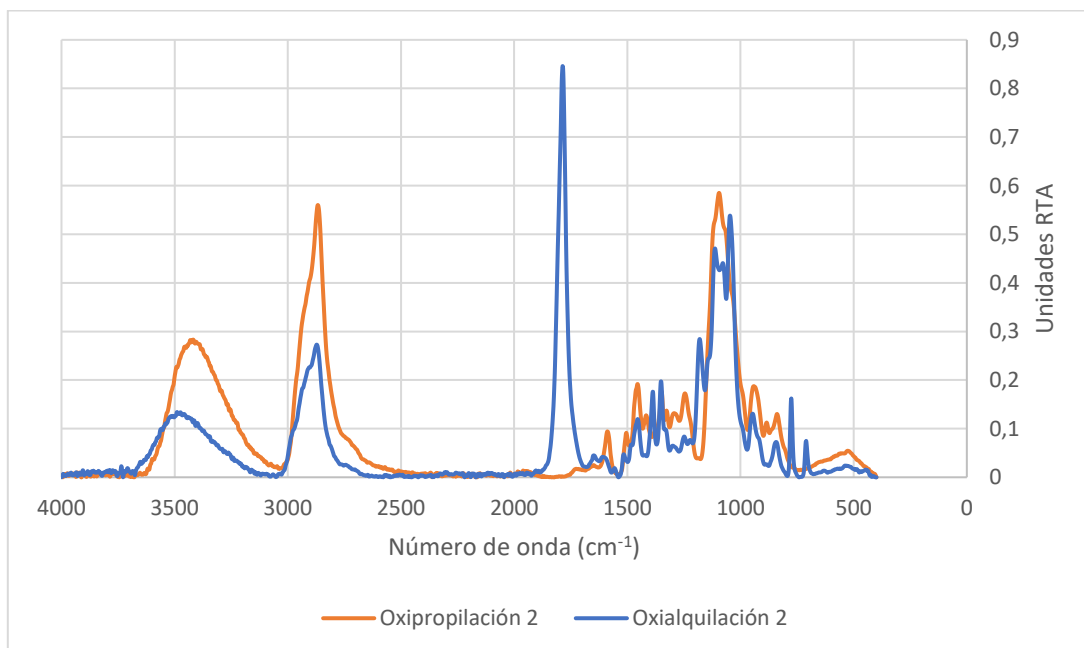


Figura 25. Comparación del espectro FTIR de las muestras óptimas de las reacciones de oxialquilación y oxipropilación (Fuente: Elaboración propia).

### 3.3.2 Análisis de los espectros de RMN-H

Se comprobó que la reacción de oxipropilación tuvo lugar exitosamente a través de espectroscopía de RMN de protón. En la Figura 26.a se puede observar que la lignina oxipropilada muestra diferencias claras en comparación con la lignina Kraft de partida.

En la Figura 26.b se pueden identificar los protones de los anillos aromáticos (6 – 7,5 ppm) claramente pese a la relativa baja intensidad de los picos como consecuencia de la prevalencia de los grupos metino y metilenos unidos a un átomo de oxígeno. Dicha prevalencia se debe a los injertos de grupos de óxido de polipropileno en la estructura de la lignina como consecuencia de la reacción.

De esta forma, tal y como se observa en la Figura 26.d hay un importante aumento de la intensidad de los picos comprendidos entre 3 – 4 ppm debido a los grupos  $-CH_2$  unidos a un oxígeno incorporados. Por otra parte, se puede observar también un leve aumento de los picos en la región entre 0,5 – 1 ppm debido a la inserción de grupos metilo ( $-CH_3$ ). Esto, además de concordar con el mecanismo de reacción propuesto, ha sido observado también en otros artículos científicos como los publicados por *Nadji et al.* (21) y *Li et al.* (52) siendo indicativo de que la reacción transcurre con éxito.

Además, a partir de la Figura 27, en la que se superponen los espectros obtenidos para todas las muestras oxipropiladas, se puede afirmar que para las distintas condiciones de operación esta ha tenido lugar en mayor o menor extensión. Por otra parte, el pico con mayor intensidad correspondiente a los grupos  $CH_2$  en 3,5 ppm es el del experimento 2 (Tabla 4) siendo esta muestra de lignina la de mayor  $I_{OH}$ , tal y como demostrará posteriormente.

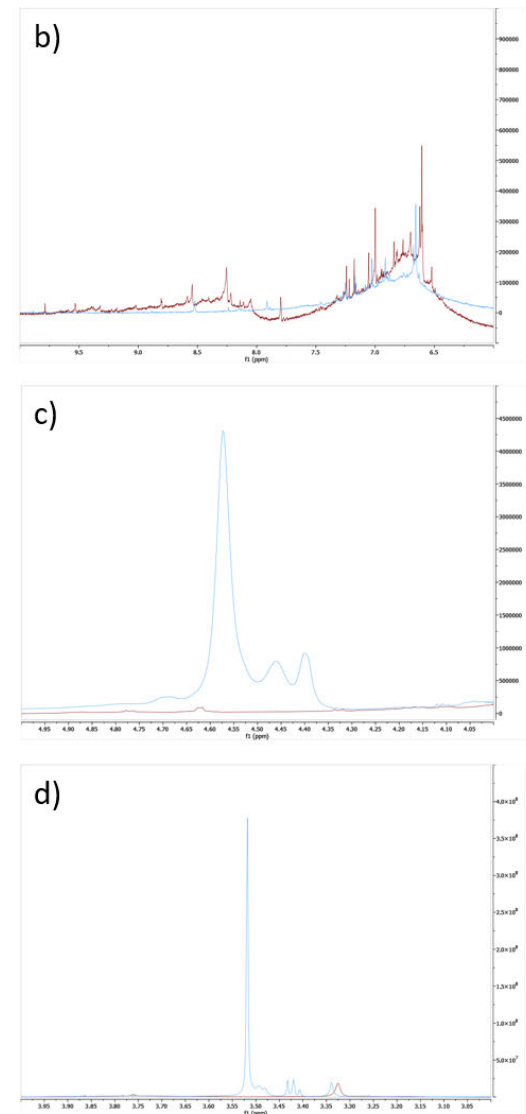
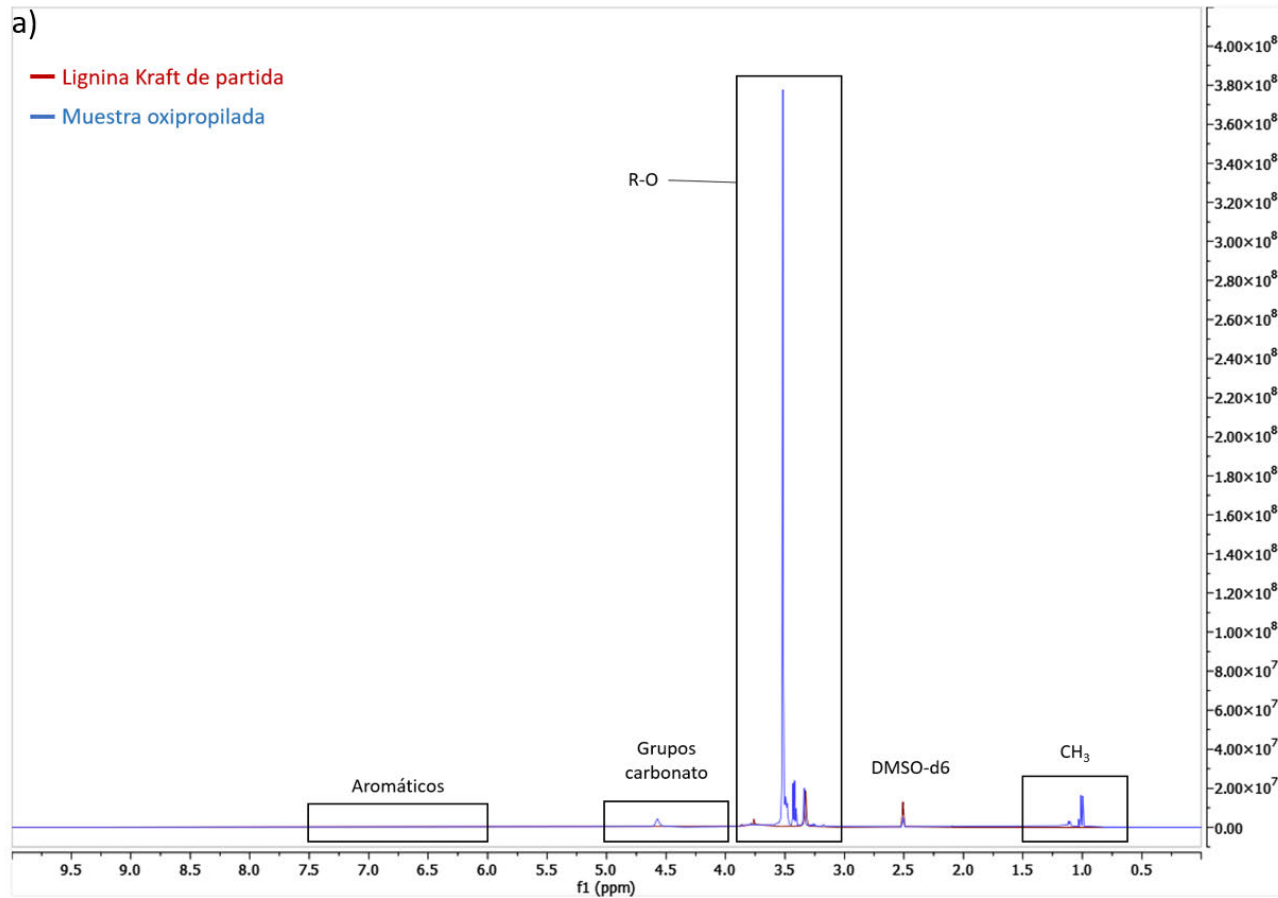


Figura 26. Espectros superpuestos de RMN-H de la lignina Kraft de partida y de la muestra OP-2. En a) se muestra el espectro completo, b) la región de los aromáticos ampliada, c) la ampliación de los grupos carbonato y d) amplía la región en la que aparecen los nuevos grupos metino, metileno y metil unidos a un átomo de oxígeno (Fuente: Elaboración propia)

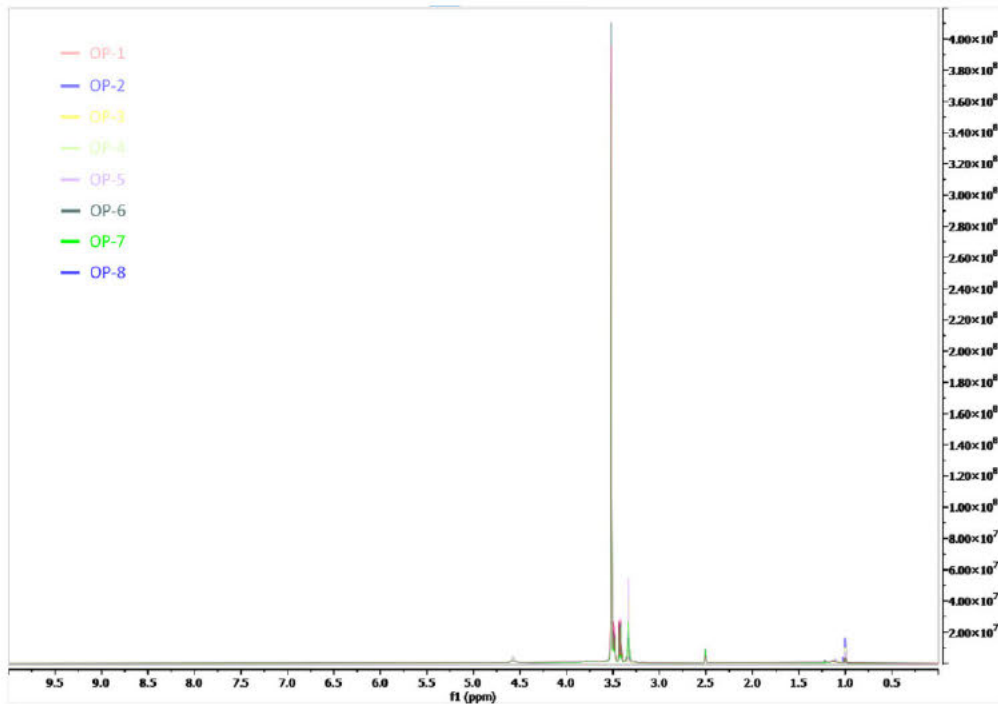


Figura 27. Espectros superpuestos de RMN-H de todas las muestras oxialquiladas con óxido de propileno (Fuente: Elaboración propia)

En la Figura 28 se comparan los espectros de las modificaciones con mejores resultados respecto al índice de hidroxilos para las dos oxialquilaciones. Se observan diferencias claras entre ambos espectros tal y como se discute a continuación.

La intensidad de los picos en la región de los grupos carbonato en la lignina oxipropilada es significativamente inferior respecto a la lignina oxialquilada con [REDACTED]

En lo que respecta a la región comprendida entre 3 – 4ppm, correspondiente con los grupos alquilo unidos a un oxígeno, la intensidad del pico de la muestra oxipropilada [REDACTED]

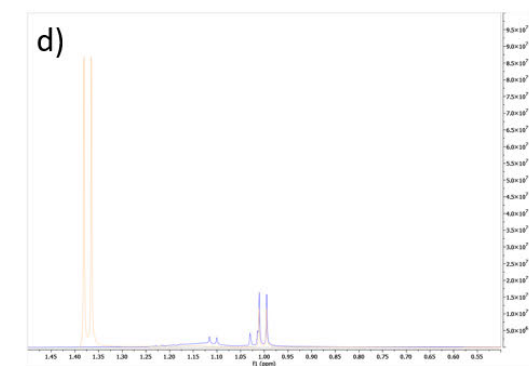
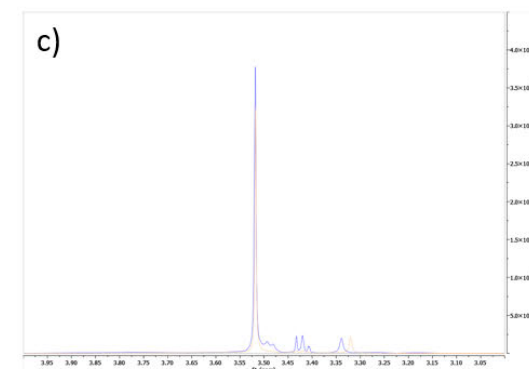
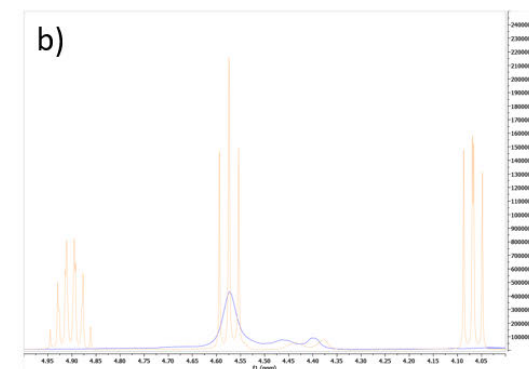
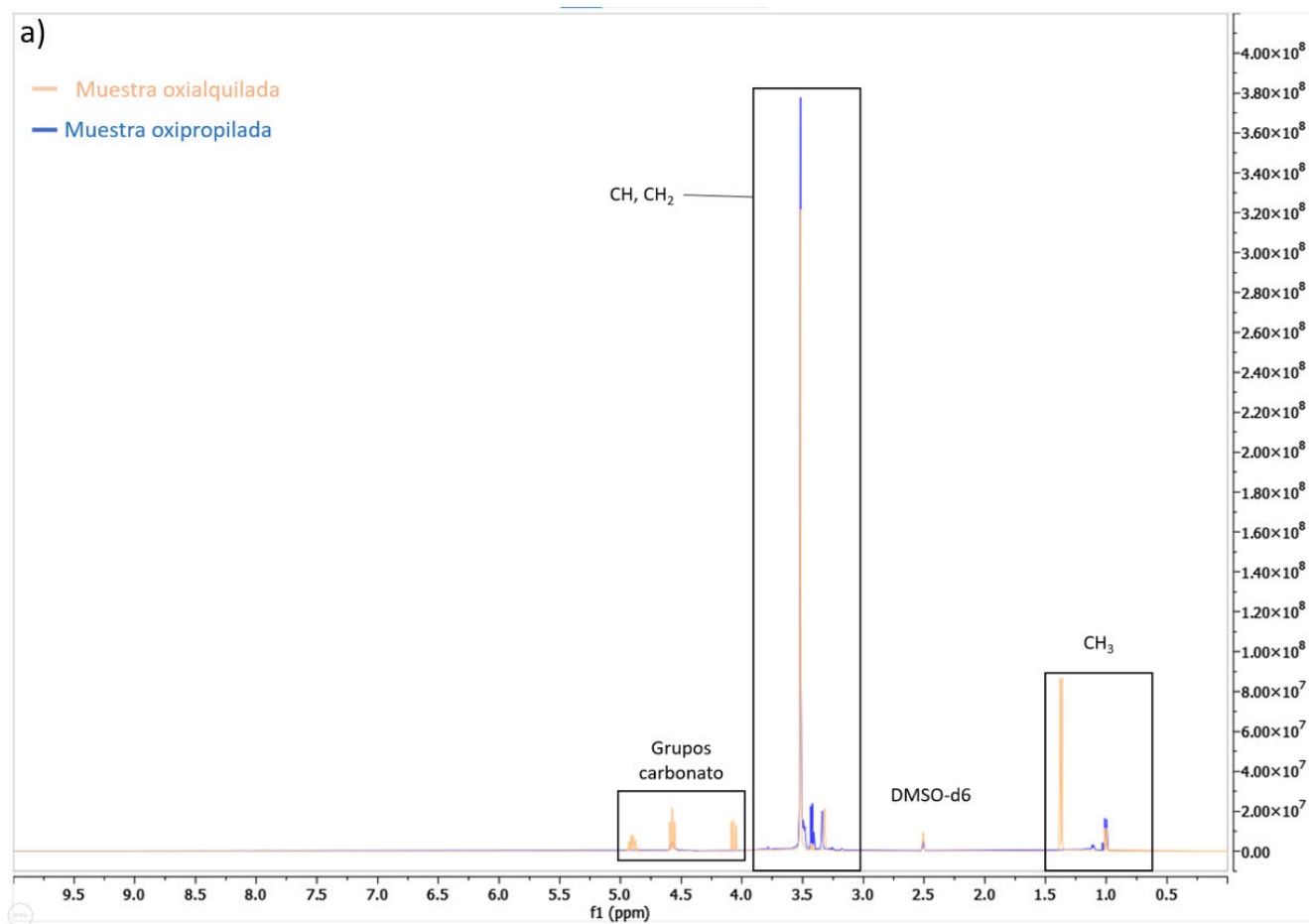


Figura 28. Espectros superpuestos de RMN-H de las muestras oxipropilada y oxialquilada con mayor índice de hidroxilos. En a) se muestra el espectro completo b) la ampliación de los grupos carbonato, c) amplía la región en la que aparecen los nuevos grupos metino y metileno y d) muestra la región de los grupos metilo (Fuente: Elaboración propia).

Como se demostrará posteriormente, el índice de hidroxilos de la muestra oxipropilada es significativamente superior al de la muestra oxialquilada. De esta forma, se puede afirmar que, si bien se ha producido una inserción de cadenas carbonadas a la estructura de la lignina durante la oxialquilación, la longitud de estas no siempre es suficiente para lograr eliminar los impedimentos estéricos y/o electrónicos de los grupos -OH.

### 3.3.3 Índice de hidroxilos y análisis de superficies de respuesta

En las reacciones de oxipropilación con óxido de propileno los valores obtenidos para el índice de hidroxilos se situaron entre [redacted] mg KOH/g<sub>Muestra</sub>, tal y como se puede observar en la Tabla 7. En base a los datos, se cumplen los criterios de validación de los resultados y el valor máximo se corresponde con las condiciones de reacción correspondientes al experimento 2.

Tabla 7. Valores obtenidos para el índice de hidroxilos de las muestras de lignina oxipropiladas con [redacted].

Exp	IOH (mg KOH/g <sub>muestra</sub> )	Media	SD <sup>1</sup>
1	[redacted]	[redacted]	7,65
2	[redacted]	[redacted]	4,81
3	[redacted]	[redacted]	5,30
4	[redacted]	[redacted]	4,33
5	[redacted]	[redacted]	3,10
6	[redacted]	[redacted]	3,22
7	[redacted]	[redacted]	1,29
8	[redacted]	[redacted]	6,14

<sup>1</sup>Desviación estándar de la media

Por otra parte, en la Figura 29 se comparan los valores del I<sub>OH</sub> obtenidos de las muestras oxipropiladas con el de la lignina de partida y con el máximo resultante de la oxialquilación con [redacted] (OQ-2). Tal y como se puede observar, en todos los casos los grupos

hidroxilo reactivos de las muestras oxipropiladas han sido superiores tanto a la lignina de partida como al óptimo de la oxialquilación, siendo el valor más alto de este ensayo experimental la OP-2 con un índice de hidroxilos de 342,98 mg KOH/g<sub>muestra</sub>.

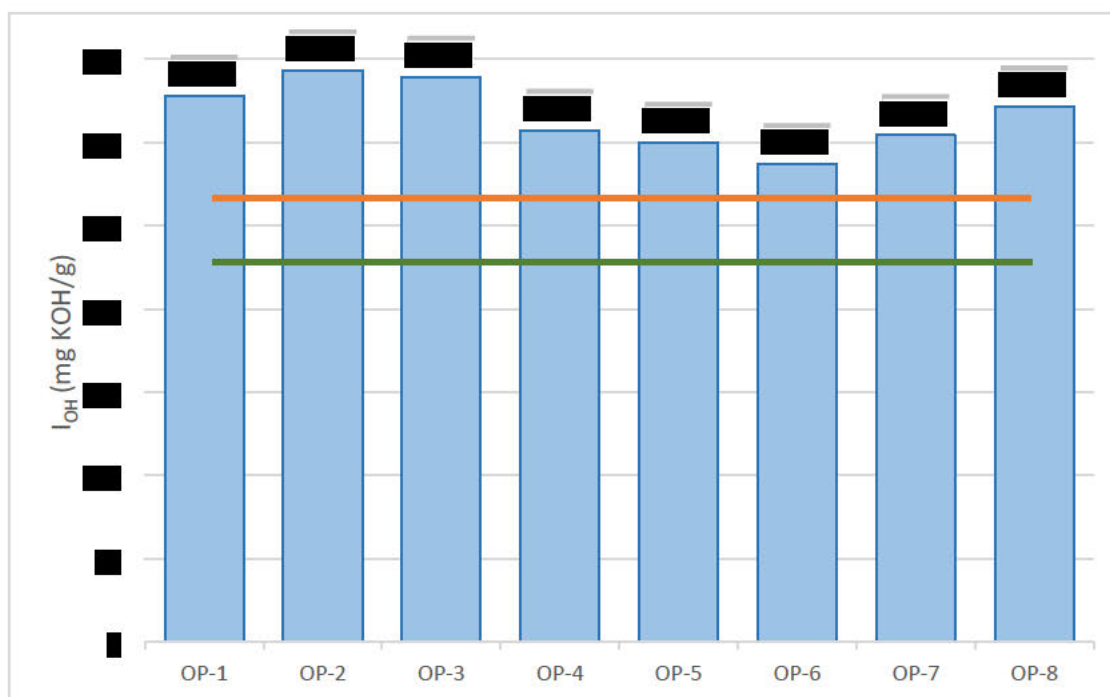


Figura 29. Índice de hidroxilos de las muestras oxipropiladas con [redacted] comparadas con la lignina de partida, mostrada con una línea verde, y con el valor máximo de la oxialquilación con [redacted], mostrada con una línea naranja (Fuente: Elaboración propia)

En este caso la metodología de optimización de los parámetros de reacción se analizará estadísticamente según el diseño Doehlert planteado. Nótese que el valor obtenido para las experiencias 1 y 8 (punto central del diseño por duplicado) está muy próximo siendo la diferencia entre ambos menor a la desviación estándar de las medidas, esto se atribuye a la variabilidad inherente a la técnica de análisis empleada, resultando así en una buena repetibilidad del experimento.

Realizado el análisis estadístico de los resultados encontrados según el diseño Doehlert planteado (Tabla 2) y utilizando el software IBM® SPSS® Statistics se obtuvo el modelo de predicción para el índice de hidroxilos según las condiciones de la reacción (ecuación [3]). Para un nivel de significación del 95%, se eliminaron de la ecuación, los términos cuadráticos  $x_1^2$  de la variable [redacted]/L y de la interacción entre esa variable y la temperatura ( $x_1 \cdot x_2$ ) al resultar su significación  $\text{sig} > 0,05$ .

$$I_{OH} = 322,854 + 22,716 \cdot x_1 + 16,009 \cdot x_2 - 18,047 \cdot x_2^2 \quad [3]$$

Donde  $I_{OH}$  es el índice de hidroxilos en mg KOH/g<sub>muestra</sub>,  $x_1$  es la relación másica ■/L codificada y  $x_2$  la temperatura codificada. De acuerdo con la ecuación el índice de hidroxilos viene dado por un polinomio de segundo orden con cuatro coeficientes.

Se observa que el efecto de la relación másica ■/L es estrictamente lineal teniendo en cuenta que la ecuación presenta un término positivo de primer orden con un coeficiente de 22,716. Sin embargo, no se observa lo mismo para la temperatura, cuyo efecto no es estrictamente lineal dado que presenta un término positivo de primer orden y un término negativo cuadrático (con valores de sus coeficientes 16,009 y -18,047, respectivamente).

Consecuentemente, un incremento en la relación ■/L conduce directamente a un aumento del índice de hidroxilos; sin embargo, el término cuadrático negativo de la temperatura indica la existencia un punto crítico donde el  $I_{OH}$  es máximo.

A partir de las ecuaciones [1] y [3] se obtiene la ecuación [4], mostrada a continuación, que permite obtener el índice de hidroxilos ( $I_{OH}$ , mg KOH/g<sub>muestra</sub>) esperado en la reacción a partir de las variables descodificadas. De esta forma, en esta ecuación se introduce directamente el valor porcentual de la relación másica ■/L y el valor de la temperatura en grados Celsius.

$$I_{OH} = - 8.642,294 + 136,843 \cdot 10^{-2} \cdot \text{■}/L + 138,125 \cdot T - 541,410 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 \quad [4]$$

A partir de este modelo se construyó la superficie de respuesta y el dibujo del contorno de esta para el índice de hidroxilos en función de las condiciones de operación estudiadas, ver Figura 30. En esta figura se pueden observar a simple vista los efectos cuadráticos de la temperatura y que no se ha encontrado el valor óptimo en la región, dado que no se ven círculos completos que indiquen la presencia de un punto crítico; sin embargo, sí se observa que hay un máximo fuera de la región de estudio.

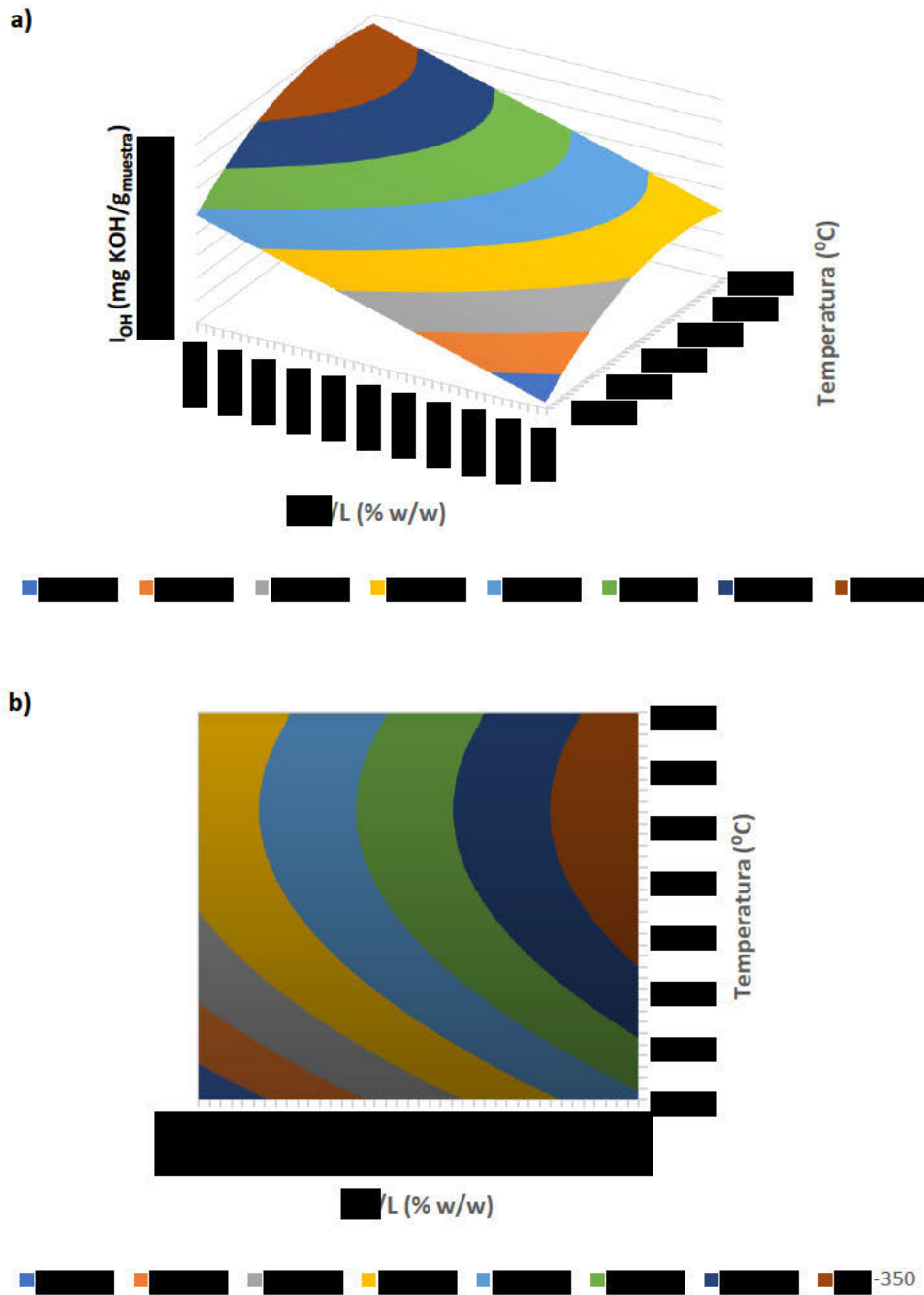


Figura 30. a) Superficie de respuesta y b) dibujo del contorno de la relación másica  $L$ /Lignina Kraft vs la temperatura para el índice de hidroxilos (mg KOH/g<sub>muestra</sub>) obtenido tras la reacción (Fuente: Elaboración propia).

Además, los máximos valores locales se encuentran claramente desplazados hacia la parte superior derecha de la Figura 30.b indicando que el óptimo se sitúa hacia esa región. Consecuentemente, al aumentar tanto la relación  $L$  como la temperatura se logran mayores  $I_{OH}$  y se ha encontrado la temperatura de reacción óptima según el efecto cuadrático observado.

Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado, se obtuvo el valor óptimo de la temperatura de reacción derivando parcialmente la ecuación [3] e igualándola a cero. De esta forma, se obtuvo un valor máximo del  $I_{OH}$  de [REDACTED] mg KOH/g<sub>muestra</sub> para una relación másica [REDACTED]/L y una temperatura de [REDACTED], respectivamente.

Finalmente se comprobó la significación del modelo en base a distintos criterios estadísticos. Para que el modelo sea significativo los valores calculados según la ecuación [3] deben ser muy próximos a los obtenidos experimentalmente en función de los distintos parámetros de reacción. Consecuentemente, al representar gráficamente  $I_{OH,Calculado}$  frente al  $I_{OH,Experimental}$  los puntos obtenidos deben ajustarse a una recta de pendiente unitaria con la forma  $y = x$ . Teniendo esto en cuenta, al observar la Figura 31 sí se puede afirmar que el modelo inicialmente parece significativo y que los valores calculados por este no se alejan demasiado de los obtenidos experimentalmente.

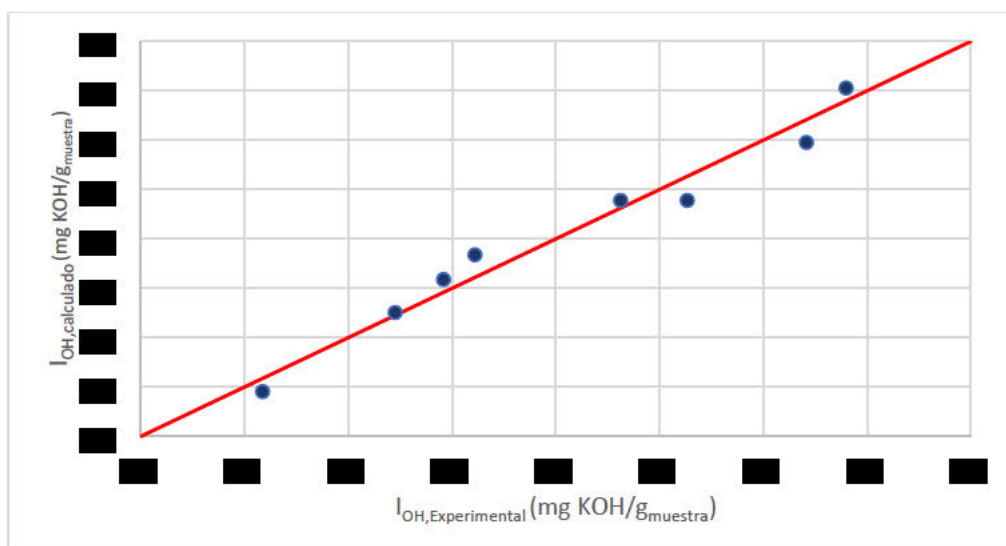


Figura 31. Valores calculados del  $I_{OH}$  con el modelo frente a los obtenidos experimentalmente (en rojo se señala la recta  $y = x$ , Fuente: Elaboración propia)

Además, se comprobó la bondad del ajuste del modelo mediante el coeficiente de correlación  $R^2$  siendo el valor de este 0,9678. Esto indica que el 96,78% de la variación total en la actividad residual fue explicada por el modelo ajustado. Por otra parte, el coeficiente de correlación ajustado del modelo ( $R^2$  ajustado = 0,9436) es lo suficientemente alto para inclinarse por una buena significancia del modelo.

Por último, el análisis de la varianza (ANOVA) muestra un valor de significación del modelo de 0,002. Consecuentemente, en base a este criterio también se puede afirmar que el modelo es significativo dado que  $sig < 0,05$ .

En lo que respecta al tiempo de reacción también se modelizó este parámetro dependiente, tal y como se mencionó anteriormente. En este caso el modelo obtenido se presenta en la ecuación [5], nótese que solo hay un término positivo lineal para la relación  $\text{■}/L$  y un término cuadrático negativo para la temperatura.

$$t_{\text{Reacción}} = 2,150 + 0,632 \cdot x_1 - 1,177 \cdot x_2^2 \quad [5]$$

Sustituyendo las variables codificadas según la ecuación [1] resulta la ecuación [6].

$$t_{\text{Reacción}} = -553,993 + 8,828 \cdot \text{■}/L - 35,310 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 \quad [6]$$

El valor de  $R^2$  alcanzado es de 0,929 y el ajustado de 0,864, ambos dentro de lo aceptable para un modelo de este tipo; sin embargo, se observa una mayor dispersión entre los valores experimentales y los calculados por el modelo (ver Figura 32) en comparación al obtenido para el  $I_{OH}$ . Pese a ello, sí se puede observar claramente en la Figura 33 que a mayor relación  $\text{■}/L$  se requiere un mayor tiempo de reacción. Por otra parte, no se puede dar una conclusión certera sobre el efecto de la temperatura ya que para un valor fijo en la relación  $\text{■}/L$  se obtienen tiempos de reacción iguales en ambos extremos de este parámetro (en los valores mínimo y máximo) alcanzándose el valor máximo en el nivel 0.

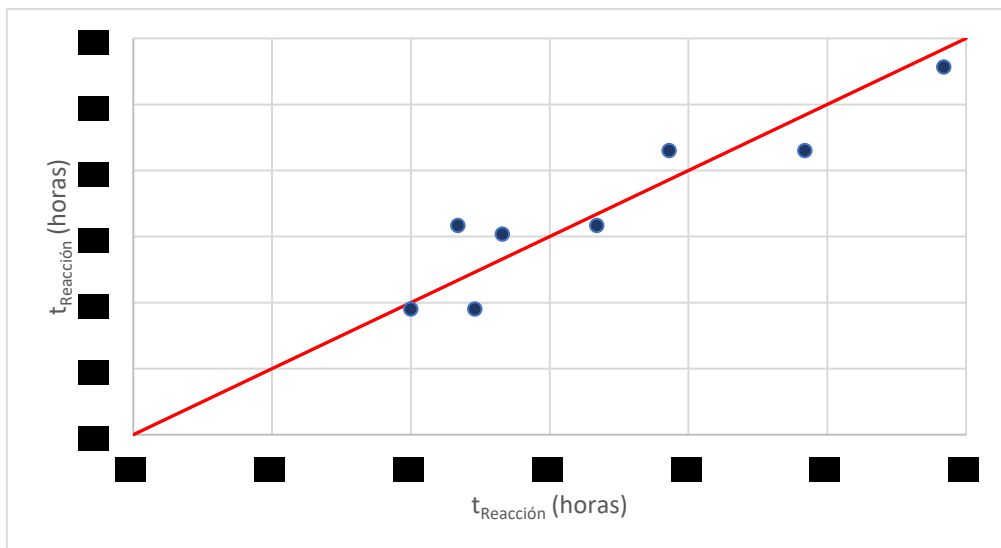


Figura 32. Valores calculados del tiempo de reacción con el modelo frente a los obtenidos experimentalmente (en rojo se señala la recta  $y = x$ , Fuente: Elaboración propia)

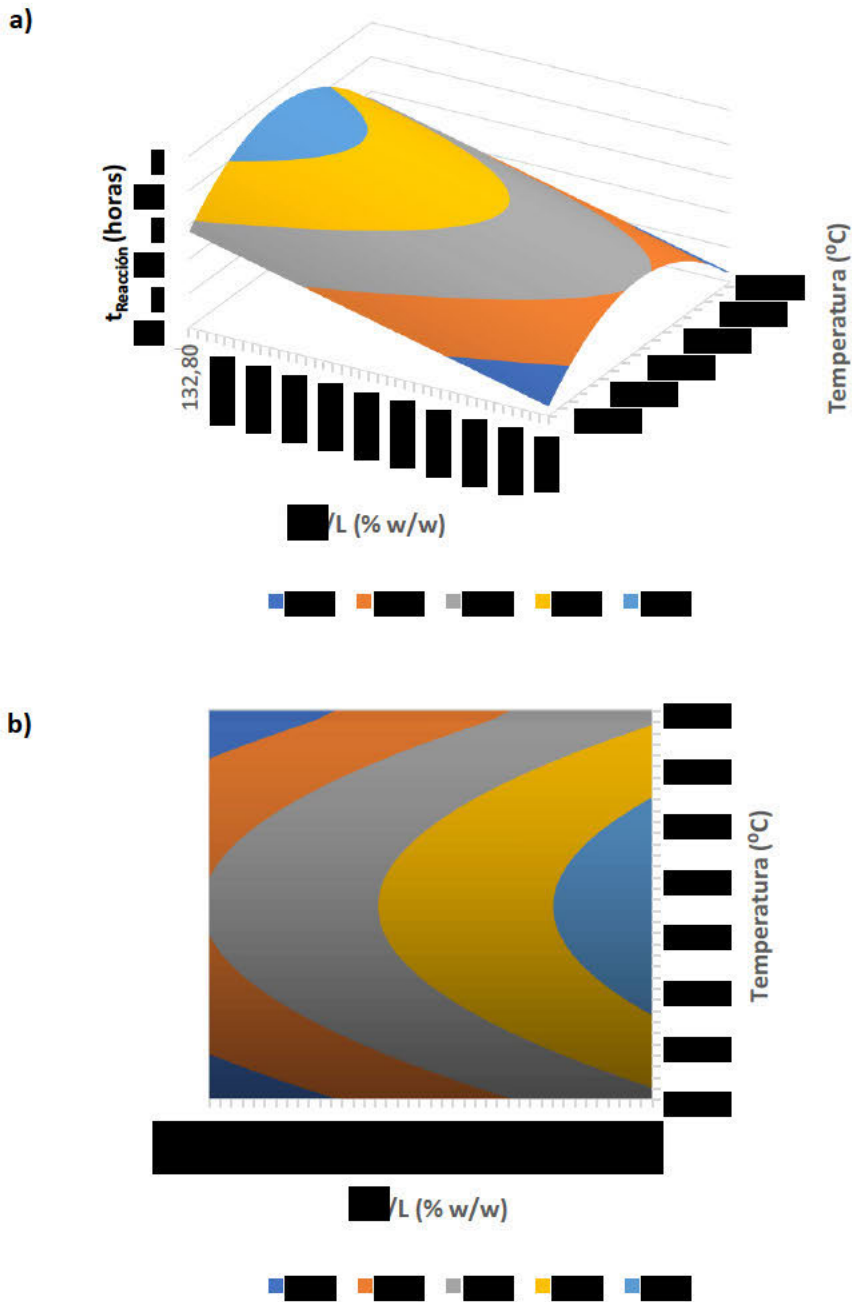


Figura 33. a) Superficie de respuesta y b) dibujo del contorno de la superficie de respuesta de la relación másica  $L$  / Kraft vs la temperatura para el tiempo de reacción (h) (Fuente: Elaboración propia).

### 3.4 Esterificación

En el presente apartado se analizarán las muestras obtenidas tras la reacción de esterificación evaluando el índice de hidroxilos y aplicando de nuevo análisis de superficie de respuestas con el fin de optimizar los parámetros de reacción estudiados. Además, se evaluarán y compararán los espectros FTIR con el fin de comprobar que la reacción ha tenido lugar adecuadamente. En la Figura 34 se puede observar la lignina obtenida tras la esterificación y posterior secado y molienda, el producto obtenido es un polvo fino de color oscuro.



Figura 34. Lignina Kraft de partida y producto obtenido tras la esterificación (Fuente: Elaboración propia)

### 3.4.1 Análisis de los espectros de FTIR

Se llevó a cabo el análisis de las muestras esterificadas empleando la espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier con el fin de determinar que la reacción tuvo lugar exitosamente. En la Figura 35 se recoge el espectro obtenido para la muestra seleccionada como la que presentó un mayor número de grupos -OH, correspondiente al experimento 6 (Tabla 4), y se compara con el de la lignina de partida, además, se señalan las bandas de mayor interés para compararlas con resultados bibliográficos de otros autores.

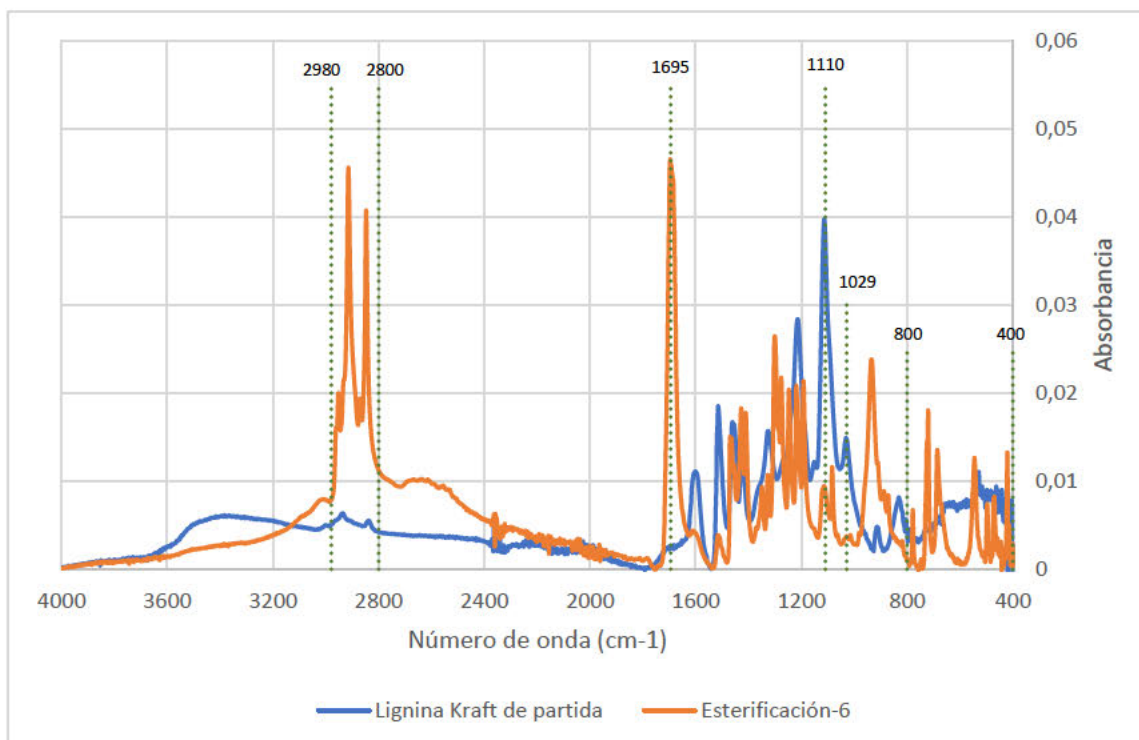


Figura 35. Espectro comparativo de Infrarrojos por transformada de Fourier de la lignina de partida y la muestra esterificada óptima (Fuente: Elaboración propia)

Nótese que los picos situados en 2840 y 2937  $\text{cm}^{-1}$  de la lignina de partida se desdoblan y, además, claramente se puede observar un aumento de intensidad para la lignina esterificada. Los picos comprendidos en región entre 2800 – 2980  $\text{cm}^{-1}$  se corresponden con el estiramiento de los enlaces C-H (metilos y metilenos), por tanto, parece lógico observar un incremento de intensidad como consecuencia de las nuevas cadenas carbonadas introducidas en la estructura de la lignina.

Otro cambio importante en el espectro se observa en la banda situada en 1695  $\text{cm}^{-1}$ , la cual según *Stephen et al.* (40) se corresponde con el estiramiento de los C=O de los grupos éter. Por tanto, en base al intenso pico observado en dicha región parece razonable afirmar que la esterificación ha tenido lugar y que se han añadido grupos éter a la estructura del macropolímero.

Ambos cambios concuerdan con lo observado por *Gordobil et al.* (53) sobre la obtención de derivados de éster de lignina como nuevos materiales termoplásticos.

Por otra parte, nótese también que ha habido un desdoblamiento de la banda situada en 1110  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente con los alcoholes secundarios, así como una clara disminución de su intensidad y la de la banda situada a 1029  $\text{cm}^{-1}$  que indica la presencia de alcoholes primarios. Ambos cambios son indicativos de que la esterificación tuvo lugar eficazmente debido a que esto es una consecuencia de la reacción de los grupos –OH con el [REDACTED].

Además, también cabe destacar que entre la región comprendida entre 400 y 800  $\text{cm}^{-1}$  se detectan nuevas bandas y desdoblamientos. Esto también concuerda con lo observado en bibliografía; sin embargo, estos cambios no resultan de interés puesto que parecen estar relacionados con deformaciones esqueléticas de anillos aromáticos, grupos laterales sustituyentes o cadenas laterales (40) y, por tanto, no parecen aportar información relevante acerca de la esterificación.

### 3.3.2 Análisis de los espectros de RMN-H y RMN-13C

Con el fin de comprobar que la reacción de esterificación tuvo lugar exitosamente se analizaron las muestras a través de las metodologías de RMN-H y RMN-13C. A través de estas técnicas se contrasta también la información observada a través del espectro FTIR.

En la Figura 36 se muestra el espectro RMN de protón para la lignina Kraft de partida y la muestra esterificada con un menor  $I_{\text{OH}}$ . En este caso, además, se recoge la región comprendida entre 11 – 13 ppm ya que en esta aparece un nuevo pico relacionado con los ácidos carboxílicos (-COOH), es decir, los restos del [REDACTED] remanentes tras la purificación del producto (54).

Por otra parte, en lo que respecta a las bandas comprendidas entre 0,5 - 1,5 ppm (Figura 36.d) se detecta un importante incremento de su intensidad. Esto se debe a la introducción de las cadenas carbonadas del [REDACTED], concretamente a los protones de los carbonos terminales de la misma (-CH<sub>3</sub>) y los metilenos (-CH<sub>2</sub>) en 0,86 y 1,25 ppm, respectivamente. Además, este suceso concuerda con lo observado a través de FTIR y por otros autores como *Liangliang et al.* (55) y *Laurichesse et al.* (56) siendo un buen indicador de que la reacción tuvo lugar adecuadamente.

Además, se detecta un nuevo pico en 2,2 ppm, el cual se asigna al protón situado en la posición  $\alpha$  del enlace éster, es decir, al hidrógeno del primer átomo de carbono unido al grupo funcional -COO. Se trata de un pico característico de la reacción de esterificación (55) que sostiene que esta ha tenido lugar para las condiciones planteadas.

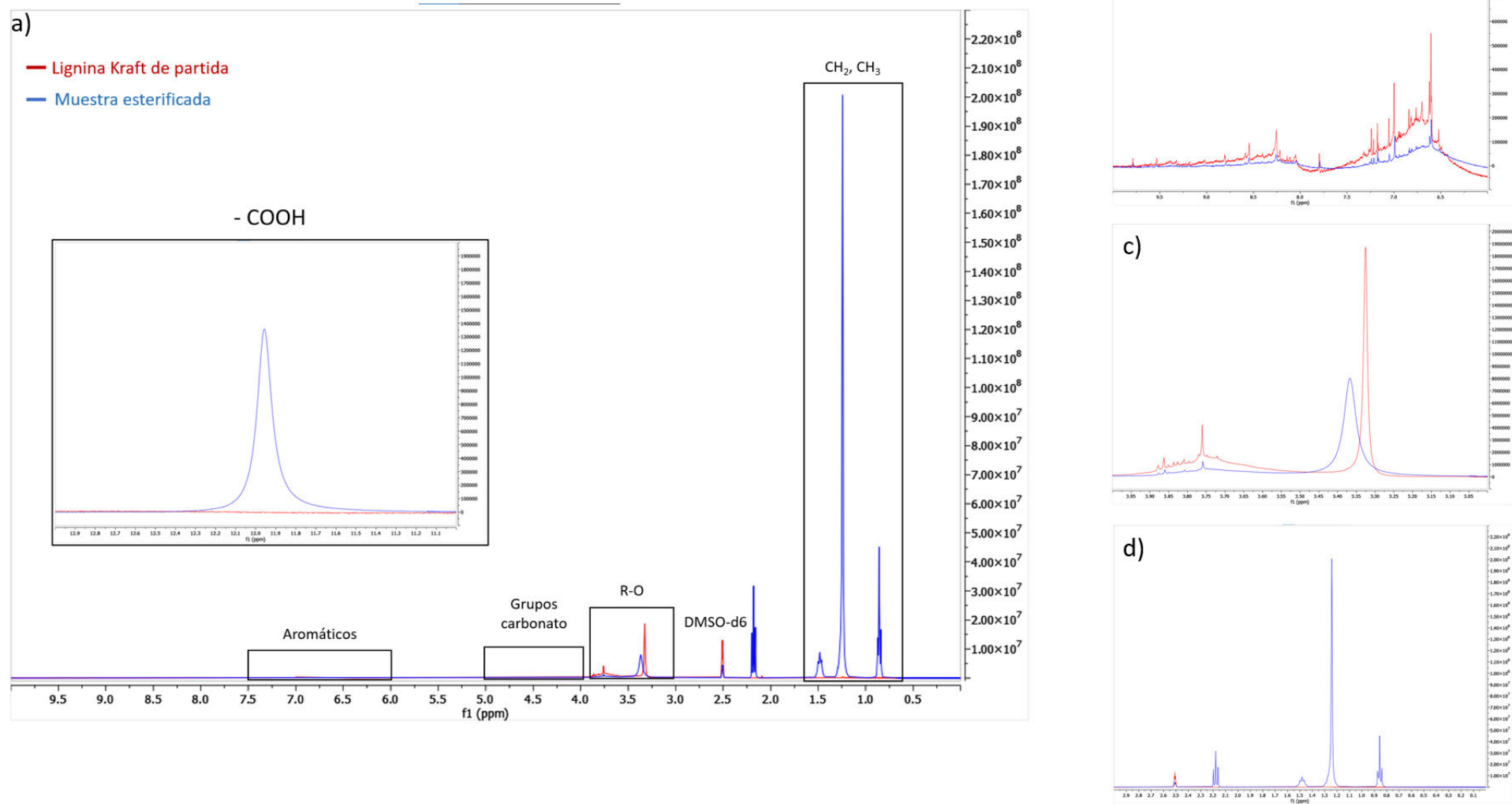


Figura 36. Espectros superpuestos de RMN-H de la lignina Kraft de partida y de la muestra esterificada óptima. En a) se muestra el espectro completo y la región de los ácidos carboxílicos, b) la región de los aromáticos ampliada, c) ampliación de los grupos metino, metileno y metilo unidos a un átomo de oxígeno d) amplía la región comprendida entre 0 y 3 ppm (Fuente: Elaboración propia).

Con el fin de poder afirmar definitivamente que la reacción de esterificación fue exitosa, se llevó a cabo para este caso el análisis de RMN de carbono que permite observar las bandas correspondientes a los ácidos carboxílicos. Así, tal y como se puede observar en la Figura 37, en la región de los ácidos carboxílicos alifáticos emerge una nueva banda en torno a 175 ppm asociada con el enlace éster, siendo esta la evidencia más significativa del éxito de la esterificación (54).

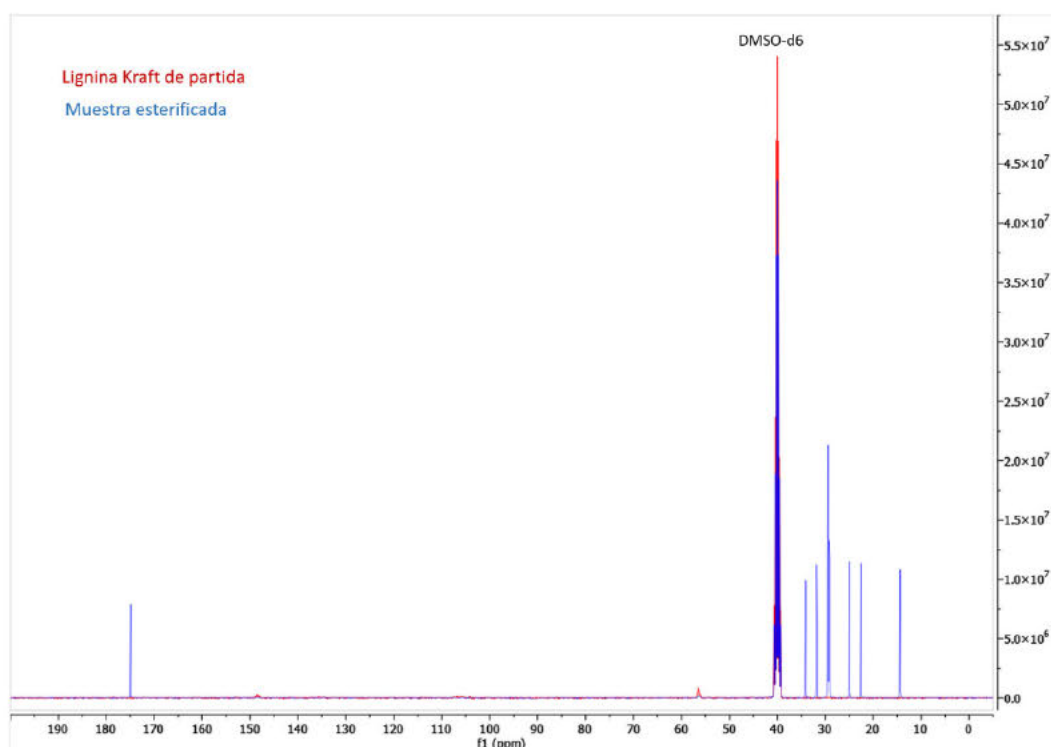


Figura 37. Espectros superpuestos del RMN-13C de la lignina técnica de partida y la muestra esterificada óptima (Fuente: Elaboración propia).

En base a todas las evidencias mostradas a través del análisis de los espectros de resonancia magnética nuclear, su correspondencia con FTIR y con publicaciones de otros autores, parece razonable afirmar que la reacción de esterificación con [REDACTED] tuvo lugar adecuadamente para las condiciones planteadas.

### 3.4.3 Índice de hidroxilos y análisis de superficies de respuesta

Tras la reacción de esterificación los valores obtenidos para el índice de hidroxilos de las muestras se situaron entre [REDACTED] mg KOH/g<sub>muestra</sub>, tal y como se puede observar en la Tabla 8. En base a la desviación estándar de las réplicas de las medidas los resultados se consideraron representativos de los grupos –OH presentes en la estructura de la lignina tras su modificación. El óptimo en este caso viene dado por el valor mínimo correspondiéndose con la reacción 6, dado que en este caso la ausencia de grupos hidroxilo es indicativa de que estos han sido sustituidos por enlaces éster al reaccionar con el [REDACTED].

Tabla 8. Valores obtenidos para el índice de hidroxilos de las muestras de lignina esterificadas con [REDACTED].

Experimento	IOH (mg KOH/g <sub>muestra</sub> )	Media	SD <sup>1</sup>
1	[REDACTED]	[REDACTED]	0,42
2	[REDACTED]	[REDACTED]	2,64
3	[REDACTED]	[REDACTED]	3,18
4	[REDACTED]	[REDACTED]	0,31
5	[REDACTED]	[REDACTED]	1,37
6	[REDACTED]	[REDACTED]	1,94
7	[REDACTED]	[REDACTED]	0,45
8	[REDACTED]	[REDACTED]	1,61

<sup>1</sup>Desviación estándar de la media

Tal y como se observa en la Figura 38, tras la reacción de esterificación ha disminuido drásticamente la cantidad de grupos hidroxilo libres. De esta forma, teniendo en cuenta el mecanismo de reacción este suceso indica que la esterificación ha tenido lugar exitosamente tal y como ha sido observado previamente por otros autores como *Ren et al. (27)*, *Gordobil et al (53)*. y *Hult et al. (57)* entre otros para distintos tipos de lignina y reactivos.

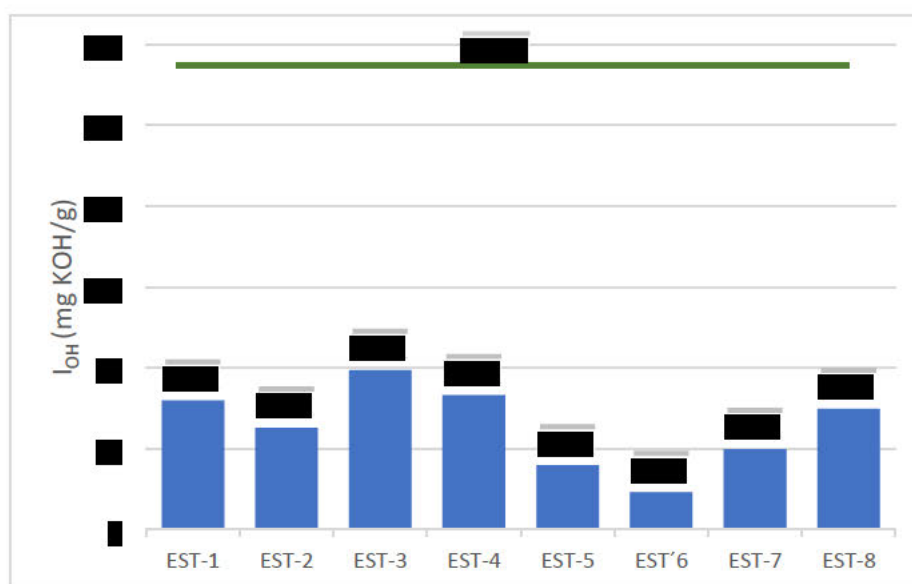


Figura 38. Valores obtenidos para el índice de hidroxilos de las muestras de lignina esterificadas [REDACTED].

Además, como se explicó anteriormente, la esterificación del experimento 1 se llevó a cabo sin inertizar la atmósfera de reacción manteniendo el resto de las condiciones de operación idénticas a la esterificación 2 (punto central de la matriz). Por tanto, ambos experimentos no se pueden considerar una réplica para el análisis estadístico llevado a cabo a posteriormente; sin embargo, este ensayo parece indicar que la inertización con N<sub>2</sub> favorece la reacción lográndose una menor cantidad de grupos hidroxilo. Este efecto parece lógico teniendo en cuenta que la presencia de oxígeno en el sistema de reacción dio lugar a una leve combustión que pudo desnaturalizar la estructura del macropolímero, lo cual no ocurrió en las otras reacciones debido a la ausencia de O<sub>2</sub>.

De nuevo, se obtuvo el modelo de predicción del índice de hidroxilos según los parámetros de la reacción de esterificación a través del software *IBM® SPSS® Statistics* con los experimentos 2-8 (ecuación [7]). Las variables  $x_2$  y  $x_2^2$  y  $x_1^2$  fueron eliminadas del modelo dado que su nivel de significación no cumplía con los requisitos establecidos, es decir, su nivel de significación era  $\geq 0,05$ .

$$I_{OH} = \blacksquare + 29,22 \cdot x_1 + 8,55 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad [7]$$

Donde  $I_{OH}$  es el índice de hidroxilos en mg KOH/g<sub>muestra</sub>,  $x_1$  es la relación másica L/■ codificada y  $x_2$  la relación másica L/■ codificada. De acuerdo con la ecuación el índice de hidroxilos viene dado por un polinomio de segundo orden con tres coeficientes.

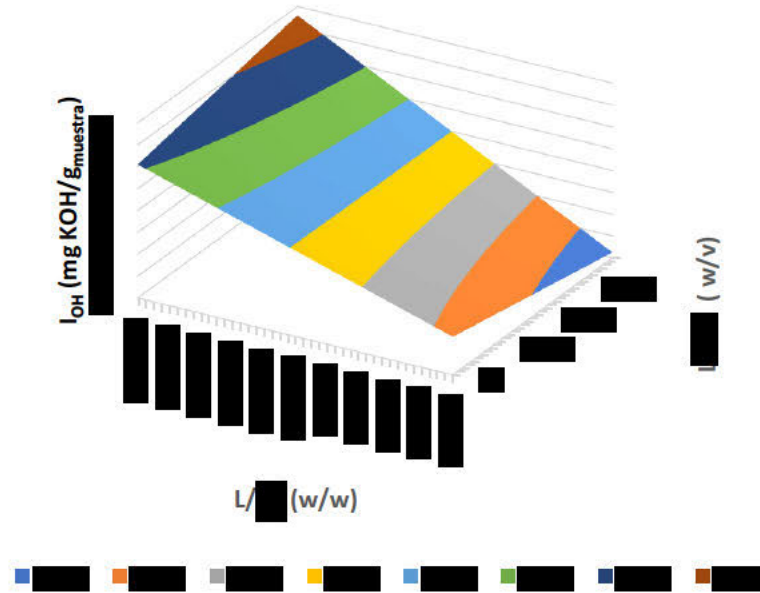
Tal y como se observa en el modelo, obtenido tras los análisis de regresión basados en mínimos cuadrados ejecutados por el software, el efecto de la relación másica L/■ es lineal dado que presenta un término positivo de primer orden con un coeficiente de 29,22. Además, se observa una interacción cruzada entre ambas relaciones másicas indicando un cambio en la respuesta cuando ambas variables están presentes simultáneamente, el factor obtenido para esta interacción es positivo y toma un valor de 8,55.

A partir de la ecuación [1] y [7] se obtiene la ecuación [8], mostrada a continuación, para el cálculo de los grupos hidroxilo esperados en la estructura de la lignina en función de los parámetros de reacción descodificados. De esta forma, en la ecuación ha de introducirse el valor en tanto por uno de las relaciones másicas de L/■ y L/■.

$$I_{OH} = \blacksquare - 0,4353 \cdot L/AL - 0,714 \cdot L/TBT + 0,634 \cdot L/AL \cdot L/TBT \quad [8]$$

Con el modelo obtenido se construyó la superficie de respuestas y el dibujo del contorno de la misma para el índice de hidroxilos en función de ambas relaciones másicas, estas gráficas se recogen en la Figura 39 mostrada a continuación.

a)



b)

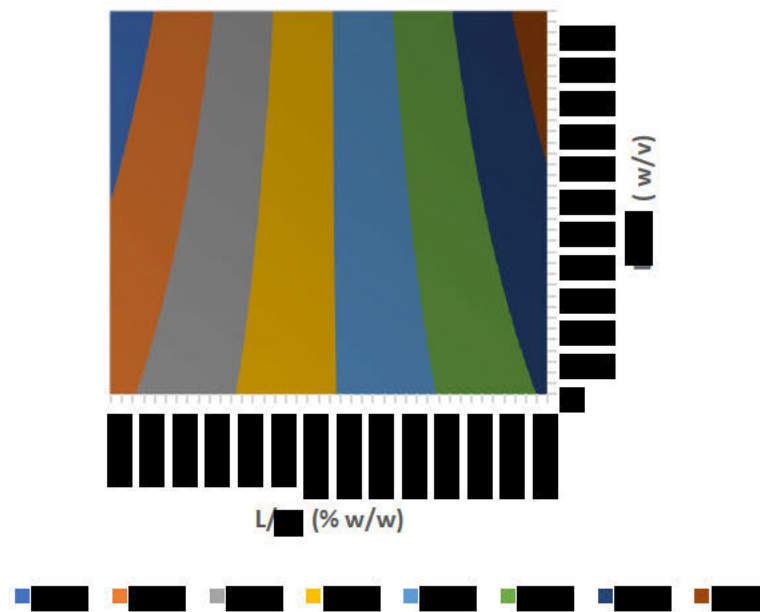


Figura 39. a) Superficie de respuesta y b) dibujo del contorno de la relación másica Lignina Kraft, [redacted] vs la relación másica Lignina Kraft, [redacted] para el índice de hidroxilos (mg KOH/g muestra) obtenido tras la reacción (Fuente: Elaboración propia).

En esta figura se observa claramente la dependencia lineal del  $I_{OH}$  con la relación másica  $L/V$ , además, se puede identificar un comportamiento interesante respecto al efecto de la relación  $L/V$  y su interacción cruzada con el parámetro anterior. Ambos comportamientos concuerdan con lo observado en la ecuación [7] del modelo matemático propuesto.

De esta forma, se puede afirmar que, a mayor cantidad de [REDACTED] es decir, una menor relación  $L/V$ , se obtiene un menor contenido de grupos hidroxilo en la estructura. Además, en base a los resultados observados no parece que se hayan modificado por completo todos los grupos hidroxilo disponibles en la estructura siendo posible la adición de una [REDACTED] cantidad de [REDACTED] en la reacción.

En lo que respecta a la relación masa/volumen de la lignina y el catalizador [REDACTED] se observa que para el rango estudiado su efecto prácticamente solo es apreciable en los extremos izquierdo y derecho de la gráfica. Consecuentemente, para alcanzar valores de  $I_{OH}$  entre [REDACTED] mg KOH/g<sub>muestra</sub> es recomendable emplear la menor cantidad de catalizador posible dentro del rango estudiado, es decir, una relación [REDACTED] (g/mL) de [REDACTED]

Por otra parte, se observa un efecto negativo en [REDACTED] de catalizador cuando la proporción AL presente en la reacción es mayor. Por tanto, para relaciones másicas de [REDACTED] entre el [REDACTED] se debe emplear una relación masa/volumen de [REDACTED] superior a [REDACTED] para lograr un mayor grado de esterificación de la estructura de la lignina y, por tanto, un menor contenido de grupos –OH.

Finalmente, se comprobó la idoneidad del modelo estudiado en base a los mismos criterios estadísticos empleados anteriormente para la reacción de oxipropilación. Tal y como se observa en la representación gráfica del  $I_{OH,Calculado}$  frente al  $I_{OH,Experimental}$ , recogida en la Figura 40, da lugar a unos puntos que se ajustan bastante bien a una recta de pendiente unitaria demostrando así que el modelo es significativo y que los valores calculados no son significativamente distintos a los experimentales.

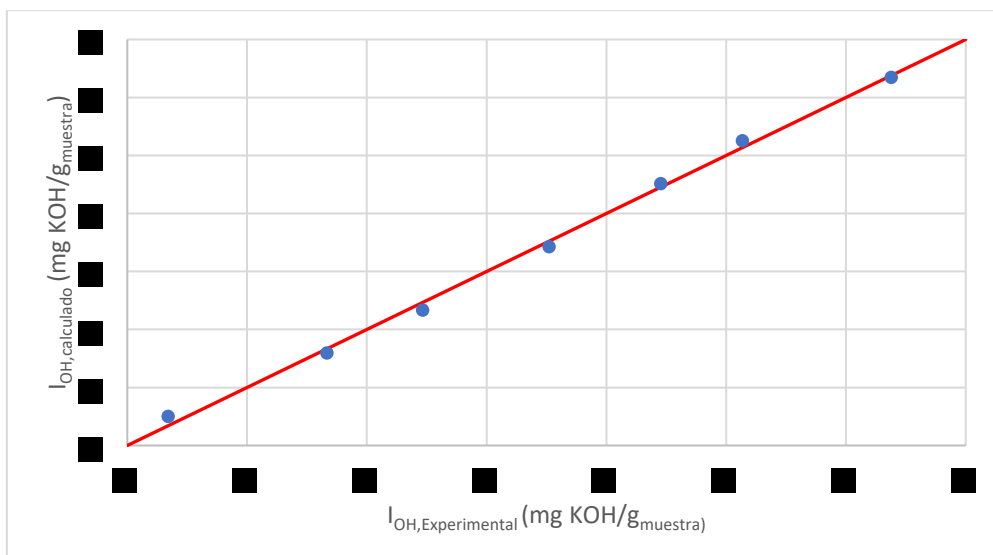


Figura 40. Valores calculados del  $I_{OH}$  con el modelo frente a los obtenidos experimentalmente (en rojo se señala la recta  $y = x$ ) para la reacción de esterificación (Fuente: Elaboración propia).

Además, el coeficiente de correlación  $R^2$  obtenido fue de 0,9970 y el ajustado de 0,9956 pudiendo inclinarse así por una buena significancia del modelo. Finalmente, el análisis de varianza ANOVA arrojó un valor de significación del modelo de  $8,53 \cdot 10^{-6}$  demostrando que este también es significativo en base a este criterio dado que  $sig < 0,05$ .

### 3.5 Análisis económico de los ligantes

Un aspecto clave en la introducción de toda nueva tecnología en el mercado es el precio asociado a la misma. De esta forma, teniendo en cuenta que el coste del betún de origen petroquímico es un producto relativamente barato debido a que es en sí mismo el residuo del fraccionamiento del crudo de petróleo, es importante que el desarrollo de productos alternativos vaya acompañado también de una perspectiva de mercado.

En este sentido, el presente apartado muestra un estudio breve que compara el coste industrial de venta del betún ya refinado para su uso en obra con el coste de síntesis de los aglomerantes estudiados a lo largo del documento, que sustituirían parcialmente el bitumen al mezclarse con él. Para ello, el cálculo del coste irá referido a las cantidades de reactivos necesarias para obtener las muestras seleccionadas como mejores para cada tipo de reacción, su coste a nivel industrial, sin tener en cuenta otras variables como el coste de producción.

A continuación, en la Tabla 9 se recogen los precios de los reactivos empleados para el cálculo del coste del producto tanto a nivel de laboratorio como industrial. El objetivo de presentar ambos costes es poder evaluar también la reducción asociada al escalado industrial del producto.

Tabla 9. Coste de los reactivos empleados en las reacciones de oxialquilación, oxipropilación y esterificación

Reactivo	Coste Laboratorio (€/kg)	Fuente	Coste Industrial (€/kg) <sup>1</sup>	Fuente
<b>OXIALQUILACIÓN</b>				
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	(58)
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	(59)
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	(60)
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	(61)
<b>OXIPROPILACIÓN</b>				
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	(62)
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	(63)
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	(60)
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	(61)
<b>ESTERIFICACIÓN</b>				
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	(64 – 66)
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	(67)
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	(61)

<sup>1</sup> Conversión de \$ a € según la tasa de cambio en la fecha 5/12/2023 (1€ = 0,93 \$)

En un estudio publicado por *Signus* (68) se evalúan los costes asociados a la producción de mezclas bituminosas, detallando entre otros el precio asociado al betún ya refinado marcando un valor de 350 €/t para el betún 50/70 en el año 2017, que será el ligante petroquímico que se use como referencia en este apartado. Sin embargo, como derivado del petróleo que es su coste va ligado a la evolución del precio del crudo, que en los últimos años ha sufrido fuertes oscilaciones al alza.

De hecho, actualmente en España las empresas de construcción reclaman a los ayuntamientos aumentar el coste de compra a 790 €/t ajustándolo así a la realidad del mercado (69), valor que se empleará en las comparaciones posteriores. Esto no resulta sorprendente teniendo en cuenta que en el año 2012 el betún asfáltico convencional alcanzó precios superiores a los 500 €/t (68).

A continuación, en la Figura 41 se compara el precio del betún petroquímico con el de los posibles aditivos a base de lignina que se podrían añadir a las mezclas bituminosas. Como se puede observar, únicamente el polioli obtenido durante la reacción de oxipropilación resulta competitivo en coste en comparación con B 50/70; sin embargo, a este precio habría que añadirle los costes de producción y los de una segunda modificación de los nuevos grupos hidroxilo para obtener mejores propiedades, por ejemplo, una esterificación posterior.

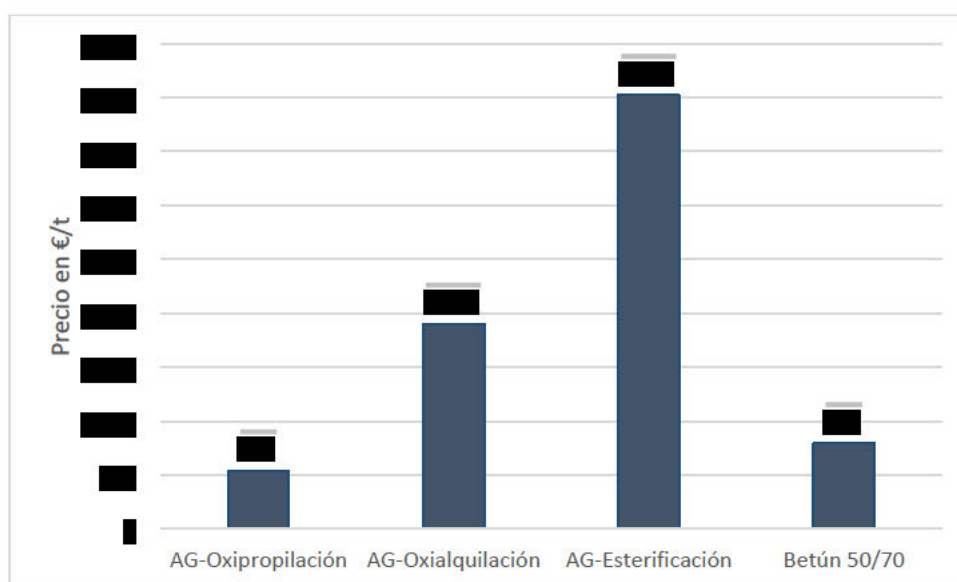


Figura 41. Comparación del coste del betún 50/70 con los aditivos a base de lignina propuestos para las mezclas bituminosas, según los costes industriales de sus materias primas, en €/t (Fuente: Elaboración propia).

En base a lo anterior, se demuestra que el coste de los aditivos de lignina planteados como sustitutos de parte del betún empleado en las mezclas bituminosas es sensiblemente superior al de este último. Por tanto, esto puede suponer una barrera en la aplicación de estos nuevos compuestos en la industria de la construcción al poner en peligro la rentabilidad de los proyectos de obra o reducir las ganancias asociadas a los mismos.

Sin embargo, es importante tener en cuenta también el impacto ambiental positivo que puede tener la aplicación de estos aditivos a partir de biomasa que podría justificar el mayor coste económico asociado. Además, si bien el coste calculado a partir de los precios industriales de los reactivos, como se ha demostrado, es elevado para el sector, resulta importante destacar que el precio de estos compuestos respecto a escala de laboratorio disminuye entre un 91,41 y un 97,74% remarcando la posibilidad de una disminución del coste a través de un escalado de proceso y de la potencial aplicación de estos productos

#### 4. Conclusiones

La caracterización de la lignina Kraft de la muestra original presentó resultados coherentes con los observados en bibliografía. Así, el espectro FTIR de esta se corresponde de forma casi idéntica con los mostrados por otros autores para ligninas de maderas duras. Además, el índice de hidroxilos de [REDACTED] mg KOH/g<sub>muestra</sub> correspondiente a la muestra inicial, si bien demostró una importancia variabilidad en su medida, se encontró que estaba dentro del rango establecido según bibliografía.

En base al índice de hidroxilos óptimo obtenido para las muestras oxipropiladas ([REDACTED] mg KOH/g<sub>muestra</sub>) se puede determinar que la oxialquilación con [REDACTED] ha resultado más eficaz al ser mayor su índice OH que el de la lignina obtenida tras la reacción de la lignina Kraft con [REDACTED] ([REDACTED] mg KOH/g<sub>muestra</sub>). Además, los requerimientos energéticos son también menores en el caso de la oxipropilación al requerirse una menor temperatura y menor tiempo de reacción, por tanto, para el rango de estudio planteado esta ruta resulta ser la de mayor eficacia en la activación de los grupos -OH de la lignina.

Por otra parte, los resultados obtenidos en la oxipropilación apuntan a una posibilidad de mejora en el valor del índice de hidroxilos alcanzado al no haberse encontrado el punto crítico óptimo empleando la superficie de respuestas. Consecuentemente, parece interesante aumentar el rango de estudio incrementando el valor de la relación másica [REDACTED] en busca del óptimo absoluto.

En ambos casos se ha comprobado que la reacción tuvo lugar exitosamente a partir del análisis de los espectros FTIR y RMN, así como con la comparación de resultados bibliográficos. Además, en base al RMN de protón se ha observado que, si bien se han introducido cadenas carbonadas para ambas reacciones, en las muestras oxipropiladas se ha logrado un mayor grado de polimerización de las cadenas introducidas que ha permitido que un mayor número de grupos hidroxilo se activen eliminando sus restricciones estéricas y/o electrónicas.

La esterificación tuvo lugar con éxito atendiendo a la baja cantidad de grupos hidroxilo observados tras la reacción. En este sentido se obtuvo el modelo predictivo para el I<sub>OH</sub> en función de los parámetros de reacción estudiados, las relaciones [REDACTED] y [REDACTED], sin encontrar los valores límites que minimizan los grupos hidroxilo en la estructura de la lignina. Por tanto, se recomienda aumentar la cantidad de [REDACTED] en la reacción y disminuir la cantidad de catalizador con el fin de determinar los valores límites aplicables para ambos que minimizan el I<sub>OH</sub>.

Además, los análisis FTIR y RMN-H a las muestras esterificadas mostraron que la reacción tuvo lugar exitosamente, a través del análisis de bandas características asociadas a la modificación química, tanto bajo condiciones de atmósfera inerte como en presencia de O<sub>2</sub>. Sin embargo, la prueba realizada apunta a una consecución de resultados mejores bajo una atmósfera inerte. De esta forma, la esterificación con [REDACTED] ha demostrado ser una manera eficaz de introducir cadenas carbonadas largas en la estructura de la lignina con el fin de aumentar su peso molecular y, consecuentemente, *a priori*, la hidrofobicidad y su compatibilidad como ligante con el betún.

Finalmente, la introducción al mercado de ligantes a partir de lignina en base a las metodologías de reacción empleadas podría verse dificultada debido al alto valor de estas respecto al betún tradicional. Pese a ello, el menor impacto ambiental asociado al uso de una materia prima de origen renovable muestra un horizonte prometedor para estos productos en un contexto en el que los recursos petroquímicos cada vez escasean más y su coste asociado aumenta. Sin embargo, el análisis de los impactos ambientales asociados a este tipo de productos es todavía una incógnita y un campo en el que profundizar en el futuro.

## 5. Perspectivas futuras

Las alternativas propuestas en el presente documento para la modificación de la estructura de la lignina han funcionado exitosamente alcanzando resultados satisfactorios respecto a los objetivos planteados; sin embargo, también se ha demostrado a través de los resultados observados que existe una posibilidad de mejora en la optimización de los parámetros de reacción. En este sentido, las próximas investigaciones pueden continuar la línea planteada con el fin de maximizar aún más el índice de hidroxilos de las reacciones de oxialquilación y oxipropilación. Además, en lo respectivo a la esterificación también es posible alcanzar valores de I<sub>OH</sub> menores, aunque en este caso el rango de mejora es muy bajo considerando los resultados alcanzados.

En lo que respecta al análisis económico, el alto coste industrial asociado a la síntesis de ligantes a partir de lignina, debido a los reactivos empleados, marca la necesidad de evaluar alternativas más económicas que faciliten la introducción de esta nueva tecnología en el mercado e impulsen el desarrollo de esta. La búsqueda de alternativas de menor coste podría facilitar la implementación de esta tecnología en el sector de la construcción en un plazo menor, convirtiendo los ligantes a partir de lignina en una opción asequible incluso antes de que disminuya la disponibilidad de los recursos petroquímicos y se produzca un incremento en el precio de estos.

Finalmente, teniendo en cuenta que la investigación tiene como objetivo la sustitución de un producto procedente de una materia prima no renovable y con un alto impacto ambiental por otro más sostenible, debido al origen de la materia prima empleada, en investigaciones futuras sería interesante evaluar el impacto ambiental asociado a la producción de los ligantes a partir de lignina y compararlo con el betún tradicional. Además, en este sentido resulta capital la obtención de datos que permitan llevar a cabo este tipo de estudios, siendo este un campo inexplorado completamente abierto a investigaciones futuras.

## 6. Bibliografía

1. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). 2019 Global Status Report for Buildings and Construction: Towards a zero-emission, efficient and resilient buildings and construction sector [en línea] [consultado 10 de octubre 2023]. Disponible en: <https://www.iea.org/reports/global-status-report-for-buildings-and-construction-2019>
2. NACIONES UNIDAS. Desafíos globales: Población [en línea] [consultado 10 de octubre 2023]. Disponible en: <https://www.un.org/es/global-issues/population>
3. YULIESTYAN, Avido, et al. Sustainable asphalt mixes manufactured with reclaimed asphalt and modified-lignin-stabilized bitumen emulsions. *Construction and Building Materials*, 2018, vol. 173, p. 662-671. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.04.044
4. NADÁNYI, Richard, et al. Lignin modifications, applications, and possible market prices. *Energies*, 2022, vol. 15, no 18, p. 6520. DOI: 10.3390/en15186520
5. SUOTA, M. Juliane, et al. Lignin functionalization strategies and the potential applications of its derivatives—A review. *BioResources*, 2021, vol. 16, no 3, p. 6471. DOI: 10.15376/biores.16.3.Suota
6. CATETO, Carolina Andreia, et al. Optimization study of lignin oxypropylation in view of the preparation of polyurethane rigid foams. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, vol. 48, no 5, p. 2583-2589. DOI: 10.1021/ie801251r
7. ANNERGREN, Goran; GERMGARD, Ulf. Process aspects for sulfite pulping. *Appita: Technology, Innovation, Manufacturing, Environment*, 2014, vol. 67, no 4, p. 270-276. ISSN: 1038-6807
8. CHEREMISINOFF, Nicholas P.; ROSENFELD, P.; ROSENFELD, P. E. Handbook of pollution prevention and Cleaner production. Elsevier/Andrew, 2009. ISBN: 978-0-08-096446-1
9. VAIDYA, Alankar A., et al. A review on organosolv pretreatment of softwood with a focus on enzymatic hydrolysis of cellulose. *Biomass conversion and biorefinery*, 2022, vol. 12, no 11, p. 5427-5442. DOI: 10.1007/s13399-022-02373-9
10. MATHEWS, Stephanie L., et al. Methods for facilitating microbial growth on pulp mill waste streams and characterization of the biodegradation potential of cultured microbes. *JoVE (Journal of Visualized Experiments)*, 2013, no 82, p. e51373. DOI: 10.3791/51373
11. JĘDRZEJCZAK, Patryk, et al. The role of lignin and lignin-based materials in sustainable construction—a comprehensive review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, vol. 187, p. 624-650. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.07.125
12. KALAMPOKIS, Stavros, et al. Investigation of the Characteristic Properties of Lignin-Modified Bitumen. *CivilEng*, 2022, vol. 3, no 3, p. 734-747. DOI: 10.3390/civileng3030042
13. PENKI, Ramu; ROUT, Subrat Kumar. Next-generation bitumen: a review on challenges and recent developments in bio-bitumen preparation and usage. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021, p. 1-18. DOI: 10.1007/s13399-021-01803-4
14. ON THE EVALUATION, IARC Working Group, et al. Bitumens and bitumen emissions, and some N-and S-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, 2013, vol. 103, p. 9. DOI: 10.1016/s1470-2045(11)70359-x
15. RAAB, Christiane (ed.). Proceedings of the 9th International Conference on Maintenance and Rehabilitation of Pavements—Mairepav9. Springer Nature, 2020. ISBN: 978-3-030-48678-5

16. AKKOURI, Nacer, et al. Recycled thermoplastics modified bitumen improved with thermoplastic elastomer. En E3S Web of Conferences. EDP Sciences, 2020. p. 02015. DOI: 10.1051/e3sconf/202015002015
17. LUO, Dong, et al. The performance of asphalt mixtures modified with lignin fiber and glass fiber: A review. Construction and Building Materials, 2019, vol. 209, p. 377-387. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.03.126
18. ZHANG, Yi, et al. Chemical and rheological evaluation of aged lignin-modified bitumen. Materials, 2019, vol. 12, no 24, p. 4176. DOI: 10.3390/ma12244176
19. BATISTA, Kênia Barros, et al. High-temperature, low-temperature and weathering aging performance of lignin modified asphalt binders. Industrial crops and products, 2018, vol. 111, p. 107-116. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.10.010
20. LAURICHESSE, Stéphanie; AVÉROUS, Luc. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. Progress in polymer science, 2014, vol. 39, no 7, p. 1266-1290. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004
21. NADJI, Hamid, et al. Oxypropylation of lignins and preparation of rigid polyurethane foams from the ensuing polyols. Macromolecular Materials and Engineering, 2005, vol. 290, no 10, p. 1009-1016. DOI: 10.1002/mame.200500200
22. ZHANG, Xuefeng, et al. Rigid polyurethane foams containing lignin oxyalkylated with ethylene carbonate and polyethylene glycol. Industrial crops and products, 2019, vol. 141, p. 111797. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111797
23. KÜHNEL, Isabell; SAAKE, Bodo; LEHNEN, Ralph. Comparison of different cyclic organic carbonates in the oxyalkylation of various types of lignin. Reactive and Functional Polymers, 2017, vol. 120, p. 83-91. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2017.09.011
24. KÜHNEL, Isabell; SAAKE, Bodo; LEHNEN, Ralph. Oxyalkylation of lignin with propylene carbonate: Influence of reaction parameters on the ensuing bio-based polyols. Industrial Crops and Products, 2017, vol. 101, p. 75-83. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.03.00
25. ROKICKI, Gabriel. Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers. Progress in Polymer Science, 2000, vol. 25, no 2, p. 259-342. DOI: 10.1016/S0079-6700(00)00006-X
26. ANTONINO, Leonardo Dalseno, et al. Polyurethane adhesives from castor oil and modified lignin via reaction with propylene carbonate. Journal of Applied Polymer Science, 2022, vol. 139, no 27, p. e52477. DOI: 10.1002/app.52477
27. REN, Yanru, et al. Improved aging properties of bio-bitumen coating sheets by using modified lignin. Journal of environmental management, 2020, vol. 274, p. 111178. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.111178
28. LIU, Li-Yang, et al. One-pot route to convert technical lignin into versatile lignin esters for tailored bioplastics and sustainable materials. Green Chemistry, 2021, vol. 23, no 12, p. 4567-4579. DOI: 10.1039/D1GC01033F
29. FOX, Stephen Carter; MCDONALD, Armando G. Chemical and thermal characterization of three industrial lignins and their corresponding lignin esters. BioResources, 2010, vol. 5, no 2, p. 990-1009. DOI: 10.15376/BIORES.5.2.990-1009
30. LUO, Shupin; CAO, Jinzhen; MCDONALD, Armando G. Esterification of industrial lignin and its effect on the resulting poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) or polypropylene blends. Industrial Crops and Products, 2017, vol. 97, p. 281-291. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.12.024

31. THIELEMANS, Wim; WOOL, Richard P. Lignin esters for use in unsaturated thermosets: lignin modification and solubility modeling. *Biomacromolecules*, 2005, vol. 6, no 4, p. 1895-1905. DOI: 10.1021/bm0500345
32. LI, Tengfei, et al. Effect of pre-acetylation of hydroxyl functional groups by choline chloride/acetic anhydride on subsequent lignin pyrolysis. *Bioresource Technology*, 2020, vol. 317, p. 124034. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.124034
33. VIEIRA, Fernanda Rosa, et al. Oxyalkylation of Lignoboost™ Kraft Lignin with Propylene Carbonate: Design of Experiments towards Synthesis Optimization. *Materials*, 2022, vol. 15, no 5, p. 1925. DOI: 10.3390/ma15051925
34. DOEHLERT, David H. Uniform shell designs. *Journal of the Royal Statistical Society: Series C (Applied Statistics)*, 1970, vol. 19, no 3, p. 231-239. DOI: 10.2307/2346327
35. VERDOOREN, L. Rob. Use of Doehlert Designs for second-order polynomial models. *Mathematics and Statistics*, 2017, vol. 5, no 2, p. 62-67. DOI: 10.13189/ms.2017.050202
36. COMPETENCE CENTER TITRATION AND METROHM INTERNATIONAL HEADQUARTERS. Acid value, hydroxyl value, and isocyanates in raw materials for the fabrication of plastics: Determination by automatic potentiometric titration according to various standards [en línea] [consultado 14 de noviembre 2023]. Disponible en: [https://www.metrohm.com/es\\_es/applications/ab-application-bulletins/ab-200.html](https://www.metrohm.com/es_es/applications/ab-application-bulletins/ab-200.html).
37. FARUK, Omar; SAIN, Mohini. Lignin in polymer composites. William Andrew, 2015. ISBN: 978-0-323-35565-0
38. CHAKAR, Fadi S.; RAGAUSKAS, Arthur J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Industrial crops and products*, 2004, vol. 20, no 2, p. 131-141. DOI: 10.1016/j.indcrop.2004.04.016
39. AWAL, Abdul; SAIN, Mohini. Spectroscopic studies and evaluation of thermorheological properties of softwood and hardwood lignin. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, vol. 122, no 2, p. 956-963. DOI: 10.1002/app.34211
40. LIN, Stephen Y.; DENCE, Carlton W. (ed.). *Methods in lignin chemistry*. Springer Science & Business Media, 2012. ISBN: 978-3-642-74067-7
41. MUN, Ji-Sun; PE III, Justin Alfred; MUN, Sung-Phil. Chemical characterization of kraft lignin prepared from mixed hardwoods. *Molecules*, 2021, vol. 26, no 16, p. 4861. DOI: 10.3390/molecules26164861
42. TAVARES, L. B., et al. Bio-based polyurethane prepared from Kraft lignin and modified castor oil. *Express Polymer Letters*, 2016, vol. 10, no 11, p. 927. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2016.86
43. GOUVEIA, Julia R., et al. Epoxidation of kraft lignin as a tool for improving the mechanical properties of epoxy adhesive. *Molecules*, 2020, vol. 25, no 11, p. 2513. DOI: 10.3390/molecules25112513
44. HUANG, Shanhua, et al. Reductive de-polymerization of kraft lignin for chemicals and fuels using formic acid as an in-situ hydrogen source. *Bioresource technology*, 2014, vol. 171, p. 95-102. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.08.045
45. KÜHNEL, Isabell, et al. Synthesis of lignin polyols via oxyalkylation with propylene carbonate. *Holzforschung*, 2015, vol. 69, no 5, p. 531-538. DOI: 10.1515/hf-2014-0068
46. STERNBERG, James; PILLA, Srikanth. Materials for the biorefinery: high bio-content, shape memory Kraft lignin-derived non-isocyanate polyurethane foams using a non-toxic protocol. *Green Chemistry*, 2020, vol. 22, no 20, p. 6922-6935. DOI: 10.1039/D0GC01659D

47. KAWAMOTO, Haruo; SAKA, Shiro. Role of side-chain hydroxyl groups in pyrolytic reaction of phenolic  $\beta$ -ether type of lignin dimer. *Journal of wood chemistry and technology*, 2007, vol. 27, no 2, p. 113-120. DOI: <https://doi.org/10.1080/02773810701515119>
48. KAWAMOTO, Haruo; HORIGOSHI, Sunao; SAKA, Shiro. Pyrolysis reactions of various lignin model dimers. *Journal of wood science*, 2007, vol. 53, no 2, p. 168-174. DOI: 10.1007/s10086-006-0834-z
49. OHASHI, Yasunori, et al. Alkoxy- and carbon-centered radicals as primary agents for degrading non-phenolic lignin-substructure model compounds. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2011, vol. 9, no 7, p. 2481-2491. DOI: 10.1039/C0OB00797H
50. SAZANOV, Yu N.; GRIBANOV, A. V. Thermochemistry of lignin. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010, vol. 83, p. 175-194. DOI: 10.1134/S1070427210020011
51. NAKAMURA, Takeshi; KAWAMOTO, Haruo; SAKA, Shiro. Condensation reactions of some lignin related compounds at relatively low pyrolysis temperature. *Journal of wood chemistry and technology*, 2007, vol. 27, no 2, p. 121-133. DOI: 10.1080/02773810701515143
52. LI, Yang; RAGAUSKAS, Arthur J. Kraft lignin-based rigid polyurethane foam. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2012, vol. 32, no 3, p. 210-224. DOI: 10.1080/02773813.2011.652795
53. GORDOBIL, Oihana, et al. Lignin-ester derivatives as novel thermoplastic materials. *RSC advances*, 2016, vol. 6, no 90, p. 86909-86917. DOI: 10.1039/C6RA20238A
54. ADJAOUD, Antoine; DIEDEN, Reiner; VERGE, Pierre. Sustainable esterification of a soda lignin with phloretic acid. *Polymers*, 2021, vol. 13, no 4, p. 637. DOI: 10.3390/polym13040637
55. AN, Liangliang, et al. Efficient and green approach for the esterification of lignin with oleic acid using surfactant-combined microreactors in water. *BioResources*, 2020, vol. 15, no 1, p. 89-104. DOI: 10.15376/biores.15.1.89-104
56. LAURICHESSE, Stéphanie; HUILLET, Cédric; AVÉROUS, Luc. Original polyols based on organosolv lignin and fatty acids: new bio-based building blocks for segmented polyurethane synthesis. *Green Chemistry*, 2014, vol. 16, no 8, p. 3958-3970. DOI: 10.1039/C4GC00596A
57. HULT, Eva-Lena, et al. Esterified lignin coating as water vapor and oxygen barrier for fiber-based packaging. *Holzforschung*, 2013, vol. 67, no 8, p. 899-905. DOI: 10.1515/hf-2012-0214
58. CHEMANALYST. Propylene carbonate price trend and forecast [en línea] [consultado 5 de diciembre de 2023]. Disponible en: <https://www.chemanalyst.com/Pricing-data/propylene-carbonate-1272>.
59. AK SCIENTIFIC, Inc. AKSci bulk reagent: 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, >99% (GC) [en línea] [consultado 6 de diciembre de 2023]. Disponible en: [https://aksci.com/item\\_detail.php?cat=D061](https://aksci.com/item_detail.php?cat=D061).
60. ECHEMI. Poly(ethylene glycol) Cas 25322-68-3 PEG200 PEG400 PEG800 PEG 1000 PEG4000 PEG 8000 99% colorless liquid C8H11N hjz [en línea] [consultado 5 diciembre 2023]. Disponible en: <https://www.echemi.com/produce/pr2304091015-polyethylene-glycol-cas-25322-68-3-peg200-peg400-peg800-peg-1000-peg4000-peg-8000-99-colorless-liquid-c8h11n-hjz.html>.
61. ĽUDMILA, Hodášová, et al. Lignin, potential products and their market value. *Wood Res*, 2015, vol. 60, no 6, p. 973-986.
62. CHEMANALYST. Propylene oxide price trend and forecast [en línea] [consultado 5 de diciembre 2023]. Disponible en: <https://www.chemanalyst.com/Pricing-data/propylene-oxide-58>
63. CHEMANALYST. Caustic potash price trend and forecast [en línea] [consultado 6 diciembre 2023]. Disponible en: <https://www.chemanalyst.com/Pricing-data/caustic-potash-1212>

64. CHEMANALYST. Track Fatty Acid price trend and forecast in top 10 leading countries worldwide [en línea] [consultado 21 de enero 2024]. Disponible en: <https://www.chemanalyst.com/Pricing-data/fatty-acid-1257>
65. CHEMANALYST. Petrochemicals Continue their Bearish Path; Oleochemicals are Following Suit [en línea] [consultado 21 de enero 2024]. Disponible en: <https://www.chemanalyst.com/NewsAndDeals/NewsDetails/petrochemicals-continue-their-bearish-path-oleochemicals-are-following-suit-8931>
66. PROCUREMENT RESOURCE. Fatty Acid - C12 Price Trends and Forecast [en línea] [consultado 21 de enero 2024]. Disponible en: <https://www.procurementresource.com/resource-center/fatty-acid-c12-price-trends>
67. ALIBABA. Tetrabutyl titanate agent CAS 5593-70-4 Tetra-n-butyl titanate [en línea] [consultado 21 de enero 2024]. Disponible en: [https://www.alibaba.com/product-detail/Tetrabutyl-Titanate-Agent-CAS-5593-70\\_1600312732367.html?s=p](https://www.alibaba.com/product-detail/Tetrabutyl-Titanate-Agent-CAS-5593-70_1600312732367.html?s=p)
68. SIGNUS. Estudio económico: mezclas bituminosas [en línea] [consultado 21 de enero 2024]. Disponible en: <https://www.signus.es/mezclas-asfalticas-con-polvo-de-neumatico/economico.html>.
69. DIARIO DE LEÓN. El incremento de costes del asfalto reduce las obras del plan de mantenimiento de la ciudad [en línea] [consultado 21 de enero 2024]. Disponible en: <https://www.diariodeleon.es/articulo/leon/incremento-costes-asfalto-reduce-obras-plan-mantenimiento-ciudad/202206190333552232099.html>
70. PRAMONO, E., et al. FTIR studies on the effect of concentration of polyethylene glycol on polymerization of Shellac. En *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2016. p. 012053. DOI: 10.1088/1742-6596/776/1/012053
71. FERNANDES, D. M., et al. Thermal and photochemical stability of poly (vinyl alcohol)/modified lignin blends. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, vol. 91, no 5, p. 1192-1201. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2005.05.024>