

# Estudio y caracterización de lignina para la modificación de polímeros adhesivos

Adolfo Brown-Gómez<sup>1</sup>, Alberto L. Chala-Bermello<sup>1</sup>, Héctor Toribio-Cuaya<sup>2</sup>, Amaury Álvarez-Delgado<sup>1</sup>, Juan A. Leal-Alfonso<sup>1</sup>, Milaydis Reina-Hernández<sup>1</sup>

1. Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (Icidca).

Via Banca 804 y Carretera Central. San Miguel del Padrón, La Habana, Cuba.

\* adolfo.brown@icidca.azcuba.cu

2. Universidad Iberoamericana (UIA). Paseo de la Reforma 880. Lomas de Santa Fe 01219, México, DF.

---

## RESUMEN

El bagazo se presenta como uno de los derivados fundamentales de la producción azucarera. En este estudio se utiliza lignina obtenida a partir de hidrólisis alcalina (despolimerización) para la modificación de polímeros con propiedades adhesivas. Se demuestran las mejores propiedades de la lignina alcalina (LA) y la presencia sobresaliente del enlace  $\beta$ -O-4. Esta lignina posee un elevado contenido de -OH fenólicos, alto porcentaje de protones aromáticos, bajo peso molecular, todo lo cual incrementa sus centros activos. Ensayos como la Espectroscopía Infrarroja (FTIR), la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y el Análisis Termogravimétrico (TGA) han sido utilizados para caracterizar las muestras de lignina..

**Palabras clave:** bagazo de caña, lignina, resinas, propiedades adhesivas, tableros de partículas.

## ABSTRACT

The bagasse fiber is one of the fundamental derivatives of the sugar production. In our study we use lignin obtained alkaline hydrolysis (depolymerization) for the modification of polymers with adhesive properties. Are the best properties in the alkaline lignin demonstrated (LA) and the excellent presence  $\beta$ -O-4 bonds. This lignin possesses a high content of -OH phenolics, high percentage of aromatic protons, of low molecular weight, all that which increases their active centers. Fourier transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA) have been used for lignin characterization.

**Key words:** bagasse fiber, lignin, resins, adhesives properties, particleboard.

---

## INTRODUCCIÓN

Ampliar la matriz productiva de los derivados de la industria cañera, constituye un reto muy vinculado a la actividad científica. Los estudios científicos encaminados a la conservación ambiental constituyen el fundamento para el desarrollo de las estrategias ambientales territoriales y sectoriales, de las cuales están dotados actualmente todos los sectores de la producción y los servicios que tienen un impacto o una relación significativa con el medio ambiente. La intensificación y profundización de las relaciones entre el sector dedicado a la investigación, el conocimiento científico, la innovación tecnológica, así como la protección y uso sostenible de los recursos naturales, se hace cada vez más prioritaria para enfrentar el cambio climático y los altos precios de los productos derivados de la petroquímica. En este

caso particular, se propone el uso de la lignina, un biopolímero presente en todas las plantas vasculares, que al igual que muchos otros componentes de la biomasa, se forma mediante la reacción de fotosíntesis. Está considerada como un recurso renovable asequible y de potencial uso industrial. En este caso se puede obtener de los residuos de la cosecha cañera o del pulpeo del bagazo y existen evidencias de su valor agregado y su impacto en la reducción de la demanda química de oxígeno (DQO) (1). La lignina actúa como un polímero amorfo termoendurecible en los materiales lignocelulósicos y de ahí su importancia en la formulación y modificación de adhesivos.

El inicio del empleo de resinas como encolantes orgánicos bajo ciertas condiciones de temperatura y presión en materiales fibrosos lignocelulósicos para la industria de tableros, sistemas constructivos y

muebles es bien conocido (2). Con estos descubrimientos comienza el desarrollo de resinas sintéticas muy utilizadas para la producción de materiales plásticos y elastómeros. Sus potencialidades remplazan a otras resinas de origen natural y para finales de 1940 surge la industria de tableros de partículas de madera aumentando su desarrollo sostenido en la década comprendida entre 1970-79. Cuba comienza en 1957 la producción de tableros de partículas de bagazo, destacándose en este empeño, instalaciones como MADETEC, PROCUBA, Camilo Cienfuegos, 1ro de Enero y Jesús Menéndez.

Numerosos han sido los autores dedicados a mejorar la tecnología de producción de resinas empleando derivados de la biomasa vegetal como la lignina, taninos y soluciones de formaldehído (3,4), buscando sobre todo en etapas iniciales un mejor control de la reacción exotérmica durante el proceso de síntesis, ajustar los parámetros de fusión y tiempo de curado. El estudio que a continuación se presenta contempló antecedentes que citan otras resinas comerciales estudiadas o sintetizadas en el Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar ICIDCA (5,6).

Las resinas urea-formaldehído y urea-paraformaldehído (UF, UPF) son productos empleados como aglutinantes en la industria de tableros y en procesos de fundición. Sus ventajas radican en el método de síntesis empleado, el bajo costo de las materias primas y la poca demanda energética que implica su producción, además de aportar buenas propiedades físico-mecánicas, elevada estabilidad térmica y alta resistencia química. Esta condición las convierte en resinas apropiadas para ambientes secos, ya que se afectan con facilidad por la degradación hidrolítica ante la influencia del tiempo, el calor y la humedad. Son usadas como componentes de moldeo y como aditivos que otorgan resistencia. La fabricación de tableros de partículas (aglomerados) constituye hoy el mayor mercado para las resinas ureicas (3, 4 y 7). Su tiempo de vida útil generalmente no supera los 30 días debido a las condiciones climáticas de Cuba, aunque tienen la ventaja de endurecer con facilidad. En la actualidad, la planta de tableros 1ro de Enero, que pertenece al grupo azucarero (Azcuba), ha recuperado la producción de este tipo de resinas para el prensado de tableros de partículas. En la tabla 1 se muestran algunas de las propiedades que distinguen a las resina UPF.

El bagazo, coprodueto de la industria azucarera cubana, es utilizado en la industria papelera cubana, genera licores negros de la producción de pulpa con un contenido de lignina nada despreciable para prestaciones muy definidas. El mecanismo de la hidrólisis alcalina de la biomasa parece estar basado en la saponificación de los enlaces ésteres intramoleculares que unen los xilanos de la hemicelulosa y otros componentes, como por ejemplo la lignina, u

**Tabla 1.** Propiedades generales de las resinas UPF

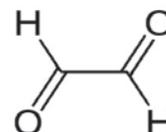
Propiedades	Resultados
Materia seca (%)	58 - 60
Viscosidad 20°C Φ4mm (s)	30 - 40
pH	7.5 - 8.0
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1.22 - 1.24
Tiempo de gel (s)	60 - 80
Formaldehído libre (%)	0.4 - 0.6
Tiempo de reacción (h)	6
Tiempo de almacenamiento (días)	30 - 35

otros componentes de la hemicelulosa. La efectividad de este pretratamiento depende del contenido de lignina del material a tratar. También se obtiene lignina despolimerizada cuando se adiciona una solución de NaOH al 7 % a la lignina tratada en un hidromódulo 1:10 durante 6 horas a una temperatura de 180 °C (8).

Según la definición estructural de lignina dada por Chávez (9), las ligninas tienen las siguientes características: son polímeros vegetales construidos a base de unidades de fenilpropanoides; presentan una gran parte de grupos metoxilo, son resistentes a la hidrólisis ácida, fácilmente oxidables, solubles en bisulfito o álcalis caliente, y fácilmente condensables con fenoles o tioles. Son copolímeros que se derivan principalmente de tres unidades fenilpropano-monoméricas (monolignoles) básicas: alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico. La estructura química de la lignina sugiere que podría convertirse en la principal fuente de aromáticos (9) y una excelente materia prima para la obtención de compuestos con alto valor añadido (10,11).

Se han reportado resultados con formulaciones basadas en el uso de lignina con bajo peso molecular, sustituyendo el formaldehído con un aldehído no volátil y no tóxico denominado glioxal (figura 1) (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, masa mola: 58.04 g/mol), para aplicarlos a tableros de partículas. Los adhesivos preparados han generado una buena cohesión interna de los tableros de partículas superando las especificaciones estándar internacionales para paneles de uso exterior (12).

También se pueden lograr resultados favorables a partir de la hidroximetilación, proceso que consiste en introducir grupos hidroximetilo (-CH<sub>2</sub>OH) en el



**Figura 1.** Estructura química del glioxal.

anillo aromático de la lignina mediante su reacción con el formaldehído. Con esta modificación se consigue aumentar la reactividad de la lignina, ya que dichos grupos son los precursores de los enlaces metilénicos y dimetil-éter responsables del entrecruzamiento de las distintas moléculas de resina entre sí. Por todo lo anterior la lignina se define como un material polifenólico, amorfo, generado por la copolimerización de tres monómeros fenil-propánicos.

Estas estructuras (9) sirven para definir el modelo básico de distintos tipos de ligninas, basándose en lo que se conoce como la fórmula C9, correspondiente a los seis carbonos del anillo aromático y los tres de la cadena alifática. Dichas estructuras están ligadas con varios enlaces tipo éter ( $\alpha$ -O-4,  $\beta$ -O-4, 4-O-5) y carbono-carbono; son muy complejas y presentan una gran heterogeneidad, la cual se explica por las variaciones en la composición de la lignina, su tamaño, frecuencia de los enlaces presentes y sus grupos funcionales. La heterogeneidad depende de la especie de la planta de la que se obtiene la lignina, el proceso de su separación del material lignocelulósico y el método empleado para su recuperación del licor negro (13).

Partiendo de sus propiedades la lignina se ha utilizado para diferentes destinos: paneles, tableros, biodispersantes, poliuretano, surfactantes, carbón activo, carbón activado (14,15). Actualmente, la tendencia para mejorar el valor añadido de este subproducto se ha extendido a diferentes áreas en los que destacan los materiales "composites" y mejoría del índice de octano en combustibles para el transporte (9,16).

La reactividad de la lignina alcalina (LA) frente a formaldehído/p-formaldehído es mucho menor que la de fenol frente a estos reactivos, debido a la menor disponibilidad de posiciones *orto* y *para* de las unidades fenil-propano, las cuales se encuentran bloqueadas por grupos metoxilos y dificultan la adición de formaldehído al anillo bencénico. En el caso de las resinas fenólicas, estudios realizados demuestran que por encima del 40 % de reemplazo de fenol por lignina disminuye la densidad de entrecruzamiento en resinas lignina-fenol-formaldehído, disminuyendo a su vez la calidad de la unión adhesiva (7,17).

El empleo de la lignina en la modificación de resinas a partir de sus unidades p-hidroxifenilpropano utilizando como fragmentos intermediarios de bajo peso molecular los lignoles, se presenta como una alternativa para potenciar sus propiedades, minimizando el impacto ambiental de los productos finales que de ellas se deriven. Temas relacionados con la fenolación (formación de un aducto) y desmetilación de la lignina para aumentar su reactividad, son tareas vinculadas a la propuesta del presente estudio (18).

La lignina depolimerizada obtenida de procesos de delignificación alcalina, pulpeo y otros, pueden sustituir una parte o todo el fenol utilizado durante

la producción de polímeros adhesivos, utilizando reacciones de polimerización o copolimerización con otros monómeros para mejorar las propiedades de desempeño de estos materiales.

Todo lo estudiado parece indicar que las ligninas con bajos pesos moleculares son las más idóneas para materiales adhesivos, ya que resultan la de mayor contenido de protones aromáticos, lo cual se traduce en centros activos en el anillo aromático de las moléculas de lignina, debido a la rotura de los enlaces  $\alpha$  y  $\beta$  éteres que permite generar los hidróxilos fenólicos. La hidrólisis alcalina de las ligninas industriales genera productos reactivos útiles para la reacción de condensación en los adhesivos fenólicos. Vale resaltar que la hidrólisis alcalina de la lignina permite incorporar directamente estos productos a la modificación de resinas fenólicas. Según la reacción de Mannich, las posiciones libres C-3 y C-5 en el anillo aromático de las unidades fenilpropano de la lignina son importantes centros reactivos en la preparación de adhesivos. La ruptura de los anillos aromáticos de la lignina incrementa las entidades que poseen grupos carboxilos y en función de dichos grupos se comporta su solubilidad.

Dentro de los parámetros que definen el problema a resolver cuando se requiere preparar adhesivos basados en la lignina o donde la lignina es el componente mayoritario para los tableros de partículas y contrachapados se destacan los siguientes (19):

- El adhesivo debe presentar una gran rigidez, por lo tanto una alta densidad de entrecruzamiento en su estado curado.
- El adhesivo debe tener un curado rápido, así puede tolerar los tiempos rápidos de prensado equivalentes a los tiempos industrialmente usados.
- El adhesivo formulado debe acoplarse a los procesos existentes o demandar pocas modificaciones.

El objetivo fundamental de nuestro estudio consiste en evaluar a nivel de laboratorio, la capacidad que tiene la LA como materia prima renovable para mejorar las propiedades de las resinas ureicas, partiendo de la modificación de su estructura reutilizando sus unidades fenilpropano. Estos resultados han estado limitados por la ausencia de métodos analíticos fiables para su caracterización (18). Seguido a esto, proponer reconvertir tecnologías dentro la propia industria, tomando en consideración las ventajas que ofrecen estas resinas modificadas para realizar operaciones de sellado, aislantes, amortiguación de vibraciones y todo esto, a partir de una sola operación.

## MATERIALES Y METODOS

- Determinación del porcentaje de humedad y cenizas (4) en las muestras de lignina alcalina e hidro-

lítica (LA y LH) aportadas por la UEB de Bioprocesos (8). La humedad fue medida en un equipo SARTORIUS, modelo MA-150.

- Caracterización de LA y LH para la identificación de grupos funcionales por espectroscopía infrarroja FTIR (FTIRPrestig21, Shimadzu Corp rango 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , Accesorio ATR: SPECAC con ventana de diamante).
- Estabilidad térmica de la LA y LH. DSC (Q20 V24. 10 Build 122) y TGA (Q50 V20. 13 Build 39) TA Instruments. Muestras de LA y LH para el estudio. Rango de 30-800°C y velocidad de calentamiento 10 °C/min.

A partir de los resultados obtenidos, se define la lignina para el estudio que se propone, iniciando las caracterizaciones correspondientes.

Se realizó un estudio de la distribución de los pesos moleculares de la lignina seleccionada (LA) utilizando la cromatografía de permeación de gel (GPC) para validar su posible empleo en la modificación de adhesivos (6).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La hidrólisis de la lignina (en medio ácido o alcalino), tiende a degradar las moléculas de lignina generando nuevos grupos hidroxilos fenólicos. Bajo condiciones determinadas, la hidrólisis alcalina de la lignina genera productos reactivos útiles para la reacción de condensación en los adhesivos fenólicos. Otra ventaja que ofrece la hidrólisis alcalina para modificar las ligninas industriales deriva de la incorporación directa de estos productos hidrolizados en el proceso de síntesis de las resinas fenólicas. Esta baja reactividad hacia el formaldehído ha sido parcialmente superada con la introducción de lignina hidroximetilada en la resina fenol-formaldehído (14,15).

Reportes de estudios anteriores han demostrado que la LA de bagazo contiene 1.05 posiciones reactivas por unidades de fenil-propano, de las cuales el 63 % son fenólicas (7).

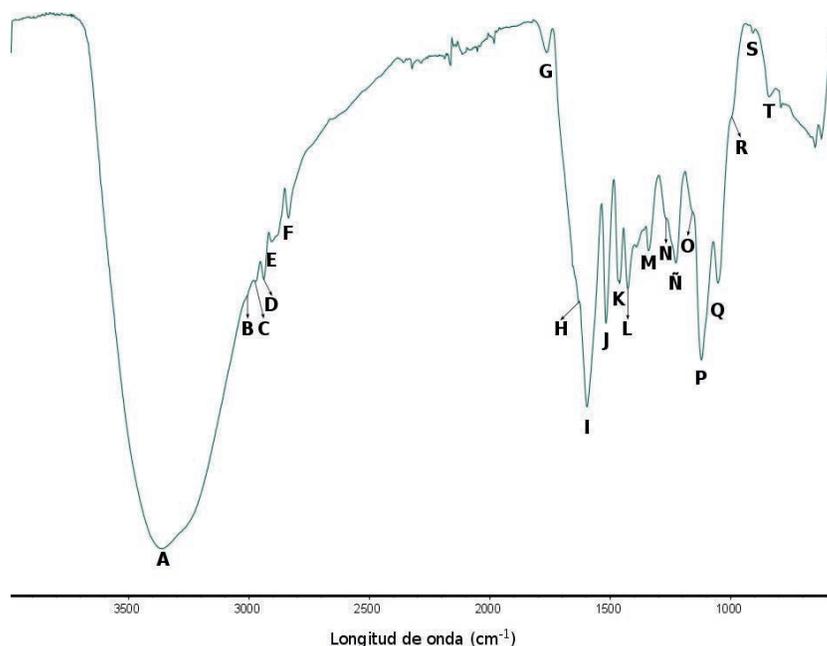
Los resultados alcanzados por FTIR se muestran en las figuras 2 y 3.

**Tabla 2.** Evaluación de contenido de humedad y cenizas (%) de las muestras de lignina.

Lignina	% humedad.	% cenizas
LA	4	18
LH	5.5	4

### Lignina alcalina (LA)

Las señales A (3367  $\text{cm}^{-1}$ ) y B (3007  $\text{cm}^{-1}$ ) se asignan a diferentes tipos de grupo -OH; el primero se debe al grupo alcohol alifático en tanto que el segundo se debe a la quelación intramolecular entre los grupos C=O y los -H en la molécula.



**Figura 2.** Espectro infrarrojo de la lignina alcalina.

Además, la señal en P (1112  $\text{cm}^{-1}$ ) confirma la presencia de alcoholes secundarios y el estiramiento del grupo C=O, también es una señal típica de las unidades S. Los grupos fenólicos originan las vibraciones H (1626  $\text{cm}^{-1}$ ) del estiramiento de los grupos aril cetonas en tanto que I (1591  $\text{cm}^{-1}$ ), J (1511  $\text{cm}^{-1}$ ) y L (1420  $\text{cm}^{-1}$ ) se originan por la vibración del esqueleto de las moléculas aromáticas y las deformaciones en el plano del grupo C-H, así también, S (895  $\text{cm}^{-1}$ ) ocurre por la flexión fuera del plano del grupo C-H en los anillos aromáticos. Los grupos metilo y metileno producen las señales C, D, E (2984, 2942, 2910  $\text{cm}^{-1}$ ) y F (2850  $\text{cm}^{-1}$ ) en conjunto con K (1455  $\text{cm}^{-1}$ ) asignada a la vibración tipo flexión de los grupos metilenos, además, R (987  $\text{cm}^{-1}$ ) se debe a la deformación fuera del plano del grupo -HC=CH-. De acuerdo a la señal O (1153  $\text{cm}^{-1}$ ) la lignina está compuesta por unidades HGS. Además, N (1262  $\text{cm}^{-1}$ ) y Ñ (1219  $\text{cm}^{-1}$ ) son vibraciones que se originan por el monómero G, mientras que, P (1112  $\text{cm}^{-1}$ ) y T (829  $\text{cm}^{-1}$ ) se deben a la presencia de S. Así, M (1333  $\text{cm}^{-1}$ ) se relaciona con la vibración entre las unidades condensadas S y G unidas en posición 5. El principal grupo funcional en esta molécula se encuentra en las señales G (1760  $\text{cm}^{-1}$ ) y Q (1043  $\text{cm}^{-1}$ ) que se asignan a grupos éster -CO-O- y el estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos C=O del mismo.

## Lignina ácida. (LH)

La lignina ácida presentó las señales A (3354  $\text{cm}^{-1}$ ) y B (3007  $\text{cm}^{-1}$ ) que se asignan a diferentes tipos de grupo  $-\text{OH}$ ; el primero se debe al grupo alcohol alifático en tanto que el segundo se debe a la quelación intramolecular entre los grupos  $\text{C}=\text{O}$  y los  $-\text{H}$  en la molécula.

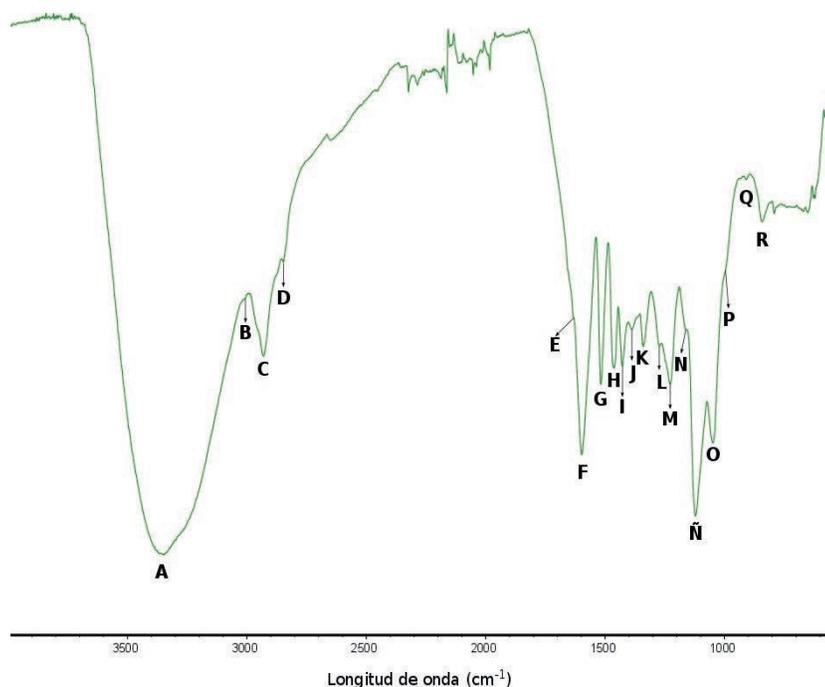


Figura 3. Espectro infrarrojo de la lignina ácida.

Además, la señal en  $\tilde{\nu}(1112 \text{ cm}^{-1})$  confirma la presencia de alcoholes secundarios y el estiramiento del grupo  $\text{C}=\text{O}$ , también es una señal típica de las unidades S. Los grupos fenólicos originan las vibraciones E (1626  $\text{cm}^{-1}$ ) del estiramiento de los grupos aril cetonas en tanto que F (1592  $\text{cm}^{-1}$ ), G (1511  $\text{cm}^{-1}$ ) y I (1420  $\text{cm}^{-1}$ ) se originan por la vibración del esqueleto de las moléculas aromáticas y las deformaciones en el plano del grupo  $\text{C}-\text{H}$ , así también, Q (897  $\text{cm}^{-1}$ ) ocurre por la flexión fuera del plano del grupo  $\text{C}-\text{H}$  en los anillos aromáticos. Los grupos metilo y metileno producen las señales C (2934  $\text{cm}^{-1}$ ) y D (2850  $\text{cm}^{-1}$ ) en conjunto con H (1455  $\text{cm}^{-1}$ ) asignadas a la vibración tipo flexión de los grupos metilenos, además, P (983  $\text{cm}^{-1}$ ) se debe a la deformación fuera del plano del grupo  $-\text{HC}=\text{CH}-$ . Asimismo, J (1381  $\text{cm}^{-1}$ ) se produce por la flexión de los grupos  $\text{C}-\text{H}$  en los grupos  $\text{CH}_3$  alifáticos. De acuerdo a la señal N (1153  $\text{cm}^{-1}$ ) la lignina está compuesta por unidades HGS. Además, L (1267  $\text{cm}^{-1}$ ) y M (1219  $\text{cm}^{-1}$ ) son vibraciones que se originan por el monómero G, mientras que,  $\tilde{\nu}$  (1112  $\text{cm}^{-1}$ ) y R (831  $\text{cm}^{-1}$ ) se deben a la presencia de S. Así, K (1332  $\text{cm}^{-1}$ ) se relaciona con la vibración entre las unidades condensadas S y G unidas en posición 5 y O (1038  $\text{cm}^{-1}$ ) se origina

por la deformación del grupo  $\text{C}-\text{H}$  fuera del plano en los anillos aromáticos (G > S) más la deformación de los grupos  $\text{C}-\text{O}$ .

El enlace más abundante en la lignina es el  $\beta\text{-O}-4$ , puede representar en función del tipo de biomasa entre el 45-60 %. Quedan otros enlaces en la estructura (figura 4).

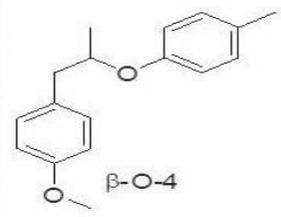


Figura 4. Espectro infrarrojo de la lignina ácida.

En las muestras de lignina estudiadas se ha identificado que en su estructura:

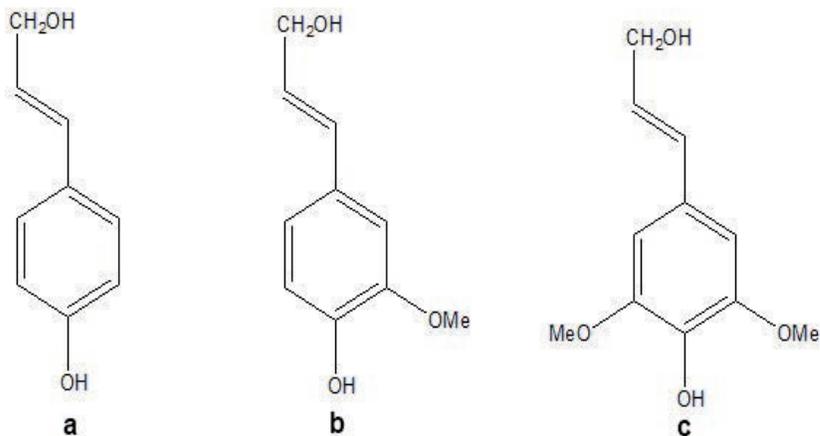
- prevalecen los enlaces del tipo  $\beta\text{-O}-4$ .
- predomina la posición *para*.
- presenta estructura heterogénea.
- las estructuras predominantes: alcohol p-cumarílico (a), alcohol coniferílico (b) y alcohol sinapílico (c) se identifican a partir de las técnicas analíticas empleadas (figura 5).

Como se mencionó, debido a la naturaleza de la composición de la lignina formada por tres unidades básicas de fenilpropano, este material se puede utilizar en las formulaciones de resinas tipo fenol-formaldehído, poliolefinas-lignina, poliésteres-lignina, poliuretanos-lignina, antioxidantes naturales y composites. A partir de estos resultados de propuso estudiar la modificación de las resinas ureicas con LA buscando potenciar el uso industrial de las mismas.

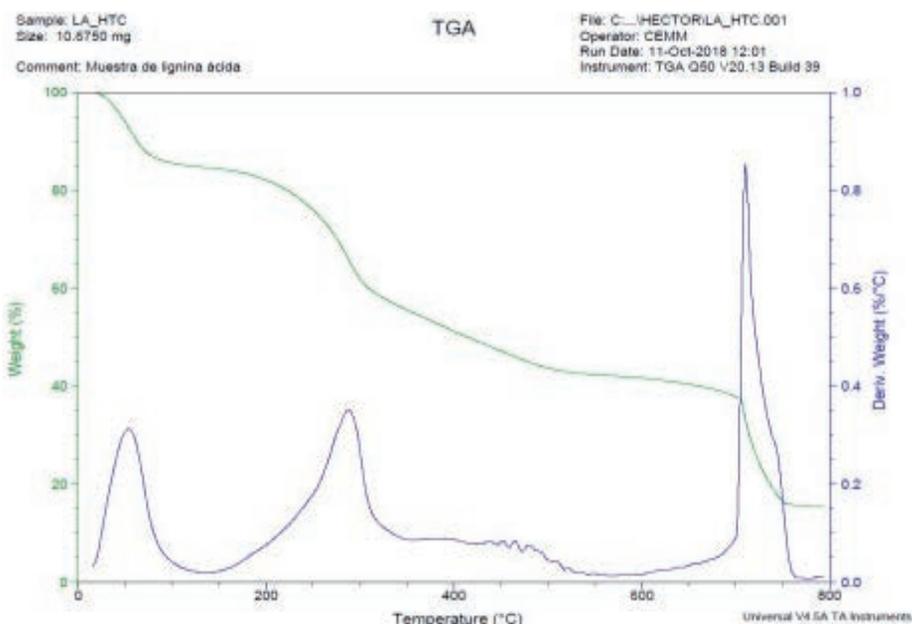
Con el objetivo de establecer los rangos de temperatura adecuados en los procesos de síntesis asociados al estudio, se analizaron los termogramas de la LA (figura 6 y 7) y LH (figura 8 y 9) por técnicas termoanalíticas avanzadas (DSC y TGA), comenzando por la LA.

## Caracterización de LA por TGA-DTG

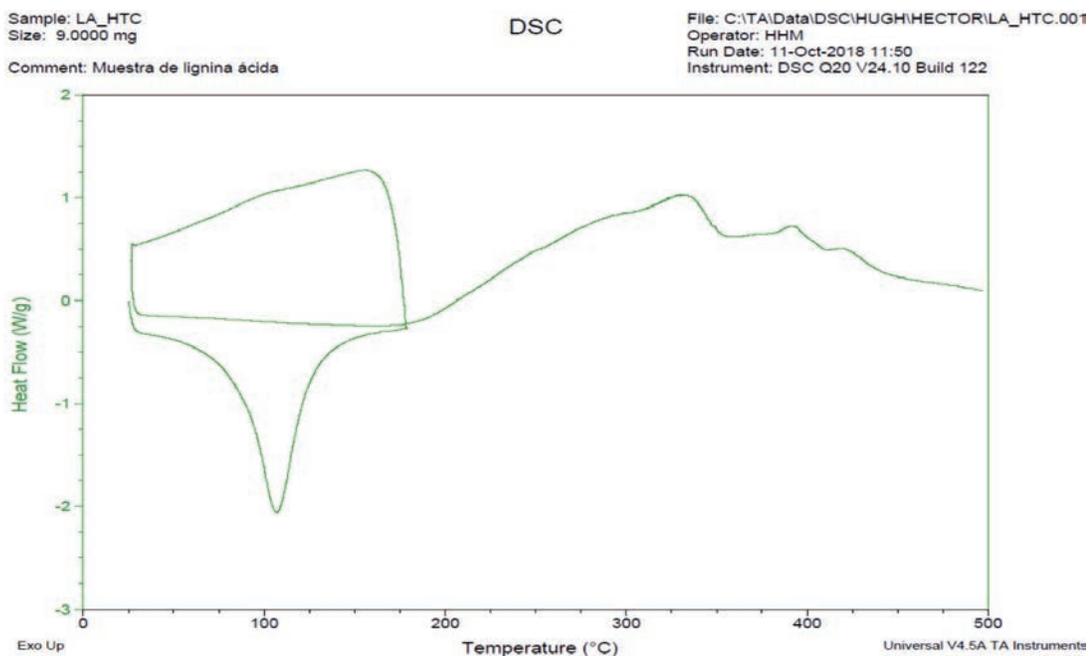
1. El primer proceso de pérdida de masa corresponde a evaporación o salida de  $\text{H}_2\text{O}$ , con una  $T_{\text{max}} \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ .
2. El segundo proceso que empieza desde  $\sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$  se puede asociar con la primera etapa de degradación de la lignina ( $\Delta m = 24.41 \%$ ), y frecuentemente se asocia con el inicio del proceso despolimerización por ruptura de enlaces  $\beta\text{-O}-4$ . Este



**Figura 5.** Estructuras predominantes en la lignina.



**Figura 6.** Caracterización de LA por TGA-DTG.



**Figura 7.** Caracterización de LA por DSC.

proceso promueve la formación de un bioaceite (tipo alquitrán) que se relaciona con la prolongada y suave pérdida de masa ( $\Delta m = 16.59\%$ ), entre 300-550 °C.

- Una vez que el alquitrán se ha evaporado o descompuesto produce un residuo carbonaceo que se combustiona de forma rápida y violenta (ver las curvas TGA-DTG) a temperaturas superiores de 700 °C ( $\Delta m = 22.79\%$ ). Este proceso de combustión ocurre de forma abrupta debido a que la presión parcial de los componentes orgánicos generados en las etapas previas decrece, facilitando la accesibilidad e interacción del comburente ( $O_2$  del aire) con el residuo carbonoso (carbón), lo que es conocido como combustión.

### Caracterización de LA por DSC

- La salida de  $H_2O$  en el DSC se ubica  $\sim 106$  °C, muy probablemente debido a presión parcial que ejerce el  $H_2O$ .
- El proceso exotérmico que se manifiesta a partir de  $\sim 180$  °C, de forma prologada y que incluye múltiples eventos, simultáneos y superpuestos, describe el calor resultante (eventos endotérmicos como exotérmicos), asociados a la ruptura de enlaces y su recombinación química a través de reacciones consecutivas o secuenciales.

### Caracterización de LH por TGA-DTG (figuras 8 y 9)

- Si bien los intervalos de temperaturas están en el mismo orden respecto a la muestra anterior, el perfil térmico es completamente diferente. La primera pérdida de masa se asocia a la salida de  $H_2O$  ( $\sim 50-60$  °C), lo que sugiere que es agua físisorbida.
- La segunda etapa con máximo centrado  $\sim 300$  °C (curva DTG), describe un proceso rápido, intenso y agudo ( $\Delta m = 46.49\%$ ), lo que es indicativo de que la degradación ocurre de forma simultánea en sitios energéticamente equivalentes (enlaces o grupos funcionales). Este comportamiento podría sugerir un grado de ordenamiento superior a la muestra anterior.
- La etapa contigua para temperaturas superiores a 350 °C, describe un proceso más suave y prolongado, con un máximo centrado  $\sim 400$  °C, lo cual estaría ligado a la diversidad de fragmentos generados o liberados en la etapa previa, los cuales se degradan a través de reacciones secuenciales, hasta su degradación total para temperaturas por encima de 550 °C. El perfil térmico de DSC describe un comportamiento similar a la muestra anterior. Efecto endotérmico  $\sim 110$  °C, seguido de un proceso prologado y superpuesto de liberación de energía (exotérmico), típico de reacciones simultáneas, paralelas y consecutivas. Es importante señalar que la información recabada por esta

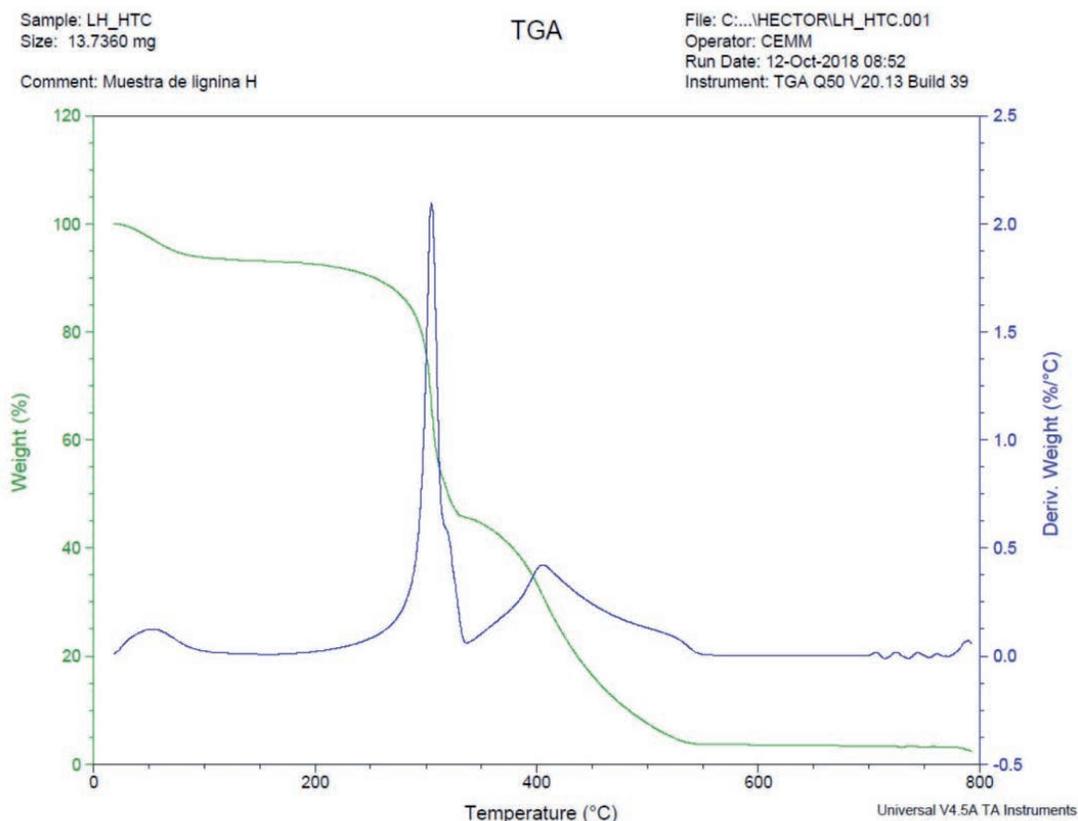
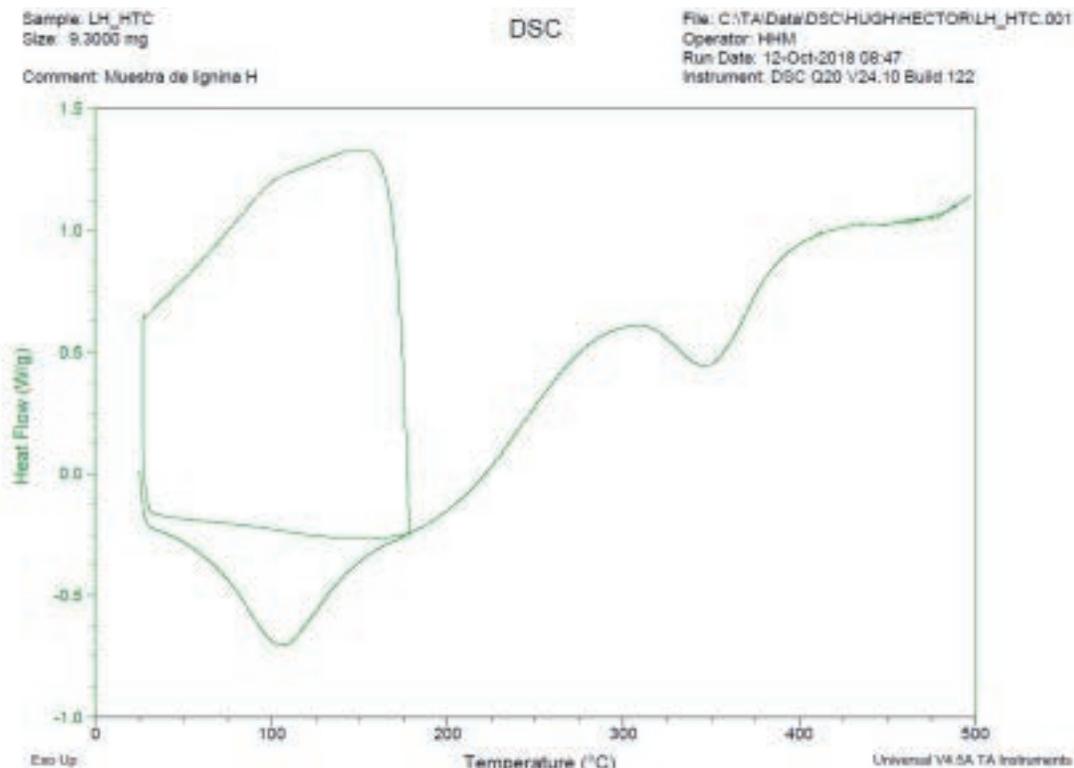


Figura 8. Caracterización de LH por TGA.



**Figura 9.** Caracterización de LH por DSC.

**Tabla 3.** Resultados de Mw, Mn, y la polidispersidad de la LA.

Tipo de lignina	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn (g/mol)
LA	1088.7	534.2	2.0

técnica (DSC) es compleja, poco precisa y difícil de analizar, en última instancia se debe puntualizar que el calor liberado es la resultante de los procesos que ocurren (endotérmicos y exotérmicos) y que los resultados son una muestra de los procesos de recombinación química que ocurren en la fase vapor.

Los resultados alcanzados permiten asegurar que la LA obtenida posee un elevado contenido de  $-OH$  fenólicos a partir de la acción del NaOH sobre los enlaces éter de la molécula de lignina. La rotura de estos enlaces libera grupos hidroxilos fenólicos favoreciendo la disolución de la lignina en medio alcalino, presentándose así un alto porcentaje de protones aromáticos, bajo peso molecular y un incremento de sus sitios activos, lo cual eleva su reactividad. La lignina sin modificar presenta un bajo contenido de los  $-OH$  fenólicos y alta sustitución en su anillo aromático a partir del impedimento estérico presente en su estructura molecular.

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

- Alto contenido de grupos hidroxilos fenólicos.
- Alto contenido de grupos hidroxilos alifáticos.
- Bajo peso molecular relativo (Mw).
- Estructuras capaces de formar los productos intermedios tipo quinones.
- Posiciones C-3 y C-5 libres, lo que se traduce en

más centros activos en el anillo aromático.

Teniendo en cuenta lo anterior, se realizó un estudio preliminar de la LA y la distribución de su peso molecular medio en peso (Mw), en número (Mn), y la polidispersidad (Mw/Mn), con el objetivo de comprobar su efectividad en la formulación de nuevos materiales polímeros con propiedades adhesivas. Los datos de bajo peso molecular Mw y Mn demuestran su alto contenido de  $-OH$  fenólicos y que en medio alcalino predomina la rotura de enlaces  $\alpha$  y  $\beta$ -O-4.

La baja polidispersidad indica que la LA estudiada tiene una alta fracción de bajo peso molecular, por tanto, puede emplearse en las reacciones de condensación debido a que son más reactivas (a partir de la presencia de los  $-OH$  fenólicos).

La LA estudiada se presenta como un derivado sustentable de bajo costo comparado con los precios del fenol, que dependen de las fluctuaciones del precio del petróleo en el mercado mundial, lo cual la convierte en una alternativa atractiva desde el punto de vista económico y ambiental para modificar materiales poliméricos adhesivos como las resinas ureicas.

## CONCLUSIONES

Se logró una eficiente identificación de los grupos funcionales de los diferentes tipos de lignina y de las etapas vinculadas a su degradación. La LA comienza su degradación a temperatura más baja que la LH, aspecto que resulta más idóneo para el objetivo propuesto (estructura menos ordenada) y el enlace predominante es el  $\beta$ -O-4.

La caracterización estructural de la LA y la LH

demostró que la LA presenta mayor reactividad (grupos  $-OH$  fenólicos) hacia la condensación y la subsecuente formación de puentes metilénicos, lo cual tiende a favorecer el entrecruzamiento de las distintas moléculas.

El bajo peso molecular de la LA tiene incidencias en el flujo (viscosidad) de la resina, lo cual favorece el tiempo de curado y tiene un impacto futuro en las propiedades físico mecánicas de los tableros aglomerados.

---

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Velásquez, J.; Barrera, C.; Zapata, B. (1999). Reducción de la DQO en licores negros. Uso de la acidificación controlada. *Ingeniería Química*, vol.31, pp. 182-188.
2. Baekeland, L.H. US-PS 942699 (13 July 1907); DE-PS 233803. Patente.
3. Carvajal, O.; *et al.* (1987). Producción industrial de resina fenólica y su aplicación en tableros de partículas de baja densidad. *Rev. ICIDCA, Cuba*, Vol. 21(2), p.32-36.
4. Serantes, M. (2002). Monografía 2. Resina fenol-formaldehído para la producción de tableros de partículas. Editorial ICIDCA, ISBN: 959-7165-02-3, p. 39-49.
5. Brown, A.; Vázquez, H.; Alba, L.; Reyna, M.; García, J.L.; Rodríguez, M.E. (2007). Estudio de un polímero funcionalizado de sacarosa. *Rev. Mexicana de Ingeniería Química*. Vol.6, No.1, 27-32.
6. Pizzi, A.; Mittal, K.L. (2003). *Handbook of Adhesive Technology*. 2nd Ed., p. 573-598, Marcel Dekker. New York, USA.
7. Serantes, M. (1985). Síntesis de resina fenol-formaldehído para aglutinar tableros de partículas de bagazo." VIII Sympóziom pokroky vo vyrobe a pouziti lepidiel y drevopriemysle. *Slovakia*. pp. 130-145.
8. Hernández, Y.; Dopico, D.; Bordallo, E.; Céspedes, M.I.; Lami, L. (2014) Despolimerización de la lignina. Oportunidades y perspectivas. *Rev. Centro Azúcar*, No.2, Vol.41, pp. 82-88.
9. Chávez-Sifontes, M.; Domine, M.E. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: Métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en Ciencias e Ingeniería* - ISSN: 0718-8706 *Av. cien. ing.*: 4(4), 15-46.
10. Gellerstedt, G.; & Henriksson, G. (2008). Lignins: Major sources, structure and properties. En M. Naceur Belgacem, & A. Gandini (Edits.), *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* (págs. 201-224). Amsterdam: Elsevier B.V.
11. Peng, F.; Rin, J.; Xu, F.; Bian, J.; Peng, P. and Sun, R. (2009). Comparative study hemicellulose obtained by graded ethanol precipitation from sugarcane bagasse. *J. agric. Food chem*, 57, pp. 6305 – 6317.
12. Lora, J.H., Glasser, W.G., (2002). Recent application of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials. *J. Polym. Environ.* 10, 39-48.
13. Vázquez, G.; González J.; Freire S.; Antorrena G. (1997). Effect of chemical modification of lignin on the gluebond performance of lignin-phenolic resins. *Boiresource Technology*. 60,191-198.
14. Clavé, L. (1990). Industrial application of phenolic-lignin adhesives. Paper presented at XIX IUFRO World Congress, Montreal, Canadá.
15. Tahir, P.M.; Sellers, T.Jr. (1990). Organosolv lignin-modified phenolic resins for plywood adhesives. *Proceeding of division 5, XIX IUFRO World Congress, Montreal, Canadá*, 207-214.
16. Miller, J.E.; Evans, L.; Littlewolf, A.; Trudell, D.E. (1999). Batch microreactor studies of lignin and lignin model compounds depolymerization by bases in alcohol solvents. *Fuel* (78). 1363-1366.
17. Markovich, S.; Dunjic, B.; Zlatanich, A. and Djonlagic, J. (2001). Dynamic mechanical analysis study of the curing of phenol-formaldehyde novolac resins. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 81, pp. 1902-1913.
18. Gosselink, R.J.A.; Abächerli, A.; Semke, H.; Malherbe, R.; Käuper, P.; Nadif, A.; Van Dam, J.E.G. (2004a). Analytical protocols of characterization of sulphur-free lignin. *Ind. Crops Prod.* 19, 271-281.
19. Wooten, A.L.; Sellers, T. Jr.; Tahir, P.Md. (1988). Reaction of formaldehyde with lignin. *Forest Products Journal*. 38 (6). 45-46.