



Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera

Maestría en Ciencias y Tecnología de la Madera



TESIS

**Diseño y evaluación de formulaciones adhesivas para materiales
lignocelulósicos a partir de lignina obtenida de dos procesos de pulpeo,
kraft y acetosolv**

Para obtener el grado de Maestra en Ciencias y Tecnología de la Madera

Presenta

Adelaida López Gómez.

Director de tesis:

Doctor en Ciencias Químicas Pablo López Albarrán.

Codirectora:

Maestra en Ciencias en Física de Materiales Abril Munro Rojas.

Morelia, Michoacán a julio del 2017

Dedicatoria.

A Dios.

Mi existencia, paz, fortaleza y sabiduría. Quien me llena de enseñanzas todos los días, quien me fortalece como un árbol que en primavera es frondoso con sus hojas verdes llenas de luz, pero que en otoño sus hojas caen para prepararse al invierno, pero cada etapa es temporal como la vida, llena de alegrías, tristezas, pero lo importante es vivir esta vida que Él nos regala como un rayo de luz por las mañanas.

A mis padres.

Albina Gómez López y Sebastián López Gómez.

Mis maestros en la vida, seres extraordinarios que confían en que el trabajo constante nos lleva a nuestros grandes sueños, que la confianza en uno mismo es el arma más poderosa para las adversidades, que el amor a su familia es la base de la formación de grandes seres humanos como lo son ellos, los amo y agradezco a Dios que sean mis padres, mi madre con ese carácter fuerte y audaz que me abraza cuando lo necesito, mi padre con esa paz y sabiduría que me transmite.

A mis Hermanas.

Guillermina, Eustolia y Blanca Estela mis primeras amigas y cómplices en la vida, recuerdo mi infancia de su mano y ahora, cada una de nosotras grandes mujeres

A mis hermanos.

Gerardo y Eugenio que son mis ángeles, tengo la dicha de tenerlos siempre a mi lado. Silverio quien me inspiro a salir de mi casa para cumplir mis sueños.

A mis sobrinos

Jaqueline, Héctor, Fabricio, Amayrani, Estefani y Ian por sus risas me reciben con mucho cariño, los amo por ser parte de mi vida.

A mis cuñados

Mónica, Juan Carlos, Miguel y Víctor Manuel son una gran familia, todos exitosos en lo que hacen.

A la maestra Abril

Que es mi amiga, pero es algo más que eso, es mi familia. Es quien me enseña todos los días que debo confiar en mi misma, es la inspiración de que se puede salir adelante, quien no me suelta de su mano cuando más lo necesito, agradezco su cariño y su apoyo en toda la extensión de la palabra. Es un ser humano maravillo que camina por la vida con rectitud, que hace las cosas bien, aunque nos lleve más tiempo y trabajo llegar a donde queremos. No tengo palabras para decir lo que ella significa en mi vida, lejos de la familia las cosas son más difíciles, pero ella hace que no me sienta lejos de ellos, me cobija como los arboles a los pájaros que le brindan casa y comida, no me queda más que decirle gracias por todos estos años que me ha permitido ser parte de su vida.

A mis amigos que me llenan de alegría y aprendo mucho de cada uno de ellos Chio, Lore, Alo, Eli, Rubí, Rosi, Sebastián, Fernando, Enrique, Armando Hernández. Por compartir conmigo momentos buenos y malos, por enseñarme que es más fácil caminar cuando tienes a alguien a tu lado.

A mis compañeros de maestría: Migue, Lore y Roberto que más que solo compañeros, me brindaron su amistad, gracias.

Fernanda y Fernando que, aunque los acabo de conocer, gracias por sus palabras de aliento por las horas de laboratorio que pasaron conmigo.

Agradecimientos.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo **(U.M.S.N.H.)**

A la Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera **(FITECMA).**

y

Al programa de Maestría en ciencias y Tecnología de la Madera.

Por permitirme alcanzar mi grado académico

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)

Por ser alumna becaria de este programa y por ende lograr mi grado académico.

Dr. Pablo López Albarrán Por su confianza de invitarme a colaborar en este proyecto de investigación, por ser mi guía.

A la M.C. Luz Elena Alfonsina Ávila Calderón, M.C. Ma. Eugenia López Urquiza y al Dr. José Guadalupe Rutiaga Quiñones que forman parte de mi mesa sinodal que con sus aportes hicieron posible este proyecto. Dr. Pedro Navarro Santos por su apoyo académico.

Dr. Rosalio Gabriel Parra por su amistad y su apoyo incondicional que me brindo en todo momento.

“Puesto que yo soy imperfecto y necesito la tolerancia y la bondad de los demás, también he de tolerar los defectos del mundo hasta que pueda encontrar el secreto que me permita ponerles remedio”

“Dicen que soy héroe, yo débil, tímido, casi insignificante, si siendo como soy hice lo que hice, imagínense lo que pueden hacer todos ustedes juntos”.

“No dejes que se muera el sol sin que hayan muerto tus rencores.”

Mahatma Gandhi

Índice general

| | |
|--|----|
| Resumen | 1 |
| Abstract | 1 |
| 1.- Introducción..... | 2 |
| 1.1 Enlaces presentes en la estructura de la lignina. | 5 |
| 1.2.- La biomasa lignocelulósica..... | 6 |
| 2.- Antecedentes..... | 7 |
| 2.1- Proceso de pulpeo kraft..... | 9 |
| 2.2.- Proceso organosolv. | 11 |
| 2.3.- Lignina acetosolv. | 12 |
| 2.4.- Aplicaciones de la lignina. | 12 |
| 2.5.- Aprovechamiento de la lignina como adhesivo. | 13 |
| 3.- Justificación | 15 |
| 4.- Hipótesis..... | 16 |
| 5.- Objetivos. | 16 |
| 5.1.- Objetivo General..... | 16 |
| 5.2.- Objetivos específicos | 16 |
| 6.- Materiales y métodos..... | 17 |
| 6.1.- Obtención de lignina kraft | 17 |
| 6.2.- Obtención de lignina Acetosolv..... | 18 |

| | |
|--|----|
| 6.3.- Formulaciones adhesivas en medio ácido..... | 19 |
| 6.4.- Formulaciones adhesivas en medio básico..... | 19 |
| 6.5.- Caracterización de las ligninas obtenidas por espectrometría de masas..... | 19 |
| 7.-Resultados | 20 |
| 7.1.- Determinación de porcentaje de extraíbles <i>P. pseudostrobus</i> | 20 |
| 7.2.- Obtención de lignina Kraft..... | 20 |
| 7.3.- Obtención de lignina acetosolv..... | 21 |
| 7.4.- Formulaciones adhesivas en medio ácido..... | 22 |
| 7.5.- Formulaciones adhesivas en medio básico..... | 23 |
| 7.6.- Espectrometría de masas..... | 24 |
| 7.6.1.- Pesos moleculares más relevantes que se encontraron en las ligninas Scribe con las cuatro técnicas de precipitación..... | 24 |
| 7.6.1.1.- Espectro de masas correspondiente a la Lignina A Scribe..... | 25 |
| 7.6.1.2.- Espectro de masas de la lignina B Scribe..... | 27 |
| 7.6.1.3.- Espectro de masas de la lignina C Scribe..... | 29 |
| 7.6.1.4 Espectro de masas de la Lignina D Scribe..... | 31 |
| 7.6.2.- Detección y elucidación de dilignoles y trilignoles en las Ligninas Scribe..... | 33 |
| 8.- Discusión de resultados..... | 45 |
| 8.1.- Obtención de lignina Kraft y Acetosolv..... | 45 |
| 8.2.- Formulaciones adhesivas catalizadas en medio ácido y básico..... | 46 |
| 8.3.- Análisis de espectrometría de Masas..... | 47 |
| 9.- Conclusiones..... | 49 |
| 10.- Recomendaciones..... | 50 |

| | |
|-------------------|----|
| Referencias. | 51 |
| ANEXO..... | 56 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Principales monolignoles en la lignina. (Zakzeski Joseph et al 2010)..... | 2 |
| Figura 2. Representación esquemática de una estructura de la lignina de madera de conífera. Zakzeski et al., 2010). | 3 |
| Figura 3. Representación esquemática de una estructura de lignina de madera de latifoliadas. Zakzeski et al., 2010). | 3 |
| Figura 4. Esquema representativo de diferentes procesos de transformación de la lignina (Adaptada de Holladay et al., 2007). | 13 |
| Figura 5. A) Resina novolaca sin sustitución de lignina (medio ácido) fenol-formaldehido B) Resina novolaca, sin sustitución de lignina, aplicada a una probeta de madera C) Resina lignina – fenol- formaldehido aplicada a probetas de madera..... | 22 |
| Figura 6. A) Resina tipo resol (medio básico) fenol-formaldehido, sin sustitución de lignina aplicada a probetas de madera. B) Resinas tipo resol lignina-fenol-formaldehido sustituida con Lignina Scribe. C) Resinas tipo resol lignina-fenol-formaldehido sustituida con Lignina Biopappel.. | 23 |
| Figura 7. Espectro de masas correspondiente a la Lignina A Scribe con los cinco picos más relevantes..... | 25 |
| Figura 8. Pico número 80 con un peso molecular de 342.10 m/z de la Lignina A Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -1. | 25 |
| Figura 9. Pico número 105 con un peso molecular de 324.91 m/z de la lignina A Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4, siendo este el pico más relevante de los cinco. | 25 |
| Figura 10. Pico número 174 con un peso molecular de 318.01m/z de la Lignina A Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4. | 26 |
| Figura 11. Pico número 188 con un peso molecular 302.12 m/z de la Lignina A Scribe que corresponde a uno de los enlace β -0-4. | 26 |
| Figura 12. Pico número 241 con un peso molecular de 330.18 m/z de la lignina A Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -1. | 26 |

| | |
|---|----|
| Figura 13. Espectro de masas correspondiente a la Lignina B Scribe con los cinco picos más relevantes..... | 27 |
| Figura 14. Pico número 76 con un peso molecular 348 m/z de la muestra Lignina B Scribe que corresponde a uno del enlace β -O-4, siendo este el pico más relevante de los cinco..... | 27 |
| Figura 15. Pico número 105 con un peso molecular de 393.05 m/z de la muestra Lignina B Scribe que corresponde a unos de los enlaces β -O-4..... | 27 |
| Figura 16. Pico número 138 con un peso molecular de 317.93 m/z de la muestra de Lignina B Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4..... | 28 |
| Figura 17. Pico número 156 con un peso molecular de 452.06 m/z de la muestra de Lignina B Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4..... | 28 |
| Figura 18. Pico número 175 con un peso molecular de 385.97 m/z de la Lignina B Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4..... | 28 |
| Figura 19. Espectro de masas correspondiente a la Lignina C Scribe con los cinco picos más relevantes..... | 29 |
| Figura 20. Pico número 71 con un peso molecular de 418 m/z de Lignina C Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4..... | 29 |
| Figura 21. Pico número 97 con un peso molecular de 393.01 m/z de Lignina C Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4..... | 29 |
| Figura 22. Pico número 135 con un peso molecular de 317.95 m/z de la Lignina C Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4..... | 30 |
| Figura 23. Pico número 145 con un peso molecular de 302.14 m/z de la lignina C Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4..... | 30 |
| Figura 24. Pico número 168 con un peso molecular de 247.98 m/z de la lignina C Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4..... | 30 |
| Figura 25. Espectro masas correspondiente a la Lignina D Scribe con los cinco picos más relevantes..... | 31 |
| Figura 26. Pico número 52 con un peso molecular 394.97 m/z de la Lignina D Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4..... | 31 |
| Figura 27. Pico número 76 con un peso molecular de 393.03 m/z de la lignina D Scribe que corresponde a uno de los enlaces α -O-4, siendo este el pico más relevante de los cinco. | 31 |
| Figura 28. Pico número 99 con un peso molecular de 233.94 m/z de la lignina D Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4..... | 32 |
| Figura 29. Pico número 106 con un peso molecular de 317.96 m/z de la lignina D Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4..... | 32 |

| | |
|--|----|
| Figura 30. Pico número 106 con un peso molecular de 317.96 m/z de la lignina D Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4..... | 32 |
| Figura 31. Pico número 3 con un peso molecular 416.14 m/z de la Lignina A Scribe..... | 33 |
| Figura 32. Pico número 12 con un peso molecular 431.79 m/z de la Lignina A Scribe..... | 33 |
| Figura 33. Pico número 49 con un peso molecular 459.79 m/z de la Lignina A Scribe..... | 34 |
| Figura 34. Pico número 70 con un peso molecular 609.41m/z de la Lignina A Scribe..... | 34 |
| Figura 35. Pico número 81 con un peso molecular 662.56 m/z de la Lignina A Scribe..... | 34 |
| Figura 36. Pico número 126 con un peso molecular de 381.01 m/z de la Lignina A Scribe..... | 35 |
| Figura 37. Pico número 183 con un peso molecular de 630.46 m/z de la lignina A Scribe..... | 35 |
| Figura 38. Pico número 252 con un peso molecular de 399.93 m/z de la lignina A Scribe..... | 35 |
| Figura 39. Pico número 4 con un peso molecular de 604.98 m/z de la Lignina B Scribe..... | 36 |
| Figura 40. Pico número 6 con un peso molecular de 478.92 m/z de la Lignina B Scribe..... | 36 |
| Figura 41. Pico número 15 con un peso molecular de 416.10 m/z de la Lignina B Scribe..... | 37 |
| Figura 42. Pico número 23 con un peso molecular de 477.19 m/z de la Lignina B Scribe..... | 37 |
| Figura 43. Pico número 25 con un peso molecular de 571.22 m/z de la Lignina B Scribe..... | 37 |
| Figura 44. Pico número 27 con un peso molecular 382.97 m/z de la Lignina B Scribe..... | 38 |
| Figura 45. Pico número 29 con un peso molecular de 399.03 m/z de la Lignina B Scribe..... | 38 |
| Figura 46. Pico número 55 con un peso molecular de 577.24 m/z de la Lignina B Scribe..... | 38 |
| Figura 47. Pico número 64 con un peso molecular de 636.29 m/z de la Lignina B Scribe..... | 39 |
| Figura 48. Pico 8 con un peso molecular de 416.09 m/z de la Lignina C Scribe..... | 39 |
| Figura 49. Pico 8 con un peso molecular de 433.15 m/z de la Lignina C Scribe..... | 40 |
| Figura 50. Pico 15 con un peso molecular de 455.21m/z de la Lignina C Scribe..... | 40 |
| Figura 51. Pico 23 con un peso molecular de 571.30 m/z de la Lignina C Scribe..... | 40 |
| Figura 52. Pico 33 con un peso molecular de 662.52 m/z de la Lignina C Scribe..... | 41 |
| Figura 53. Pico número 36 con un peso molecular de 620.31 m/z de la Lignina C Scribe..... | 41 |
| Figura 54. Pico 45 con un peso molecular 384.11 m/z de la Lignina C Scribe..... | 41 |
| Figura 55. Pico 69 con un peso molecular de 394 m/z de la Lignina C Scribe..... | 42 |
| Figura 56. Pico 70 con un peso molecular de 381.04 m/z de la Lignina C Scribe..... | 42 |
| Figura 57. Pico 111 con un peso molecular de 478.23 m/z de la Lignina C Scribe..... | 42 |
| Figura 58. Pico 31 con un peso molecular de 414.66 m/z de la Lignina D Scribe..... | 43 |
| Figura 59. Pico 31 con un peso molecular de 626.4 m/z de la Lignina D Scribe..... | 43 |
| Figura 60. Pico 64 con un peso molecular de 381.04 m/z de la Lignina D Scribe..... | 44 |
| Figura 61. Pico 143 con un peso molecular de 385.98 m/z de la Lignina D Scribe..... | 44 |
| Figura 62. Pico 160 con un peso molecular de 399.95 m/z de la Lignina D Scribe..... | 44 |

| | |
|--|----|
| Figura 63. Pico 187 con un peso molecular de 460.22 m/z de la Lignina D Scribe..... | 45 |
| Figura 64. Dilignols. Evaluation of some synthetic oligolignols as adhesives: a molecular docking study. Martínez et al. 2010. | 58 |
| Figura 65. Dilignols. Evaluation of some synthetic oligolignoles as adhesives: a molecular docking study. Martínez et al. 2010. | 59 |

Índice de tablas.

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Porcentaje de abundancia de los distintos tipos de enlaces encontrados en la lignina. | 5 |
| Tabla 2. Diferentes tipos de métodos para el aislamiento de lignina | 7 |
| Tabla 3. Comparación de gramos de lignina Scribe obtenida por cada 100 ml de licor negro kraft con las cuatro técnicas de precipitación. | 20 |
| Tabla 4. Comparación de gramos de lignina pinus <i>pseudostrobus</i> obtenida por cada 100 ml de licor negro kraft con las cuatro técnicas de precipitación..... | 21 |
| Tabla 5. Comparación de gramos de lignina Biopappel obtenida por cada 100 ml de licor negro kraft con las cuatro técnicas de precipitación..... | 21 |
| Tabla 6. Gramos de lignina acetosolv obtenido y tiempo requerido para la extracción de lignina.. | 21 |
| Tabla 7. Porcentaje de sustitución de fenol por lignina en las formulaciones adhesivas en medio ácido. | 22 |
| Tabla 8. Porcentaje de sustitución de fenol por lignina en las formulaciones adhesivas en medio básico..... | 23 |
| Tabla 9. Señales más notorias en el análisis de las ligninas obtenidas en las cuatro técnicas alternativas. | 24 |
| Tabla 10. Presencia de dilignoles y trilignoles en la lignina A Scribe, observando la presencia de 8 de los 11 que indica la literatura Martínez et al. (2010)..... | 33 |
| Tabla 11. Presencia de dilignoles y trilignoles en la Lignina B Scribe, observando la presencia de 7 de los 11 que indica la literatura Martínez et al. (2010)..... | 36 |
| Tabla 12. Presencia de dilignoles y trilignoles en la Lignina C Scribe, observando la presencia de 9 de los 11 que indica la literatura Martínez et al. (2010)..... | 39 |
| Tabla 13. Presencia de dilignoles y trilignoles en la Lignina C Scribe, observando la presencia de 6 de los 11 que indica la literatura Martínez et al. (2010)..... | 43 |
| Tabla 14. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. | 56 |
| Tabla 15 . Theoretical Study of the Remarkably Diverse Linkages in Lignin R. Parthasarathi et al.57 | |

Resumen

Recientemente el uso de materiales de origen lignocelulósico con diferentes grados de transformación química, ha crecido en aplicaciones industriales debido a las tendencias en química verde, en las que se privilegia el uso de materiales renovables y excedentes de otros procesos. En este trabajo se compararon ligninas obtenidas de licor kraft de origen industrial, precipitadas con cuatro técnicas diferentes y lignina acetosolv obtenida en laboratorio. Dichas ligninas se analizaron con espectrometría de masas para elucidar a partir de las masas moleculares asociadas a posibles oligolignoles, los tipos de enlaces presentes. Posteriormente las ligninas obtenidas se emplearon para formular adhesivos tanto en medio ácido como básico de fenol-formaldehído, sustituyendo el fenol por lignina en distintos porcentajes. Los resultados muestran que se puede llegar a sustituciones de hasta el 70% en medio básico y 60% en medio ácido. Lo anterior representa un avance importante pues el licor kraft es un subproducto abundante de la industria papelera y se puede utilizar la lignina precipitada directamente, sin someterla a procesos de activación o funcionalización alguna.

Palabras clave: lignocelulósico, kraft, acetosolv, oligolignoles, espectrometría de masas Abstract

ABSTRACT :

Recently the use of materials of lignocellulosic origin with different degrees of chemical transformation, has grown in industrial applications due to trends in green chemistry, in which the use of renewable materials and byproducts of other processes is favored. In this work, lignins obtained from kraft liquor from wood pulping process, has been precipitated with four different techniques, and a acetosolv lignin obtained in the laboratory were compared. These lignins were analyzed with mass spectroscopy to elucidate, from the molecular masses associated with possible oligolignols, the types of bonds present between monolignol units. They were then used to formulate adhesives in both acid and basic phenol-formaldehyde media, replacing the phenol with lignin in different percentages. The results show that substitutions of up to 70% in basic medium and 60% in acid medium can be achieved. This represents an important advance because the kraft liquor is an abundant byproduct of the paper industry and could be used precipitated lignin directly from it, without processing for activation or functionalization.

Keyword: Lignocellulosic, kraft, acetosolv, oligolignols, mass spectrometry

1.- Introducción

La lignina es una macromolécula fenólica natural presente en la pared celular vegetal que se compone de tres unidades principales de fenilpropano, llamados monolignoles: alcohol coniferílico (G), alcohol sinapílico (S) y alcohol p-cumarílico (H) (Fig. 1) (Toledano, 2012), la estructura de la lignina es muy compleja y está vinculada a las hemicelulosas y la celulosa. La función principal de la lignina en la planta es como barrera biológica y como el agente cementante que retiene las hemicelulosas y la celulosa de la pared celular (Toledano, 2012).

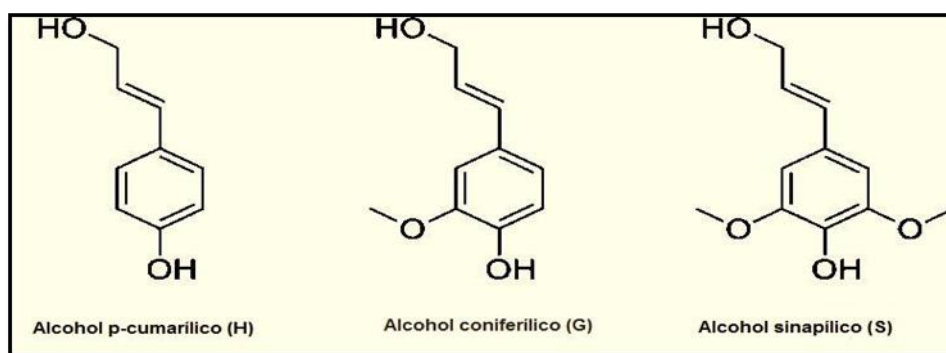


Figura 1. Principales monolignoles en la lignina. (Zakzeski Joseph et al 2010).

Los tres principales monolignoles se forman en el citoplasma a través de la "ruta del sikimato" (Gellerstedt y Henrinksson, 2008) que produce fenilalanina como intermediario clave. Los monolignoles se generan mediante reacciones de desaminación, hidroxilación, reducción y metilación catalizadas por diversas enzimas. Estos monolignoles reaccionan en la pared celular, a través de reacciones de oxidación catalizadas por peroxidasas para formar finalmente polímeros de lignina. (Chiang, 2006, Liu et al., 2011).

Existen diferencias entre la lignina procedente de coníferas y de latifoliadas (El Mansouri, 2006). La primera contiene unidades guayacilpropano, siendo el monómero básico el alcohol coniferílico (Fig. 2). La segunda contiene junto a las unidades guayacilpropano otras de siringilpropano, en proporciones que varían desde 4:1 hasta 2:1, siendo los alcoholes coniferílico y sinapílico los monómeros básicos (Fig. 3).

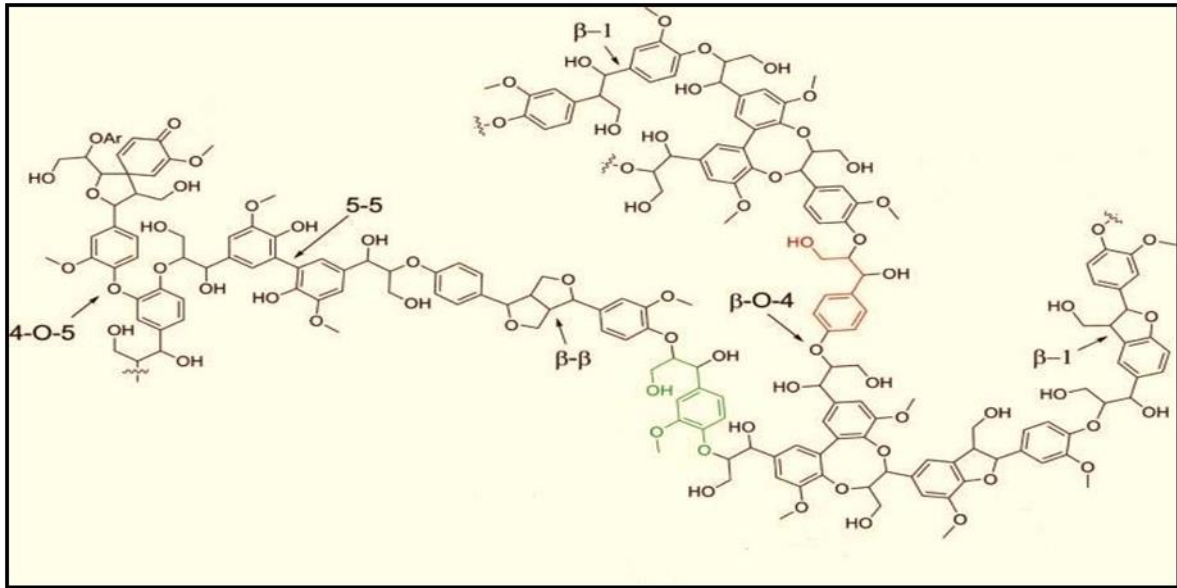


Figura 2. Representación esquemática de una estructura de la lignina de madera de conífera. Zakzeski et al., 2010).

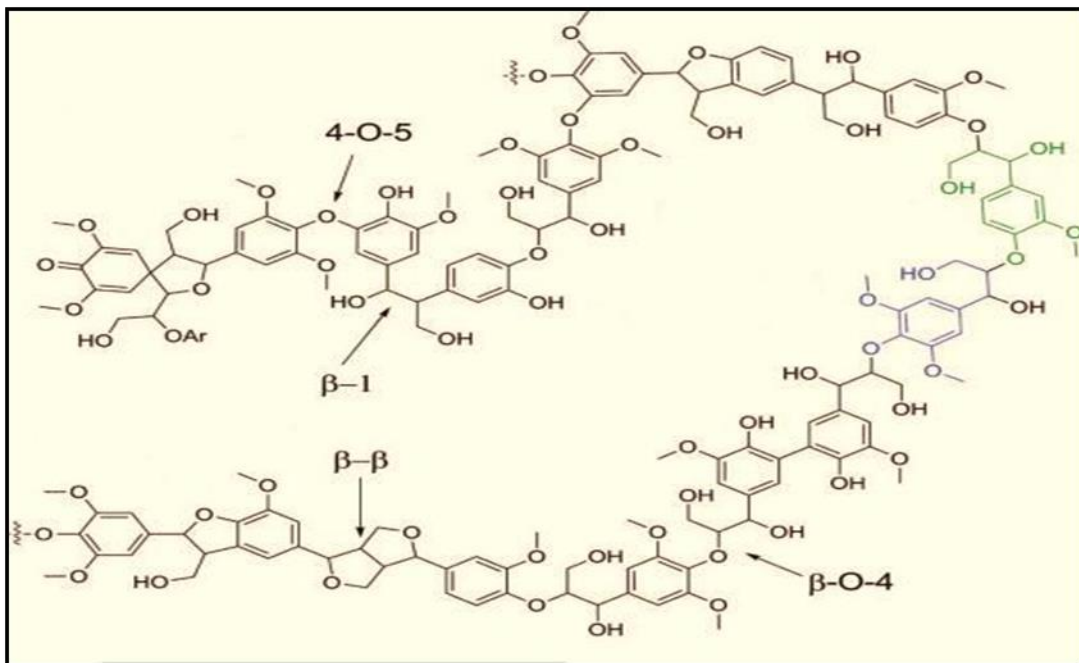


Figura 3. Representación esquemática de una estructura de lignina de madera de latifoliadas. Zakzeski et al., 2010).

La estructura química de las ligninas permite observar que poseen grupos funcionales que contienen en su interior oxígeno tales como: metóxilos, hidroxilos (tanto alifáticos como fenólicos) y grupos carboxilos (Rivas, 2007). Estos grupos tienen la capacidad de actuar como agentes secuestrantes, por lo que se puede considerar a la lignina como un ligando (ion o molécula que se coordina a un átomo metálico o a un ion metálico para formar un complejo) del tipo polidentado o agente quelante; esto indica que dichos grupos funcionales sirven como sitios de adsorción de iones metálicos y otros componentes, (Koch y Roundhill, 2001, Rivas, 2007).

Los grupos metóxilos existen en las ligninas de todas las plantas. Su contenido no depende sólo del origen de la planta, sino también del método de aislamiento. Las coníferas y latifoliadas presentan contenidos medios de lignina de 14-16% y 17-22% respectivamente (El Mansouri, 2006). Considerando la importancia de ese grupo en el estudio de la funcionalidad de la lignina se han elaborado varios métodos analíticos para su determinación, resaltando el método basado en la cuantificación del metanol liberado tras una hidrólisis ácida (Balogh et al., 1992) que es de más fácil realización.

La lignina kraft, los lignosulfonatos y la lignina bioetanol presentan un bajo contenido de metóxilos con respecto a las ligninas sosa/antraquinona y organosolv. El bajo contenido de metoxilos indica que estas ligninas poseen más posiciones orto libres en sus anillos aromáticos y, por tanto, pueden ser muy útiles en la producción de resinas tipo lignina-fenol-formaldehído. (El Mansouri, 2006) La determinación de los grupos hidroxilos proporciona información decisiva ligada a la estructura y la reactividad de la lignina, y al mecanismo y la magnitud de su degradación. Precisamente, los hidroxilos fenólicos son de gran importancia cuando se requiere la preparación de varios derivados. Por ejemplo, la presencia de dichos grupos aumenta la reactividad de la lignina hacia el formaldehído en la formulación de resinas fenólicas. No obstante, la determinación fiable de hidroxilos fenólicos no es una rutina fácil, aunque se han desarrollado varias técnicas para este propósito. Ninguna de ellas ha encontrado aceptación general hasta ahora. (El Mansouri, 2006) Los hidroxilos alifáticos se determinan directamente por RMN-1H y 13C o indirectamente sustrayendo los OH⁻ fenólicos de los hidroxilos totales. Los hidroxilos totales se determinan mediante el método de Kuhn-Roth modificado por Bethge-Lindstöm,

documentado por Lin y Lin, 1992. Los carbonilos son constituyentes reactivos de la lignina. Su cuantificación es de gran interés para evaluar las modificaciones que ocurren en la lignina durante el pulpeo, blanqueo, o el envejecimiento de la pulpa. Sin embargo, la determinación de dichos grupos es difícil por su bajo contenido en las ligninas nativas y técnicas comparando a otros grupos funcionales que contienen oxígeno. El contenido de los distintos tipos de carbonilos (totales, quinonas, cetonas, y aldehídos) depende del método usado para sus determinaciones. Así, la elección del método es de gran importancia cuando se requiere estudiar la estructura de lignina. (El Mansouri, 2006)

1.1 Enlaces presentes en la estructura de la lignina.

Los enlaces más comunes formados durante la biosíntesis de la lignina son los β -O-4 enlaces éter, seguido por otros tipos de enlaces éter y C-C tales como α -O-4, β - β , β -5, y 5-5 (Weng et Al., 2008). En la Tabla 1 se representa los tipos y frecuencias de los enlaces de lignina típicos mencionados de diferentes estudios.

Tabla 1. Porcentaje de abundancia de los distintos tipos de enlaces encontrados en la lignina.

| Enlace | % abundancia | | | |
|-------------------|---------------------|--------------|--------------|--------------|
| | Erikson et al. 1973 | Nimz 1974 | Adler 1977 | Glasser 1981 |
| β -O-4 | 49-51 | 65 | 48 | 55 |
| α -O-4 | 6-8 | No reportado | No reportado | No reportado |
| β -5 | 9-15 | 6 | 9-12 | 16 |
| β -1 | 2 | 15 | 7 | 9 |
| 5-5 | 9.5 | 2.3 | 9.5-11 | 9 |
| 4-O-5 | 3.5 | 1.5 | 3.5-4 | 3 |
| β - β | 2 | 5.5 | 2 | 2 |

Los enlaces de la lignina se clasifican en dos grandes grupos, estos son las uniones éter (C-O) y unión carbono – carbono (C-C). Las uniones éter (C-O) están conformados por los siguientes enlaces: β -O-4, α -O 4, 4-O-5. El enlace éter se rompe fácilmente, de hecho, la fragmentación de estos vínculos tiende a conducir a la generación de compuestos solubles en agua que contienen grupos hidroxilo fenólicos. El más abundante es la unión β -O-4,

mientras que la unión α -O-4 está presente como parte de la dibenzodioxina o unidades estructurales de alcohol coniferílico. La unión 4-O-5 está presente en lignina principalmente como resultado de acoplamiento oligómero-oligómero y conduce a la ramificación de la de lignina. Las uniones C-C están constituidos por los siguientes enlaces como: β -1, α -1, β -5 y 5-5. Las uniones C-C en lignina, constituyen enlaces más difíciles de romper, los β -5 enlaces se encuentran a menudo en un anillo de cinco miembros que une dos estructuras aromáticas. (Parthasarathi et al., 2011).

1.2.- La biomasa lignocelulósica.

La biomasa lignocelulósica contiene microfibrillas de celulosa, hemicelulosas, lignina y en menor medida a las proteínas estructurales, lípidos y cenizas, que en conjunto forman una estructura compleja y rígida. La proporción de estos compuestos en los diferentes materiales lignocelulósicos depende esencialmente del origen de la biomasa (madera de angiospermas o madera de gimnospermas; plantas gramíneas y anuales; los cultivos energéticos; residuos agrícolas como la paja, la cáscara y bagazo de caña). Estas materias primas constituyen lo que se denomina biomasa de segunda generación y que sustituye a otras materias primas de biomasa vegetal. (Toledano, 2012)

La biomasa más abundante es la lignocelulosa que representa cerca del 70% de la biomasa total de la planta con una producción anual de 200.10 toneladas (Percival, 2008). Las principales ventajas de su utilización son sus estructuras naturales y elementos estructurales que se conservan, las materias primas son baratas y las variedades de productos que se pueden obtener son amplias (Toledano, 2012).

En este trabajo de investigación se planteó trabajar con Licor negro kraft industrial y Licor negro kraft de *Pinus pseudostrabus* obtenido a nivel laboratorio para la obtención de lignina, con cuatro técnicas alternativas de precipitación de lignina y lignina obtenida del proceso acetosolv con astilla de madera de *Pinus pseudostrabus*. Se realizaron las formulaciones en dos medios de catalizadores ácido y básico y evaluar los porcentajes de sustitución de fenol por lignina. El aporte es poder buscar una alternativa de uso del licor

negro, que como se menciona en literatura el licor negro es una fuente de combustible en las industrias papeleras.

2.- Antecedentes

La lignina puede ser aislada del material lignocelulósico mediante una variedad de métodos que implican diferentes procesos mecánicos y/o químicos. Estos métodos se pueden agrupar en dos vías principales. El primer grupo incluye métodos en los que se libera la celulosa y las hemicelulosas mediante solubilización, dejando la lignina como residuo insoluble; mientras que el segundo grupo incluye métodos que implican la disolución de la lignina, dejando como residuos insolubles la celulosa y las hemicelulosas, seguido de la recuperación de lignina a partir de la fase líquida. (Chávez y Domine, 2013)

Tabla 2. Diferentes tipos de métodos para el aislamiento de lignina (Adaptada de Obst y Kirk, 1988)

| Preparación | Metodología | Observaciones |
|---|--|---|
| Lignina de madera molida (MWL) | Extracción acuosa con dioxano de la madera finamente molida. | Se obtiene alrededor del 20% de rendimiento a partir de la lignina original. |
| Lignina enzimática de madera molida (MWEL) | Residuo que queda después de la hidrólisis de los carbohidratos de la madera finamente molida. | Rendimiento del 95%, pero contiene 10-12% de carbohidratos, no es completamente soluble en los solventes comunes. |
| Lignina enzimática celulosa (CEL) | Fracción soluble resultante de la MWEL. | Similares a la MWL. |
| Lignina nativa de Braun | Extracto etanólico de madera residual (tamaño de partícula tipo aserrín). | Rendimientos y peso molecular más bajos que los obtenidos por MWL. |
| Lignina tipo Kraft y tipo sulfito | Disolución química de lignina a elevadas temperaturas y presiones. | No es representativo de la lignina original, importante subproducto en la producción de papel. |
| Lignina tipo sosa | Disolución en medio alcalino de fibras como paja, bagazo de caña, etc. No en maderas. | Ligninas de bajo peso molecular, insolubles en agua y con bajos niveles de contaminantes (por ejemplo azúcares y azufre). |
| Lignina Klason | Insoluble, residuos condensados después de la hidrólisis de polisacáridos con ácido sulfúrico. | No es representativo de la lignina original. |

Las ligninas contenidas en especies maderables se obtienen como subproducto de pulpeos químicos de la madera: pulpeo al sulfato o kraft, a la sosa u organosolv. La recuperación de las ligninas de los licores de cocción ha sido muy útil a nivel industrial para darle un aprovechamiento a las mismas y para disminuir la carga de efluentes líquidos a tratar, esto para beneficio económico y ambiental. (Abarca y Blanco, 2003) Se ha considerado a la lignina como un producto secundario del proceso de pulpeo para producir papel, estimándose una producción mundial de más de 50 millones de toneladas de lignina, la inmensa mayoría de la cual se quema como combustible (Rivas,2007). Sólo pequeñas cantidades se usan como dispersante, lodos para perforación de campos petroleros, aditivos en concreto, para ampliar poder adhesivo en materiales aglutinados (González G, 2003), y últimamente se han realizado pruebas pertinentes que involucran el uso de la lignina en áreas de remoción de metales pesados por medio de adsorción. (Pérez et al, 2006) Recientemente se han desarrollado métodos alternativos para aislar la lignina del licor negro proveniente del proceso kraft, de los cuales es de interés para la presente investigación los que a continuación se mencionan:

- La técnica de precipitación de González et al. (2007), se plantea como objetivo principal la obtención de fracciones de lignina, mediante el tratamiento con ácidos y solventes orgánico. El tratamiento con ácidos se basa en disminuir el pH del licor negro, logrando separar los derivados de la lignina. Para la extracción con solventes orgánicos, estos fueron seleccionados basándose en parámetros de solubilidad que favorezcan la extracción de la lignina, como es el caso del parámetro de Hildebrand y la polaridad de los solventes. Las fracciones obtenidas se analizaron, empleando técnicas espectroscópicas y de conductividad.
- En cuanto a la técnica Abarca y Blanco (2003), su principal propósito es la obtención de vainilla a partir del licor negro. Se aisló el 77,5 % de la lignina presente en el mismo; la cual presentó los grupos funcionales y las estructuras más importantes que se encuentran en las ligninas de acuerdo a los espectros infrarrojos y de resonancia magnética.

- Por último, Mancera et al. (2008). Precipitan el licor negro kraft para la elaboración de carbón activado y su aplicación como adsorbente, lograron producir carbón activado de alta calidad a nivel de laboratorio mejorando tres de los parámetros que mostraron mayor influencia en la preparación de éste: la relación ácida/lignina, el tiempo de carbonización y la atmósfera.

2.1- Proceso de pulpeo kraft.

En el proceso kraft la madera astillada se somete a una digestión con una mezcla de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio aproximadamente a 170 °C. Durante la digestión varias reacciones tienen lugar, incluyendo la ruptura de enlaces entre lignina y los carbohidratos, la despolimerización de la lignina, su reacción con iones hidrosulfuro y su recondensación. La despolimerización de lignina mediante el proceso kraft se produce principalmente a través de la ruptura de los enlaces α - y β -aril éter (C-O), en las unidades fenólicas y en una fase posterior sobre las unidades no fenólicas. Estas reacciones generan fragmentos con grupos fenólicos solubles en el medio alcalino predominante durante la digestión. (Chávez y Domine, 2013)

La solubilidad de la lignina kraft en agua disminuye con el descenso del pH, este principio es utilizado para la separación de la lignina del licor negro. Al reducir el pH también se reduce el grado de ionización de las moléculas favoreciendo la auto-agregación. Dado que otros componentes del licor negro (por ejemplo, componentes inorgánicos, azúcares y sus productos de degradación) son solubles en agua en un amplio intervalo de pH, la reducción del pH permite la precipitación de la lignina y su recuperación con un contenido relativamente bajo en carbohidratos. (Chávez y Domine, 2013)

Las ligninas kraft industriales no modificadas se caracterizan por un grado relativamente alto de pureza (dada su insolubilidad en agua es posible separarla de componentes tales como, azúcares). Análisis recientes muestran que la fracción de lignina insoluble en ácido es del aproximadamente 90% y la soluble del 3%, y el contenido de azúcar menor del 2.3%

(correspondiente a fracciones de carbohidratos de elevado peso molecular). El contenido en azufre de este tipo de lignina es del 1.5-3.0%, el cual corresponde a azufre inorgánico y azufre elemental. (Chávez y Domine, 2013)

El peso molecular de la lignina Kraft se encuentra entre 2500 y 39000 uummaa, con un contenido de grupos hidroxilos de 1.2 a 1.27 grupos por unidades de C9 de los cuales el 60% son de naturaleza fenólica; este tipo de lignina no presenta grupos aldehído dado que son muy lábiles en las condiciones de reacción. Las ligninas Kraft de tipo industrial presentan temperaturas de transición vítrea alrededor de 140 °C, mientras que estudios a altas temperaturas muestran la presencia de múltiples picos a 452 °C con dos hombros a 432 °C y 482 °C. Esta es una gran diferencia con respecto a los lignosulfonatos que no presentan temperatura de transición vítrea y, además, poseen una baja temperatura de descomposición debido a su elevado contenido en carbohidratos. (Chávez y Domine, 2013)

Las lejías negras de los procesos de obtención de pastas químicas, a partir de las cuales se va a aislar la lignina como subproducto, presentan una elevada carga medio ambiental (González et al., 1989) y de otros factores como:

- Son efluentes con un alto caudal.
- Presentan un color muy oscuro, aun cuando se encuentran diluidas, lo que impide el paso de la luz solar, con el consiguiente perjuicio para la flora acuática.
- Tienden a formar espumas debido a la presencia de derivados lignínicos, que se comportan como surfactantes no biodegradables.
- Poseen una elevada DBO, lo que da lugar a una disminución de la concentración de oxígeno disuelto en el agua, que a su vez origina la desaparición de la fauna existente en el cauce receptor del vertido y la limitación de su capacidad de autodepuración.
- Dan lugar a un desagradable e intenso olor, causado principalmente por la desorción de compuestos de azufre. (Rubio, 2002)

2.2.- Proceso organosolv.

La lignina organosolv deriva de los procesos conocidos como “organosolv” que usan solventes orgánicos como medio de cocción (de ahí su nombre), mezclados con agua y, a veces, en presencia de catalizador, ácido o básico. La sencillez del sistema de recuperación es la razón del menor impacto ambiental de estos procesos respecto a los convencionales ya que los solventes orgánicos se recuperan fácilmente de las lejías negras por destilación. Otras ventajas residen en los altos rendimientos en pasta, la poca degradación que sufre la lignina y la facilidad de blanqueo de la pasta resultante. (Rubio, 2002)

Recientemente, se han desarrollado varios proyectos con el único fin de reemplazar los procesos convencionales que en su mayor parte usan sulfuro, con tecnologías de pulpeo más limpias basadas en el uso de solventes orgánicos. Se han usado como disolventes alcoholes, ácidos orgánicos, aminas, ésteres, etc. (Rodríguez et al., 1998). La denominación de dichos procesos viene dada por el solvente usado, el nombre del proceso, o el de la empresa que lo está desarrollando: Fenol (Batelle), Etanol (Alcell, Repap), Metanol (Organocell, hyssen), Ácido acético (Acetosolv, Veba Oel), Ácido fórmico (Milox, Finish pulp and paper research institut) y otros. La mayoría de estos procesos no han tenido gran éxito, excepto los Organocell (metanol) y Alcell (etanol) que han tenido un avance considerable hacia su implementación industrial. El mayor inconveniente de estos procesos reside en la elevada presión de trabajo y en su inflamabilidad. El etanol ha sido más utilizado que el metanol por su menor toxicidad y volatilidad. Debido a problemas, principalmente financieros el proceso Organocell ha detenido su producción después de unos meses de funcionamiento. (El Mansouri, 2006)

La recuperación de lignina en los procesos organosolv alcalinos pasa por su precipitación acidulando las lejías negras hasta valores de pH en torno a 2, así como en otros procesos alcalinos convencionales y, por otra parte, eliminar simultáneamente el disolvente (Gilarranz et al., 1998). En los procesos organosolv ácidos, la precipitación de la lignina se consigue por dilución de la lejía negra con agua. La lignina producida por el proceso Alcell es representativa de las ligninas obtenidas en medio de cocción ácidos. Presenta un bajo

contenido de cenizas (Lora y Aziz, 1985). La producción se estimó en 1500t/año durante los 10 años del funcionamiento del proceso (Rubio, 2002).

2.3.- Lignina acetosolv.

Este método ha sido aplicado tanto a maderas blandas como a duras, e incluso a material no leñoso, en sistemas catalizados mediante la adición de ácidos minerales (Davis y et al. 1986; Neto y Robert, 1992) y en sistemas no catalizados (Abad y et al., 1999; Parajó y et al, 1993). El desarrollo de procesos de pulpeo sin azufre para producir pastas blanqueadas, ha sido alentado por la creciente preocupación en relación con el impacto ambiental ocasionado por los procesos tradicionales (García et al., 2004). Entre las características más interesantes de este proceso, además de las relacionadas con la reducción del impacto ambiental, los bajos costes de inversión y la posibilidad de utilizar plantas industriales de pequeño tamaño, se citan la aplicabilidad a diferentes materias primas, incluidos los materiales no madereros y la buena blanqueabilidad de las pastas.

2.4.- Aplicaciones de la lignina.

La hidrólisis y la oxidación de la lignina a altas presiones y temperaturas producen compuestos de bajo peso molecular, estos compuestos representan una variedad de productos químicos de alto valor añadido; siendo los más importantes un grupo de compuestos fenólicos, entre los que destacan: vainillina, cresoles, catecoles, guayacol, etc. (Holladay et al., 2007).

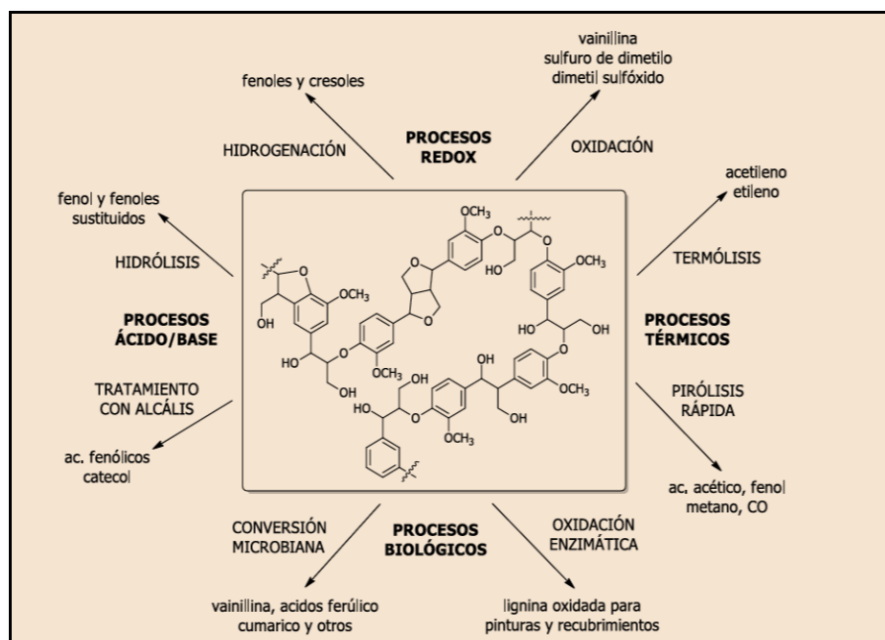


Figura 4. Esquema representativo de diferentes procesos de transformación de la lignina (Adaptada de Holladay et al., 2007).

En las últimas décadas se han realizado numerosas investigaciones no sólo para mejorar los procesos de extracción de lignina, sino también para elucidar su estructura (Bredo, 2010) y (Bu, 2012) caracterizar su reactividad química y propiedades funcionales (Fargues y Rodríguez, 1996), y obtener nuevos materiales.

2.5.- Aprovechamiento de la lignina como adhesivo.

El uso de la lignina para formulación de adhesivos ha sido extensamente estudiado. (Nimz, 1983; Pizzi, 1994; Pizzi y Mittal, 2003) Se han realizado muchos ensayos con ligninas procedentes de diversos vegetales y procesos, con una amplia variedad de resultados. La utilización de la lignina se ha centrado por lo general en tableros aglomerados y contrachapados, considerando ligninas procedentes de diferentes procesos papeleros. (El Mansouri, 2006)

En realidad, la lignina es una materia prima menos tóxica y de precio más bajo comparado con el fenol. Así, su uso para reemplazar al fenol en las resinas fenol-formaldehído cuyos

precios dependen de las fluctuaciones del precio del petróleo y una oferta menor a la demanda, se considera como una alternativa atractiva desde el punto de vista económico y ambiental. (Nimz, 1983). Trabajos posteriores justifican las razones por las cuales los resultados obtenidos en este caso no son muy satisfactorios (Dolenko y Clarke, 1978; Forss y Fuhrmann, 1979). Hoy en día, todos los estudios al respecto pasan por modificar la lignina debido a su baja reactividad hacia el formaldehído. Este hecho viene dado por la mayor sustitución del anillo aromático lignínico respecto al del fenol y por los consiguientes impedimentos estéricos (Kuo et al., 1991). De no modificarse, la calidad de la resina disminuiría de forma notable. La modificación de la lignina se puede abordar de distintas formas, entre las que destacan las siguientes:

- Hidroximetilación.
- Fenolación.
- Desmetilación.
- Fraccionamiento.

El fenol pertenece a la familia de los compuestos aromáticos con un grupo hidroxilo unido directamente al anillo aromático. Difiere de los alcoholes porque tiene un comportamiento de ácido débil y se disuelve bien en hidróxido sódico, aunque es insoluble en disoluciones de carbonato sódico. El fenol a temperatura ambiente es un sólido incoloro, pero si se expone al aire desarrolla un color rosáceo, especialmente cuando contiene trazas de hierro y cobre. (Suárez, 2010)

El formaldehído es el único compuesto carbonilo que se emplea para la síntesis de resinas fenólicas. Hay ciertas resinas especiales que se formulan con otros aldehídos, como por ejemplo acetaldehído, furfural, glioxal, pero que no tienen tanto interés a nivel comercial. El formaldehído es un líquido incoloro, se presenta en fase acuosa estabilizado con metanol, en fase gaseosa es altamente irritante. (Suárez, 2010)

En los últimos tiempos, las resinas fenol formaldehído (PF) han desplazado a las resinas urea-formaldehído (UF) como base de los adhesivos utilizados en la fabricación de tableros, a causa fundamentalmente de que presentan menores emisiones de formaldehído

en su aplicación y de que ofrecen una alta resistencia a la humedad, lo que las hace adecuadas para revestimientos, incluso de exteriores. (Gardziella et al., 2000)

Las ligninas deseadas para formular resinas lignina-fenol-formaldehído o en mezclas de adhesivos con el difenilmetano diisocianato polimérico y la resina fenol formaldehído dependen en gran medida del origen de la madera y la intensidad del proceso de deslignificación. Estos parámetros son los más influyentes si tienen suficientes grupos hidroxilos fenólicos y si las posiciones para y orto en su anillo aromático están bloqueadas por los grupos metoxilos y las cadenas laterales (Vázquez et al., 1997).

En principio, las maderas más favorables son las procedentes de coníferas, debido a la abundancia de unidades de coníferol los cuales disponen de la posición orto libre respecto al grupo hidroxilo, lo que no es tan frecuente en las maderas procedentes de latifoliadas. En definitiva, la elección del material para elaborar adhesivos se basa en la disponibilidad, precio y las características estructurales de las ligninas extraídas. (El Mansouri, 2006)

Suárez (2010) indicó que el objetivo de su trabajo fue evaluar la factibilidad de sustituir parcialmente el fenol por lignina para la obtención de resinas lignina-fenol-formaldehído utilizadas en la fabricación de tableros OSB (Tableros de virutas orientadas) a partir de especies forestales disponibles en Colombia.

3.- Justificación

La creciente demanda mundial de biomateriales o materiales compuestos a base de tejido lignocelulósico, ha generado un conjunto de necesidades de innovación del conocimiento para el procesamiento de celulosa y lignina en el desarrollo de nuevos productos lignocelulósicos. El campo de investigación en la adhesión de materiales lignocelulósicos, ha motivado el estudio de formulaciones adhesivas alejadas de fuentes petroquímicas. El presente proyecto generará y aportará el conocimiento fundamental, a partir de estudios fisicoquímicos orgánicos, para el diseño de formulaciones adhesivas usando ligninas provenientes de los procesos kraft el cual es un excedente de la industria papelera y

acetosolv, al evaluar su efecto cementante a diferentes concentraciones en formulaciones semejantes al fenol-formaldehído.

4.- Hipótesis.

El diseño de formulaciones adhesivas lignina-fenol-formaldehído para materiales lignocelulósicos, dependerá del método de obtención de la lignina considerando la comparación entre el proceso kraft y el acetosolv.

5.- Objetivos.

5.1.- Objetivo General

Evaluar el efecto del proceso de obtención de ligninas kraft y acetosolv para su incorporación en el diseño de formulaciones adhesivas para materiales lignocelulósicos.

5.2.- Objetivos específicos

- Obtener lignina a partir del licor proveniente del proceso kraft implementando cuatro técnicas alternativas de separación.
- Obtener lignina acetosolv.
- Evaluar las características químicas de ligninas obtenidas por dos procesos diferentes (kraft y acetosolv) mediante su análisis por Espectroscopia de Masas (EM).
- Implementar y evaluar las ligninas kraft y acetosolv obtenidas para su incorporación en el diseño de formulaciones adhesivas lignina-fenol-formaldehído

6.- Materiales y métodos

6.1.- Obtención de lignina kraft

El licor negro industrial kraft reposado (dos años de reposo) (en lo subsecuente denominado Scribe) fue donado por la entonces denominada Scribe S.A de C.V, planta Morelia.

El licor negro industrial kraft reciente (en lo subsecuente denominado Biopappel), fue donado por la actual Biopappel S.A de C.V. planta Morelia.

El licor negro kraft no industrial (en lo subsecuente denominado P.P), fue obtenido en los digestores del laboratorio de Química y Tecnología Química de la Madera de la Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera y fue producto de la digestión kraft de astillas de madera de pinus *pseudostrobus*.

Se trabajó con 100 ml de licor negro para cada una de las cuatro técnicas. Los ácidos empleados para la precipitación de la lignina a partir del licor negro son grado reactivo. A continuación, se detallan las cuatro técnicas alternativas de obtención de lignina a partir del licor negro kraft.

Técnica propuesta por González (2007) (en lo subsecuente Técnica A). Al licor negro se le agregaron 100 ml de NaOH 0.1 M y 200 ml de NaOH al 0.5 % m/v, La solución resultante es calentada a baño de María, aproximadamente a 50° C por 1 hora. Para precipitar la lignina, se adicionó a la solución ácido acético (CH₃COOH) 20% v/v hasta alcanzar un pH igual a 3, en constante agitación. La suspensión es llevada a la centrífuga, a una velocidad de 3000 rpm, durante 15 minutos. El precipitado es lavado con agua destilada. El precipitado obtenido es llevado a la estufa, a 50° C por 24 horas, obteniendo, de esta forma, la lignina precipitada completamente seca.

Técnica propuesta por González (2007) (en lo subsecuente Técnica B). Las muestras de licor negro se calentaron a 50 °C en constante agitación; se agregó, en pequeñas cantidades, ácido sulfúrico (H₂SO₄) 1 N, hasta alcanzar un pH igual a 2. La suspensión obtenida al precipitar la lignina fue llevada a centrifugación a 2500 rpm por 20 minutos, con la finalidad de separar el precipitado. El precipitado obtenido se lavó con ácido sulfúrico 0,1

N y con agua destilada. Finalmente, el precipitado fue llevado a la estufa a 50 °C, por 24 horas.

Técnica propuesta por Abarca y Blanco (2003) (en lo subsecuente Técnica C). Se le agregó gota a gota ácido sulfúrico hasta alcanzar un pH de 2, para evitar el calentamiento se mantuvo la muestra en un baño María frío, se mezclaron el licor negro y el agua acidulada y se dejó la mezcla en refrigeración. Al cabo de una semana se decantó eliminando el líquido sobrenadante y reemplazándolo por agua destilada hasta obtener nuevamente el volumen original. Se dejó nuevamente en refrigeración y se siguió lavando cada 24 horas decantando el sobrenadante y agregando agua destilada hasta llevar la mezcla a un pH cercano a 6.

Técnica propuesta por Mancera (2008) (en lo subsecuente Técnica D). Se precipitó el licor negro agregando ácido sulfúrico al 98% y llevándolo hasta pH 2 para formar una suspensión de lignina. Luego se lavó con agua destilada para remover las sales inorgánicas presentes, la lignina insoluble se dejó decantar. Este lavado se realizó varias veces hasta que el pH del agua de lavado alcanzó valores entre 5 y 6. Finalmente, el lodo resultante se llevó a un horno a 105°C obteniéndose lignina.

6.2.- Obtención de lignina Acetosolv.

La técnica propuesta por López (2012) para la obtención de Lignina acetosolv que consta de la manera siguiente.

La especie de madera con la que se trabajó fue *Pinus pseudostrobus*. Se llevó a molienda la astilla de pino y se tamizó con malla número 40. Se liberó de extraíbles con la siguiente secuencia de solventes: Hexano, acetato de etilo, acetona y agua caliente utilizando un equipo soxhlet, la duración de la extracción por cada solvente fue de 5 horas. Se determinó el porcentaje de extraíbles.

El proceso acetosolv separa la lignina de la matriz lignocelulósica original mediante una acidólisis con ácido acético catalizado por un ácido mineral en este caso HCl. El procedimiento de esta etapa fue el siguiente partiendo de harina libre de extraíbles (H.L.E)

de *P. pseudostrobus*. Se pesaron 10 g de H.L.E y se le agregó 150 ml de ácido acético glacial y se dejó en reposo durante 30 minutos. Transcurrido los 30 minutos a la solución se le agregó 2 ml de ácido clorhídrico. Se llevó a cabo la extracción utilizando un equipo soxhlet. El tiempo de extracción total fue de 180 horas. Al residuo obtenido se le agregaron 150 ml de agua destilada y 150 ml de bicarbonato de sodio al 20% w/v. La solución resultante se dejó en reposo durante 24 horas. Se lavó con agua destilada hasta neutralizar, la lignina obtenida se llevó a la estufa durante 24 horas a una temperatura de 50 °C.

6.3.- Formulaciones adhesivas en medio ácido.

Para esta formulación, se tomó como base la técnica para fabricación de baquelita de Humbert (1969). En un vaso de precipitados se agregaron 2.5 g de formaldehído y se disolvieron en 2 g. de fenol. Se pesaron 5.5 g. de ácido acético glacial y se agregaron a la mezcla de formaldehído – fenol. Por último, se le agregó un volumen equivalente a 5 g. de ácido sulfúrico concentrado. Se dejó reposar durante 10 minutos. Una vez establecidas las condiciones se sustituyó un porcentaje de fenol por lignina en las siguientes proporciones fenol-lignina: 80-20,70-30, 60-40 50-50, 40-60.

6.4.- Formulaciones adhesivas en medio básico.

Las formulaciones en medio básico se realizaron siguiendo la metodología de Çetin y Özmen (2002). Se pesaron 2.0 g de fenol y se disolvieron en 5.2 ml de formaldehído al 22 % v/v y se agitó por 10 minutos. A continuación, se adicionaron 16.4 ml de NaOH 10 N hasta alcanzar un pH cercano a 11, agitando por 10 minutos. Posteriormente se calentó la mezcla a 80 °C en constante agitación permitiendo la reacción por 2 horas. Se realizó este procedimiento para las sustituciones de un porcentaje de fenol por lignina en las siguientes proporciones porcentuales en masa fenol-lignina: 80-20,70-30, 60-40 50-50, 40-60.

6.5.- Caracterización de las ligninas obtenidas por espectrometría de masas.

Las muestras se disolvieron en metanol, se analizaron las diferentes condiciones cromatografías variando la concentración del Buffer, pH del Buffer y diferentes gradientes del modificador orgánico.

Condiciones cromatografías utilizadas:

- Columna: Luna C18 (15*2 mm, 3 μ m) de phenomenex.
- Fases móviles: B- acetonitrilo, 0.1% Ácido fórmico, A- formiato de amonio 20 mM, 0.1% Acido fórmico.
- pH durante el análisis: alrededor de 3.2
- Programa de gradiente: 0-1 min 10% B, 1- 11 min 60% B, 11-14 min 80% B y de 14-21 min (tiempo de equilibrio) 15% B.
- Temperatura: ambiente.
- Flujo 0.2 ml min⁻¹
- Volumen de inyección. 5 μ l.
- Detección: ESI-MSIT, ionización negativa y positiva, m/z de 70-40

7.-Resultados

7.1.- Determinación de porcentaje de extraíbles *P. pseudostrobus*.

La extracción consecutiva mediante el equipo soxhlet, en la que se utilizaron solventes de polaridad creciente, nos permitió liberar de extraíbles a la harina de madera para el posterior proceso de obtención de lignina por el método acetosolv. El porcentaje de extraíbles presente fue de 11.76%.

7.2.- Obtención de lignina Kraft.

Tabla 3. Comparación de gramos de lignina Scribe obtenida por cada 100 ml de licor negro kraft con las cuatro técnicas de precipitación.

| Técnica | ml de licor negro Kraft Scribe | g de Lignina Scribe |
|---------|--------------------------------|---------------------|
| A | 100 | 22.62 |
| B | 100 | 31.65 |
| C | 100 | 31.29 |
| D | 100 | 29.19 |

Tabla 4. Comparación de gramos de lignina pinus *pseudostrobus* obtenida por cada 100 ml de licor negro kraft con las cuatro técnicas de precipitación.

| Técnica | ml de licor negro Kraft de P.P | g de Lignina P.P |
|----------------|---------------------------------------|-------------------------|
| A | 100 | 8.05 |
| B | 100 | 14.35 |
| C | 100 | 13.02 |
| D | 100 | 12.64 |

Tabla 5. Comparación de gramos de lignina Biopappel obtenida por cada 100 ml de licor negro kraft con las cuatro técnicas de precipitación

| Técnica | ml de licor negro Kraft Biopappel | g de Lignina Biopappel |
|----------------|--|-------------------------------|
| A | 100 | 21.6 |
| B | 100 | 27.84 |
| C | 100 | 26.4 |
| D | 100 | 25.88 |

7.3.- Obtención de lignina acetosolv.

Tabla 6. Gramos de lignina acetosolv obtenido y tiempo requerido para la extracción de lignina

| g de harina libre de extraíble de pinus <i>pseudostrobus</i> | g de Lignina acetosolv | Tiempo de extracción |
|---|-------------------------------|-----------------------------|
| 35.70 | 7.65 | 52 días |

7.4.- Formulaciones adhesivas en medio ácido.

Tabla 7. Porcentaje de sustitución de fenol por lignina en las formulaciones adhesivas en medio ácido.

| %Fenol-lignina | Medio ácido | | | | | |
|---------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 80-20 | 70-30 | 60-40 | 50-50 | 40-60 | 30-70 |
| Lignina A Scribe | | | | | | |
| Lignina B Scribe | | | | | | |
| Lignina C Scribe | | | | | | |
| Lignina D Scribe | | | | | | |
| Lignina acetosolv. | | | | | | |
| Lignina A P.P | | | | | | |
| Lignina B P.P | | | | | | |
| Lignina C P.P | | | | | | |
| Lignina D P.P | | | | | | |
| Lignina A Biopappel | | | | | | |
| Lignina B Biopappel | | | | | | |
| Lignina C Biopappel | | | | | | |
| Lignina D Biopappel | | | | | | |

NOTA. Ejemplo de codificación: Lignina A Scribe, lignina obtenida con la Técnica A a partir de licor negro donado por Scribe S.A. de C.V.

| | |
|------------------------------------|--|
| Polvo (no se logró polimerización) | |
| Polímero | |

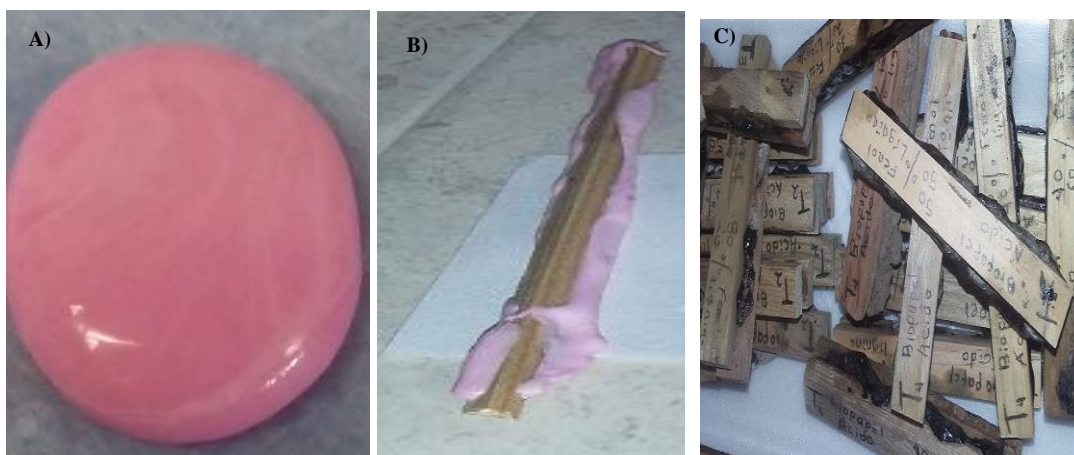


Figura 5. A) Resina novolaca sin sustitución de lignina (medio ácido) fenol-formaldehído B) Resina novolaca, sin sustitución de lignina, aplicada a una probeta de madera C) Resina lignina –fenol- formaldehído aplicada a probetas de madera.

7.5.- Formulaciones adhesivas en medio básico.

Tabla 8. Porcentaje de sustitución de fenol por lignina en las formulaciones adhesivas en medio básico.

| %Fenol-lignina | Medio básico | | | | | |
|---------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 80-20 | 70-30 | 60-40 | 50-50 | 40-60 | 30-70 |
| Lignina A Scribe | | | | | | |
| Lignina B Scribe | | | | | | |
| Lignina C Scribe | | | | | | |
| Lignina D Scribe | | | | | | |
| Lignina Acetosolv. | | | | | | |
| Lignina A p.p | | | | | | |
| Lignina B p.p | | | | | | |
| Lignina C p.p | | | | | | |
| Lignina D p.p | | | | | | |
| Lignina A Biopappel | | | | | | |
| Lignina B Biopappel | | | | | | |
| Lignina C Biopappel | | | | | | |
| Lignina D Biopappel | | | | | | |

NOTA. Ejemplo de codificación: Lignina A Scribe, lignina obtenida con la Técnica A a partir de licor negro donado por Scribe S.A. de C.V.

| | |
|------------------------------------|--|
| Polvo (no se logró polimerización) | |
| Polímero | |

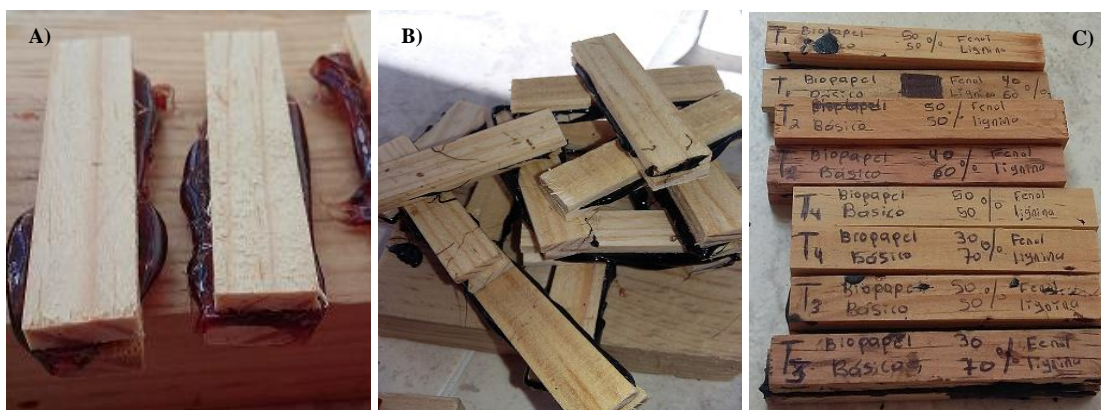


Figura 6. A) Resina tipo resol (medio básico) fenol-formaldehído, sin sustitución de lignina aplicada a probetas de madera. B) Resinas tipo resol lignina-fenol-formaldehído sustituida con Lignina Scribe. C) Resinas tipo resol lignina-fenol-formaldehído sustituida con Lignina Biopappel.

7.6.- Espectrometría de masas.

7.6.1.- Pesos moleculares más relevantes que se encontraron en las ligninas Scribe con las cuatro técnicas de precipitación.

Tabla 9. Señales más notorias en el análisis de las ligninas obtenidas en las cuatro técnicas alternativas.

| Enlace | Literatura | Pm literatura m/z | Pm muestra m/z | Diferencia | Nº de pico de la muestra | Intensidad % | Técnica |
|---------------|-----------------|-------------------|----------------|-------------|--------------------------|--------------|----------|
| β -1 | 49 | 342 m/z | 342.10 | 0.10 | 80 | 100 | A |
| β -O-4 | L2 | 321.34 | 324.91 | 3.57 | 105 | 100 | A |
| β -O-4 | L2 | 319.34 | 318.01 | 1.3 | 174 | 100 | A |
| β -O-4 | L14 | 302.33 | 302.12 | 0.21 | 188 | 100 | A |
| β -1 | L38 | 331.39 | 330.18 | 1.21 | 241 | 100 | A |
| β -O-4 | L5 | 348.39 | 360.00 | 0.39 | 75 | 100 | B |
| β -O-4 | 8 | 392 | 393.05 | 1.02 | 105 | 100 | B |
| β -O-4 | L15 | 317.36 | 317.93 | 0.57 | 138 | 100 | B |
| | Dilignol | 459.46 | 452.06 | 7.4 | 156 | 100 | B |
| β -O-4 | 6 | 383 | 385.97 | 2.97 | 175 | 100 | B |
| | Dilignol | 415.41 | 418 | 2.59 | 71 | 100 | C |
| | Dilignol | 399.40 | 393.01 | 6.39 | 97 | 100 | C |
| β -O-4 | L15 | 317.93 | 317.95 | 0.02 | 135 | 100 | C |
| β -O-4 | L14 | 302.33 | 302.14 | 0.19 | 145 | 100 | C |
| β -O-4 | 25 | 247 | 247.98 | 0.98 | 168 | 100 | C |
| β -O-4 | L2 | 321.34 | 324.97 | 3.63 | 52 | 100 | D |
| | Dilignol | 399.40 | 394.03 | 5.37 | 76 | 100 | D |
| α -O-4 | 79 | 233 | 233.94 | 0.94 | 99 | 100 | D |
| β -O-4 | L15 | 317.36 | 317.96 | 0.6 | 106 | 100 | D |
| β -O-4 | 6 | 383 | 385.98 | 2.98 | 143 | 100 | D |

Nota: En cuanto a los pesos moleculares referentes a la literatura, los que aparecen con una L (ejemplo L2) pertenece al autor Parthasarathi et al 2011 y en el que únicamente aparece el número (ejemplo 6) pertenece al autor Zakzeski et al 2010

7.6.1.1.- Espectro de masas correspondiente a la Lignina A Scribe.

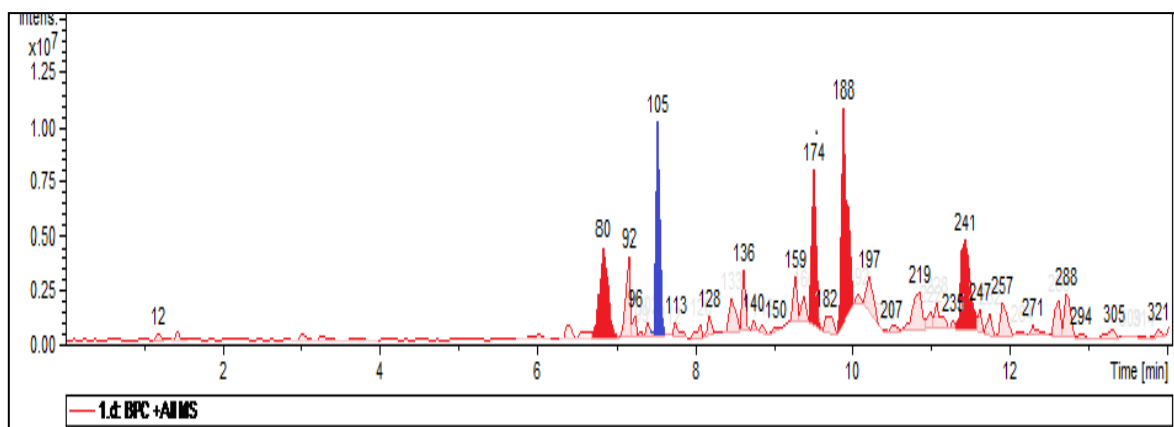


Figura 7. Espectro de masas correspondiente a la Lignina A Scribe con los cinco picos más relevantes.

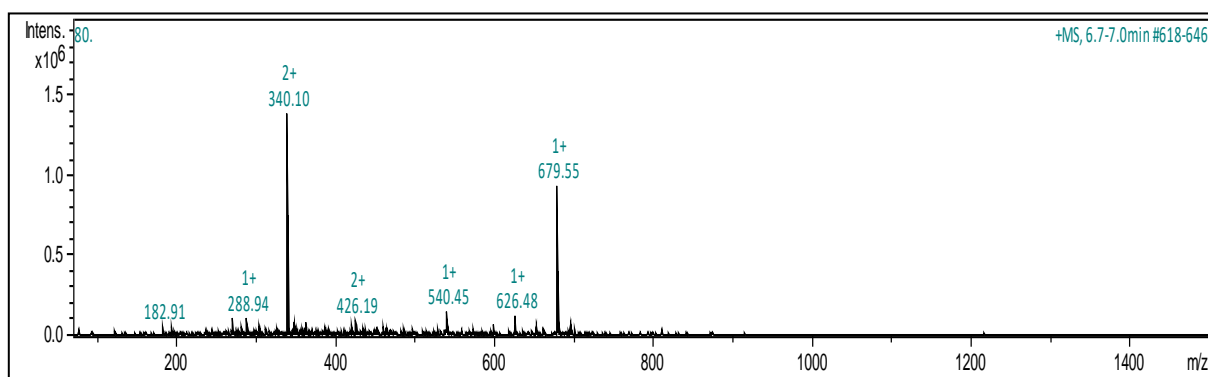


Figura 8. Pico número 80 con un peso molecular de 342.10 m/z de la Lignina A Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -1.

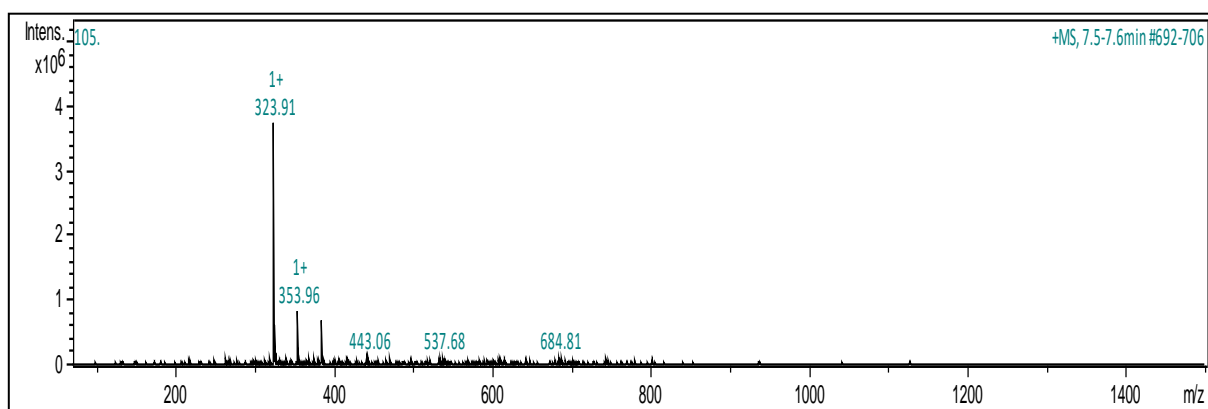


Figura 9. Pico número 105 con un peso molecular de 324.91 m/z de la lignina A Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4, siendo este el pico más relevante de los cinco.

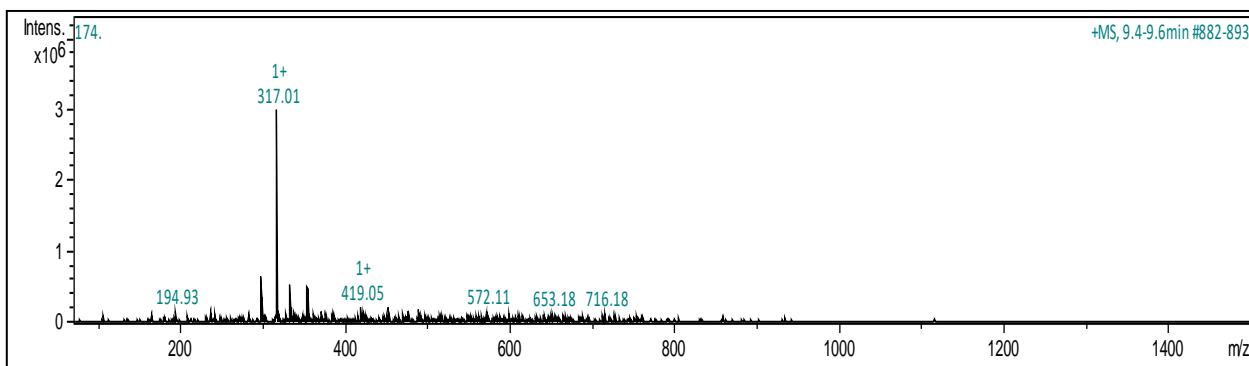


Figura 10. Pico número 174 con un peso molecular de 318.01m/z de la Lignina A Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4.

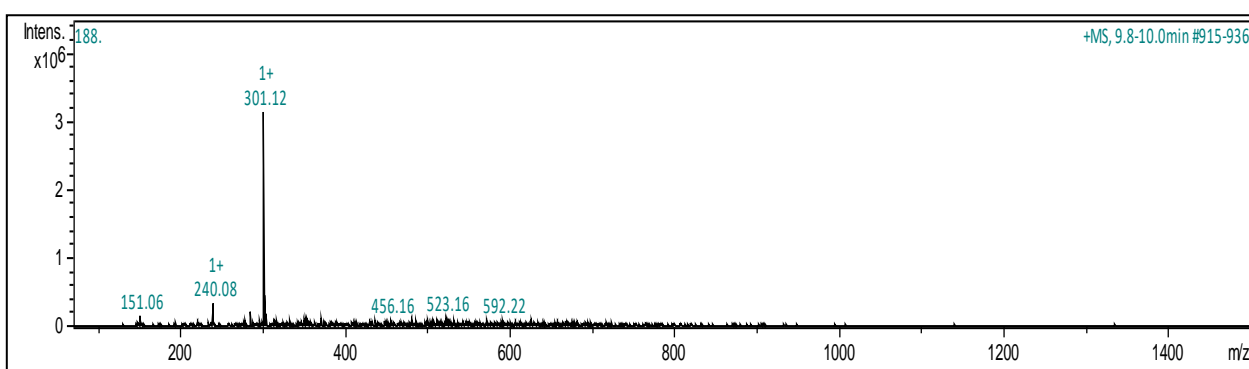


Figura 11. Pico número 188 con un peso molecular 302.12 m/z de la Lignina A Scribe que corresponde a uno del enlace β -O-4.

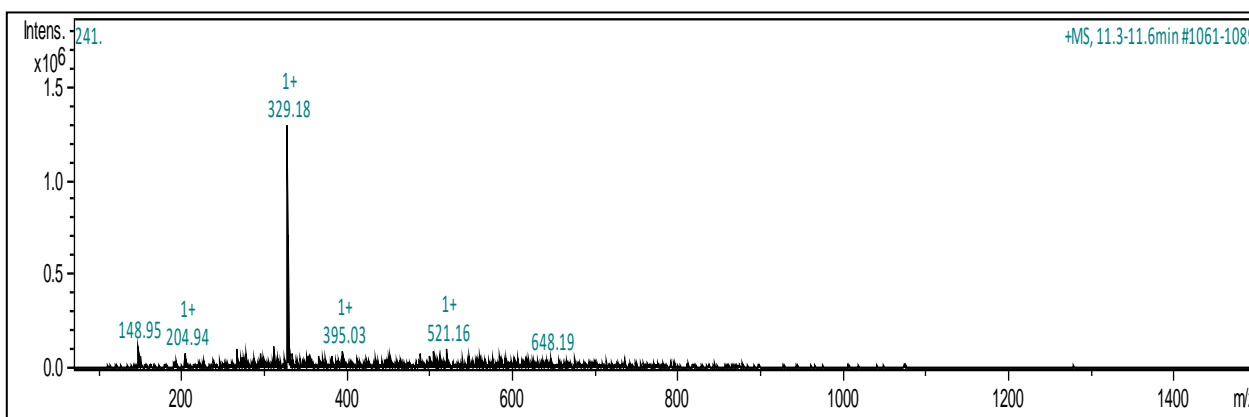


Figura 12. Pico número 241 con un peso molecular de 330.18 m/z de la lignina A Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -1.

7.6.1.2.- Espectro de masas de la lignina B Scribe

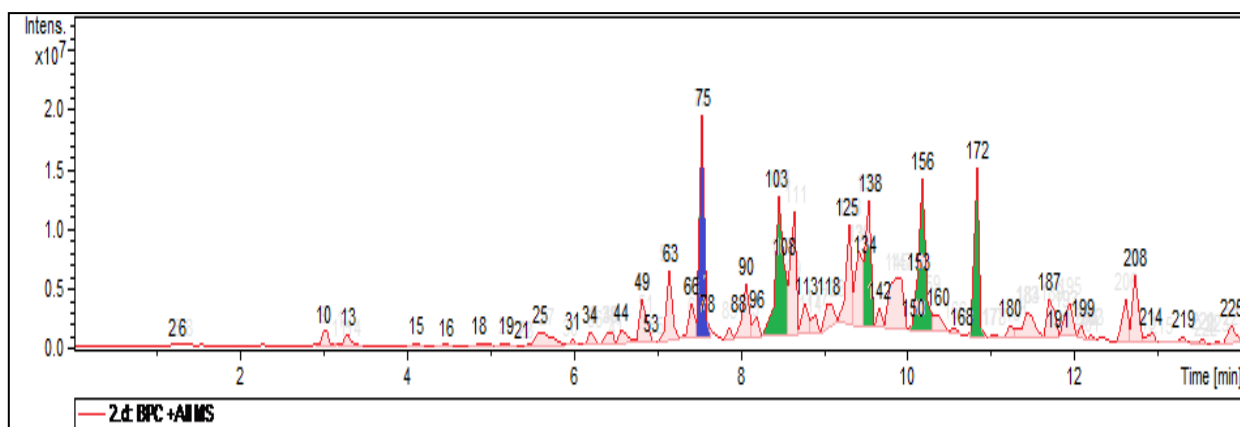


Figura 13. Espectro de masas correspondiente a la Lignina B Scribe con los cinco picos más relevantes

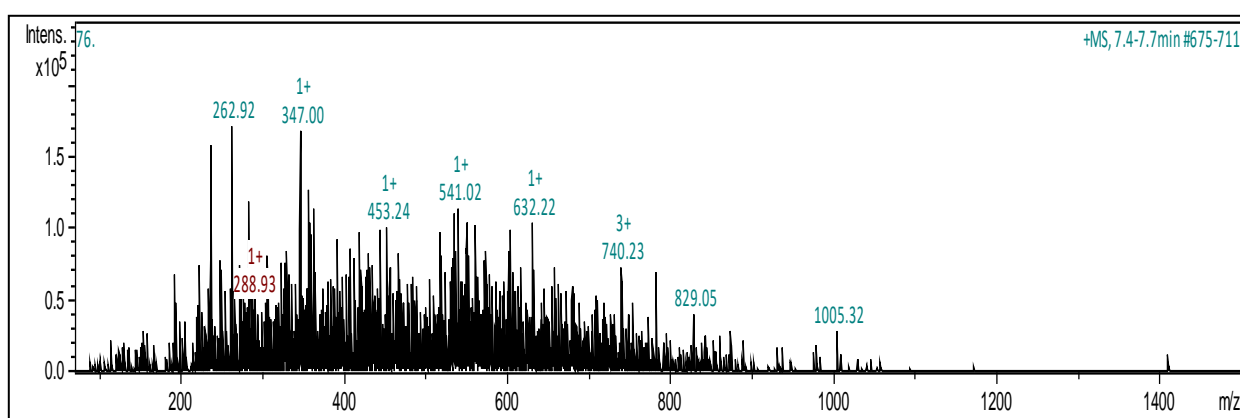


Figura 14. Pico número 76 con un peso molecular 348 m/z de la muestra Lignina B Scribe que corresponde a uno del enlace β -O-4, siendo este el pico más relevante de los cinco.

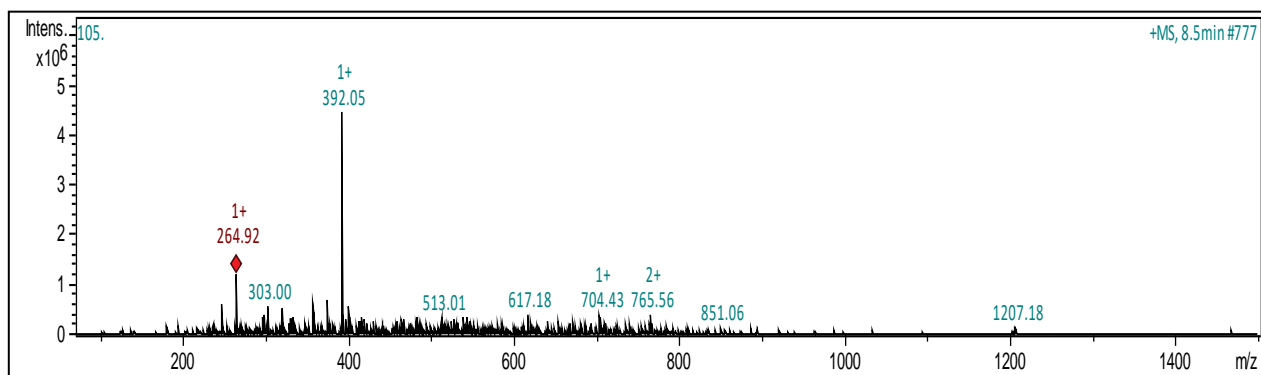


Figura 15. Pico número 105 con un peso molecular de 393.05 m/z de la muestra Lignina B Scribe que corresponde a unos de los enlaces β -O-4.

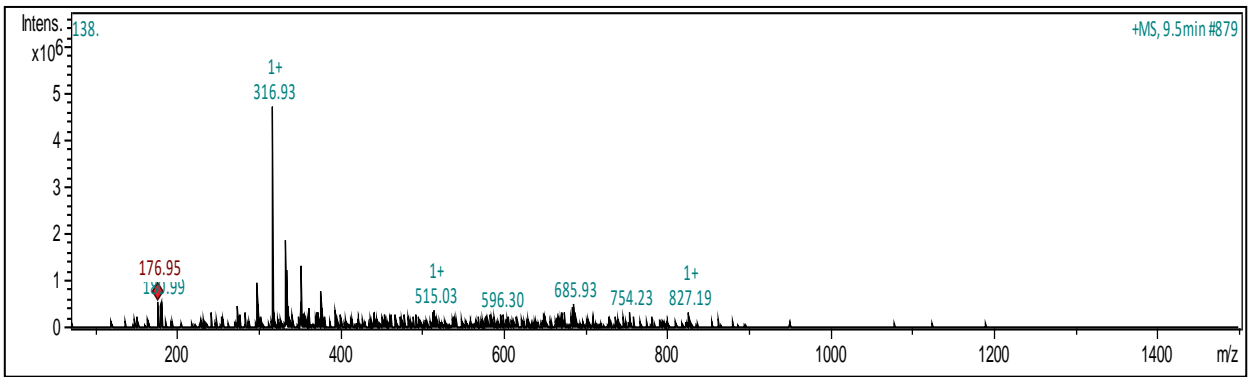


Figura 16. Pico número 138 con un peso molecular de 317.93 m/z de la muestra de Lignina B Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4.

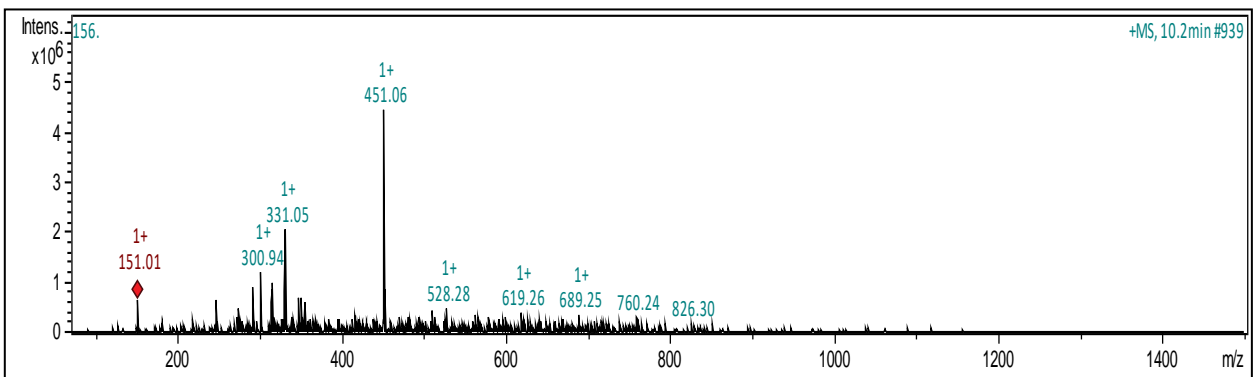


Figura 17. Pico número 156 con un peso molecular de 452.06 m/z de la muestra de Lignina B Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4.

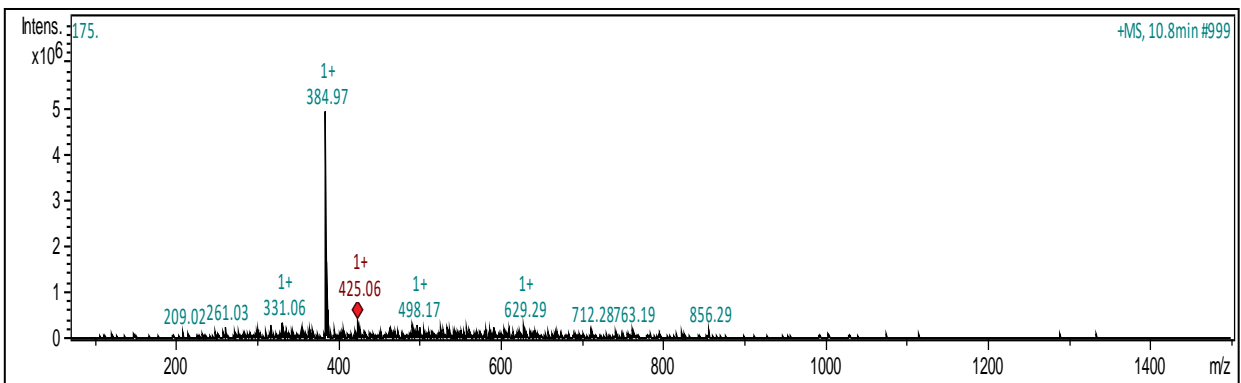


Figura 18. Pico número 175 con un peso molecular de 385.97 m/z de la Lignina B Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4.

7.6.1.3.- Espectro de masas de la lignina C Scribe

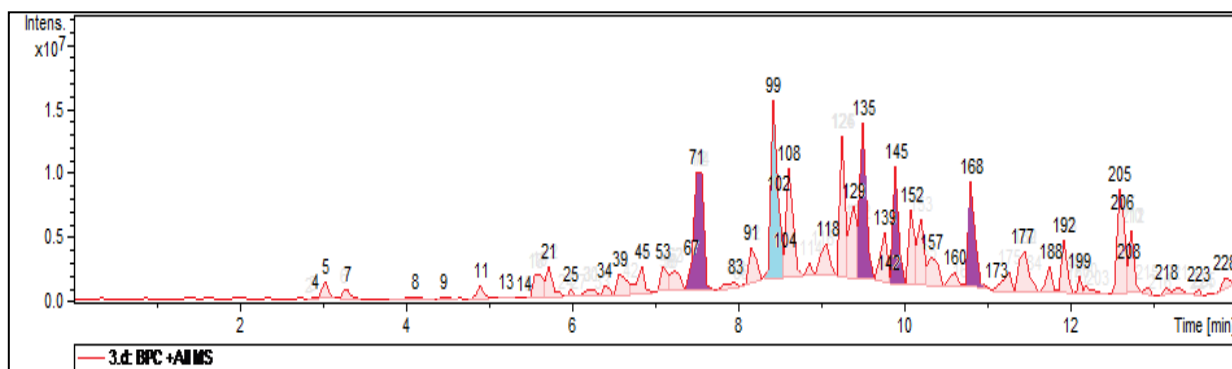


Figura 19. Espectro de masas correspondiente a la Lignina C Scribe con los cinco picos más relevantes.

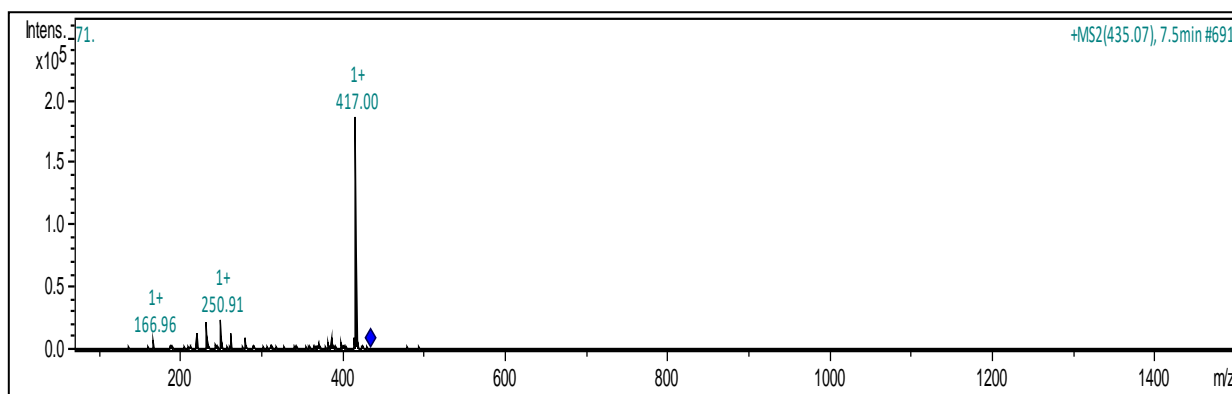


Figura 20. Pico número 71 con un peso molecular de 418 m/z de Lignina C Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4

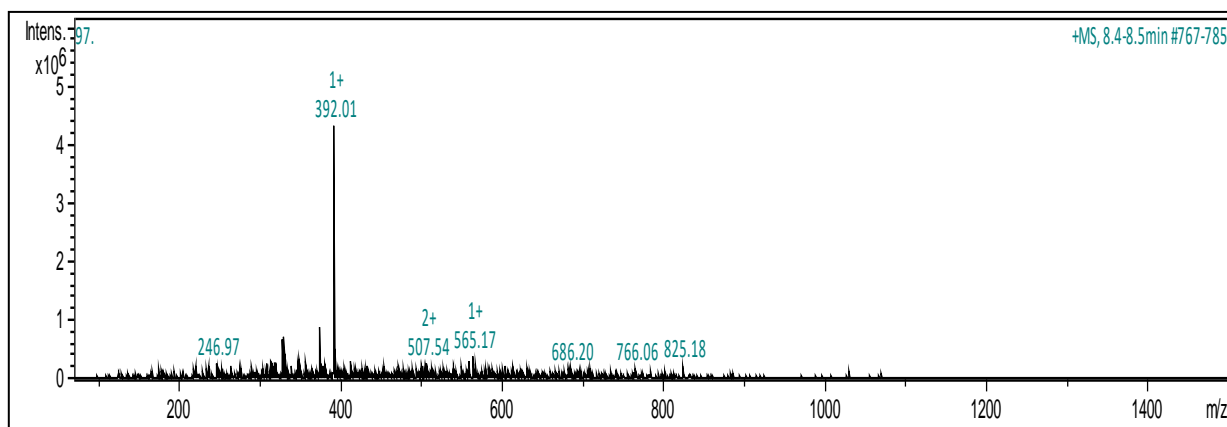


Figura 21. Pico número 97 con un peso molecular de 393.01 m/z de Lignina C Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4.

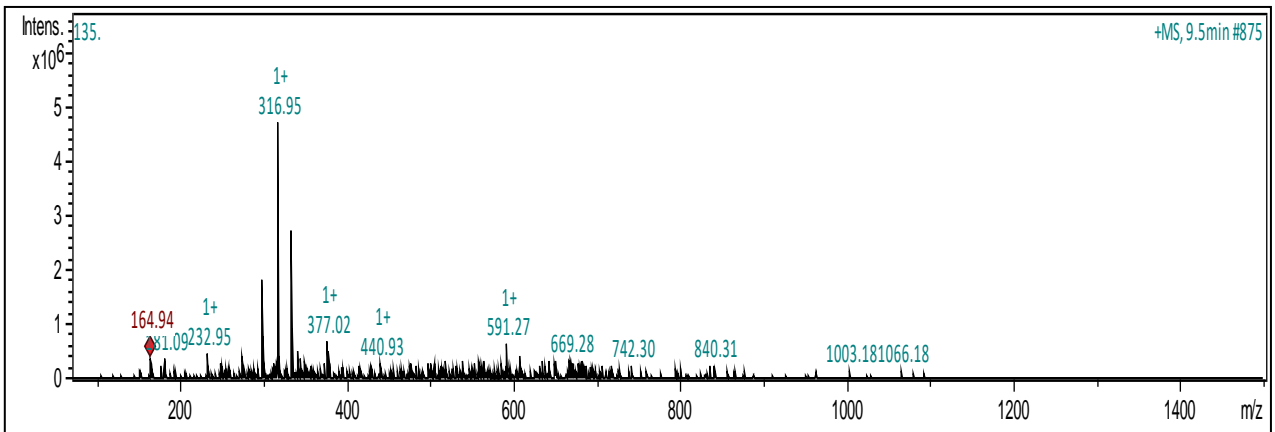


Figura 22. Pico número 135 con un peso molecular de 317.95 m/z de la Lignina C Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4.

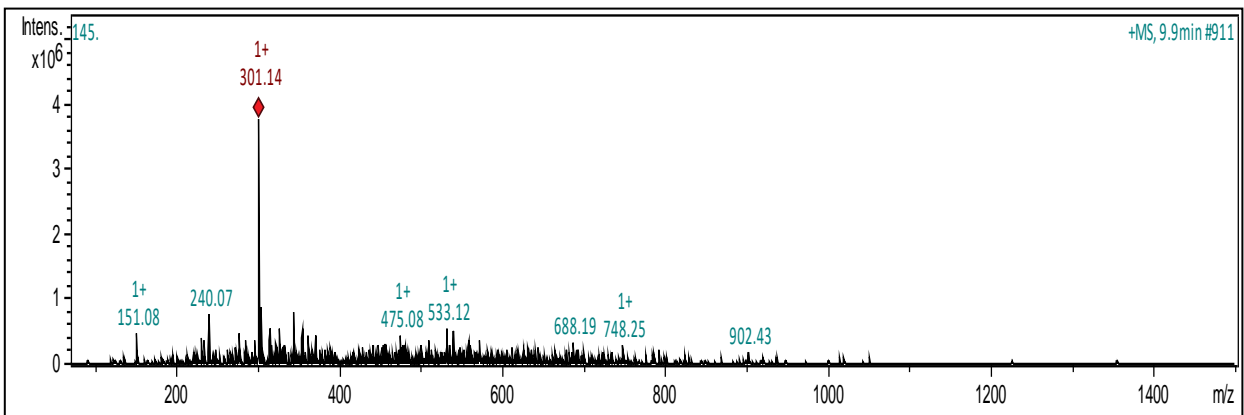


Figura 23. Pico número 145 con un peso molecular de 302.14 m/z de la lignina C Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4

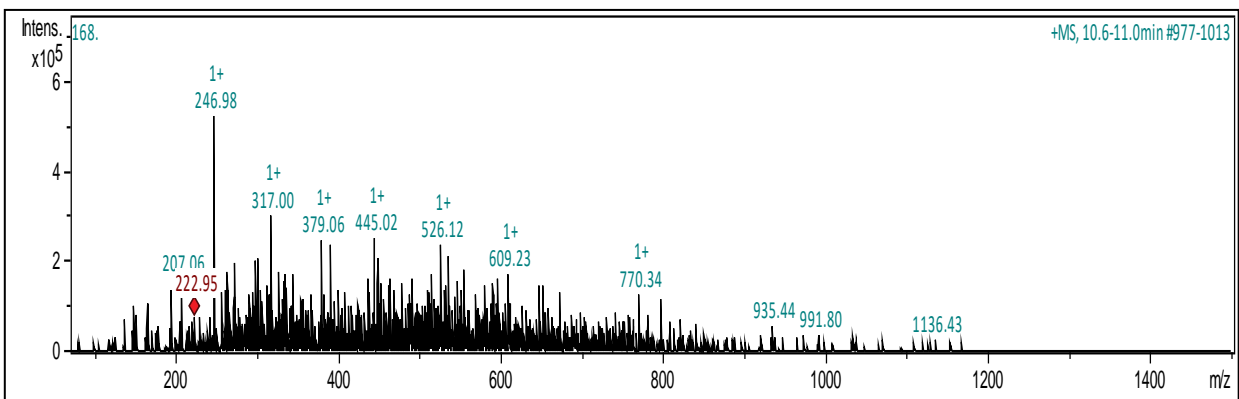


Figura 24. Pico número 168 con un peso molecular de 247.98 m/z de la lignina C Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4.

7.6.1.4 Espectro de masas de la Lignina D Scribe

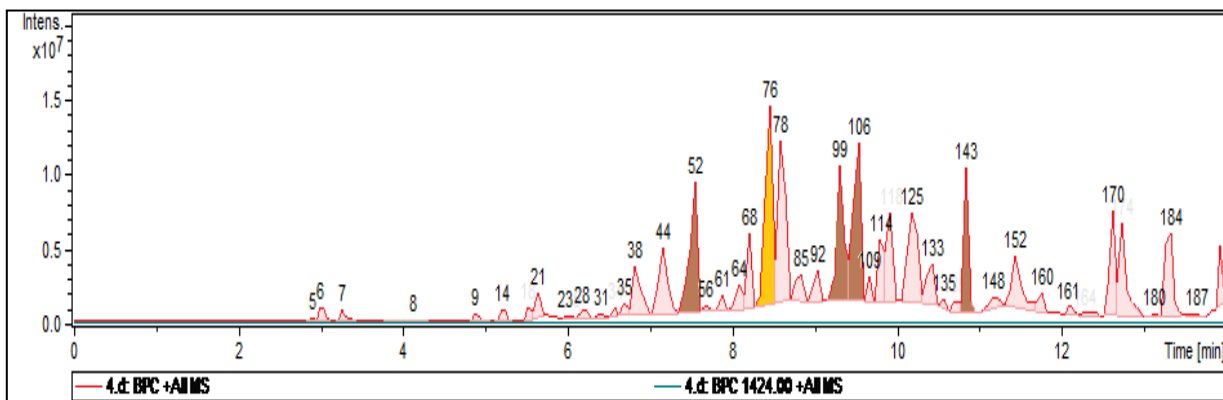


Figura 25. Espectro masas correspondiente a la Lignina D Scribe con los cinco picos más relevantes

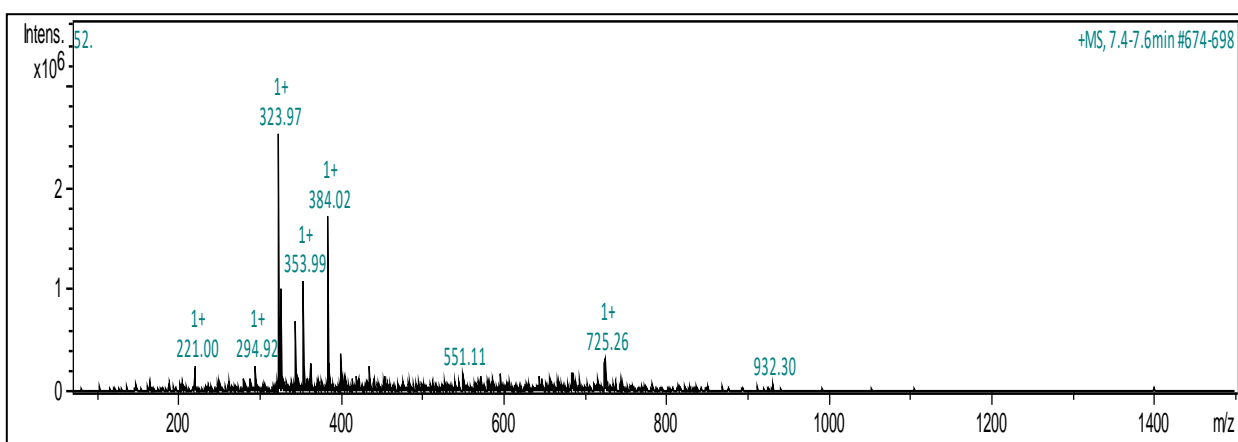


Figura 26. Pico número 52 con un peso molecular 394.97 m/z de la Lignina D Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4.

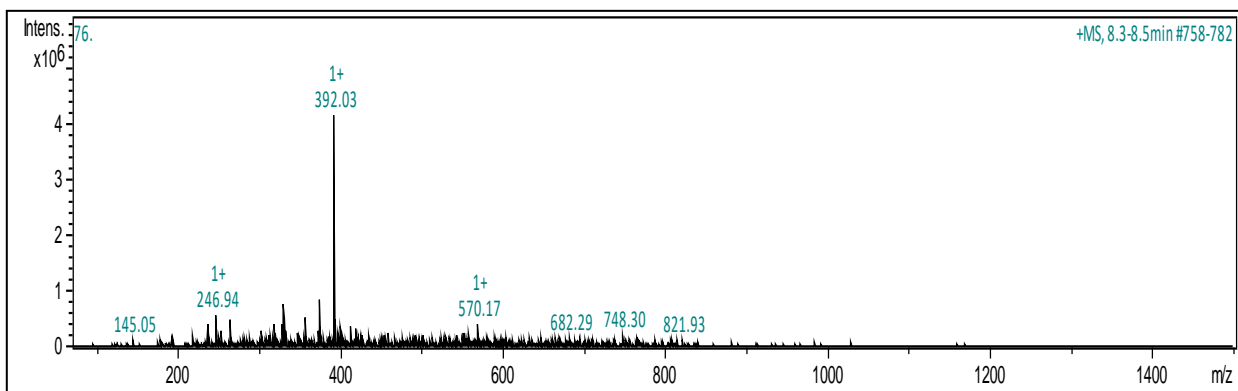


Figura 27. Pico número 76 con un peso molecular de 393.03 m/z de la lignina D Scribe que corresponde a uno de los enlaces α -O-4, siendo este el pico más relevante de los cinco.

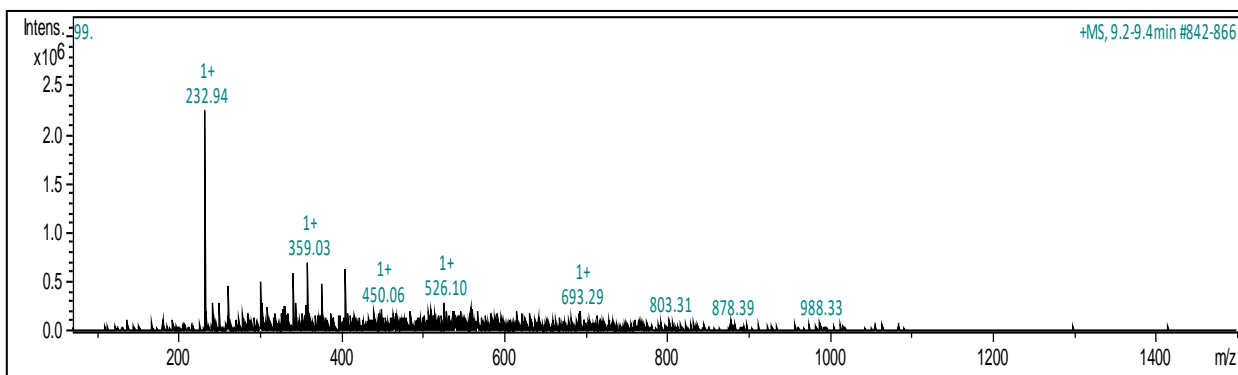


Figura 28. Pico número 99 con un peso molecular de 233.94 m/z de la lignina D Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4.

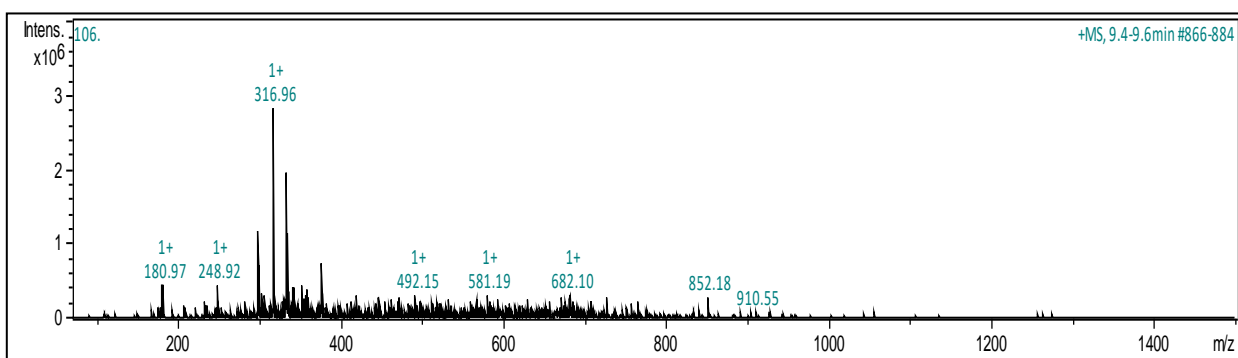


Figura 29. Pico número 106 con un peso molecular de 317.96 m/z de la lignina D Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4.

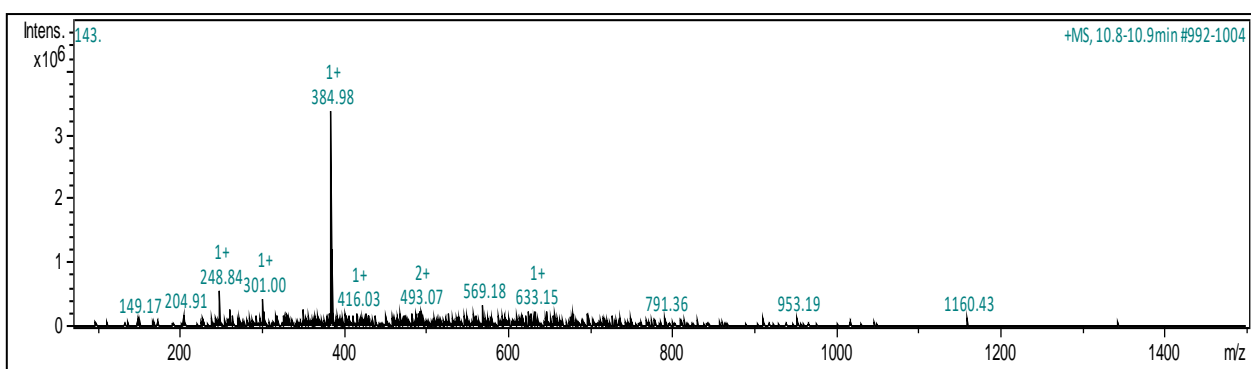


Figura 30. Pico número 143 con un peso molecular de 385.98 m/z de la lignina D Scribe que corresponde a uno de los enlaces β -O-4.

7.6.2.- Detección y elucidación de dilignoles y trilignoles en las Ligninas Scribe

Tabla 10. Presencia de dilignoles y trilignoles en la lignina A Scribe, observando la presencia de 8 de los 11 que indica la literatura Martínez et al. (2010)

| Peso molecular de la muestra m/z | Peso molecular reportado en la literatura m/z | Diferencia | Intensidad % | Desviación estándar |
|----------------------------------|---|------------|--------------|---------------------|
| 381 | 381.39 | 0.39 | 100 | 0.039180 |
| 399.93 | 399.40 | 0.53 | 100 | 0.032394 |
| 416.14 | 417.42 | 1.32 | 100.00 | 0.018647 |
| 431.78 | 429.43 | 2.35 | 68.04 | 0.057256 |
| 460.17 | 459.46 | 0.71 | 100 | 0.007007 |
| 609.39 | 607.62 | 1.77 | 100 | 0.075924 |
| 630.43 | 637.64 | 7.21 | 81.19 | 0.044238 |
| 662.54 | 667.67 | 5.13 | 100 | 0.027344 |

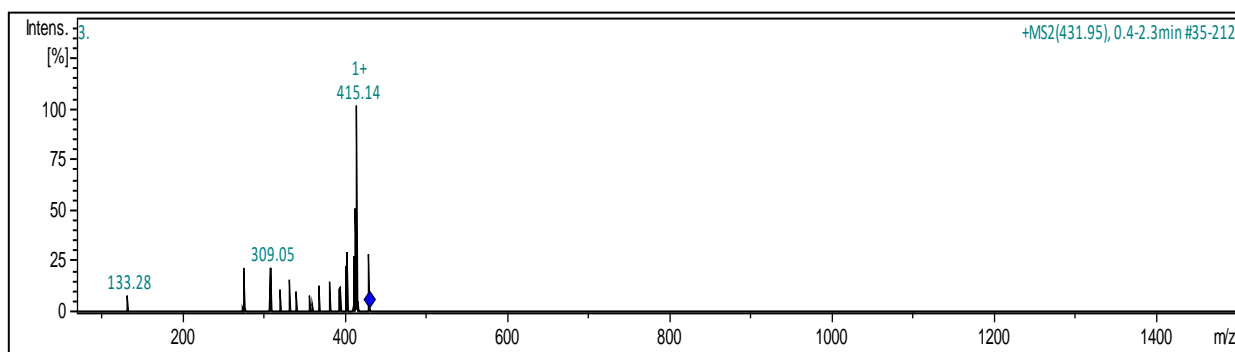


Figura 31. Pico número 3 con un peso molecular 416.14 m/z de la Lignina A Scribe.

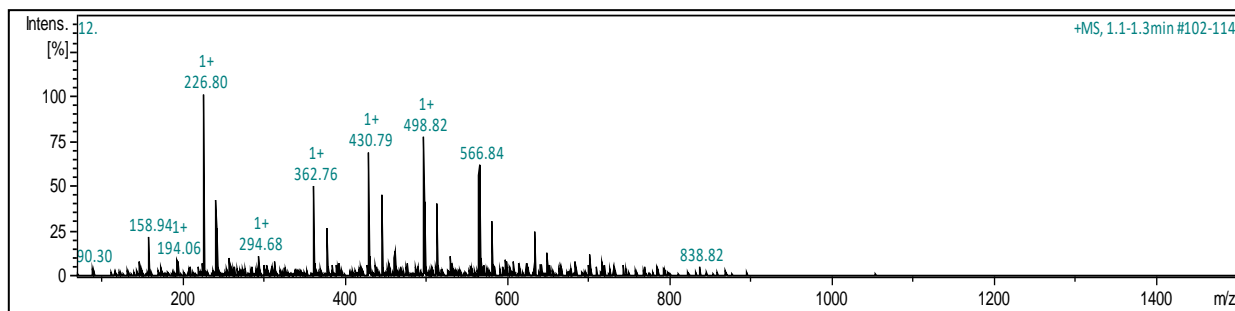


Figura 32. Pico número 12 con un peso molecular 431.79 m/z de la Lignina A Scribe.

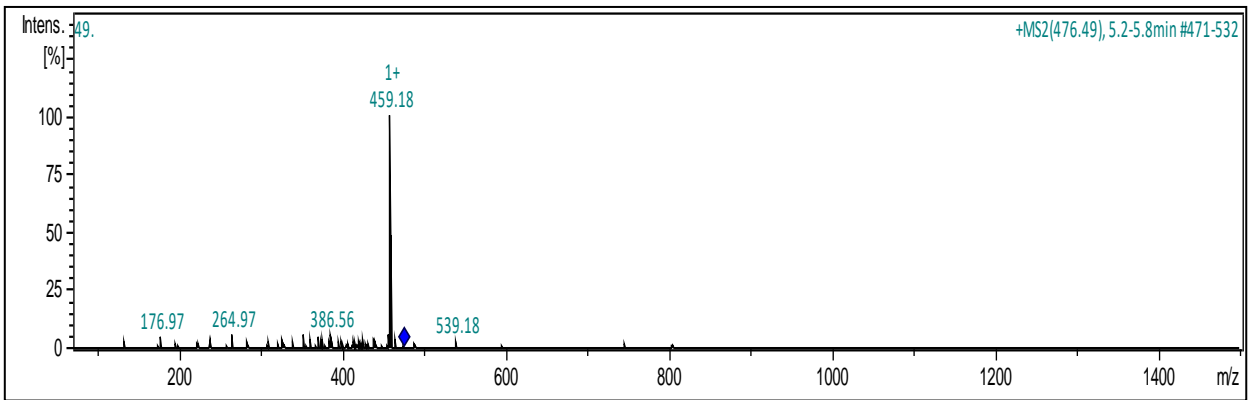


Figura 33. Pico número 49 con un peso molecular 459.79 m/z de la Lignina A Scribe.

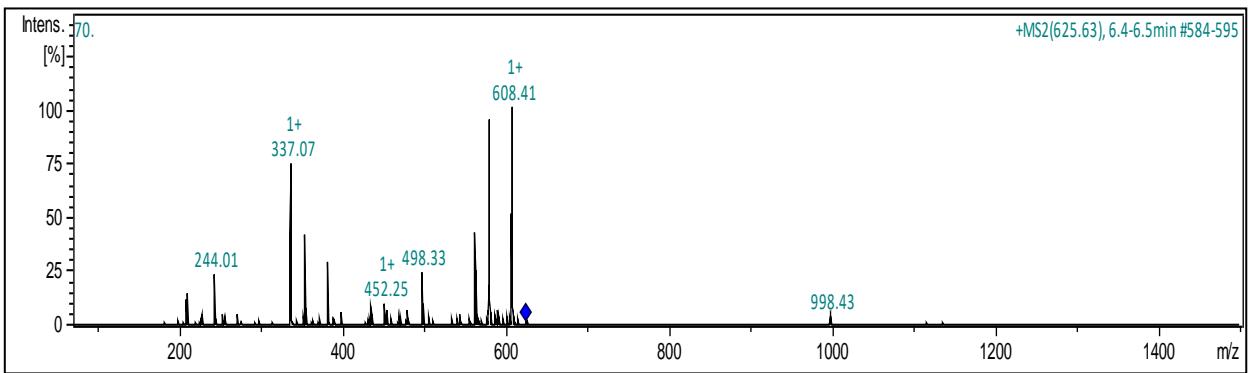


Figura 34. Pico número 70 con un peso molecular 609.41 m/z de la Lignina A Scribe.

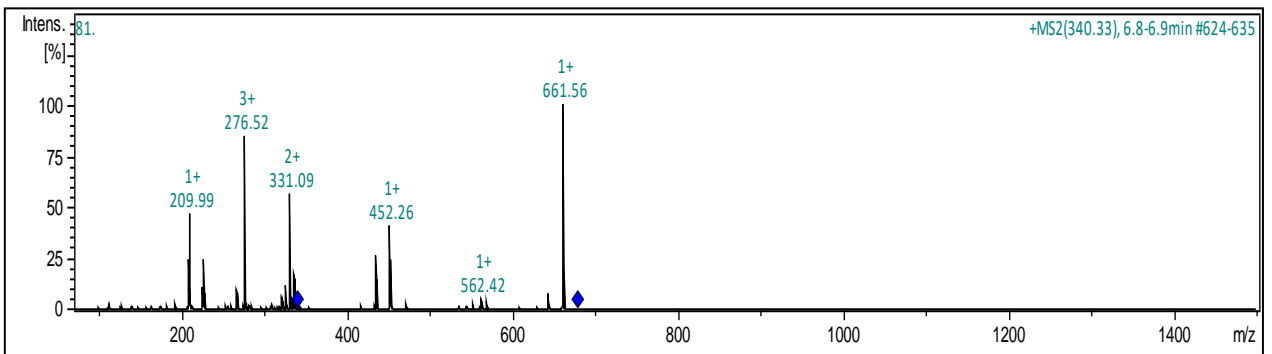


Figura 35. Pico número 81 con un peso molecular 662.56 m/z de la Lignina A Scribe.

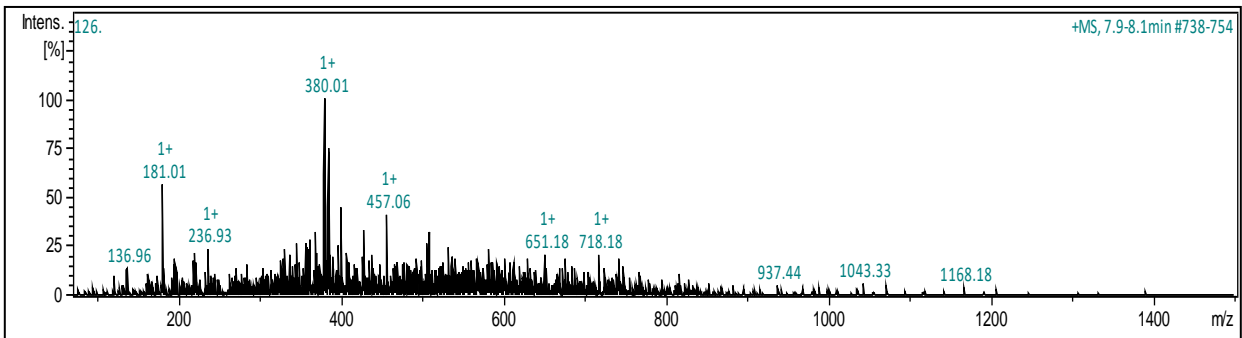


Figura 36. Pico número 126 con un peso molecular de 381.01 m/z de la Lignina A Scribe.

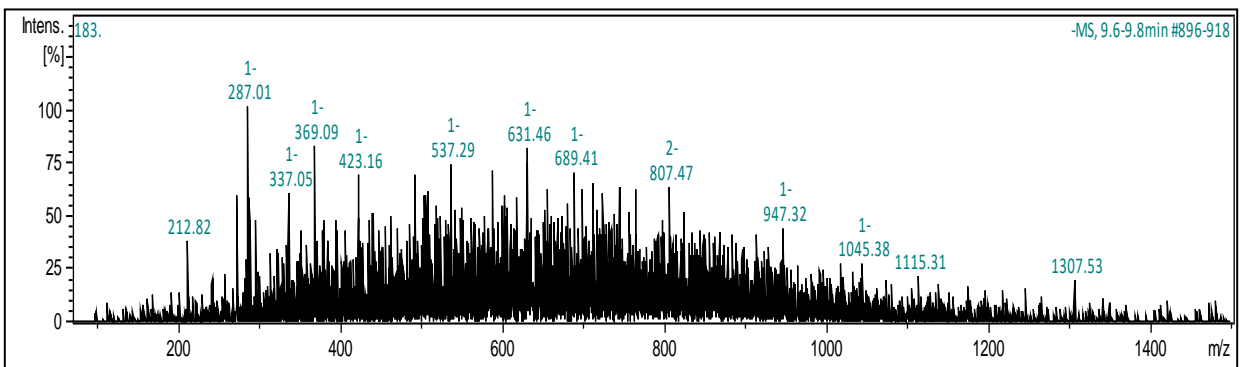


Figura 37. Pico número 183 con un peso molecular de 630.46 m/z de la lignina A Scribe.

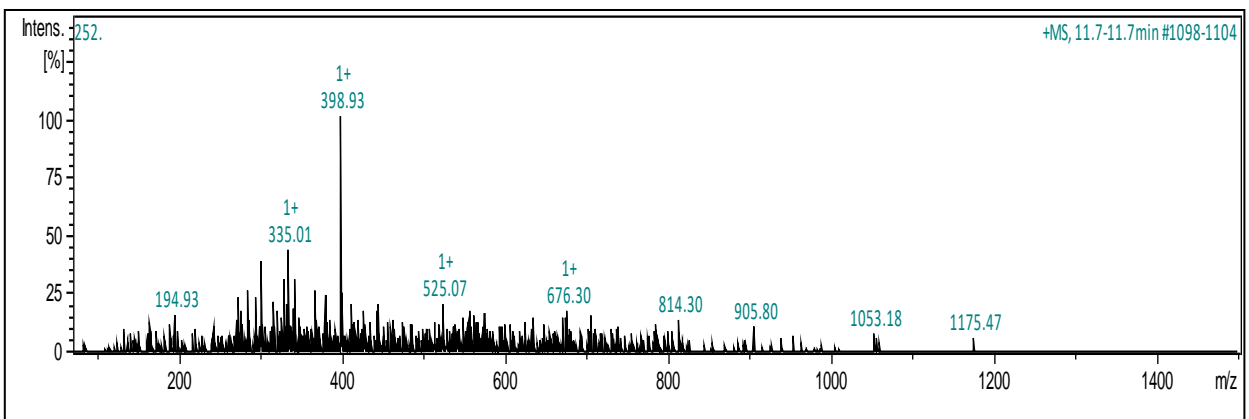


Figura 38. Pico número 252 con un peso molecular de 399.93 m/z de la lignina A Scribe.

Tabla 11. Presencia de dilignoles y trilignoles en la Lignina B Scribe, observando la presencia de 7 de los 11 que indica la literatura Martínez et al. (2010)

| Peso molecular de la muestra m/z | peso molecular de la literatura m/z | Diferencia | Intensidad % | desviación estándar |
|----------------------------------|-------------------------------------|------------|--------------|---------------------|
| 382.97 | 381.39 | 1.58 | 100 | 0.095888 |
| 399.03 | 399.40 | 0.37 | 100 | 0.030576 |
| 416.10 | 417.42 | 1.32 | 100 | 0.018838 |
| 478.94 | 477.47 | 1.47 | 100 | 0.073800 |
| 477.19 | 477.47 | 0.28 | 61.21 | 0.111578 |
| 571.22 | 577.59 | 6.37 | 100 | 0.060772 |
| 577.24 | 577.59 | 0.35 | 34.07 | 0.078329 |
| 603.99 | 607.62 | 2.64 | 58.67 | 0.015527 |
| 636.30 | 637.64 | 1.34 | 60.80 | 0.018216 |

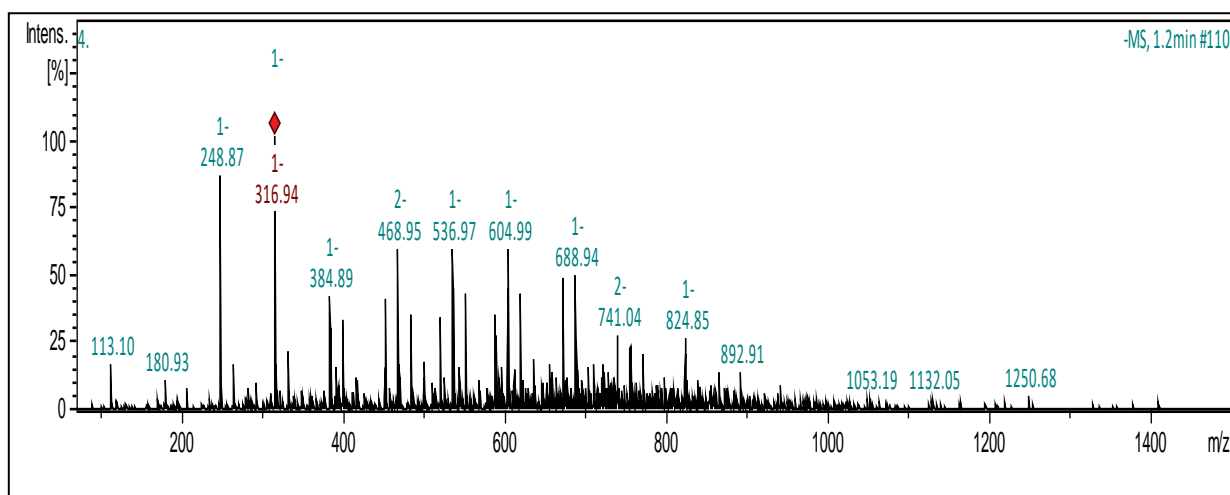


Figura 39. Pico número 4 con un peso molecular de 604.98 m/z de la Lignina B Scribe.

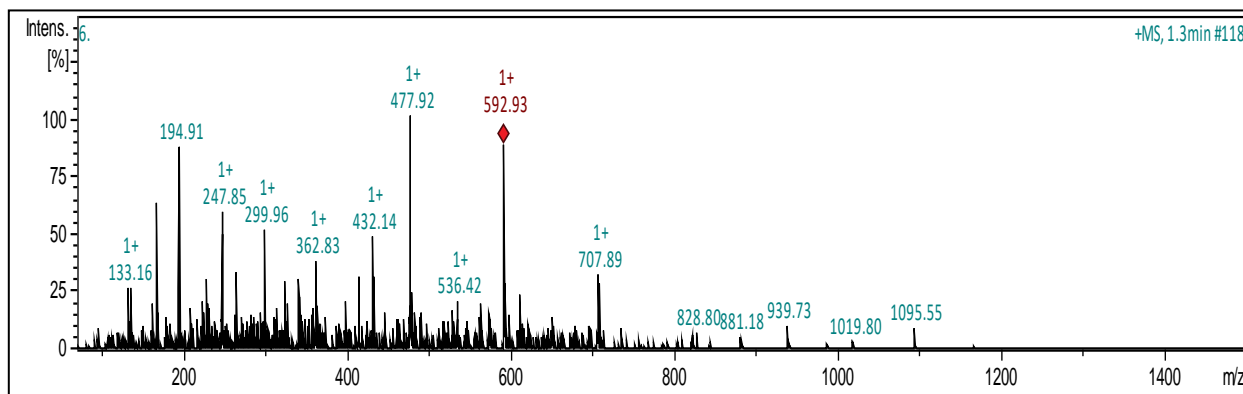


Figura 40. Pico número 6 con un peso molecular de 478.92 m/z de la Lignina B Scribe

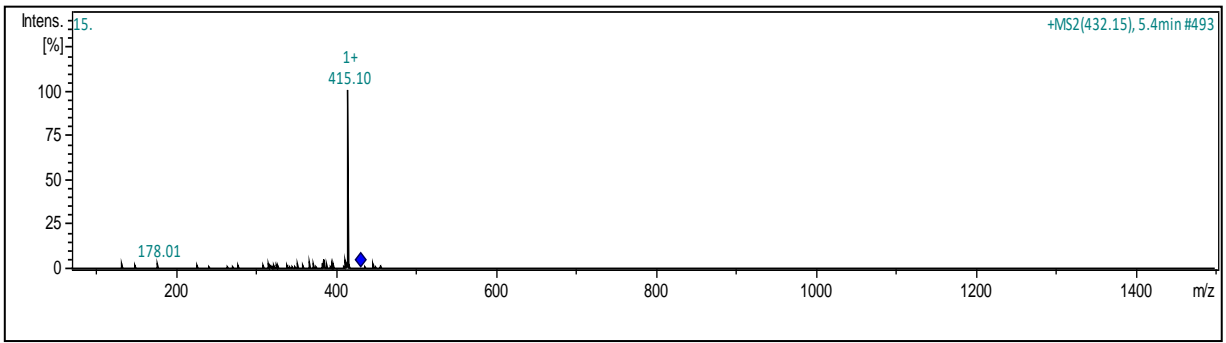


Figura 41. Pico número 15 con un peso molecular de 416.10 m/z de la Lignina B Scribe.

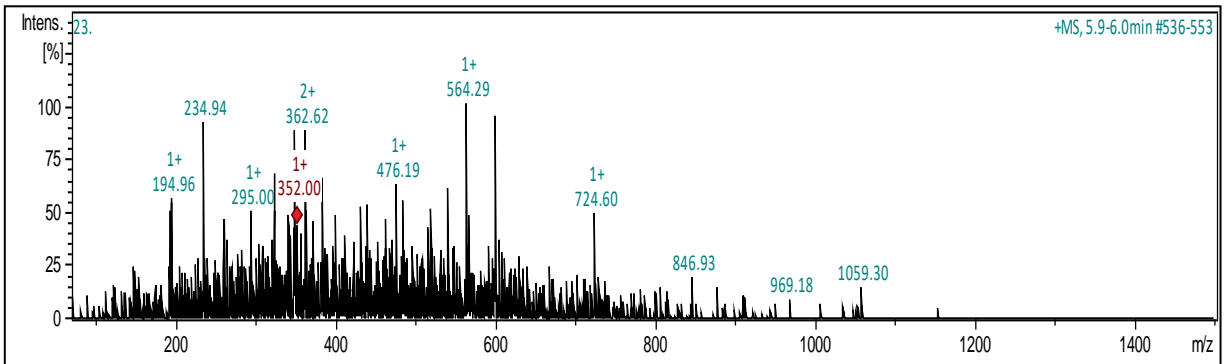


Figura 42. Pico número 23 con un peso molecular de 477.19 m/z de la Lignina B Scribe.

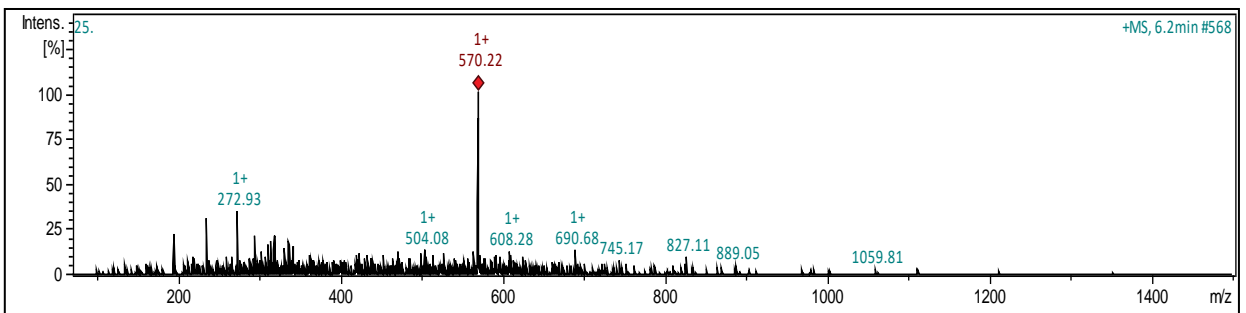


Figura 43. Pico número 25 con un peso molecular de 571.22 m/z de la Lignina B Scribe.

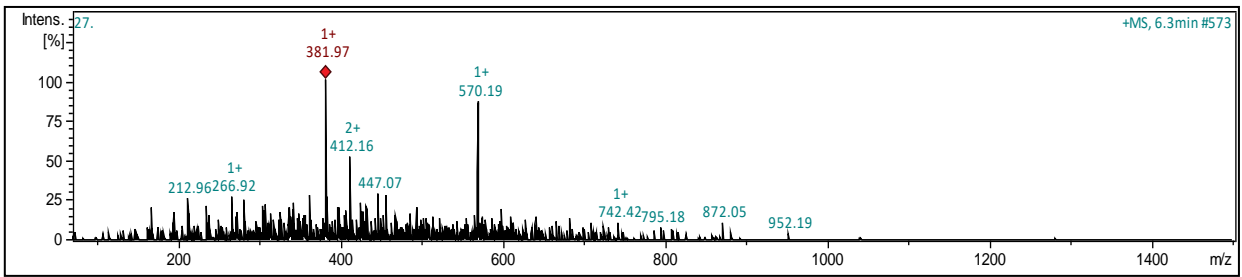


Figura 44. Pico número 27 con un peso molecular 382.97 m/z de la Lignina B Scribe.

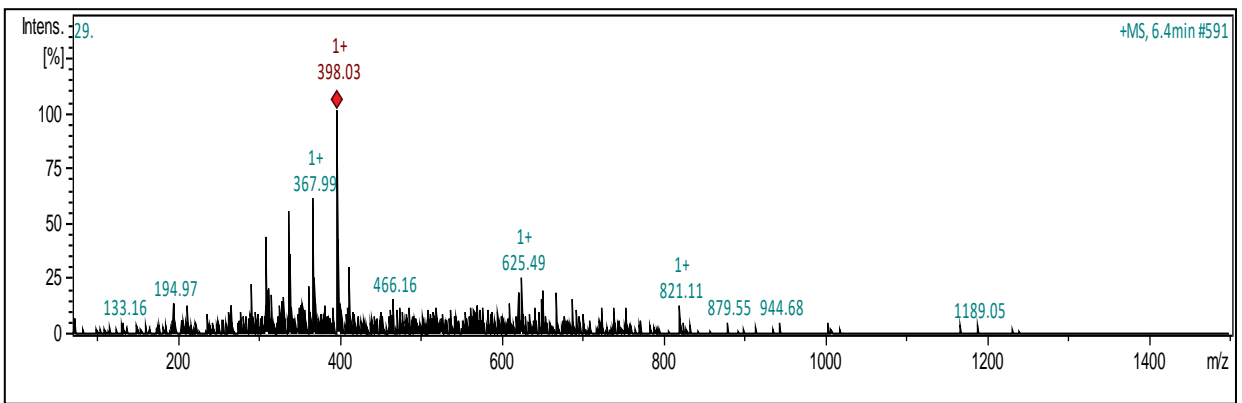


Figura 45. Pico número 29 con un peso molecular de 399.03 m/z de la Lignina B Scribe.

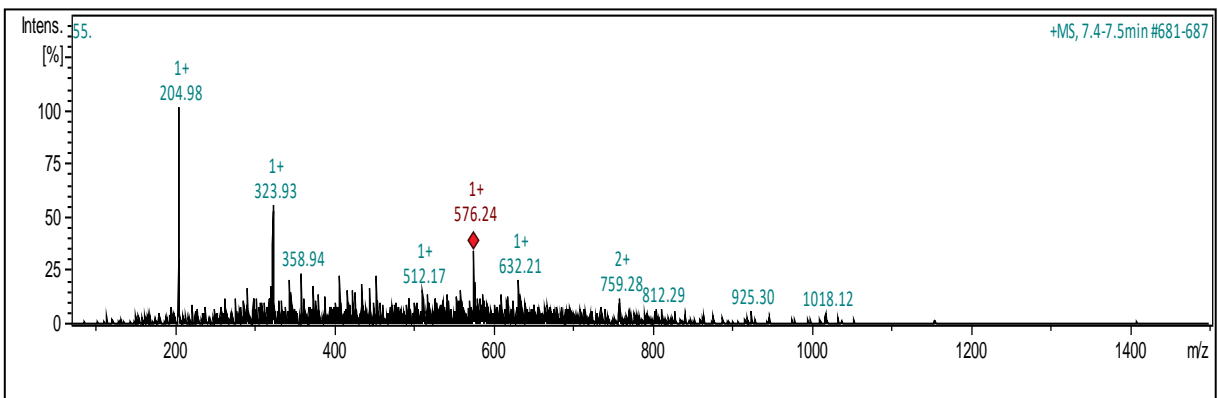


Figura 46. Pico número 55 con un peso molecular de 577.24 m/z de la Lignina B Scribe

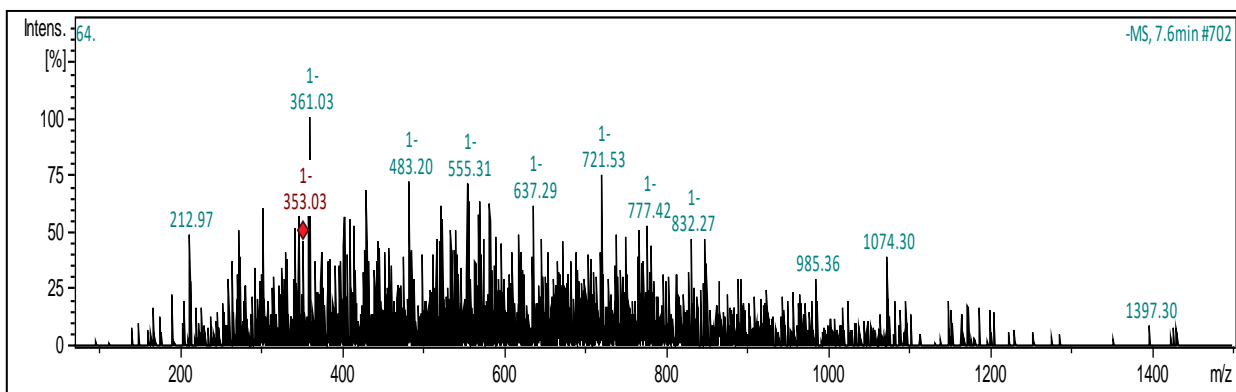


Figura 47. Pico número 64 con un peso molecular de 636.29 m/z de la Lignina B Scribe.

Tabla 12. Presencia de dilignoles y trilignoles en la Lignina C Scribe, observando la presencia de 9 de los 11 que indica la literatura Martínez et al. (2010)

| Peso molecular de la muestra m/z | Peso molecular de la literatura m/z | Diferencia | Intensidad % | Desviación estándar |
|----------------------------------|-------------------------------------|------------|--------------|---------------------|
| 381.04 | 381.39 | 0.35 | 100.00 | 0.066805 |
| 384.11 | 381.39 | 2.72 | 71.24 | 0.028527 |
| 394.03 | 399.40 | 5.37 | 100.00 | 0.048412 |
| 416.09 | 417.42 | 1.33 | 100 | 0.032894 |
| 419.13 | 417.42 | 1.71 | 96.48 | 0.052903 |
| 433.15 | 429.43 | 3.72 | 100 | 0.045730 |
| 455.21 | 459.46 | 4.25 | 100.00 | 0.049286 |
| 478.25 | 477.47 | 0.78 | 74.74 | 0.105389 |
| 571.23 | 577.59 | 6.36 | 100 | 0.145852 |
| 620.31 | 625.63 | 5.3 | 92.23 | 0.079173 |
| 662.52 | 667.67 | 6.17 | 100 | 0.070258 |

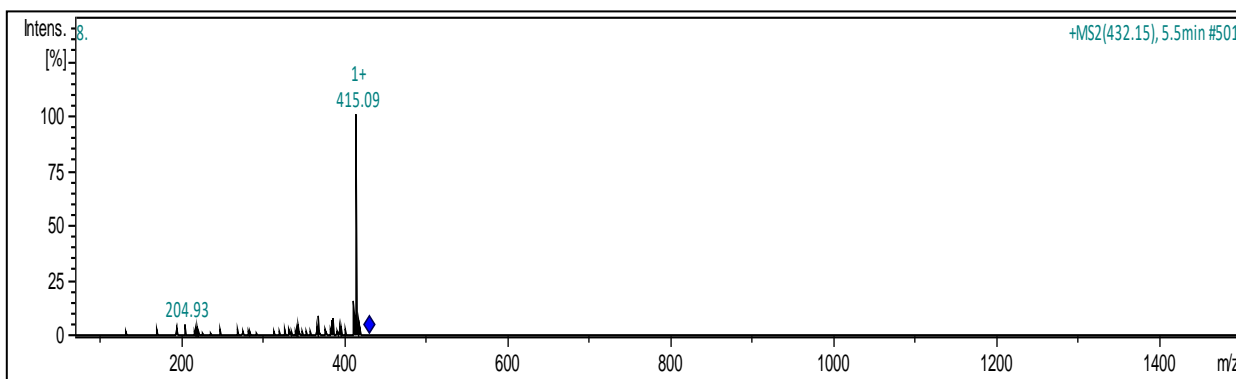


Figura 48. Pico 8 con un peso molecular de 416.09 m/z de la Lignina C Scribe.

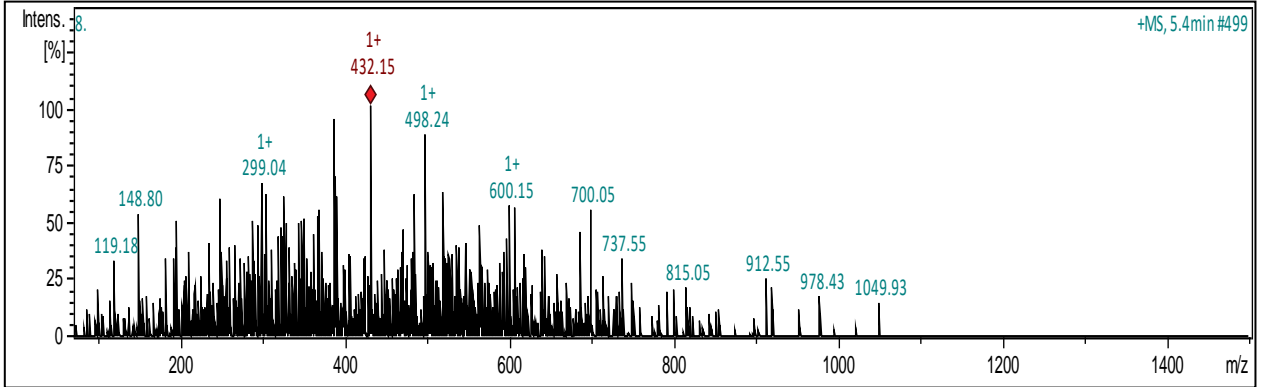


Figura 49. Pico 8 con un peso molecular de 433.15 m/z de la Lignina C Scribe

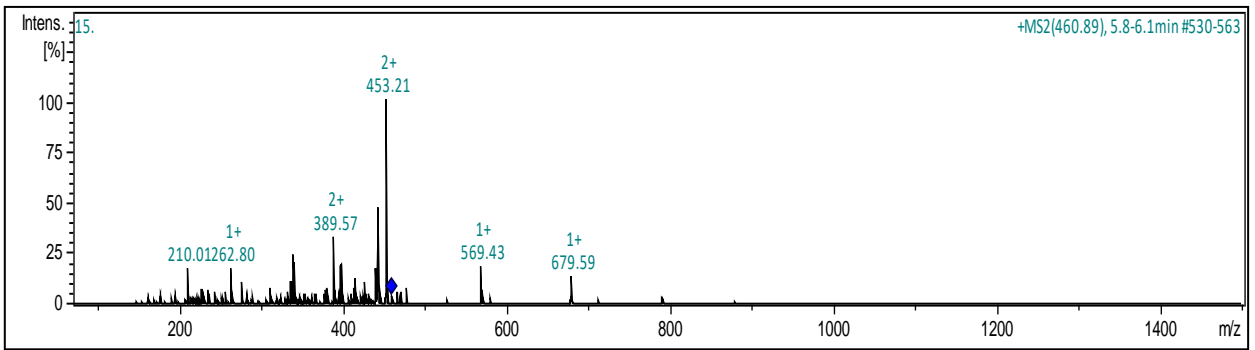


Figura 50. Pico 15 con un peso molecular de 455.21m/z de la Lignina C Scribe.

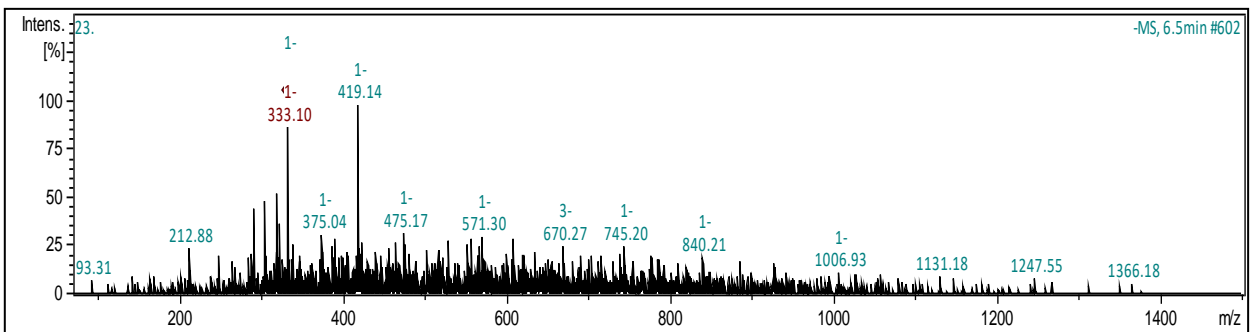


Figura 51. Pico 23 con un peso molecular de 571.30 m/z de la Lignina C Scribe.

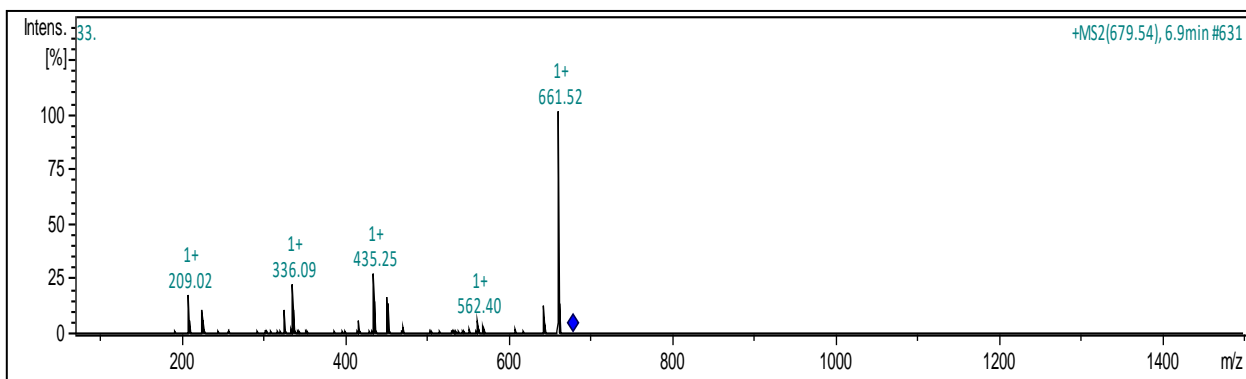


Figura 52. Pico 33 con un peso molecular de 662.52 m/z de la Lignina C Scribe.

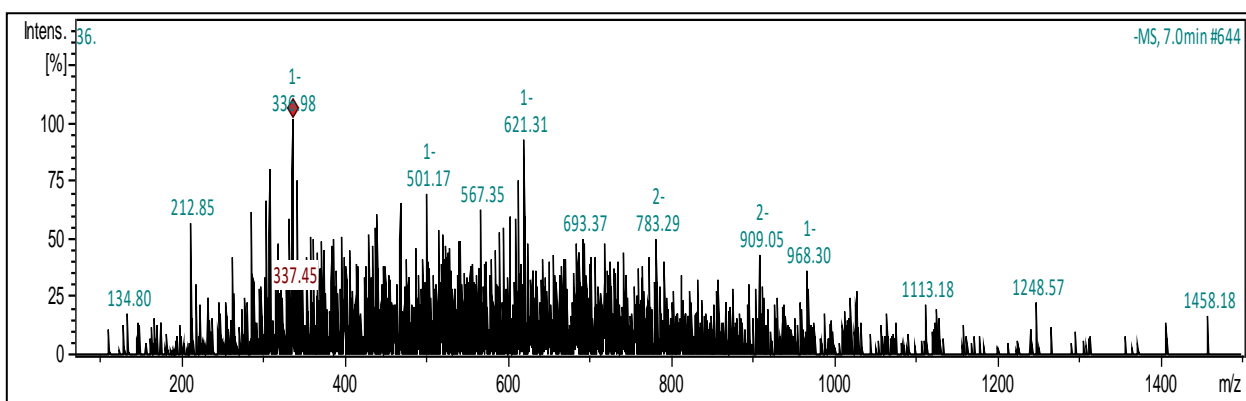


Figura 53. Pico número 36 con un peso molecular de 620.31 m/z de la Lignina C Scribe.

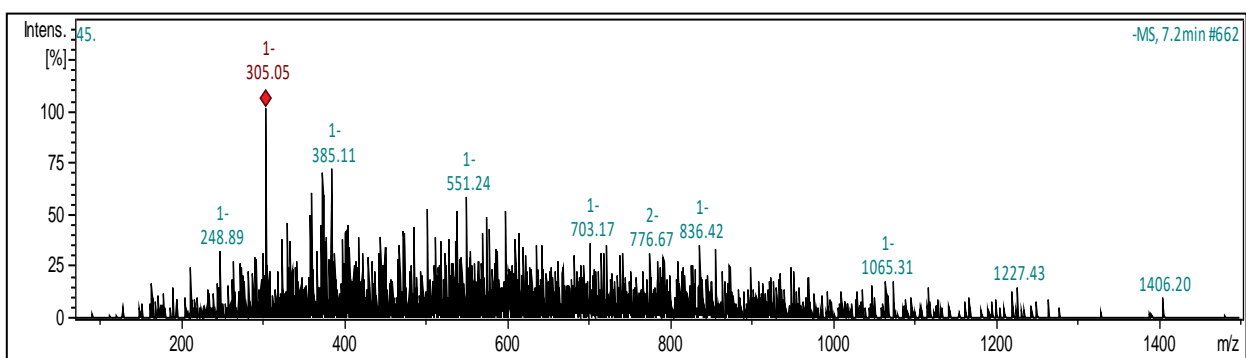


Figura 54. Pico 45 con un peso molecular 384.11 m/z de la Lignina C Scribe.

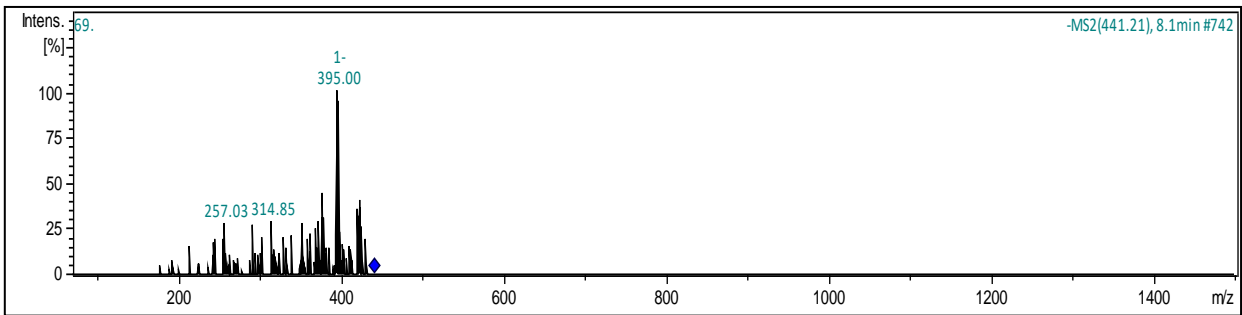


Figura 55. Pico 69 con un peso molecular de 394 m/z de la Lignina C Scribe

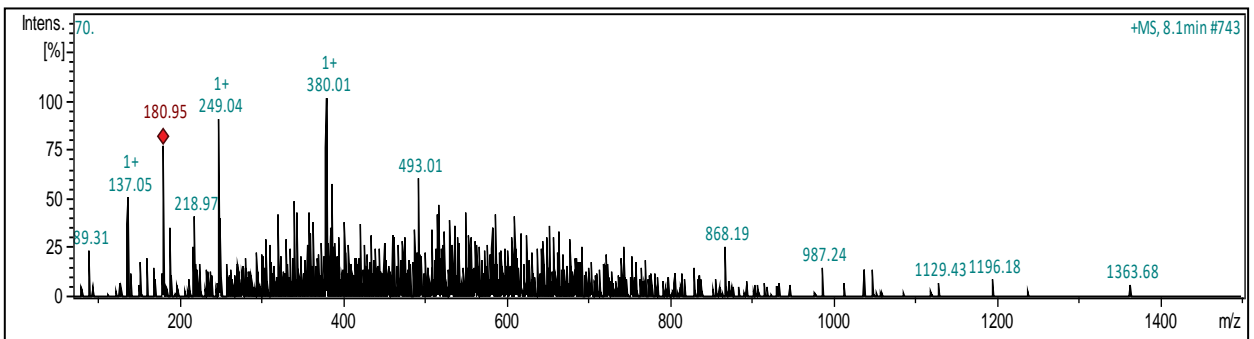


Figura 56. Pico 70 con un peso molecular de 381.04 m/z de la Lignina C Scribe.

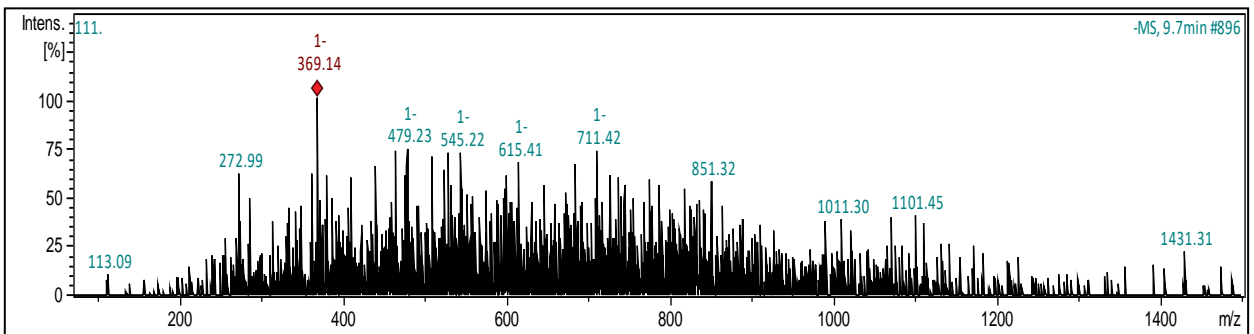


Figura 57. Pico 111 con un peso molecular de 478.23 m/z de la Lignina C Scribe.

Tabla 13. Presencia de dilignoles y trilignoles en la Lignina C Scribe, observando la presencia de 6 de los 11 que indica la literatura Martínez et al. (2010)

| Peso molecular de la muestra m/z | Peso molecular de la literatura m/z | Diferencia | Intensidad % | Desviación estándar |
|-------------------------------------|--|------------|--------------|---------------------|
| 381.04 | 381.39 | 0.35 | 100.00 | 0.067509 |
| 385.968 | 381.39 | 4.57 | 100.00 | 0.031514 |
| 399.96 | 399.40 | 0.56 | 100.00 | 0.081505 |
| 414.66 | 417.42 | 2.26 | 82.36 | 0.032436 |
| 460.22 | 459.46 | 0.76 | 49.87 | 0.116052 |
| 626.47 | 625.63 | 0.83 | 53.66 | 0.105791 |
| 668.25 | 667.67 | 0.59 | 27.72 | 0.021489 |

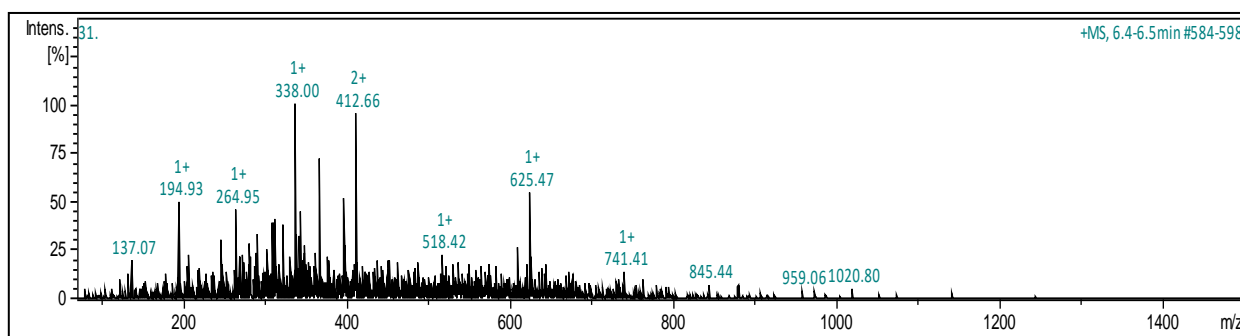


Figura 58. Pico 31 con un peso molecular de 414.66 m/z de la Lignina D Scribe.

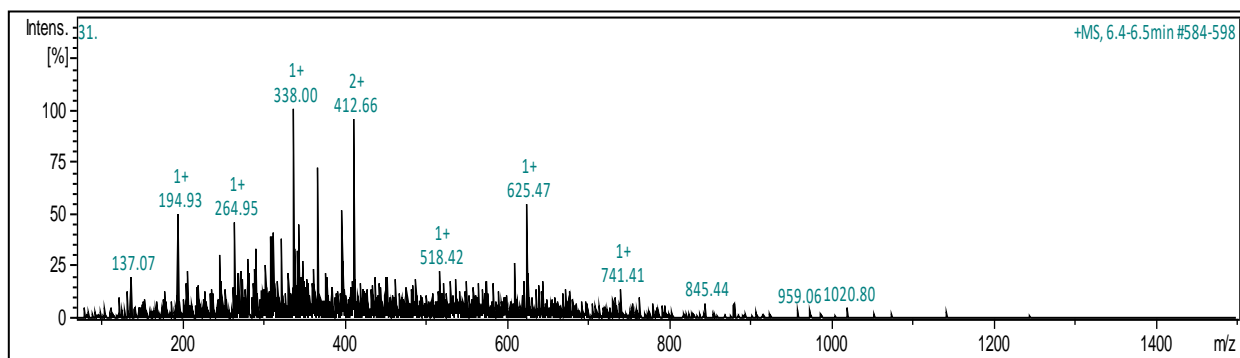


Figura 59. Pico 31 con un peso molecular de 626.4 m/z de la Lignina D Scribe.

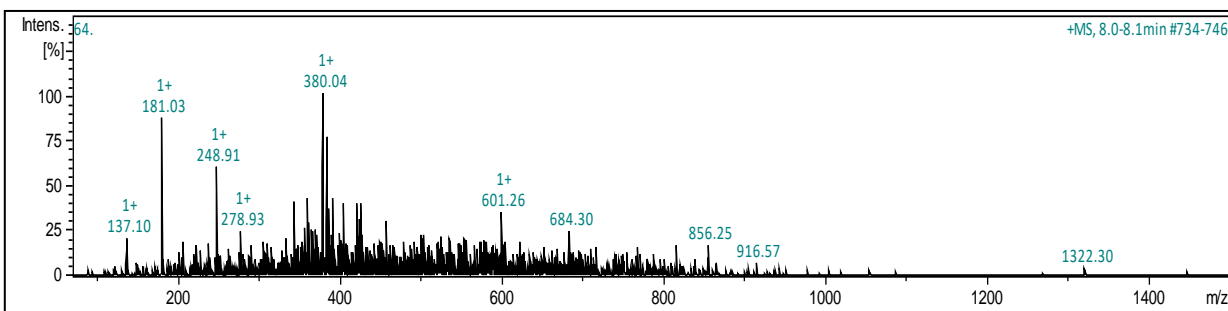


Figura 60. Pico 64 con un peso molecular de 381.04 m/z de la Lignina D Scribe.

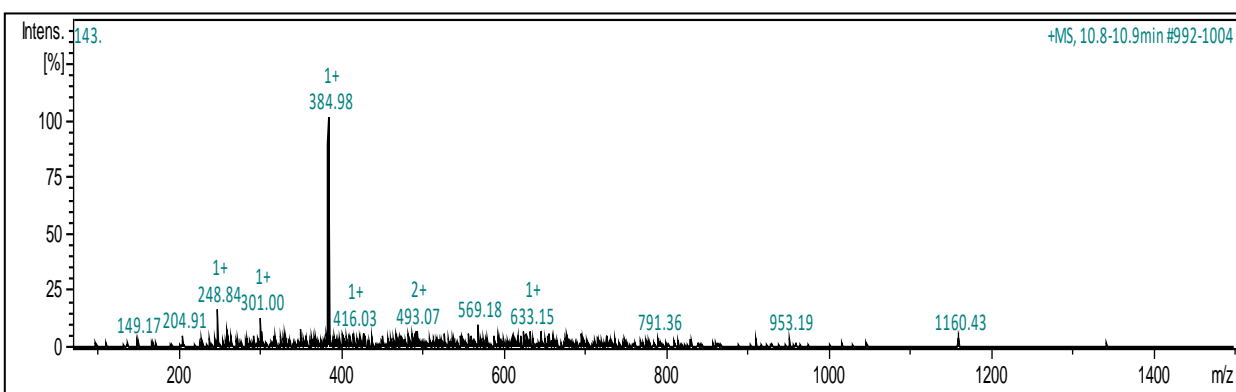


Figura 61. Pico 143 con un peso molecular de 385.98 m/z de la Lignina D Scribe.

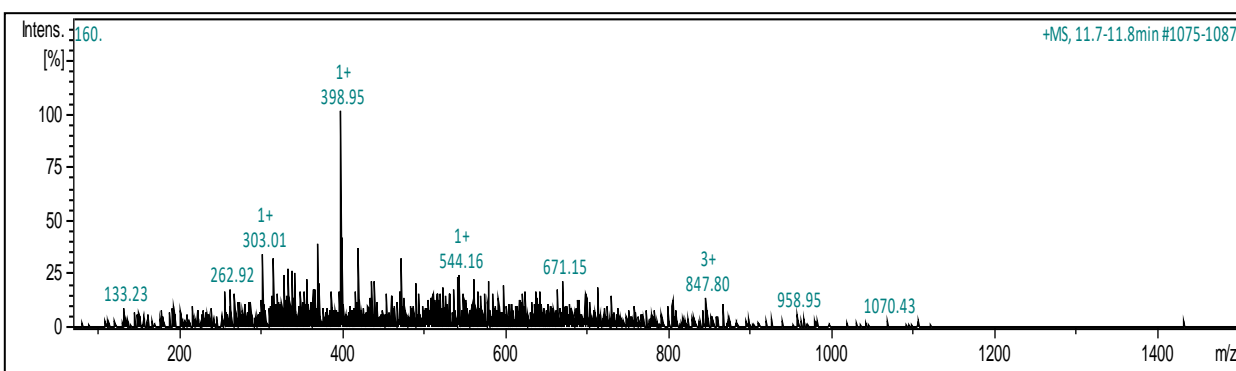


Figura 62. Pico 160 con un peso molecular de 399.95 m/z de la Lignina D Scribe.

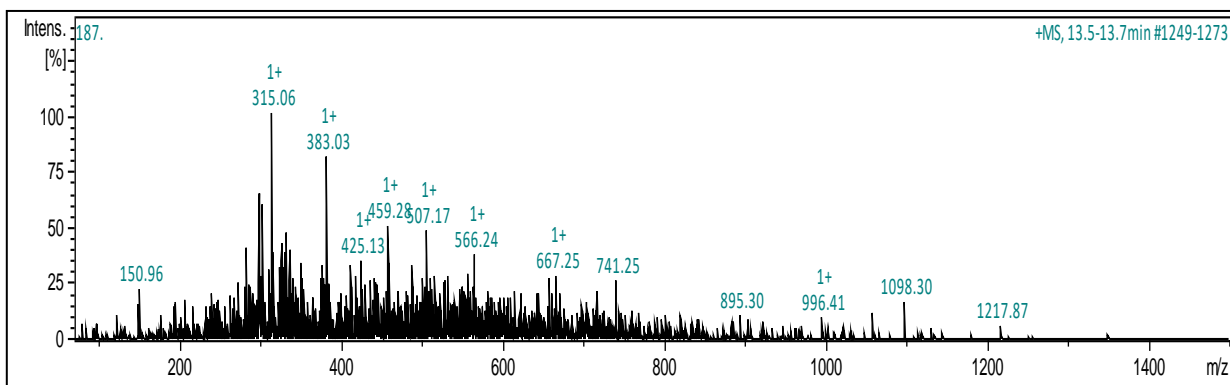


Figura 63. Pico 187 con un peso molecular de 460.22 m/z de la Lignina D Scribe.

8.- Discusión de resultados

8.1.- Obtención de lignina Kraft y Acetosolv

- Para la obtención de lignina a partir de licor negro kraft proveniente de SCRIBE S.A de C.V, los resultados se basaron en 100 ml de licor negro. La Lignina A genero un rendimiento del 22.62%, en lo que respecta a la Lignina B fue de 31.65% y para la Lignina C de un 31.29% mientras que el resultado de la Lignina de D 29.19%. Por lo tanto, las técnicas con mayor rendimiento fueron las Ligninas B y C, contrario a la Lignina A que género menor rendimiento. De manera general se obtuvo un aprovechamiento del 28.68% en promedio.
- En lo que respecta al licor negro kraft proveniente de la madera *P. pseudostrobus*, se obtuvieron rendimientos relativamente bajos con respecto a las de Scribe S.A de C.V quedando de la siguiente manera; para la Lignina A un rendimiento del 8.05%, para la Lignina B fue de un 14.35%, para Lignina C 13.04% y Lignina D del 12.64%. Siendo la Lignina A la de menor rendimiento y Lignina B la de mayor. En promedio el rendimiento fue del 12.01%
- Para el licor negro kraft proveniente de Biopappel S.A de C.V, el aprovechamiento fue de la siguiente manera el en caso de la Lignina A un 21.6 %, en Lignina B del

27.84% y en Lignina C 26.4% y Lignina D del 25.88 % siendo Lignina A el de menor aprovechamiento y Lignina B el de mayor rendimiento. El aprovechamiento de manera general fue del 25.43%.

- El aprovechamiento de lignina en el proceso Acetosolv a partir de H.L.E de *P. pseudostrobus* fue del 21.42% pero en el que se empleó más horas de trabajo para su obtención.

8.2.- Formulaciones adhesivas catalizadas en medio ácido y básico.

- Considerando las ligninas Kraft de Scribe y Biopappel, los porcentajes de sustitución fueron los mismos, en las formulaciones realizadas en medio ácido para las Ligninas A, B y D, se pudo sustituir hasta 50% de lignina en lugar de fenol y para la Lignina C fue hasta un 60% de sustitución del fenol por lignina, tal y como se observa en la Tabla 7. Los desplazamientos de fenol por las ligninas evaluadas se evidenciaron cuando se lograron disolver completamente las ligninas obtenidas dentro de la formulación adhesiva, lo que favoreció la polimerización requerida para la adhesión entre dos tablillas de madera de *pinus pseudostrobus*. Para las metas de esta investigación, la capacidad adhesiva se determinó cualitativamente luego de 10 minutos de curado para la formulación adhesiva catalizada por medio ácido.
- Considerando las ligninas Kraft de Scribe y Biopapel los porcentajes de sustitución fueron idénticos en las formulaciones realizadas en medio básico, en lo que respecta a las Ligninas A, B y D se logró sustituir el fenol por lignina hasta un 60% y para la Lignina C se logró hasta un 70% de sustitución de fenol por lignina, los cual se ilustra en la Tabla 8 acorde a las observaciones de la polimerización requerida para la adhesión entre dos tablillas de madera de *pinus pseudostrobus*. Para las metas de esta investigación, la capacidad adhesiva se determinó cualitativamente luego de 35 minutos de curado para la formulación adhesiva catalizada por medio básico.

- Para las ligninas obtenidas a partir de licor negro kraft de *P. pseudostrobus*, en medio ácido para las Ligninas A y B la adhesividad no se logró en ninguna de los porcentajes de sustitución, para la Lignina C fue del 50% de sustitución y para la Lignina D del 20% de sustitución de fenol por lignina, de acuerdo a la adhesividad determinada en forma cualitativa al polimerizar la formulación adhesiva durante 10 minutos. En cuanto a las formulaciones en medio básico los resultados fueron los siguientes, para las Ligninas A y D se pudo sustituir un 20%, para la Lignina B no se logró lo sustitución mientras que para la Lignina C fue del 50% de sustitución de fenol por lignina.
- Para las formulaciones adhesivas realizadas con Lignina acetosolv en medio ácido, no se logró sustituir el fenol por la lignina. Por su parte, para el medio básico únicamente se logró el 20% de sustitución por lignina, acorde a la determinación cualitativa de la capacidad adhesiva de las formulaciones evaluadas.

8.3.- Análisis de espectrometría de Masas

- En cuanto al análisis de masas se seleccionaron las cinco señales (picos) más notorias de cada técnica, para elucidar la presencia de oligolignoles cada muestra, así como la intensidad de cada pico. Con la información recabada se observó que solo ocurrieron dilignoles y trilignoles, con varios de los enlaces reportados en la literatura.
- Para la Lignina A Scribe se encontró un total de 321 fragmentos, el número secuencial de pico más alto es el que corresponde al 105 con un peso molecular de 324.91 m/z que comparado con la literatura con un peso molecular de 321.34 m/z existe una diferencia de 3.57 unidades con una intensidad del 100% este peso molecular corresponde al enlace éter (β -O-4) uno de los abundantes dentro de la estructura de la lignina. El enlace β -O-4 se encontró en tres pesos moleculares y en enlace carbono- carbono β -1 en dos. En cuanto a la presencia de dilignoles en la literatura se plantea seis dilignoles y cinco trilignoles. Encontrándose en la Lignina

A cinco dilignoles y tres trilignoles. (Martínez et al 2010) afirman que el tener presentes dilignoles y trilignoles facilita la formación del adhesivo.

- La Lignina B Scribe se fragmentó en 225 elementos, el pico más alto es el número 76 con un peso molecular de 348 m/z y referenciado con la literatura pertenece al enlace β -O-4 con un peso molecular de 348.39 m/z con una diferencia de 0.39, una intensidad del 100%. El enlace β -O-4 se encontró en cuatro pesos moleculares y la presencia de un dilignol, el peso molecular de la muestra es de 452.06 m/z y el de la literatura es de 459.46 m/z existiendo una diferencia de 7.4 con una intensidad del 100%. Se encuentran presentes al menos cuatro dilignoles y tres trilignoles.
- La Lignina C Scribe se fragmentó en 228 unidades, el pico más relevante es el número 97 con un peso molecular de 393.01 m/z y el de la literatura es de 399.40 m/z perteneciente a uno de los dilignoles con una diferencia de 6.39 y una intensidad del 100%, le sigue el pico 71 con un peso molecular de 418 m/z y el de la literatura es de 415.41 m/z con una diferencia de 2.59 unidades y los siguientes tres corresponden al enlace β -O-4. En la Lignina C se encontró la presencia de seis dilignoles y tres trilignoles.
- La Lignina D Scribe se fragmentó en 187 unidades, el pico más destacado es número 76 con un peso molecular de 393.03 m/z y el de la literatura es de 399.40 m/z (dilignol) con una diferencia de 6.37, intensidad del 100%. Existe la presencia de tres β -O-4 Y un α -O-4. Adicionalmente se detectó la presencia de cuatro dilignoles y dos trilignoles.

Es notorio que la formulación adhesiva de mejor desempeño, la cual ocurrió con la lignina de la Lignina C, evidenciara la presencia mayoritaria de uniones β -O-4 en los oligolignoles detectados.

9.- Conclusiones

- ✓ La obtención de ligninas kraft Scribe y Bioappapel se logró con las cuatro técnicas alternativas variando el porcentaje de rendimiento entre un 28 y 25% en lo respecta a los licores negros industriales. Para Lignina de *P. pseudostrobus* el rendimiento fue del 12% debido a que el licor negro fue obtenido a nivel laboratorio y en lo que respecta a la Lignina acetosolv el rendimiento fue del 21% pero el tiempo de extracción fue de 52 días.
- ✓ En cuanto a la caracterización química es importante destacar a la Lignina C Scribe, pues nueve de los once oligolignoles mencionados en la literatura están presentes en dicha muestra, lo cual sitúa a la Lignina C como la más adecuada para la formulación adhesiva. La mejor formulación implica la presencia β -O-4 en los oligómeros detectados por MALDI-TOF.
- ✓ En lo que respeta a las formulaciones adhesivas en medio ácido y básico se logró con las cuatro técnicas alternativas de ligninas kraft Scribe y Biopappel lo que varió fue el porcentaje de sustitución de fenol por lignina. La Lignina C Scribe y Biopappel fueron las que lograron el mayor porcentaje de sustitución, consiguiendo en medio ácido el 60% y en medio básico el 70 % de sustitución de fenol por lignina.
- ✓ Para las formulaciones adhesivas realizadas con Lignina acetosolv en medio ácido, no se logró sustituir el fenol por la lignina. Por su parte, para el medio básico únicamente se logró el 20% de sustitución por lignina. Tal y como se ha reportado en trabajos descrito en la literatura citada, al parecer la sustitución de fenol por lignina organosolv se inhibe debido a la presencia de hemicelulosas (azucares).
- ✓ Las formulaciones más adecuadas son las del medio básico o resol ya que fueron más manejable debido a que las formulaciones en medio ácido se polimerizan con mayor rapidez, promoviendo la cohesión sobre la adhesión.

- ✓ Una de las grandes aportaciones del presente trabajo, constituye el hecho de que las ligninas precipitadas a partir de licor negro kraft con las técnicas alternativas, se utilizaron directamente en las formulaciones adhesivas formol-formaldehído, sin ningún pretratamiento, activación o funcionalización extra.
- ✓ En cuanto a el análisis de masas la Lignina C Scribe fue en la se encontró un mayor número de dilignoles y trilignoles lo que nos hace pensar que por este motivo la sustitución es exitosa, además, una diferencia importante con respecto a las otras tres Ligninas, es que en la técnica Lignina C Scribe solo está presente el enlace β -O-4. Destaca que la Lignina C Scribe es la mejor de las probadas, para las formulaciones adhesivas, lo que nos permite deducir que dicha técnica es la más adecuada para obtener lignina para sustituirla por fenol en las formulaciones adhesivas fenol-formaldehído.
- ✓ Dado que la biomasa lignocelulósica proveniente de la madera es de plantas superiores, los logros reportados pueden ser aplicables a materiales lignocelulósicos de plantas menores como pasturas o arbustos.

10.- Recomendaciones

- Precipitar lignina de otros licores industriales empleando la técnica alternativa C.
- Elaborar tableros aglomerados con las ligninas obtenidas con las técnicas alternativas con un 50% de sustitución de fenol por lignina ya que este porcentaje se logró con las cuatro técnicas y realizar las pruebas físico- mecánicas en busca de diferencias correlacionables con la técnica de obtención de la lignina.
- Elaborar tableros con las Ligninas C con el 70% de sustitución de fenol por lignina en medio básico y realizar las pruebas físico-mecánicas.

Referencias.

Abad S., Santos V., Parajó J.C (1999). Simulation of Acetosolv pulping of eucaliptus Wood J. Wood Chem. Techno. 19 (3):225-246.

Abarca R. (2003), Caracterización de *Tectona grandis* de plantación y evaluación del uso potencial de la pulpa y la lignina obtenidas. Tesis. Licenciatura en Ingeniería Química Universidad de Costa Rica. San José, Costa Rica. 177 p.

Adler, E. (1977). Lignin chemistry – past, present and future. Wood Sci Technol 11:169-218.

Alyea Humbert. (1969). Dem 672 Phenol – Formaldehyde plastic. Princeton University, volumen 46 number 10 / A755.

Çetin, N. S. y Özmen N. (2002). Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production. I Organosolv Lignin modified resins. Int. Jour. Of Adhesions & Adhesives 22:477-480.

Chávez Sifontes M. y Domine M. E. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. Avances en Ciencias e Ingeniería. **4(4), 15-46**

Chiang, V.L. (2006). Monolignol biosynthesis and genetic engineering of lignin in trees, a review. Environmental Chemistry Letters, 4 (3), 143-146.

Davis J.L., Young R.A, Deodhar S.S (1986). Organic acid pulping of wood III. Acetic acid pulping of spruce. Mokuzai Gakkaishi 32(11):905-914.

El Mansouri N. E. (2006). Despolimerización de lignina para su aprovechamiento en adhesivos para producir tableros de partículas. Tesis doctoral en Ingeniería Química y de Procesos. Universitat Rovira i Virgili. España. España.

El Mansouri N.-E. y Salvadó. (2006) Técnicas de caracterización de lignina. Aplicación a ligninas técnicas de 5 orígenes distintos. Departament d'Enginyeria Química, Universitat Rovira i Virgili, España.

Erickson, M.; Larsson, S.; Miksche, G.E. (1973). Gas-chromatographische Analyse von Ligninoxidationprodukten. VII. Zur Struktur des Lignins der Fichte. Acta Chem Scand 27:,-903-904.

García Hortal J.A., De la Rosa Giménez A., Habiba Hamed A., Clemente Escuín A., De Vega Martín A. (2004). Aptitud al blanqueo de pastas organosolv de *Miscanthus Sinensis*. Departamento de Ingeniería, proyecto: CICYT PPQ2001-1215-C03-03: España – Quebec Canadá.

Glasser, W.G.; Glasser, H.R. (1981). The evaluation of lignin's chemical structure by experimental and computer simulation techniques. Paperi ja Puu 63(2):71-83

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.

González, A.; Herrera, J. Y Rodríguez A. (2007). Caracterización de Fracciones de Lignina Extraídas del Licor Negro con Solventes Orgánicos. Rev. For.Lat. 42:51-64.

González, C.; Riera, F.A.; Álvarez, R.; Coca, J.(1989). “Nuevas alternativas para la utilización de lignina”. Ingeniería Química, Vol.:237-242.

Lin, S.Y. Lin, I.S. (1990) “Lignin”. Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry. Fifth edition Editorial VC305-315.

Liu, C.-J., Miao, Y.-C. & Zhang, K.-W. (2011). Sequestration and transport of lignin monomeric precursors. *Molecules*, 16, 710-727.

López M. L. (2012). Parámetros de operación del método acetosolv para obtener lignina. Tesis. Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo México.

Lora, H.L.; Aziz, S. (1985). “Organosolv Pulping; a versatile Approach to Wood Refining”. *Tappi Journal* 68(8): 94-97.

Martínez C., Sedano M., Munro A., López P. y Pizzi A. (2010). Evaluation of some synthetic oligolignols as adhesives: a molecular docking study. *Journal of adhesion science and technology* 24:1739-1751.

Mingcun W., Mathew Le. , Chunbao C. X. (2009). Synthesis of phenol–formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins. *European Polymer Journal* 45:3380–3388.

Nimz, H. H. (1974). Beech lignin – proposal of a constitutional scheme. *Angew Chem Int Ed* 13:313-321.

Nimz, H. H. (1983). Lignin-based wood adhesives. In Pizzi, A. (Eds), *Wood Adhesives Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, New York, pp. 247-288.

Obst, J. & Kirk, K. (1988). Isolation of lignin. En W. Willis A., & K. Scott T. (Edits.), *Methods in enzymology* (Vol. 161, págs. 3-12). San Diego CA: Academic Press, Inc.

Parthasarathi, R., Romero, R., Redondo A y Gnanakaran S. (2011). “Theoretical Study of the Remarkably Diverse Linkages in Lignin”. *J. Phys. Chem Lett.* 2:2660-2666.

Percival Zhang, Y.-H. (2008) Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocellulose biorefineries. *J Ind Microbiol Biotechnol* 35:67–375.

Pizzi. A. (1994). *Advanced Wood Adhesives Technology*, Marcel Dekker, New York. pp. 219-241.

Pizzi, A. Mittal, K.L. (2003). *Handbook of Adhesive Technology*, 2nd Edition, Marcel Dekker Inc., New York, pp 1022.

Rivas R., G. I. (2007). Trabajo especial de grado obtención de ligninas alcalinas modificadas por medio de agentes oxidantes. Tesis profesional. Universidad Central de Venezuela Caracas. Páginas.

Rodríguez, F.; Gilarranz, M.A.; Oliet, M.; Tijero, J. (1998). “Pulping of lignocellulosics by organosolv processes”. *Recent Research Developments in Chemical Engineering*, 2:9-47.

Suárez Cerquera N. (2010). Estudio de la sustitución parcial del fenol por lignina en la obtención de las resinas fenol- formaldehído utilizadas para la fabricación de tableros aglomerados OSB a partir de especies forestales colombianas. Para Tesis profesional. Facultad De Tecnología Programa Química Industrial Universidad Tecnológica De Pereira .País. Páginas.

Toledano A. (2012) .Lignina extraction, purification and depolymerization study. Tesis de doctorado. Escuela Politécnica de San Sebastián. Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente. España.

Weng, J.-K.; Li, X.; Bonawitz, N.D.; Chapple, C. (2008). Emerging strategies of lignin engineering and degradation for cellulosic biofuel production. *Current Opinion in Biotechnology* 19:166–172.

Zakzeski, J.; Bruijninx, P.C.A.; Jongerius, A.-L.; Weckhuysen, B.M (2010). The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chem Rev.* 110 (6), 3552-3599.

Zakzeski Joseph e.t al. (2010). The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chem. Rev.* 2010, 110, 3552–3599.

ANEXO

Tabla 14.- The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals (Zakzeski et al., 2010).

| β-O-4 | |
|-------------------------------|-----|
| 1.- | 243 |
| 2.- | 271 |
| 3.- | 381 |
| 4.- | 334 |
| 5.- | 366 |
| 6.- | 382 |
| 7.- | 398 |
| 8.- | 392 |
| 9.- | 271 |
| 10.- | 401 |
| 11.- | 406 |
| 12.- | 399 |
| 13.- | 262 |
| 14.- | 275 |
| 15.- | 279 |
| 16.- | 296 |
| 17.- | 336 |
| 18.- | 327 |
| 19.- | 263 |
| 20.- | 290 |
| 21.- | 262 |
| 22.- | 262 |
| 23.- | 199 |
| 24.- | 264 |
| 25.- | 247 |
| 26.- | 307 |
| 27.- | 214 |
| 28.- | 226 |
| 29.- | 242 |
| 30.- | 319 |
| 31.- | 259 |
| 32.- | 317 |
| 33.- | 415 |
| 34.- | 381 |

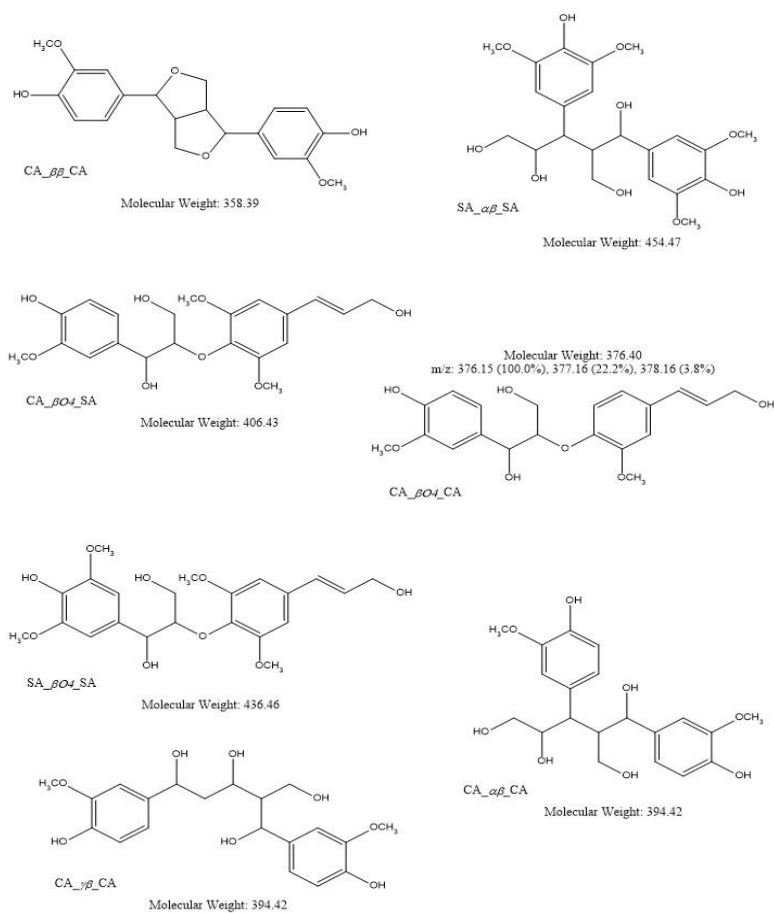
| β-1 | |
|-----------------------------|-----|
| 43 | 270 |
| 44 | 282 |
| 45 | 281 |
| 46 | 270 |
| 47 | 299 |
| 48 | 243 |
| 49 | 342 |
| 50 | 182 |
| 51 | 194 |
| 52 | 243 |
| 53 | 272 |
| 54 | 316 |

| α-O-4 | |
|--------------------------------|-----|
| 70 | 227 |
| 71 | 185 |
| 72 | 201 |
| 73 | 217 |
| 74 | 233 |
| 75 | 249 |
| 76 | 201 |
| 77 | 217 |
| 78 | 235 |
| 79 | 233 |

Tabla 15 .Theoretical Study of the Remarkably Diverse Linkages in Lignin R. Parthasarathi et al. año.

| | β-O-4 | |
|------|-------------------------------|--------|
| 1.- | L1 | 290.31 |
| 2.- | L2 | 320.34 |
| 3.- | L3 | 350.36 |
| 4.- | L4 | 334.37 |
| 5.- | L5 | 348.39 |
| 6.- | L6 | 334.32 |
| 7.- | L7 | 378.42 |
| 8.- | L8 | 347.42 |
| 9.- | L9 | 287.33 |
| 10.- | L10 | 320.34 |
| 11.- | L11 | 364.35 |
| 12.- | L12 | 289.30 |
| 13.- | L13 | 304.34 |
| 14.- | L14 | 303.33 |
| 15.- | L15 | 317.36 |
| 16.- | L16 | 211.28 |
| 17.- | L17 | 288.34 |
| 18.- | L18 | 213.25 |
| 19.- | L19 | 227.28 |
| 20.- | L20 | 243.28 |
| 21.- | L21 | 271.33 |

| | β-1 | |
|------|-----------------------------|--------|
| 1.- | L34 | 274.31 |
| 2.- | L35 | 260.29 |
| 3.- | L36 | 288.34 |
| 4.- | L37 | 274.31 |
| 5.- | L38 | 332.39 |
| 6.- | L39 | 272.34 |
| 7.- | L40 | 376.45 |
| 8.- | L41 | 338.31 |
| 9.- | L42 | 182.26 |
| 10.- | L43 | 182.26 |
| 11.- | L44 | 258.31 |
| 12.- | L45 | 274.31 |
| 13.- | L46 | 290.31 |



| Dilignol | Peso molecular |
|----------|----------------|
| 1.- | 381.39 |
| 2.- | 399.40 |
| 3.- | 417.42 |
| 4.- | 429.43 |
| 5.- | 459.46 |
| 6.- | 477.47 |

Figura 64. Dilignols. Evaluation of some synthetic oligolignols as adhesives: a molecular docking study. Martínez et al. 2010.

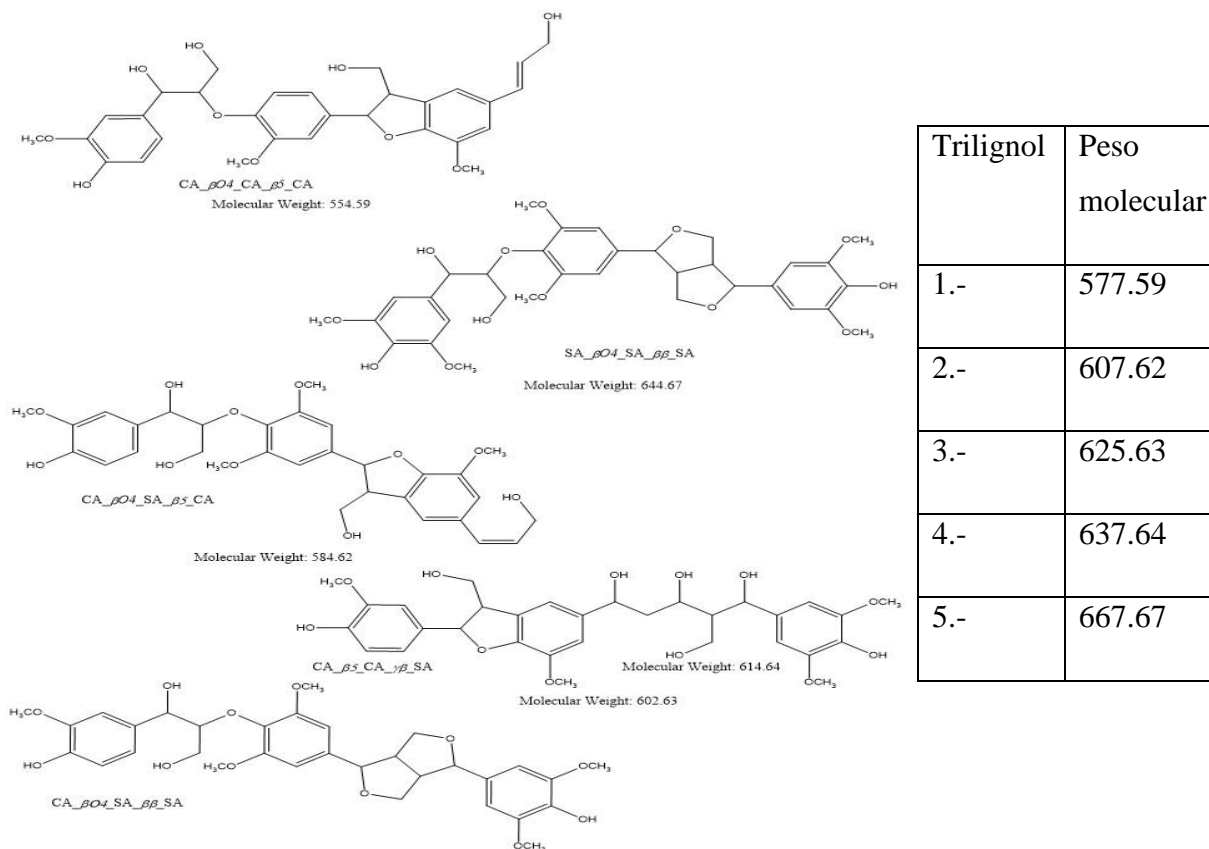


Figura 65. Dilignols. Evaluation of some synthetic oligolignols as adhesives: a molecular docking study. Martínez et al. 2010.