



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Facultade de Ciencias

Grao en Química

Memoria do Traballo de Fin de Grao

Título 1 Caracterización de ligninas mediante GPC y uso en materiales poliméricos conductores

Título 2 Caracterización de ligninas mediante GPC e uso en materiais poliméricos conductores

Título 3 Characterization of lignins by GPC and use in conductive polymeric materials

Vanesa Castro Vérez

Curso: 2021 - 2022.Convocatoria:Febrero

Director 1: María Sonia Dopico García
Director 2: Pablo Ligeró Martínez-Risco

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	4
RESUMEN	5
ABREVIATURAS	7
1. INTRODUCCIÓN	9
2. CASO PRÁCTICO	12
1.1. OBJETIVO	12
1.2. METODOLOGÍA	13
1.2.1. Muestras de ligninas o extractos lignocelulósicos: método de obtención.....	13
1.2.2. Codificación de las muestras.....	14
1.2.3. Disolución de las muestras para el análisis por GPC.....	14
1.2.4. Principio de la técnica de GPC	15
1.2.5. Limitaciones de la técnica para el análisis de muestras de ligninas.....	16
1.2.6. Condiciones de análisis de muestras mediante GPC	17
1.2.7. Método cromatográfico. Interpretación de resultados.....	17
1.3. RESULTADOS	19
1.3.1. Resultados de análisis de muestras.....	19
1.3.2. Valores promedio de masas moleculares y curvas de distribución	20
1.4. DISCUSIÓN	26
Efecto del origen de la muestra.....	27
Efecto del procedimiento de secado de la suspensión de lignina	28
3. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO DE LA DETERMINACIÓN DE MASA MOLECULAR DE LIGNINAS MEDIANTE GPC	30
4. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO DEL USO DE LIGNINAS EN MATERIALES CON PROPIEDADES ELÉCTRICAS	38
CONCLUSIONES	41
CASO PRÁCTICO	41
ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO DE LA DETERMINACIÓN DE LAS MASAS MOLECULARES DE LAS LIGNINAS CON GPC	42
ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO DEL USO DE LAS LIGNINAS EN MATERIALES CON PROPIEDADES ELÉCTRICAS..	43
BIBLIOGRAFÍA	44
ANEXOS	48

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Muestra de lignina alcalina derivatizada.	20
Tabla 2: Muestra de lignina organosolv disuelta en THF.	21
Tabla 3: Muestra de lignina organosolv derivatizada.	21
Tabla 4: Muestra de lignina subproducto del efluente industrial derivatizada.	22
Tabla 5: Información artículo Andrianova 2018 [14]	32
Tabla 6: Información artículos Asikkala 2019 [22] y Himmel 1990 [26]	33
Tabla 7: Información artículos Chum 1987 [17], Glasser 2013 [28] y Lange 2016 [7].	34
Tabla 8: Información artículos Pellinen 1985 [15] y 1985b [23]	35
Tabla 9: Información artículos Sulaeva 2017 [24] y Grigory Zinovyev 2018 [27]	36
Tabla 10: Información artículos Andreo-Martínez 2020 [16] y Himmel 1983 [25]	37
Tabla 11: Tabla resumen del estudio bibliográfico de las ligninas y sus aplicaciones eléctricas.	39
Tabla 12: Resumen muestras aalizadas.	48
Tabla 13: Información detallada artículos Bozó 2021 [29] y Culebras 2019 [30]	50
Tabla 14: Información detallada artículos Dianat 2021 [31] y Lai 2014 [32]	51
Tabla 15: Información detallada artículos Razaq 2015[38] y Shahabadi 2017 [36]	52
Tabla 16: Información detallada artículos Tanguy 2021 [33] y Wang 2019 [35]	53
Tabla 17: Información detallada artículo Wen 2021 [37]	54
Tabla 18: Información detallada artículo Ye 2017 [34]	55

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Representación cromatográfica patrones poliestireno	18
Gráfico 2: MMD muestra de lignina patrón alcalina derivatizada	23
Gráfico 3: MMD muestra de lignina organosolv disuelta en THF	23
Gráfico 4: MMD muestra de lignina procedente del efluente industrial derivatizada ..	23
Gráfico 5: MMD muestra de lignina organosolv derivatizada	23
Gráfico 6: MMD lignina patrón alcalina (Estabilidad)	24
Gráfico 7: MMD lignina organosolv disuelta en THF (Estabilidad)	24
Gráfico 8: MMD lignina organosolv derivatizada (Estabilidad)	24
Gráfico 9: MMD lignina de efluente industrial (Estabilidad)	24
Gráfico 10: Comparativa MMD muestra 114 con y sin derivatización	25
Gráfico 11: Comparativa MMD muestra 85 con y sin derivatización	25
Gráfico 12: Comparativa MMD muestra 115 con y sin derivatización	25
Gráfico 13: Espectros UV de los pcs cromatográficos lignina de efluente industrial ..	28
Gráfico 14: Cromatogramas	49

ÍNDICE ILUSTRACIONES

Ilustración 1: Molignoles. Ref [6]	9
Ilustración 2: Precursores 1) alcohol p-cumarílico 2) alcohol coniferílico 3) alcohol sinapílico Ref [5]	9
Ilustración 3: Ejemplificación de la estructura de la lignina. Ref [5]	10

Agradecimientos

Me gustaría comenzar este trabajo de fin de grado agradeciendo la posibilidad que se me ha otorgado por parte de mi familia el poder realizar los estudios que tanto deseaba a pesar de las posibles complicaciones que les pudo haber generado. Desde niña se me ha inculcado que el aprendizaje es la base de la vida y de la prosperidad y con ese concepto y mis esfuerzos he llegado a concluir por fin quizás una de las más destacables metas que me ha presentado la vida. Agradezco a mis padres el gran apoyo aportado en los momentos más duros y sobre todo a mi abuela materna ya que sin ella esto no hubiera sido posible.

Debido a la presente situación en la que nos encontramos ocasionada por la presencia del virus SARS-CoV-2 el trabajo terminó realizándose de manera bibliográfica a partir de los datos proporcionados para el caso práctico presente en esta memoria. La búsqueda bibliográfica para la realización del análisis comparativo de artículos generó grandes dificultades de indagación en nuevas plataformas y tratamiento de los datos ya que era la primera vez que realizaba este tipo de trabajo de investigación y temática asociada. Por esta razón, tengo la necesidad de agradecer enormemente a Sonia Dopico su apoyo y el gran interés que ha mostrado por mí y por concederme la oportunidad de trabajar y aprender junto a ella. De igual manera agradezco la ayuda proporcionada por Pablo Ligerio para llegar a concluir este trabajo y lograr graduarme con éxito.

Por otra parte, tengo la necesidad de agradecer a todos aquellos que durante el proceso de los años que ha durado la realización de este camino han conseguido generar en mí el interés que tiene ahora mi futuro y que me han marcado para siempre.

Abuelo, desde aquí, también gracias.

RESUMEN

Castellano

En el presente trabajo se realiza un caso práctico y dos estudios con enfoque bibliográfico en torno al compuesto polimérico de origen natural que es la lignina. En el caso práctico se comparan las masas moleculares de varias muestras de materiales lignocelulósicos para intentar determinar de manera experimental el efecto que genera su forma de obtención en el análisis de cromatografía de permeación en gel (GPC) y su masa molecular. Para ello se estudian tres tipos de ligninas de diferente origen (alcalina, organosolv y un efluente industrial procedente del desfibrado de madera por explosión de vapor) que se analizan con el mismo método cromatográfico. Se someten a dos pretratamientos previos al análisis: disolución directa en tetrahidrofurano (THF) y/o derivatización previa a la disolución en THF. Sólo es posible solubilizar la muestra sin derivatización en el caso de la lignina organosolv. Dependiendo de su método de obtención los datos proporcionados por el análisis de GPC varían bastante de forma que la lignina procedente del efluente industrial presenta los valores de masa molecular más bajos.

El primer estudio bibliográfico consiste en la revisión de la metodología empleada para la determinación de la masa molecular de ligninas mediante GPC. Se evalúa la influencia del método de obtención y pretratamiento de la muestra en las condiciones de análisis y en la masa molecular de la muestra. Por último, se realiza un nuevo estudio bibliográfico del uso de las ligninas en materiales poliméricos compuestos dotados de conductividad eléctrica y se realiza una comparativa de las propiedades eléctricas subyacentes a la obtención de los diferentes composites.

Palabras clave: *Cromatografía de exclusión molecular, conductividad eléctrica, derivatización, GPC, lignina, masa molecular, materiales poliméricos, organosolv, PANI, soda.*

Galego

No presente traballo realízanse un caso práctico e dous estudos bibliográficos arredor do composto polimérico de orixe natural que é a lignina. No caso práctico, compáranse as masas moleculares de varias mostras de materiais lignocelulósicos para tratar de determinar experimentalmente o efecto xerado pola forma en que se obteñen na análise de cromatografía de permeación en xel (GPC) e a súa masa molecular. Para iso estúdanse tres tipos de ligninas de distinta orixe (alcalina, organosolv e un efluente industrial

procedente do desfibrado de madeira por explosión de vapor) que se analizan co mesmo método cromatográfico. Sométense a dous pretratamentos previos á análise: disolución directa en tetrahidrofurano (THF) e/ou derivatización previa á disolución en THF. Só é posible solubilizar a mostra sen derivatización no caso da lignina organosolv. Segundo o seu método de obtención, os datos proporcionados pola análise GPC varían bastante de xeito que a lignina procedente do efluente industrial ten os valores de masa molecular máis baixos.

O primeiro estudo bibliográfico consiste en revisar a metodoloxía empregada para determinar a masa molecular das ligninas mediante GPC. Avaliáase a influencia do método de obtención e do pretratamento da mostra nas condicións de análise e na masa molecular da mostra. Por último, realízase un novo estudo bibliográfico do uso das ligninas en materiais poliméricos compostos dotados de condutividade eléctrica e realízase unha comparación das propiedades eléctricas subxacentes á obtención dos distintos compostos.

Palabras chave: *Cromatografía de exclusión molecular, condutividade eléctrica, derivatización, GPC, lignina, masa molecular, materiais poliméricos, organosolv, PANI, soda.*

English

The current work is focused on a practical case and two studies with a bibliographic approach about the lignin, a polymeric compound of natural origin. In the practical case, the molecular masses of several samples of lignocellulosic materials are compared to try to determine experimentally the effect caused by the method of obtaining on their analysis by gel permeation chromatography (GPC) and their molecular mass. To accomplish the aforementioned analysis, we study three types of lignins of different origin (alkaline lignin, organosolv and an industrial effluent from defibering wood by steam explosion) that are analyzed with the same chromatographic method. Two pretreatments were applied to the samples prior to their analysis: direct dissolution in tetrahydrofuran (THF) and/or derivatization prior to their dissolution in THF. It is only possible to solubilize the sample without derivatization in the case of organosolv lignin. The data provided by the GPC analysis vary quite depending on the method of obtaining the sample, so that the lignin from the industrial effluent has the lowest molecular mass values.

The first bibliographical study reviews the methodology used to determine the molecular mass of lignins by means of GPC. The influence of the method of obtaining and

pretreatment of the sample on the analytical conditions and on the molecular mass of the sample are evaluated. Finally, another bibliographical study of the use of lignins in composite polymeric materials endowed with electrical conductivity is carried out and a comparison of the electrical properties underlying the obtaining of the different composites is made.

Keywords: *Size exclusion chromatography, electrical conductivity, derivatization, GPC, lignin, molecular mass, polymeric materials, organosolv, PANI, soda.*

ABREVIATURAS

- **ACN:** acetonitrilo.
- **DMF:**
dimetilformamida
- **DMSO:**
dimetilsulfóxido.
- **FE:** fase estacionaria.
- **FM:** fase móvil.
- **GFC:** cromatografía de filtración en gel.
- **GPC:** cromatografía de permeación en gel.
- **LiBr:** bromuro de litio.
- **MALS:** dispersión de luz multiángulo.
- **MMD:** curva de distribución de masa molar.
- **M_n:** masa molecular promedio en número.
- **M_p:** masa molecular del pico máximo.
- **M_w:** masa molecular promedio en peso.
- **PDI:** polidispersidad.
- **PM:** masa molecular.
- **PS:** poliestireno.
- **PSS:** poliestireno sulfonato.
- **r:** repetibilidad.
- **R:** reproducibilidad.
- **REF.:** referencia.
- **RSD:** desviación estandar relativa.

- **SD:** desviación típica o estándar.
- **SEC:** cromatografía de exclusión por tamaño.
- **THF:** tetrahidrofurano.
- **UPLC:** cromatografía líquida de alta resolución.
- **PANI:** polianilina.
- **UV:** ultravioleta-visible.
- **PLA:** ácido poliláctico.
- **MWCNT:** nanotubos carbono de pared múltiple.
- **PL:** lignina pirolizada.
- **TPU:** Poliuretano elastomérico termoplástico.
- **MDI:** metilen difenil diisocianato.
- **LG:** lignina
- **LS:** lignosulfonato.
- **PVA:** alcohol polivinílico.
- **LMG:** grafeno modificado con lignina.
- **WPU:** Poliuretano a base de agua.
- **LCNF:** lignonanofibras de celulosa.
- **CNF:** nanofibras de celulosa.
- **rGO:** óxido de grafeno reducido.
- **Wt%:** porcentaje en peso

1. INTRODUCCIÓN

La biomasa lignocelulósica está compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. La composición de la biomasa presenta en torno al 20-30% en peso de lignina frente al 70-80% que constituyen la celulosa y las hemicelulosas. Entre los tres componentes de la lignocelulosa, la lignina es un polímero polifenólico reticular de estructura tridimensional, heterogéneo, amorfo y de origen natural que se encuentra en las paredes celulares de las plantas. Es el segundo biopolímero más abundante en la tierra y está constituido por unidades aromáticas. Se trata de una macromolécula de alta complejidad estructural, de naturaleza renovable y bajo coste que se encuentra en gran extensión de las células vegetales superiores [1][2].

La complejidad del aislamiento de la lignina impide conocer de forma clara y precisa su estructura a diferencia de otros polímeros naturales como la celulosa. La estructura de la lignina está formada por la repetición de tres unidades principales conjuntamente denominados monolignoles. Los molignoles son estructuras químicas denominadas siringilo (unidad S), guayacilo (unidad G) y p-hidroxifenilo (unidad H) (*Ilustración 1*). Dado que lo único que los distingue a estos monómeros es el grado de metoxilación y que todos presentan al menos cinco formas resonantes (también denominadas mesoméricas) en las cuales se percibe la deslocalización del electrón, permiten formar una gran cantidad de subestructuras durante el proceso de dimerización. Los precursores estructurales de esta formación de molignoles son los alcoholes aromáticos: alcohol sinapílico, alcohol coniferílico y alcohol p-cumarílico (*Ilustración 2*).

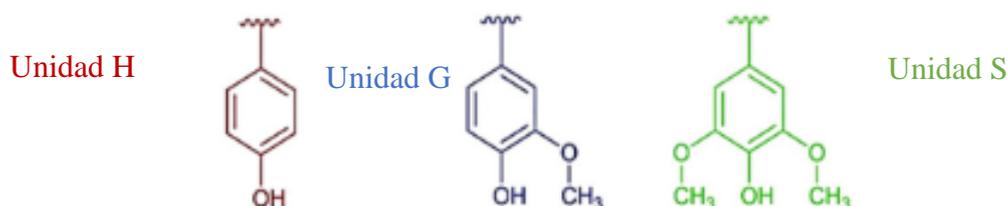


Ilustración 1: Molignoles. Ref [6]

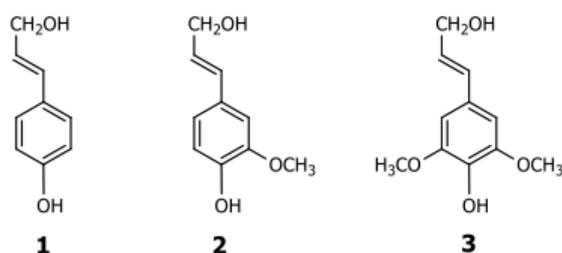


Ilustración 2: Precursores 1) alcohol p-cumarílico 2) alcohol coniferílico 3) alcohol sinapílico Ref [5]

Estos precursores se biosintetizan en presencia de L-fenilalanina a través de la catálisis de varias enzimas. Posteriormente a ser transportados a la pared celular empleando los glucósidos, la lignina se polimeriza en dicha pared celular mediante un proceso de polimerización deshidrogenativa guiado por las enzimas lacasas y peroxidasas, este proceso se denomina lignificación. Durante el proceso de lignificación los molignoles se enlazan de manera aleatoria mediante enlaces éter o de tipo C-C lo que provoca la heterogeneidad de la estructura dando lugar a diferentes subestructuras de lignina. Los principales enlaces presentes entre las diferentes unidades estructurales de la lignina son enlaces condensados de tipo (β -O-4', α -O-4', β - β') y enlaces no condensados (β -5', β -1', 5-5'). Muchos de los estudios estructurales dilucidaron que el enlace β -O-4' es el dominante y representa en torno al 50% de los enlaces totales, además, este mismo enlace es el más reactivo durante el proceso de despolimerización [3][2].

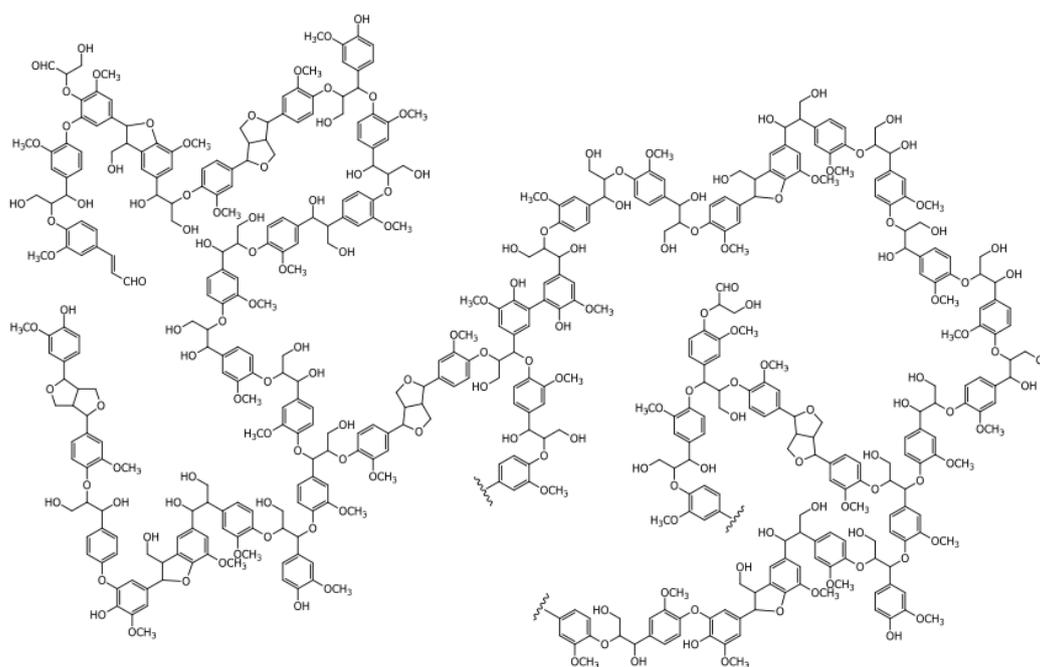


Ilustración 3: Ejemplificación de la estructura de la lignina. Ref [5]

La lignina (*Ilustración 3*) presenta un amplio abanico de posibilidades de aplicación debido a su variación inherente en la composición y estructura de su subunidad. Dependiendo de su origen (especie, zona o edad de la planta) o del método de extracción a la que se le someta, proporciona excepcionales propiedades como la dureza, elasticidad y la resistencia a la tracción. Estas variaciones implícitamente relacionadas con el origen o el pretratamiento empleado en su obtención generan al mismo tiempo grandes dificultades en el análisis de las mismas. Existen diferentes tipos de ligninas dependiendo del tratamiento de las que proceden [4] :

Lignina kraft: tipo de lignina obtenida como subproducto del proceso del mismo nombre, que es el mayoritariamente empleado en las fábricas de pulpa y papel. Se somete la materia prima a una digestión con NaOH y Na₂S a 170°C permitiendo la escisión de los enlaces entre la lignina y los carbohidratos, consecuentemente provoca su despolimerización [4][5] .

Lignosulfonatos: tipo de lignina obtenida a partir del tratamiento típico que se emplea en las maderas blandas y que genera una lignina soluble en agua [4].

Lignina Soda (o alcalina): Este tipo de lignina procede del tratamiento de la biomasa vegetal con una disolución de NaOH. Las ligninas obtenidas son significativamente diferentes a los lignosulfonatos, de hecho, generalmente presentan insolubilidad en agua y bajos pesos moleculares. Estructuralmente son las ligninas comerciales más semejantes a las kraft pero a diferencia de estas, no contienen azufre y presentan bajos niveles de contaminación [5].

Lignina organosolv: es el nombre genérico que se emplea para definir las ligninas que se obtienen por medio de tratamientos cuyo agente deslignificante principal es un solvente orgánico, siendo en ciertos casos catalizados con ácidos [4] .

En la actualidad la lignina ha ganado especial interés ya que se trata de un polímero aromático no tóxico que se obtiene industrialmente en grandes cantidades a partir de los desechos de la fabricación del papel y de biocombustibles celulósicos. Se producen anualmente en torno a 50 millones de toneladas de lignina como subproducto de la industria de la pulpa y el papel. Debido a que los recursos fósiles empleados en la industria son cada vez más escasos y que la lignina presenta numerosas ventajas (diferentes grupos funcionales, amplia compatibilidad biológica, alto contenido en carbono, respetuosa con el medio ambiente, bajo coste...) se espera que en los próximos años la producción de combustibles renovables y productos químicos a partir de la biomasa lignocelulósica aumente y estos se conviertan al fin en una alternativa sostenible al petróleo [4][6].

Actualmente la mayoría de la lignina obtenida procede de la industria papelera. Se considera un subproducto y se valoriza energéticamente como combustible con el fin de equilibrar el consumo energético en el proceso, restando de esta forma su potencial como materia prima de productos de mayor valor añadido. Desde hace unos años esta visión está cambiando y, gracias al aumento de la concienciación medioambiental además de la

nueva concepción de economía circular, se ha propuesto su uso para otro tipo de aplicaciones de mayor valor añadido. Su rica composición aromática, la presencia de grupos funcionales potencialmente reactivos y su poder adaptativo en procedimientos generados para fabricar termoplásticos hacen de la lignina un compuesto óptimo para su uso como aditivo para mejorar las propiedades físico-químicas de los polímeros [4]. Por otra parte, la lignina se ha estudiado como un componente en la fabricación de dispositivos de almacenamiento de energía, debido a su capacidad en el retardo de las reacciones de carga-descarga. De esta forma, pueden emplearse en la formulación de cátodos orgánicos o incluso como aglutinante natural, reemplazando el uso de otros aglutinantes convencionales tóxicos tanto para humanos como para animales. Finalmente, en otros estudios se ensayó la lignina como dopante de polímeros conductores en su aplicación en condensadores electroquímicos. Teniendo en cuenta que se estima que la lignina supone el 30% del carbono no fósil se ha estudiado su transformación en materiales carbonosos de estructura porosa bien definida para su uso en la formulación de electrodos y supercondensadores, obteniendo composites biodegradables [2].

2. CASO PRÁCTICO

1.1. OBJETIVO

En este caso práctico se evalúan los resultados obtenidos en la caracterización de la masa molecular de tres muestras de ligninas o extractos lignocelulósicos mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Para ello se analizan tres tipos de ligninas de diferentes procedencias y se ensayan dos métodos de disolución en tetrahidrofurano (THF), con y sin derivatización previa. Las ligninas empleadas son: una lignina patrón alcalina, una lignina organosolv y un efluente industrial procedente del desfibrado de madera por explosión de vapor.

Los datos fueron suministrados a la alumna para su estudio ya que el trabajo experimental iniciado por ella se vio interrumpido por la pandemia de Covid-19.

1.2. METODOLOGÍA

1.2.1. Muestras de ligninas o extractos lignocelulósicos: método de obtención

Se analizaron tres muestras obtenidas por tres métodos diferentes: patrón de lignina alcalina, lignina organosolv y extracto hidrolítico de naturaleza lignocelulósica (*Anexo-Tabla 12*).

El patrón de lignina alcalina (P) es una muestra comercial (Sigma) de alta pureza (contenido en impurezas del 4% de azufre).

La lignina organosolv se obtuvo de madera de abedul (*Betula, sp.*) procedente de un área boscosa situada en Ferrol mediante un proceso de fraccionamiento organosolv en el cual se sometieron las muestras de biomasa a un ataque con ácido acético a temperatura de ebullición catalizado con ácido clorhídrico con el objetivo de romper los enlaces lignina-hemicelulosa-celulosa. Las variables de proceso bajo las que operó fueron previamente optimizadas para esta especie y resultaron ser las siguientes: concentración de ácido acético 90% (p/p), concentración de ácido clorhídrico 0,2% (p/p), tiempo de operación 55 minutos. Al finalizar el tratamiento se obtuvieron dos fases, una sólida, que correspondía a la pulpa de celulosa deslignificada y, otra, líquida, denominada licor negro, cuyo componente mayoritario era la lignina.

Posteriormente, el licor negro se sometió a un cambio de pH (adición de agua 1:7) para favorecer la recuperación de la lignina disuelta mediante la precipitación. La lignina precipitada fue sometida a dos procesos de secado: spray-dryer o liofilización. La primera técnica consiste en un dispositivo que mediante aire calentado por una resistencia eléctrica seca el soluto disuelto en un disolvente, obteniéndose este seco al finalizar el proceso. Por otra parte, el liofilizador seca por sublimación del agua de la muestra previamente congelada. De esta forma, del licor acetosolv se obtuvieron 3 muestras sólidas de lignina (*Tabla 12*): una obtenida como resultado del secado en spray-dryer (85/20) y las otras dos liofilizadas una correspondían a la lignina precipitada (114/20) y la otra a la lignina no sedimentada en la precipitación (115/20). La razón de la diferenciación de 2 fracciones en las muestras liofilizadas es por el interés en comprobar si existen diferencias en la masa molecular de las mismas.

La tercera muestra es un efluente industrial procedente del desfibrado de madera mediante explosión de vapor, cuyo resultado es un material parcialmente hidrolizado cómo

consecuencia de la acción del vapor de agua a alta presión. De nuevo se adicionó agua en proporción 1:7 de forma previa a la decantación y se obtuvieron 3 muestras sólidas por liofilización. Se ha realizado de nuevo una diferenciación en función de que zona que se han tomado a partir del proceso de decantación (117/20: sobrenadante), (fondo: 118/20) o si no se ha tenido en cuenta la separación que se genera por dicho proceso (116/20). Por último, se obtuvo una cuarta muestra por liofilización a la cual no se le adicionó agua de forma previa a la decantación (119/20).

1.2.2. Codificación de las muestras

Para una correcta organización en el laboratorio se utilizan códigos de identificación los cuales permiten definir inequívocamente de manera fácil y rápida las muestras. Existen dos modelos, uno para las muestras derivatizadas (*Muestra/20-DER-Réplica HR4E3*) y otro para las no derivatizadas (*Muestra/20-Réplica 1000 HR4E3*). Estos códigos identifican la muestra de la que se trata, el año de análisis (2020), el método de análisis (derivatización), el número de réplica y la columna cromatográfica empleada. Además, el número 1000 identifica la concentración de la muestra en mg/L.

En el caso del patrón de lignina alcalina se analizaron seis réplicas diferentes identificadas por el código *P-DER-LIG-(Réplica) HR4E3*.

En el caso de la lignina organosolv poseen dos códigos de identificación dependiendo del análisis al que han sido sometidas, disolución directa o derivatización (*Tabla 12*). La palabra *Muestra* se sustituye por el número 85, 114 y 115 dependiendo de la muestra que se esté a tratar y la palabra *Réplica* se sustituye por el número de veces que se haya analizado la misma, que en este caso son tres.

En el último caso se analizan cuatro muestras por triplicado procedentes del efluente industrial con código de identificación *Muestra/20-DER-Réplica HR4E3* donde la palabra *Muestra* se sustituye por los números 116-119.

1.2.3. Disolución de las muestras para el análisis por GPC

- **Disolución en THF.**

10 mg de la muestra de lignina o extracto lignocelulósico (sólido en polvo de color marrón o negro) se disuelven en 10 mL de tetrahidrofurano ayudándose de agitación magnética suave durante 24 horas. Posteriormente la disolución resultante (n=3) se filtra utilizando un filtro de 0,45 µm.

- **Derivatización de la muestra.**

Se sigue el procedimiento descrito por Lange 2016 [7]. Para ello, 5 mg de lignina se suspenden en 1 mL de una mezcla de ácido acético glacial /bromuro de acetilo en proporciones 9:1 (v/v) durante 2 horas. A continuación, se elimina el disolvente por completo mediante corriente de nitrógeno en campana extractora. El residuo obtenido se redisuelve en THF y se filtra con un filtro de jeringa de 0,45 μm previo a la inyección en GPC.

1.2.4. Principio de la técnica de GPC

La cromatografía de por permeación en gel (GPC) es una técnica de separación sencilla que permite determinar la distribución de los pesos moleculares de polímeros. La metodología consiste en el empleo de un equipo HPLC cuya fase estacionaria consta de dos o más columnas rellenas de un gel de poro determinado, que al interactuar con la muestra causa la separación de sus componentes en función de su volumen hidrodinámico, por lo tanto, de su masa molecular [8]. Así las fracciones de menor masa molecular se quedarán retenidas en los poros del gel más fácilmente que las moléculas más grandes, por lo que la fase móvil las eluirá a tiempos mayores [9]. Al final de la columna los analitos separados se hacen pasar por un dispositivo detector que mide una propiedad física de los mismos, transformándola en una señal proporcional a su concentración. Como resultado de todo este proceso, se obtiene una representación gráfica de esta señal denominada cromatograma [8].

Los detectores empleados habitualmente para la determinación del peso molecular de la lignina son dos: índice de refracción o de absorción UV-VIS con red de diodos [10], siendo este último el elegido en el caso práctico analizado en este trabajo.

A partir de los cromatogramas se calculan las distribuciones de masa molecular, utilizando rectas de calibrado. Las distribuciones de masa molecular (MMD) nos permiten determinar de manera visual el número de moles en función de la masa molar de cada especie polimérica por lo que para analizar las diferencias de masas moleculares de las muestras analizadas se hará una comparativa entre las mismas.

A partir de las distribuciones de masa molecular se obtienen valores promedio como son la masa molecular promedio en número (M_n), la masa molecular promedio en peso (M_w),

la polidispersidad (PDI), la masa molecular promedio z y $z+1$ (M_z , M_{z+1}) y la masa molecular del pico cromatográfico en su máximo (M_p) [11]. La polidispersidad refleja la amplitud del intervalo de masas de la muestra. Estos pueden calcularse empleando las siguientes definiciones donde N_i es el número de moléculas de la fracción i y M_i es el peso molecular de las moléculas de la fracción i [12][13]:

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad M_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} \quad M_z + 1 = \frac{\sum N_i M_i^4}{\sum N_i M_i^3}$$

1.2.5. Limitaciones de la técnica para el análisis de muestras de ligninas

La mayor dificultad a la hora de determinar la distribución de las masas moleculares de una molécula como la lignina viene determinada por la no existencia de un valor exacto de referencia, debido a que la metodología empleada en su obtención altera de forma sensible su estructura y por lo tanto, su masa molecular. Así, por ejemplo durante el proceso de fabricación de la pulpa se producen grandes cambios estructurales que unidos a la variabilidad natural del material leñoso hacen que sea muy complicado evaluar con precisión sus datos de masas moleculares [10].

Hasta ahora no se dispone de patrones de calibración comerciales con una matriz similar a la de la lignina, de hecho, los patrones empleados habitualmente suelen ser el poliestireno, pululano o polietilenglicol que son polímeros lineales y por lo tanto no van a tener un comportamiento comparable a las ramificadas moléculas de lignina. Este tipo de moléculas tienden a quedarse retenidas en los poros del gel por lo que el mecanismo de elución deja de estar gobernado exclusivamente por la exclusión molecular lo que afectará a los tiempos de elución y por tanto a los resultados [10]. A pesar de esta limitación, la calibración con este tipo de patrones sigue siendo el método más empleado en la literatura científica para la determinación de las masas moleculares de las ligninas por falta de mejores alternativas [10].

Por otra parte, la derivatización mediante acetilación es empleada como método de conversión de los grupos hidroxilos del polímero en grupos acetoxi, que presentan menor actividad química y, de este modo, minimiza el incremento de la retención provocado por la ramificación de la estructura de la lignina. Además, la acetilación favorece la solubilización de la lignina en los disolventes universales empleados en GPC: THF, DMF cuando inicialmente podía no ser soluble en estos. Este proceso puede generar un aumento

de la masa molecular del polímero, que dependerá de la cantidad de hidroxilos asociados a la acetilación y diferirá entre muestras [14].

Otra limitación de esta técnica es debida al reducido número de disolventes disponibles como fase móvil en GPC que pueden utilizarse para solubilizar la lignina (THF, dioxano/cloroformo...).

1.2.6. Condiciones de análisis de muestras mediante GPC

Se utiliza un equipo de cromatografía de líquidos Waters 2695 dotado de una precolumna y dos columnas conectadas en serie cuyas características son:

- Styragel Guard Column, 20 μm , 4.6 mm X 30 mm, THF.
- Styragel Column, HR 4E, 5 μm , mixed bed, 4.6 mm X 300 mm, 50 - 100000, THF.
- Styragel Column, HR 3, 5 μm , 4.6x300 mm, 500 - 30000, THF.

Como fase móvil se empleó tetrahidrofurano y las condiciones de análisis fueron: flujo de 0,3 mL/min, temperatura (isotérmica) a 35 °C. El volumen de inyección fue de 10 μL . Como detector se utilizó un ultravioleta de red de diodos (PDA Waters 996) que operaba en el intervalo de longitud de onda de 200 a 800 nm. La longitud de onda seleccionada para el análisis de las muestras fue de 220 nm.

Para la cuantificación se empleó el método del patrón externo, para ello se construyeron curvas de calibrado diarias mediante la ayuda de patrones de poliestireno en el rango de 580 a 98000 uma. Las disoluciones de patrón preparadas fueron de 250 mg/L de concentración en tetrahidrofurano. Todos los análisis se llevaron a cabo por triplicado. Como resultado de la calibración se obtuvieron curvas de calibrado que respondían a ecuaciones de tercer grado con un ajuste de $R^2 > 0.999$.

1.2.7. Método cromatográfico. Interpretación de resultados

Se han empleado dos columnas de separación en serie con rangos de 50 – 100000 g/mol (HR 4E) y 500 – 30000 g/mol (HR 3), que al combinarlas nos permite tener el mismo rango de separación que la HR 4E, pero con la ventaja de que en el rango en el que ambas columnas solapan se ve incrementada la capacidad de separación y con ello la resolución de los picos cromatográficos [13]. Adicionalmente se ha utilizado una precolumna para protegerlas que sirve para eliminar posibles partículas en suspensión y evitar que se unan de manera irreversible algunos componentes de las muestras a la fase estacionaria. En el

momento en el que esta columna se encuentra contaminada se puede vaciar y rellenar de nuevo o simplemente reemplazar, con el consiguiente ahorro ya que son mucho más baratas que las columnas analíticas [8].

Para llevar a cabo el análisis cromatográfico de GPC se ha realizado una curva diaria de calibración en el equipo de trabajo con ocho patrones de poliestireno “narrow standards” [9] inyectados diariamente en las mismas condiciones que las muestras. Los patrones “narrow standard” son aquellos en los que la polidispersidad es baja, menor que 1,10 y proporcionan picos cromatográficos intensos y estrechos [13]. Se encuentran disponibles para muy pocos polímeros como poliestireno, polietileno, polietilenglicol, polimetilmetacrilato y poli(óxido de etileno).

Las variables necesarias para realizar la curva de calibrado son la masa molar del patrón M_p y el volumen o tiempo de elución de cada patrón medido en el máximo del pico cromatográfico. La curva de calibración se construye representando gráficamente el logaritmo de M_p de cada patrón (eje de ordenadas) frente a su correspondiente volumen o tiempo de elución (eje de abcisas) [9]. De esta manera se obtiene una representación gráfica de naturaleza sigmoidea con tres regiones diferenciadas [12]:

- Zona de exclusión total (naranja): los compuestos eluyen con un volumen hidrodinámico mayor que el límite de separación de la columna. Eluyen a tiempos bajos ya que los poros de la columna son demasiado pequeños para retenerlos.
- Zona intermedia (verde): la región intermedia se encuentra entre ambas y refleja un rango óptimo de separación.
- Zona de permeación total (amarillo): a tiempos de retención altos eluyen las sustancias con menor volumen hidrodinámico, que experimentan una mayor retención en la columna.

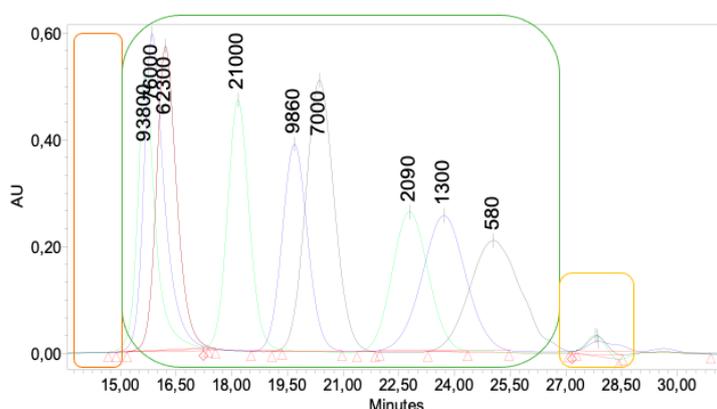


Gráfico 1: Representación cromatográfica patrones poliestireno.

Como se ha comentado anteriormente el análisis de GPC nos permite obtener un cromatograma con la respuesta del detector frente al tiempo para cada muestra. A partir de los cromatogramas se calcularon las distribuciones de masa molecular, utilizando la recta de calibrado y el software Empower, que se utilizaron para comparar las muestras analizadas.

Dentro de las limitaciones de la técnica para la realización en especial de este experimento, la lignina es un material natural muy heterogéneo del que no se han encontrado patrones “narrow standard” comerciales con una matriz similar. Por ello se tienen que buscar otras alternativas existentes en el mercado como los patrones de poliestireno. Este fenómeno de falta de patrones a la venta para diversas muestras ocurre muy a menudo sobre todo en el caso de muestras que poseen una matriz de origen natural. En la literatura científica pueden encontrarse modelos de cuantificación alternativos mediante el uso de compuestos modelo de lignina con el fin mejorar el proceso de calibración [15] o la combinación de patrones de poliestireno y compuestos modelo [16] [17].

1.3. RESULTADOS

1.3.1. Resultados de análisis de muestras

A continuación, se describen los resultados cualitativos de la aplicación de los métodos de pretratamiento a las muestras de lignina (*Tabla 12*).

- **Disolución en THF.**

Como se puede observar de los resultados presentados en la *Tabla 12 (Anexo)* existían dificultades en este procedimiento. Las muestras de lignina a analizar no se disolvían con facilidad a temperatura ambiente y, por lo tanto, su análisis no fue posible. Esto sucedía tanto con la lignina patrón como con la lignina procedente del efluente industrial. Por el contrario, la lignina organosolv se disolvía a temperatura ambiente en THF facilitando así la caracterización mediante GPC.

- **Derivatización previa a la disolución en THF.**

Tal y como se muestra en la *Tabla 12 (Anexo)*, en esta ocasión la lignina organosolv no supuso ningún inconveniente en el análisis y su derivatización fue completa lo que resultaba en la falta de residuo después del proceso. Por otra

parte, a diferencia de esta, la lignina patrón y la procedente del efluente industrial generan un residuo blanco perceptible a simple vista cuando se realizaba la derivatización y redisolución en el disolvente de trabajo. Este residuo se asoció a las impurezas presentes en la muestra y por lo tanto, la fracción soluble fue la que finalmente se analizó.

1.3.2. Valores promedio de masas moleculares y curvas de distribución

Los datos obtenidos a partir del análisis de las muestras mediante cromatografía de permeación en gel se presentan en forma esquemática en tablas (tablas 1-4). En ellas se muestran los valores promedio obtenidos a partir de las curvas de distribución junto con su desviación estándar, la desviación estándar relativa y un cálculo intermedio entre la repetibilidad y la reproducibilidad indicado como r-R. Los conceptos de repetibilidad y reproducibilidad proporcionados por la norma *UNE 82009* definen la repetibilidad como el grado de concordancia que existe entre dos resultados independientes obtenidos por el mismo operario, equipo, reactivos, y condiciones de trabajo “idénticas” mientras que para determinar la reproducibilidad se modifican estas variables [18][19]. En este estudio los análisis se han realizado en unas condiciones de trabajo intermedias entre ambas definiciones, con dos operadores, análisis en diferentes días de trabajo (con curva de calibrado diaria), pero empleando el mismo equipo y los mismos disolventes en todos los casos. Por ello, se calcula el valor intermedio de repetibilidad y reproducibilidad como $r-R = 2\sqrt{2} \times SD$ siendo *SD* la desviación estándar asociada a estas condiciones.

La *Tabla 1* muestra los cálculos correspondientes al tratamiento de datos de la muestra de lignina alcalina. La *Tabla 2* y *Tabla 3* indica los cálculos a partir del tratamiento de la muestra organosolv, disuelta en THF o derivatizada. Por último, se encuentra la *Tabla 4* la cual representa los valores cálculos para la muestra de lignina subproducto de procesos industriales.

<i>Tabla 1: Muestra de lignina alcalina derivatizada.</i>									
	t _{retención} (min)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mp (g/mol)	Mz (g/mol)	Mz+1 (g/mol)	PDI	Mz/Mw	Mz+1/ Mw
Promedio	22,01	1065	2877	1570	6582	11709	2,70	2,29	4,06
SD	0,98	43	172	58	507	1085	0,08	0,04	0,13
RSD (%)	4,5	4,0	6,0	3,7	7,7	9,3	2,9	1,8	3,1
Repe- Repro	2,78	120	486	165	1434	3069	0,18	0,06	0,28

<i>Tabla 2: Muestra de lignina organosolv disuelta en THF.</i>										
		$t_{\text{retención}}$ (min)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	M _P (g/mol)	Mz (g/mol)	Mz+1 (g/mol)	PDI	Mz/Mw	Mz+1/ Mw
85/20-R 1000 HR4E3 spray dryer	Promedio	21,69	1321	2424	1881	3887	5615	1,83	1,60	2,31
	SD	1,00	68	190	124	417	765	0,10	0,05	0,14
	RSD (%)	4,6	5,1	7,8	6,6	11	14	5,3	3,0	5,9
	Repe- Repro	2,83	192	537	350	1179	2164	0,28	0,14	0,38
114/20-R 1000 HR4E3 Liofiliz. fondo	Promedio	23,28	895	2031	1601	3698	5969	2,27	1,82	2,92
	SD	0,10	13	148	90	545	1443	0,20	0,14	0,50
	RSD (%)	0,4	1,5	7,3	5,6	15	24	8,7	7,5	17
	Repe- Repro	0,29	38	418	254	1542	4082	0,56	0,39	1,41
115/20-R 1000 HR4E3 Liofiliz. sobrena- dante	Promedio	21,85	944	2156	1719	3831	5733	2,28	1,78	2,66
	SD	1,10	38	80	46	161	274	0,09	0,02	0,07
	RSD (%)	5,0	4,0	3,7	2,7	4,2	4,8	3,8	1,3	2,6
	Repe- Repro	3,11	106	226	130	455	775	0,24	0,07	0,19

<i>Tabla 3: Muestra de lignina organosolv derivatizada.</i>										
		$t_{\text{retención}}$ (min)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	M _P (g/mol)	Mz (g/mol)	Mz+1 (g/mol)	PDI	Mz/ Mw	Mz+1/ Mw
85/0- DER-R HR4E3 spray dryer	Promedio	22,72	1491	3163	2153	6172	11122	2,12	1,95	3,49
	SD	0,07	59	262	81	948	2671	0,09	0,14	0,56
	RSD (%)	0,32	3,9	8,3	3,8	15	24	4,4	7,1	16
	Repe- Repro	0,21	166	740	230	2682	7554	0,26	0,39	1,57
114/20- DER-R HR4E3 Liofiliz. fondo	Promedio	22,40	1085	2740	1830	5766	10353	2,52	2,10	3,77
	SD	1,00	46	251	188	773	1902	0,12	0,14	0,53
	RSD (%)	4,4	4,3	9,1	10	13	18	4,9	6,8	14
	Repe- Repro	2,82	131	709	533	2187	5380	0,35	0,40	1,50
115/20- DER-R HR4E3 Liofiliz. sobrena- dante	Promedio	22,42	1075	2651	1811	5470	9783	2,46	2,05	3,65
	SD	1,11	41	215	23	1020	2931	0,12	0,22	0,83
	RSD (%)	4,9	3,8	8,1	1,3	19	30	4,7	11	23
	Repe- Repro	3,13	116	608	66	2885	8289	0,33	0,63	2,35

<i>Tabla 4: Muestra de lignina subproducto del efluente industrial derivatizada.</i>										
		$t_{\text{retención}}$ (min)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mp (g/mol)	Mz (g/mol)	Mz+1 (g/mol)	PDI	Mz/Mw	Mz+1/ Mw
116/20- DER-R HR4E3	Promedio	26,27	521	1208	251	2729	5001	2,32	2,26	4,14
	SD	0,06	37	123	11	291	540	0,07	0,01	0,03
	RSD (%)	0,23	7,2	10	4,5	11	11	3,0	0,53	0,64
	Repe- Repro	0,17	106	348	32	824	1528	0,20	0,03	0,07
117/20- DER-R HR4E3 (sobrena- dante)	Promedio	26,26	560	1362	252	3327	6712	2,43	2,44	4,93
	SD	0,05	27	83	9	173	201	0,03	0,02	0,15
	RSD (%)	0,19	4,8	6,1	3,7	5,2	3,0	1,3	0,92	3,1
	Repe- Repro	0,14	76	236	26	490	568	0,09	0,06	0,44
118/20- DER-R HR4E3 (fondo)	Promedio	26,26	561	1336	252	3101	6041	2,38	2,32	4,51
	SD	0,07	36	129	13	375	922	0,08	0,06	0,26
	RSD (%)	0,26	6,4	9,7	5,1	12	15	3,2	2,5	5,7
	Repe- Repro	0,19	102	366	36	1062	2608	0,22	0,16	0,72
119/20- DER-R HR4E3 (sin adición de agua)	Promedio	23,98	509	1453	275	4096	7467	2,86	2,82	5,14
	SD	0,01	2	2	1	8	25	0,01	0,01	0,03
	RSD (%)	0,03	0,42	0,15	0,51	0,19	0,34	0,52	0,35	0,49
	Repe- Repro	0,02	6,0	6,0	4,0	22	72	0,04	0,03	0,07

Los gráficos representados a continuación muestran los MMD de las diferentes muestras (Gráficas 2-12). Los primeros cuatro gráficos (2, 3, 4, 5) corresponden a los MMD de las diferentes muestras de lignina analizadas. El gráfico 2 corresponde al MMD de la lignina de patrón alcalina derivatizada. Los gráficos 3 y 4 presentan los MMD de la muestra de lignina organosolv sin y con derivatización, respectivamente. El gráfico 5 corresponde a la MMD de la lignina de efluente industrial.

A continuación, se presentan los gráficos 6, 7, 8, 9 los cuales se emplean para determinar la estabilidad de todos los tipos de muestra en el tiempo. Cada gráfico cuenta con una leyenda que informa de la diferencia de días que hubo entre un análisis GPC y otro.

Por último, los gráficos 10, 11 y 12 muestran las MMD de las muestras de lignina organosolv con y sin derivatización para permitir así observar las diferencias que se presentan al someter a la misma muestra a un método de derivatización como es la acetilación.

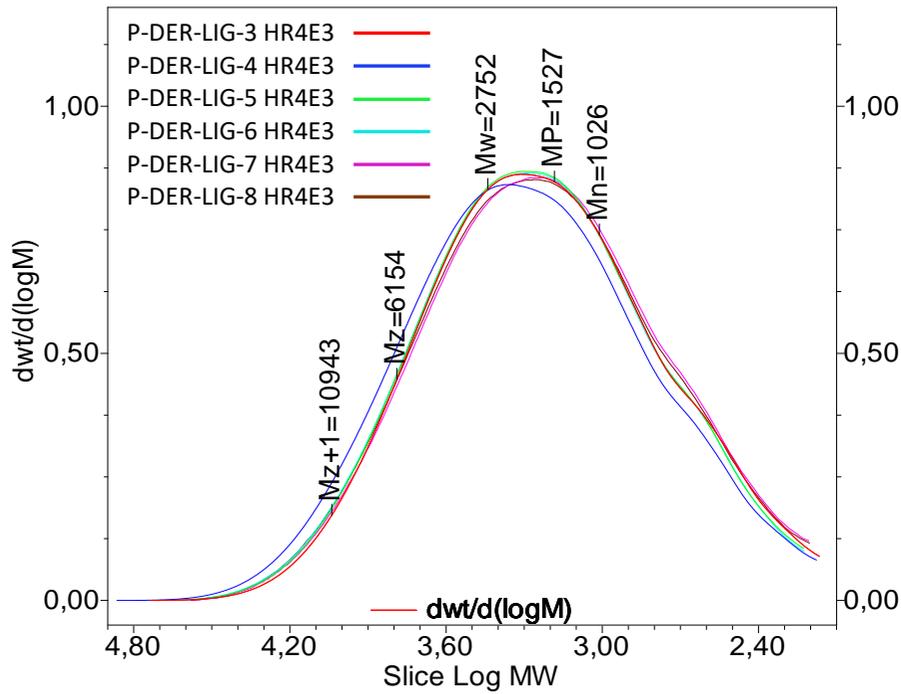


Gráfico 2: MMD muestra de lignina patrón alcalina derivatizada

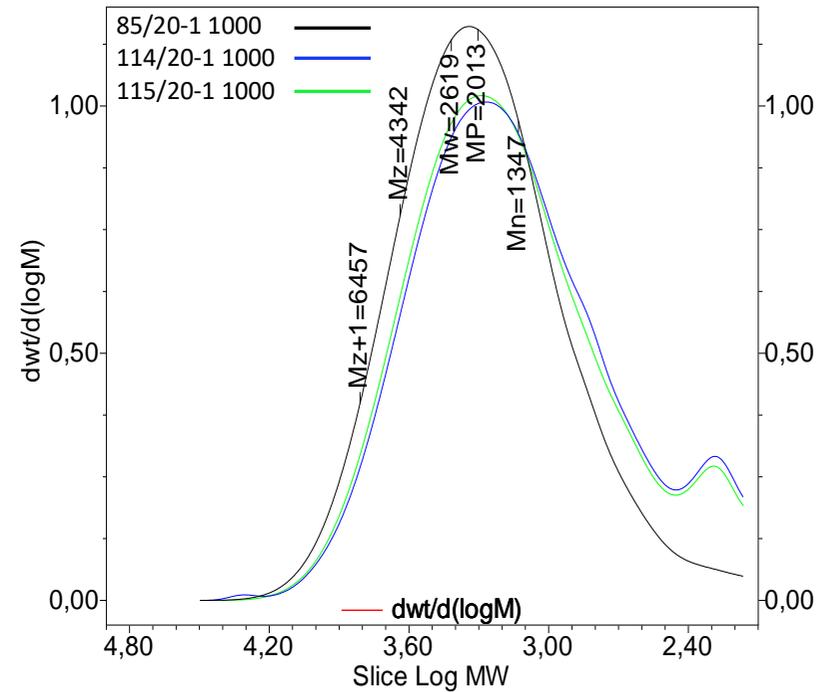


Gráfico 3: MMD muestra de lignina organosol disuelta en THF

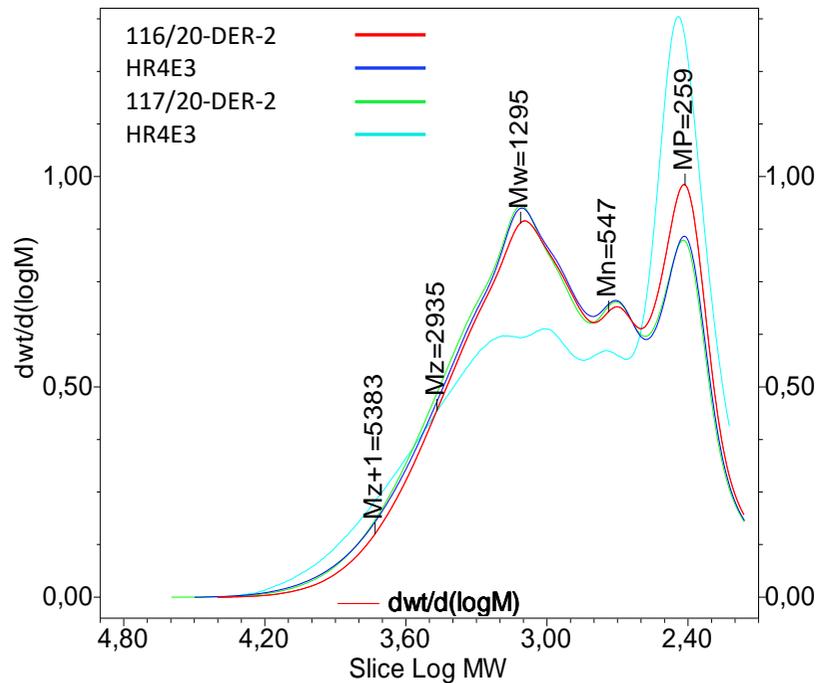


Gráfico 4: MMD muestra de lignina procedente del efluente industrial derivatizada

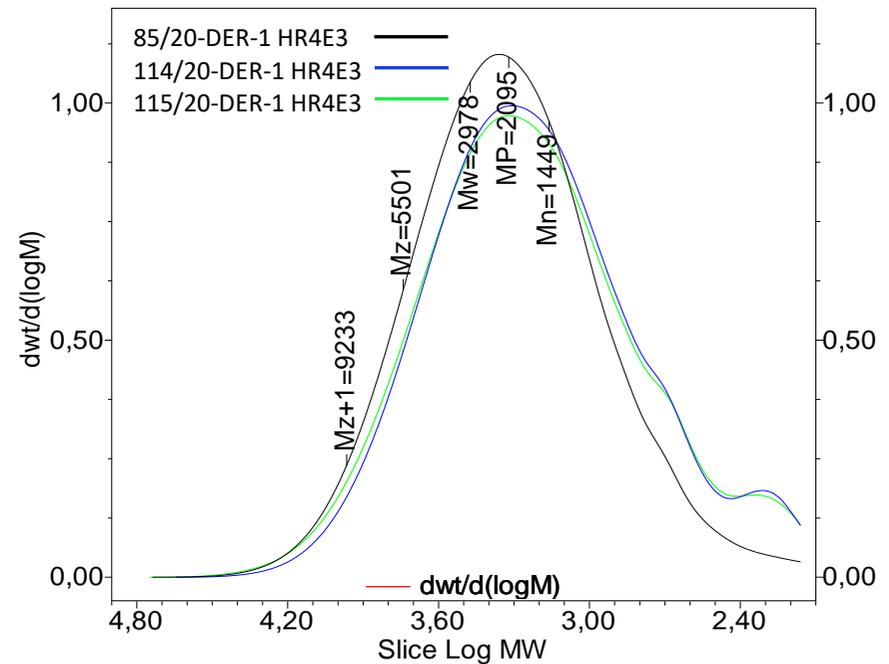


Gráfico 5: MMD muestra de lignina organosol derivatizada

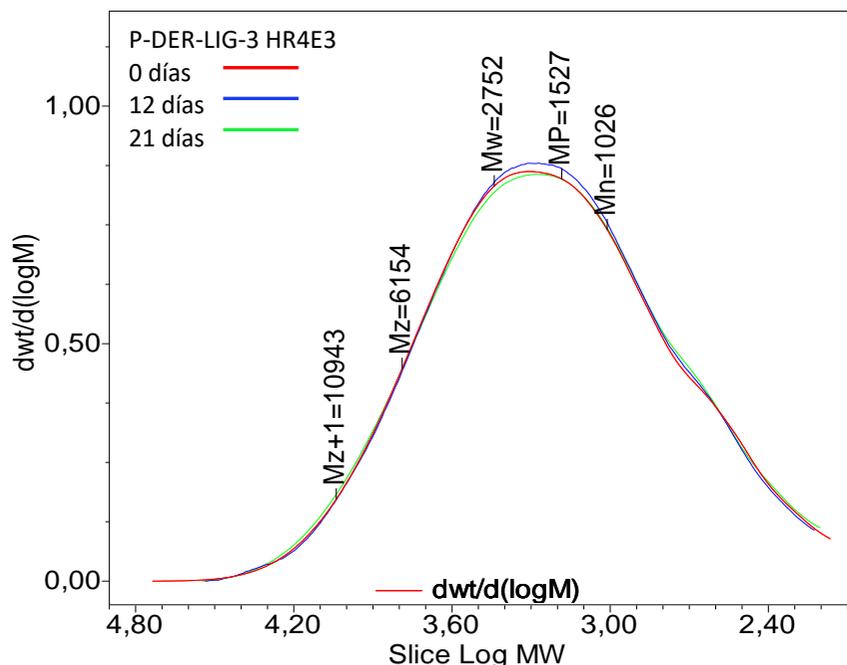


Gráfico 6: MMD lignina patrón alcalina (Estabilidad)

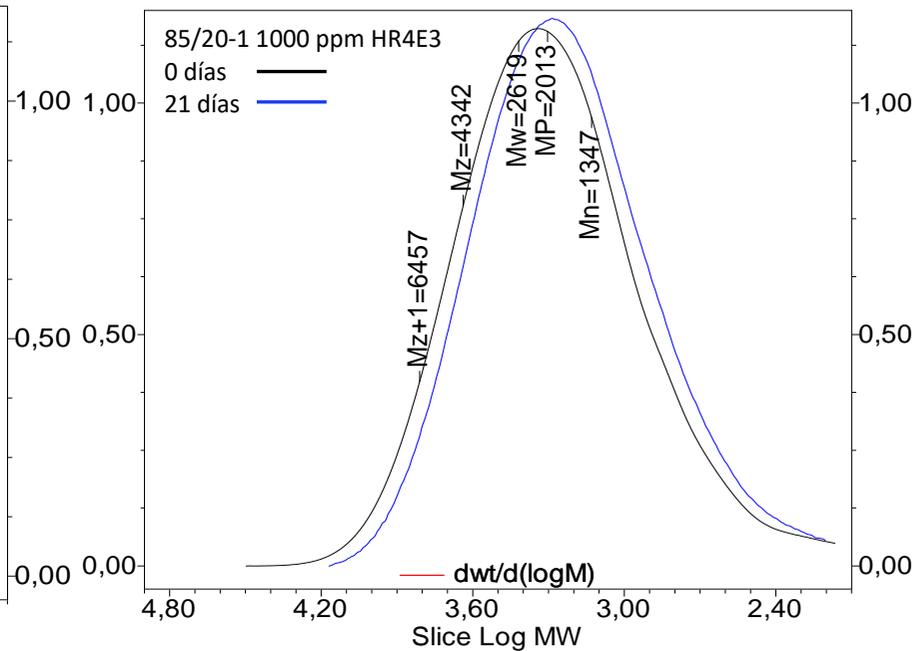


Gráfico 7: MMD lignina organosolv disuelta en THF (Estabilidad)

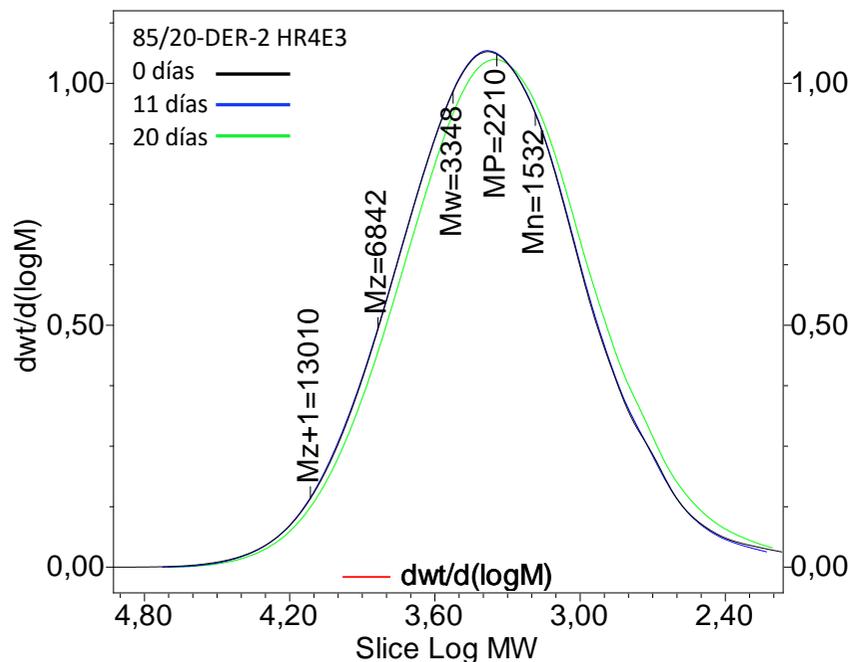


Gráfico 8: MMD lignina organosolv derivatizada (Estabilidad)

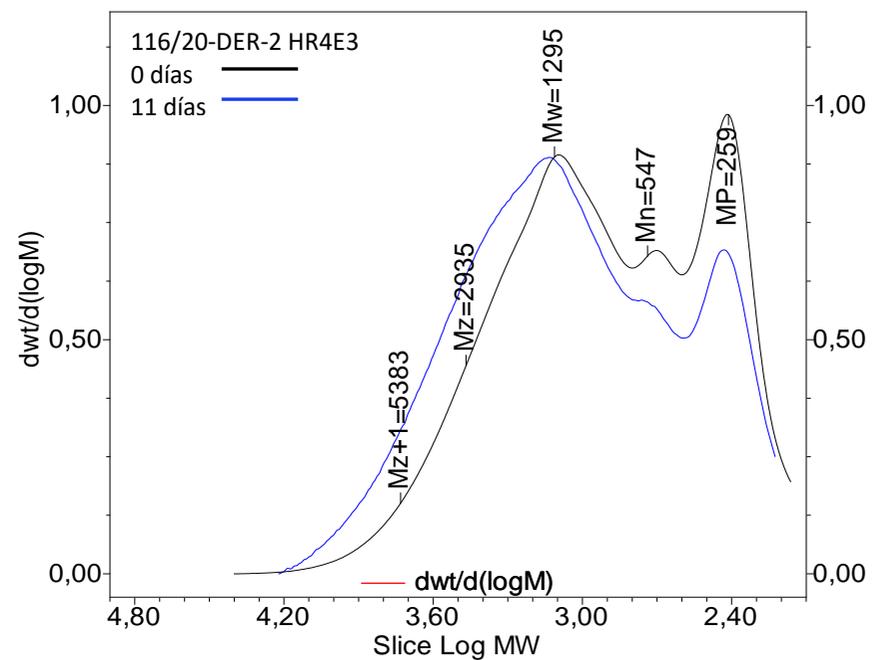


Gráfico 9: MMD lignina de efluente industrial (Estabilidad)

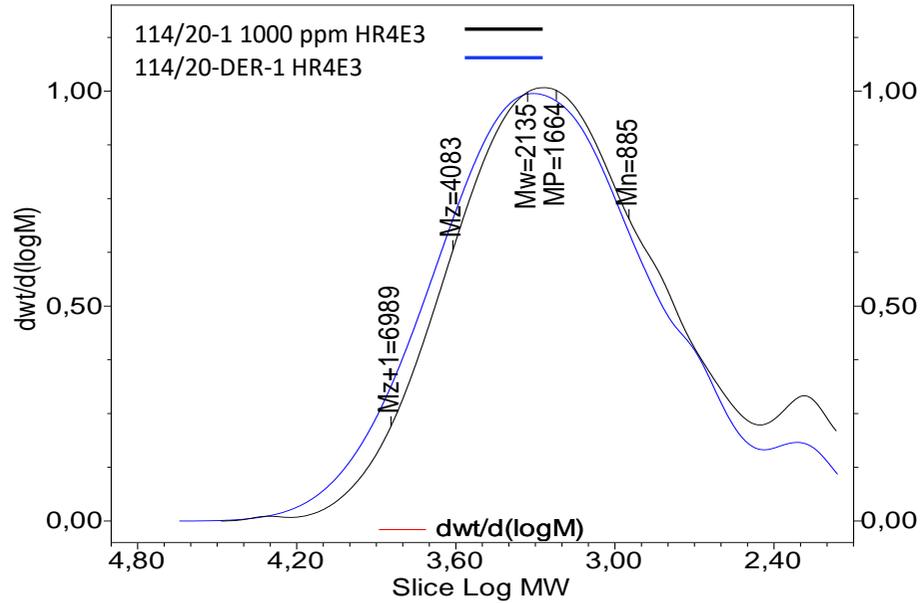


Gráfico 10: Comparativa MMD muestra 114 con y sin derivatización

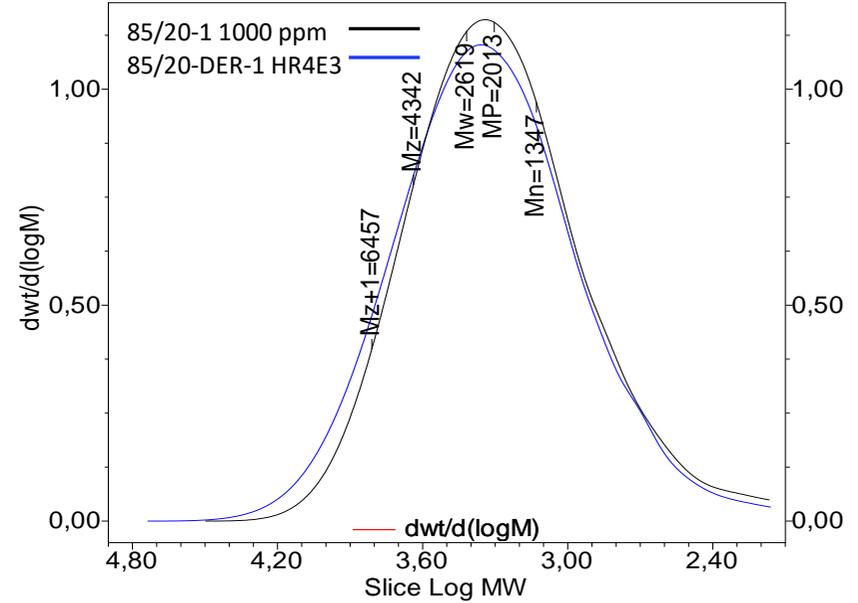


Gráfico 11: Comparativa MMD muestra 85 con y sin derivatización

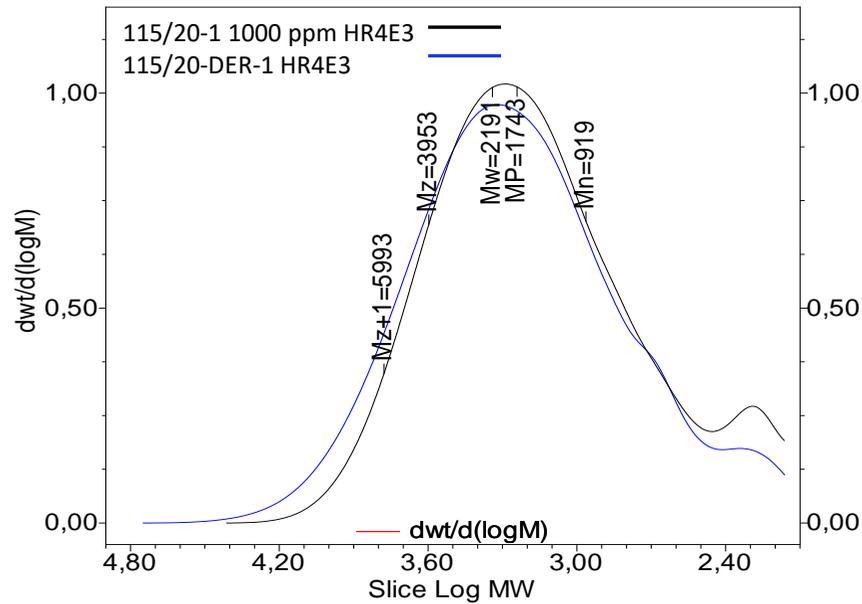


Gráfico 12: Comparativa MMD muestra 115 con y sin derivatización

1.4. DISCUSIÓN

En este apartado se realiza un análisis comparativo de los resultados obtenidos y de los perfiles de las gráficas de distribución de masas moleculares a partir de los análisis realizados a cada una de las muestras (lignina patrón alcalina, lignina organosolv y lignina procedente de un efluente industrial). Esta comparativa permite observar el efecto que produce en los resultados el diferente método de obtención de cada lignina, el método de análisis empleado y las diferentes técnicas de secado (spray dryer/ liofilización/ adición de agua).

En primer lugar, se evalúa la reproducibilidad del método de derivatización empleando los resultados de la muestra de patrón de lignina, ya que esta muestra tiene alta pureza (4% impurezas de azufre). Este análisis se realiza de manera cualitativa observando las distribuciones de masas moleculares (MMD) obtenidas a partir de 6 réplicas de patrón de lignina derivatizadas y analizadas por GPC. Como puede verse en el *Gráfico 2* las MMD presentan perfiles muy similares. Además, se ha calculado la variabilidad de los valores promedio obtenidos para cada réplica, donde se observa que los coeficientes de variación no superan el 10% (*Tabla 1*). Por lo tanto, se confirma que el método de análisis empleado mediante derivatización previa a la disolución en THF para muestras de lignina es reproducible en estas condiciones de análisis (diferente día de derivatización y análisis con curva de calibrado diaria).

En las demás muestras analizadas, lignina organosolv y lignina procedente de efluente industrial, se obtuvieron también perfiles de curvas de distribución similares entre réplicas, con coeficientes de variación generalmente inferiores al 15% y puntualmente por encima de estos valores para los promedios M_z o M_{z+1} (muestra organosolv derivatizada) (*Tablas 2-4*), lo que podría explicarse por el menor número de réplicas realizadas ($n=3$).

Para analizar la estabilidad en el tiempo de las muestras se analiza la evolución de las mismas a lo largo del tiempo. Para ello se realizan inyecciones de la misma muestra en el cromatógrafo en distintos días y se comparan las MMD obtenidas. En el caso de la lignina patrón derivatizada (P-DER-LIG-3 HR4E3), la lignina organosolv disuelta en THF (85/20-1 1000 HR4E3) y derivatizada (85/20-DER-2 HR4E3) muestran ser estables en el tiempo estudiado, ya que los perfiles de sus curvas (*Gráficos 6, 7 y 8*) no presentaban variaciones. La estabilidad de las muestras se refleja en los valores del parámetro M_p , que representa

el valor máximo del pico de la curva en MMD y que son muy similares entre sí dentro de cada tipo de muestra analizada.

El *Gráfico 9* representa la MMD de la muestra del efluente industrial (116/20-DER-2 HR4E3) analizada 11 días después de la primera medida. En este caso se puede observar que los perfiles de las curvas presentan variaciones significativas por lo que a diferencia de todos los casos anteriores se puede estimar que esta muestra de lignina derivatizada no es estable en el tiempo. Esta pérdida de estabilidad se refleja en los valores de M_p los cuales muestran grandes diferencias entre la muestra recién derivatizada y esta misma después de 11 días, registrando valores de 243 g/mol y 1324 g/mol, respectivamente. La MMD hace pensar en una muestra heterogénea con varios vértices en torno a 1300, 500 y 240. A los 11 días la curva tiende a achatarse y la fracción de menor masa molecular disminuye. Esto podría explicarse por la degradación de la fracción de menor masa molecular y/o pérdida de solubilidad en tetrahidrofurano con el tiempo.

Se realiza una comparativa en función de cómo se comportan los tres tipos de muestras: lignina patrón, organosolv y el efluente industrial, en relación con su posible solubilización en THF o derivatización y análisis en GPC.

Efecto del origen de la muestra

Como se ha comentado anteriormente, el método de obtención de las muestras limita su solubilidad en tetrahidrofurano, de forma que tanto la muestra de patrón de lignina como la lignina procedente del efluente industrial no son capaces de solubilizarse a temperatura ambiente y sólo la lignina organosolv puede disolverse de manera satisfactoria. Así, en relación al método de análisis de disolución directa en THF, sólo se propone una comparación de esta con la muestra derivatizada previamente. Este análisis comparativo (*Tabla 2* y *Tabla 3*) mostraba que los parámetros M_n y M_w para las muestras sin acetilar son algo menores. Este resultado era esperable teniendo en cuenta la introducción de grupos acetilo y bromo por lo que este aumento de masa, en parte, puede estar asociado a la aportación de estos grupos. A este efecto se le suma la mayor solubilidad de la lignina derivatizada [7]. Los perfiles de MMD de la muestra con o sin derivatización son similares, con pequeñas diferencias en la zona de masas bajas.

A la hora de realizar el análisis comparativo de los valores obtenidos para los procesos de derivatización de los tres tipos de métodos de obtención de la lignina se observa una

destacable variación entre la lignina procedente del efluente industrial y los otros dos tipos. Tanto la lignina patrón como la organosolv presentan valores muy similares de M_n y M_w entre los 1065-1075 y 2651-3163 g/mol respectivamente (*Tablas 1, 2 y 3*). Por el contrario, la lignina de efluente industrial presenta valores muy inferiores a los citados, con $M_n = 509-561$ g/mol y de $M_w = 1208-1453$ (*Tabla 4*). Esto indica que en el efluente industrial se solubilizan fracciones de lignina de menor masa molecular que en las obtenidas en los procesos organosolv o alcalino.

Observando los MMD de las muestras derivatizadas se puede percibir de manera rápida e intuitiva que los perfiles de los *gráficos 2 y 5* siguen una tendencia gaussiana más o menos simétrica algo totalmente contrario a lo que se encuentra en la situación del *gráfico 4* donde se presenta un perfil irregular con tres picos próximos entre sí sin separación eficiente. En los cromatogramas correspondientes a estas muestras pueden observarse diferencias similares (*Gráfico 14- Anexo*). Esto indica que la muestra procedente del efluente industrial es mucho más heterogénea que la del patrón o la lignina organosolv, con una mezcla de componentes, que se confirma con las diferencias en los espectros de cada pico cromatográfico (*Gráfico 13*).

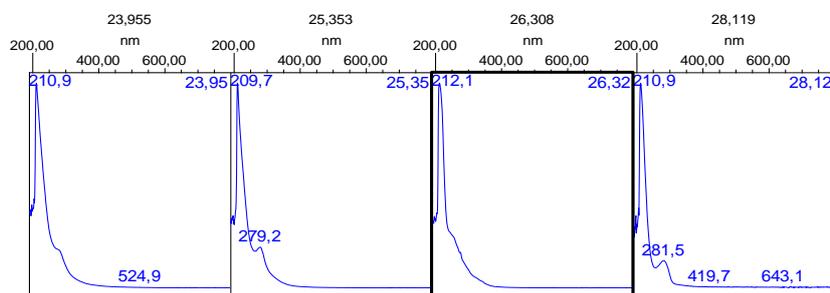


Gráfico 13: Espectros UV de los picos cromatográficos lignina de efluente industrial

Efecto del procedimiento de secado de la suspensión de lignina

Se realiza una comparativa dentro de las muestras organosolv y procedente del efluente industrial para evaluar el efecto del procedimiento de secado en la distribución de masa molecular del sólido obtenido.

Se ha observado que dependiendo de si las muestras han sido preparadas por spray-dryer o liofilización los resultados sufren ciertos cambios. La muestra organosolv (*Tablas 2 y 3*) sometida a spray-dryer (85/20) presenta valores de M_n y M_w mayores y PDI menor que en el caso de liofilización (114/20, 115/20), así como una curva de distribución

molecular más simétrica (*Gráficos 10, 11 y 12*). La técnica **spray dryer** o también llamada secado por atomización es un proceso que consiste en la deshidratación y pulverización de la muestra mediante la aplicación de una corriente de aire caliente para lograr obtener de manera ultrarrápida un resultado sólido formado por pequeñas partículas con bajo contenido en agua [20]. El proceso de **liofilización** consiste en secar una muestra empleando condiciones de baja temperatura y presión logrando congelar la muestra y posteriormente sublimar el hielo formado para lograr secarla [21]. La disparidad entre ambos resultados se puede atribuir al diferente grado de pureza entre ambas ligninas y, más concretamente, en el contenido de hemicelulosas, que en el material liofilizado es mucho mayor que en el proceso de secado con aire caliente, donde estos compuestos se quedan retenidos en las paredes parcialmente degradados.

Se observa un comportamiento similar tanto para las muestras derivatizadas como sin derivatizar.

En la muestra procedente del efluente industrial (*Tabla 4*) se observan cambios importantes si la liofilización se produce con previa adición de agua 1:7 o este proceso se omite y se liofiliza directamente. La muestra liofilizada sin previa adición de agua 1:7 (119) tiene valores de M_w y PDI ligeramente mayores y menor M_n que a las que sí se les adiciona agua (116-118). Además, la muestra 119 (*Gráfico 5*) presenta mayor fracción de masas bajas frente a las que sí se les adiciona el agua. Esto podría explicarse porque la adición de agua en las muestras 116-118 facilite la decantación de la lignina en partículas de mayor masa molecular.

Por el contrario, no se aprecian cambios importantes entre el residuo recogido del fondo o el sobrenadante tanto para la muestra organosolv (114/20 y 115/20) como para la obtenida por el efluente industrial (116/20-118/20).

Todas las diferencias detalladas (dificultades en el proceso de disolución, grandes diferencias en los valores de M_n y M_w y la obtención de cromatogramas y MMD de perfiles diferentes) tienen un factor común que las genera. Dependiendo del método de obtención, el método de puesta en disolución y el tipo de secado al que se someta una lignina varía en gran medida su estructura y el tamaño de sus cadenas poliméricas lo cual refleja dichas variaciones en los resultados.

3. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO DE LA DETERMINACIÓN DE MASA MOLECULAR DE LIGNINAS MEDIANTE GPC

Se ha preparado una selección de 11 artículos para realizar una revisión bibliográfica de las características de los métodos de GPC que se utilizan para la determinación de la masa molecular de ligninas. Se presentan una serie de tablas (Tablas 5-10) que resumen la información referida al tipo de muestra y método de obtención, pretratamiento, columna de GPC y condiciones cromatográficas, detector y rango de masas moleculares. Al realizar una comparativa entre los diferentes artículos se observa que los principales factores relacionados con el cambio de las masas moleculares de las ligninas son su origen, el método de obtención y el pretratamiento al que se las somete.

Esta búsqueda presenta dos tipos de pretratamiento en función de la naturaleza del disolvente empleado. Para GPC el disolvente presenta naturaleza orgánica y en la mayoría de los casos se trata del THF que se emplea para analizar las muestras acetiladas [7],[14], [15], [22]-[23]. Chum [17] utiliza THF combinado con DMF y sal de LiBr también para el análisis de muestras acetiladas. En varios artículos se analiza la muestra por solubilización directa en el disolvente con THF en el caso de las ligninas organosolv ([16]) y DMSO con sal de LiBr en el artículo de Sulaeva [24] (que utiliza UPLC) y Grigory Zinovyev [10], para una variedad de ligninas con diferente origen, que incluyen organosolv, kraft, lignosulfonatos y lignina soda. Himmel [25] analiza lignina obtenida por extracción alcalina disuelta en dioxano-cloroformo (50:50). Existe otra opción propuesta en el Andrianova [14] para el análisis de GFC¹ en donde el disolvente empleado es de naturaleza acuosa ACN:agua 1:1 (v/v).

En casi todas las ocasiones el detector empleado es ultravioleta-visible, como es en el caso de Andreo-Martínez [16], aunque en algunos artículos aparece acoplado con índice de refracción [7], [15], [22], [26]-[24]. En otros casos se utiliza como detector espectrofotometría de masas cuando se trata de un análisis de GFC [14], detector MALS [27] o un detector de diferencia de viscosidades [28].

Después de este análisis bibliográfico se observa la gran dificultad que genera el análisis de las diferentes muestras de lignina debido a su gran heterogeneidad asociada a su

¹ La cromatografía de filtración en gel es una técnica que se utiliza para caracterizar la distribución de masas moleculares de polímeros solubles en agua.

estructura y su diferente solubilidad. Es muy complicado comparar los resultados debido a las diferencias entre los sistemas cromatográficos empleados o pretratamiento. Aunque estos dos parámetros ya le proporcionan por si mismos grandes diferencias es el propio origen de la lignina la que proporciona inicialmente una estructura completamente variopinta en cada caso de análisis.

El M_w de las ligninas analizadas en la bibliografía varía entre 2000 y 20000 g/mol. Los resultados obtenidos en el caso práctico ($M_w < 3200$ g/mol) se incluyen en este rango, excepto para el producto de efluente industrial que está un poco por debajo (1200-1500 g/mol). Se realiza una comparativa de datos entre los resultados del caso práctico y los artículos de la bibliografía centrada en los análisis que se han llevado a cabo en las mismas condiciones de preparación de la muestra, análisis en GPC con una fase móvil compuesta por THF y patrones de poliestireno y con el mismo modo de obtención [7][22].

Si se comparan los valores obtenidos para lignina organosolv por disolución directa en THF, los valores obtenidos del caso práctico, $M_w = 2000-2400$ g/mol serían similares a los encontrados por Andreo-Martínez [16] con M_w en el rango 1322-3406 (g/mol) dependiendo de las condiciones de extracción. Hay que tener en cuenta que los patrones utilizados no son exactamente los mismos, ya que Andreo-Martínez [16] emplea patrones de poliestirensulfato de sodio, mientras que en el caso práctico se utilizó poliestireno. Para la lignina organosolv acetobrominada el valor obtenido por Lange [7] fue algo superior $M_w = 5000$ g/mol mientras que en el artículo de Asikkala [22] donde también se tiene presente una lignina organosolv acetobrominada pero de origen de madera molida el valor de M_w es muy superior al del caso práctico, 10000 g/mol.

Para la lignina kraft (que es comercialmente la más similar a la lignina alcalina) los valores M_w del derivado acetobrominado referidos por Asikkala [22] varían entre 3900 y 8000 g/mol dependiendo del tipo de madera, mientras que la lignina alcalina del caso práctico está en M_w torno a 2900 g/mol, pero no se tiene información del tipo de madera.

Tabla 5: Información artículo Andrianova 2018 [14]

REF.	TIPO DE MUESTRA Y MÉTODO OBTENCIÓN LIGNINA	PRETRATAMIENTO	COLUMNA GPC Y CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS	DETECTOR	RANGO PM
Andrianova 2018 [14]	Madera dura y blanda variedad no detallada Proceso alcalino. Madera blanda kraft.	Acetilación. GPC: Disolución en THF:agua 1:1 y dilución en THF para mantener contenido en agua $\leq 10\%$. GFC: disolución en ACN:agua 1: 1 (v/v)	Comparan diferentes sistemas de columnas. Columnas GPC: 1. Jordi Gel GBR 100-GPC (10 mm \times 250 mm), tamaño partícula 5 μ m, tamaño poro 100 \AA y precolumna Jordi Gel GBR 500 (10x 250 mm). 2.PLgel 1000 \AA (7,5 x 300 mm), tamaño partícula 5 μ m, tamaño poro 1000 \AA con precolumna PLgel (7.5 mm \times 50 mm). 3.PLgel 500 \AA (7,5 x 300 mm), tamaño partícula 10 μ m, tamaño poro 500 \AA con precolumna PLgel (7.5 mm \times 50 mm). Fase móvil: THF 1 mL/min. $T_{\text{columna}} = 25^{\circ}\text{C}$ Volumen inyección: 100 μ L. GFC: Columna Ultrahydrogel (7.8 x 300 mm), tamaño de partícula 6 μ m, tamaño de poro 120 \AA con precolumna Ultrahydrogel (6 mm x 40 mm). Fase móvil: acetonitrilo:agua (1:4, v/v) con acetato de amonio 0.5 mM 0.6 mL/min. Volumen inyección: 100 μ L.	Detector UV (212-750 nm) para GPC y espectrometría de masas para GFC	Se usan diferentes patrones dependiendo del tipo de columna: poliestireno o polimetilmetacrilato para GPC y. polietilenglicol y poliestiren sulfonato sódico para GFC Comparan efecto de cada sistema en patrones de lignina. Lignina con columna PLgel 1000 \AA : $M_w = 2740\text{-}3060$ g/mol. $M_n = 1630\text{-}1900$ g/mol.

Tabla 6: Información artículos Asikkala 2019 [22] y Himmel 1990 [26]

<i>REF.</i>	<i>TIPO DE MUESTRA Y MÉTODO DE OBTENCIÓN</i>	<i>PRETRATAMIENTO</i>	<i>COLUMNA GPC Y CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS</i>	<i>DETECTOR</i>	<i>RANGO PM</i>
Asikkala 2019 [22]	Variedad no detallada Madera molida (MWL). Lignina Kraft.	Acetobrominación. Acetilación.	2 columnas en serie (300 mm × 7.8 mm) Styragel HR-5E y Styragel HR-1, y precolumna (30 mm × 4.6 mm). Fase móvil: THF 0,5 ml/min.	Detector UV 280 nm e índice de refracción	Calibrado con patrones de poliestireno. Lignina: Mw = 3300-20000 g/mol Mn = 100-3000 g/mol Alta variabilidad dependiendo del tipo de derivatización
Himmel 1990 [26]	Madera de álamo. Molienda de bolas. Extracción alcalina /Explosión de vapor. Tratamiento organosolv. Hidrólisis diluida de ácido sulfúrico seguida de extracción con hidróxido de sodio.	Acetilación.	3 columnas en serie Beckman μ Spherogel (7.8 mm x 30 mm) de tamaño de poro 10000, 1000 y 500 Å. Fase móvil: THF Volumen de inyección: 225 μ L	Detector UV λ 260 nm e índice de refracción	Calibración con patrones de poliestireno. Ligninas: Mw (UV) = 2800-12000 g/mol Mn (UV) = 610-3930 g/mol PDI(UV) = 1,4-4,8.

Tabla 7: Información artículos Chum 1987 [17], Glasser 2013 [28] y Lange 2016 [7]

REF.	TIPO DE MUESTRA Y MÉTODO DE OBTENCIÓN	PRETRATAMIENTO	COLUMNA GPC Y CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS	DETECTOR	RANGO PM
Chum 1987 [17]	2 variedades de álamo (<i>Populus tremuloides</i> L. y <i>Populus trichocarpa</i> L.). Extracto alcalino/Explosión de vapor. Organosolv. Molienda de bolas.	Acetilación	4 columnas μ Spherogel de tamaño de poro 1000; 500 y 2 x 100Å. Fase móvil: THF/ DMF, 0,5-1 ml/min. Añaden LiBr al DMF para evitar el comportamiento asociativo de las ligninas. Volumen de inyección =30- 50 μ L	Detector UV λ 265-400 nm	Calibración con patrones de poliestireno, polímeros Igepal y compuestos modelo de ligninas. Lignina: Mw = 2100-5100 g/mol Mn = 695-1500 g/mol PDI = 2.7-3.5
Glasser 2013 [28]	Diferentes plantas, que incluyen Madera pino, eucalipto y caña de azúcar. Proceso pulpa kraft, organosolv. Explosión de vapor. Autohidrolisis.	Acetilación	3 columnas UltraStyragel con tamaño de poro 10 ³ Å, 10 ⁴ Å y 10 ⁶ Å. Fase móvil THF = 1 ml/min.	Detector de diferencia de viscosidad e índice de refracción	Calibrado con patrones de poliestireno. Lignina: Mw = 3700-19800 g/mol Mn = 1300-2600 g/mol PDI = 2.3-11.4
Lange 2016 [7]	Madera de abeto de Noruega. Paja de trigo. Para la madera de abeto de Noruega molienda (NS MWL) o acidólisis enzimática suave (NS EMAL). Para la paja de trigo, tratamiento organosolv (WS OSL).	Acetobrominación. Acetilación.	2 o 3 columnas en serie Agilent PLgel 5 μ m (7.5 mm x 30 mm) de tamaño de poro 10000 Å, 1000 Å, y en el caso de tres columnas, 500 Å. Fase móvil: THF 0,75ml/min a 40°C. Volumen inyección: 20 μ L.	Detector UV λ =280 nm e índice de refracción	Calibración con patrones de poliestireno. Ligninas: Mw = 4600-13600 g/mol Mn = 750-1400 g/mol PDI = 4,1-18

Tabla 8: Información artículos Pellinen 1985 [15] y 1985b [23]

<i>REF.</i>	<i>TIPO DE MUESTRA Y MÉTODO DE OBTENCIÓN</i>	<i>PRETRATAMIENTO</i>	<i>COLUMNA GPC Y CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS</i>	<i>DETECTOR</i>	<i>RANGO PM</i>
Pellinen 1985 [15] y 1985b [23]	Madera de abedul. Madera de álamo. Madera de pino. Explosión de madera de abedul. Explosión de madera de álamo. Madera blanda Kraft de madera de pino.	Acetilación. Sililación.	Serie de columnas Ultrastyrigel de copolímero de estirendivinilbenceno (30 X 0,8 cm Waters) 100 Å y 500 Å. Fase móvil: THF 1 ml/min.	Detector UV λ 262 nm para patrones de poliestireno y λ 280 nm para ligninas y detector de índice de refracción.	Calibración con patrones de poliestireno y 10 compuestos modelo de lignina. Ligninas: 1. Calibración con patrones de poliestireno: Mw = 2330-12110 g/mol Mn = 460-2160 g/mol PDI = 2.97-7.54 2. Calibración con compuestos modelo: Mw = 3000-9350 g/mol Mn = 540-2530 g/mol PDI = 2.50-5.70

Tabla 9: Información artículos Sulaeva 2017 [24] y Grigory Zinovyev 2018 [27]

<i>REF.</i>	<i>TIPO DE MUESTRA Y MÉTODO DE OBTENCIÓN</i>	<i>PRETRATAMIENTO</i>	<i>COLUMNA GPC Y CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS</i>	<i>DETECTOR</i>	<i>RANGO PM</i>
Sulaeva 2017 [24]	Cáñamo, paja de trigo y otros no detallados Organosolv. Lignosulfonatos. Lignina kraft. Soda.	Disolución en DMSO/LiBr	GPC: Tres columnas Agilent PolarGel M (7.5x300 mm) tamaño de partícula de 5 mm y una precolumna (7.5x50 mm). T _{columna} = 40°C. Volumen de inyección = 10 µL. UPLC: Columnas: Acquity APC XT 450, 200, 125 (4.6 x 75 mm) 2.5 mm tamaño partícula, y 45 Å, 1.7 mm tamaño partícula, y precolumna. T _{columna} = 90°C Volumen inyección = 5 µL. Fase móvil para GPC y UPLC: DMSO/LiBr 0,5% (p/v) 0.5 mL/min	Detector UV λ 280 nm e índice de refracción.	Calibración con patrones de sales de sodio de poliestiren sulfonato. M _w = 1849-8420 g/mol M _n = 281-842 g/mol PDI = 7,01-17,54 APC (UPLC): M _w = 2018-10122 g/mol M _n = 269-739 g/mol PDI = 7,5-18,4
Grigory Zinovyev 2018 [27]	Origen no detallado para todas las muestras, incluye paja de trigo y lignina de pino. Kraft. Lignina de madera molida. Organosolv. Lignosulfonatos.	Disolución en DMSO/LiBr	3 columnas PolarGel M (7.5 x 300 mm), tamaño de partícula 5 mm y precolumna Agilent PolarGel M (7.5 x 50 mm). T _{columna} = 35°C Fase móvil: DMSO/LiBr 0,5% (p/v) 0.5 mL/min Volumen de inyección: 10 µL.	Detector MALS	Calibración con patrones de sal de sodio de poliestiren sulfonato y pululano. M _w = 14000-187000 g/mol M _n = 1700-6000 g/mol PDI = 2,4-62,3

Tabla 10: Información artículos Andreo-Martínez 2020 [16] y Himmel 1983 [25]

<i>REF.</i>	<i>TIPO DE MUESTRA Y MÉTODO DE OBTENCIÓN</i>	<i>PRETRATAMIENTO</i>	<i>COLUMNA GPC Y CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS</i>	<i>DETECTOR</i>	<i>RANGO PM</i>
Andreo-Martínez 2020 [16]	Cáscaras de almendra Organosolv.	Fraccionamiento del extracto con tetrahidrofurano	Columna Styragel HR3 (7.8 × 300 mm, 5 μm). Fase móvil: THF 0,5 ml/min. Volumen inyección: 40μL.	Detector UV λ=280 nm	Calibración con patrones de poliestireno y 2 compuestos modelo de monómeros de lignina. Ligninas (varían condiciones de extracción): Mw = 1322-3406 (g/mol) Mn = 482.5-1384.5 (g/mol) PDI = 2.14-2.74
Himmel 1983 [25]	Madera de álamo. Extracción alcalina/Explosión de vapor.	Fraccionamiento del extracto en función del pH. Solubilización de la lignina en la fase móvil.	3 columnas en serie μSpherogel (300 x 8,0 mm diámetro interno) 2 x 100 Å y 500 Å. Fase móvil: dioxano-cloroformo (50:50) a 1 ml/min. Volumen de inyección 50 μL.	Detector UV λ 280 nm	Calibración con patrones de poliestireno y 5 compuestos modelo de lignina. Lignina: Mw = 1980-2130 g/mol Mn = 925-1070 g/mol PDI = 2.0-2.1

4. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO DEL USO DE LIGNINAS EN MATERIALES CON PROPIEDADES ELECTRICAS

Se ha realizado una selección de 10 artículos en los que se estudia el uso de ligninas en materiales poliméricos compuestos con propiedades eléctricas. Se ha extraído la siguiente información: tipo de lignina utilizada, material compuesto y técnica de obtención y aplicación (*Tabla 11*). En el Anexo (Tablas 13-18) se amplían los detalles de la preparación del compuesto y las propiedades eléctricas de cada material.

En los artículos revisados el origen de la lignina o lignina-celulosa es muy diverso, obtenida por hidrólisis enzimática [29], organosolv [30], lignosulfonato [31], kraft [32], o alcalina [33][34], a partir de licor negro de la industria papelera [35] o lignina comercial cuyo origen no se especifica [36][37]. En uno de ellos se utilizan fibras de lignocelulosa [38]. En la mayoría de los casos no se realiza ningún pretratamiento de la lignina antes de utilizarla, aunque en algunos artículos se lleva a cabo su purificación con membranas de peso molecular [31] o por medio de cambios de pH [34].

Los materiales compuestos y técnicas de obtención también son bastante dispares. En varios artículos se lleva a cabo la carbonización de la lignina para proporcionarle conductividad eléctrica. La conductividad eléctrica es la capacidad que tiene un cuerpo en permitir el paso de la corriente eléctrica a través de él y se mide en siemens por metro (S/m) [39]. Así, en el artículo de Bozó [29] se somete a pirolisis antes de combinarla con un material no conductor, PLA por extrusión. El uso de lignina pirolizada incrementa el nivel de conductividad del material compuesto comparado con los nanotubos de carbono, y tiene un nivel de apantallamiento bastante próximo al de los nanotubos. Lo explican porque con la pirolisis se produce la grafitización del carbono, aparece una estructura resonante de carbonos conjugados que determinan por espectroscopía de fotoelectrón de rayos X. Culebras [30] y Lai [32] combinan con los materiales no conductores PLA o TPU mediante electrospinning y posteriormente se carbonizan las fibras obtenidas. Culebras [30] estudia su aplicación como electrodos en baterías de ion Li. Se mide la capacidad específica de los electrodos lignina/TPU y se observa que está por debajo de la capacidad teórica del grafito (372 mAh/g) mientras que las obtenidas a partir de lignina/PLA presentan una capacidad específica notablemente más alta, que se atribuye a su alta porosidad tras la carbonización.

Tabla 11: Tabla resumen del estudio bibliográfico de las ligninas y sus aplicaciones eléctricas.

REF.	TIPO DE LIGNINA	MATERIAL COMPUESTO Y TÉCNICA DE OBTENCIÓN	APLICACIÓN
Bozó 2021 [29]	Hidrólisis enzimática	PLA/lignina pirolizada obtenido mediante extrusión	Apantallamiento electromagnético
Culebras 2019 [30]	Organosolv	Lignina/ ácido poliláctico (PLA) y lignina/ poliuretano elastomérico termoplástico (TPU) obtenido mediante electrospinning seguido de carbonización	Electrodos en baterías ion Li
Dianat 2021 [31]	Ligno-sulfonato	Polianilina/lignosulfonato (PANI-LS) obtenido por electrodeposición	Electrodo flexible para aplicación en supercondensadores
Lai 2014 [32]	Lignina Kraft (4% S)	Nanofibras de carbono Lignina/polivinilalcohol (PVA) obtenidas por electrospinning y carbonización	Electrodo flexible para aplicación en supercondensadores
Razaq 2015 [38]	Fibras de lignocelulosa	Polianilina/lignocelulosa obtenida por polimerización oxidativa de polianilina sobre las fibras de lignocelulosa blanqueadas	Electrodo flexible para aplicaciones de intercambio iónico y almacenaje de carga
Shahabadi 2017 [36]	Lignina de madera blanda	Preparación de nanocomposites de grafeno modificado con lignina (LMG) y poliuretano estabilizado en agua (WPU) mediante mezcla en disolución y casting	Posible prevención de la corrosión por pasivación y en recubrimientos antiestáticos
Tanguy 2021 [33]	Lignina obtenida de extracción alcalina	Composite de nanofibras de celulosa-lignina (LCNF) con óxido de grafeno reducido (rGO) y polianilina (PANI) obtenido por polimerización de PANI sobre películas de LCNF/rGO	Electrodo flexible para aplicación en supercondensadores
Wang 2019 [35]	Lignina obtenida a partir industria de la pulpa y el papel	Composite polianilina-lignina (PANI/LG) obtenido por polimerización in situ de PANI sobre la lignina	Electrodo para aplicación en supercondensadores
Wen 2021 [37]	Lignina comercial	Muestra de carbon procedente de polianilina y lignina (PANI-LG), obtenida tras su mezcla en suspensión y posterior calcinación	Aplicación en absorción de electromagnética
Ye 2017 [34]	Lignina alcalina	Aerogel basado en óxido de grafeno reducido obtenido por carbonización hidrotérmica, utilizando lignina para dirigir su morfología 3D	Electrodo para aplicación en supercondensadores

Lai 2014 [32] analiza el composite formado por nanofibras de carbono lignina/PVA con

diferentes proporciones de lignina en una aplicación de electrodos para supercondensadores. En este caso se obtienen mejores resultados de capacitancia cuanto mayor es la proporción de lignina empleada. La capacitancia específica es la capacidad de un cuerpo de almacenar energía en forma de carga eléctrica y se mide en faradios (F) [40].

En otros artículos se combina la lignina con un polímero conductor de la corriente eléctrica como el PANI o grafeno. Así, se obtiene PANI con lignosulfonato (PANI-LS) por polimerización de polianilina en presencia de lignosulfonato [31], PANI-lignocelulosa por recubrimiento del PANI sobre fibras de lignocelulosa [38] y PANI-LG mediante polimerización in situ de PANI sobre lignina [35][37]. El material compuesto PANI lignina mejora notablemente la conductividad y capacitancia específica respecto al PANI [31][35]. Se explica porque la lignina tiene grupos quinona que pueden transformarse en hidroquinona, siendo muy útiles para el almacenamiento de carga. El grupo sulfonato actúa como dopante y reservóreo de protones facilitando las reacciones redox y mejorando la capacidad de almacenaje de carga del composite PANI-lignina [31].

Con relación a la combinación de lignina con grafeno, Shahabadi [36] prepara un nanocomposite de grafeno modificado con lignina (LMG) y poliuretano estabilizado en agua (TPU) mediante mezcla en disolución y casting. El composite WPU/LMG 5wt% permite alcanzar un nivel de conductividad de 0,276 S/m. Por otra parte, Ye [34] obtiene un aerogel basado en óxido de grafeno reducido obtenido por carbonización hidrotérmica utilizando lignina para dirigir su morfología en 3D. Además, comparan diferentes proporciones de lignina y grafeno y observan que la conductividad disminuye al aumentar la proporción de lignina mientras que la capacidad específica mejora hasta aumentar la lignina a la proporción 1:1 (HLRGO11) y empeora para proporciones mayores. Explican sus resultados porque la lignina confiere estructura porosa y RGO alta conductividad eléctrica. Tanguy [33] estudia un material que combina los tres componentes, grafeno (rGO), nanocelulosa-lignina (LCNF) y polianilina llevando a cabo la polimerización de PANI sobre películas de LCNF/rGO. La presencia de lignina mejora un 68% la capacitancia con respecto a un electrodo similar sin lignina (CNF).

En la mayoría de los artículos se estudia su uso como electrodos para su aplicación en supercondensadores o dispositivos de almacenamiento de carga [30]-[35],[38]. En dos de ellos se estudia su eficacia en apantallamiento electromagnético [29][37] y Shahabadi [36] se propone su aplicación en prevención de la corrosión y en recubrimientos

antiestáticos.

Es difícil comparar los artículos entre sí ya que las propiedades medidas dependen de la aplicación que se vaya a dar al material y los ensayos no están siempre realizados en las mismas condiciones. Cuando la lignina se combina con un material no conductor los valores de conductividad más altos son los obtenidos por Bozó [29], 2,3 S/m, con la mezcla PLA/lignina pirolizada al 60%. Combinado con un material conductor como PANI o grafeno los mejores valores serían los de PANI/lignosulfonato [31] que presenta una conductividad de 13500 S/m y capacitancia específica de 1200 F/g a una densidad de corriente de 1 A/g, con buena retención de capacitancia hasta 1500 ciclos de carga /descarga, pero la capacitancia está medida a diferentes valores de densidad de corriente dependiendo del artículo.

CONCLUSIONES

Caso práctico

Castellano

La determinación de las masas moleculares de las ligninas es compleja dada las limitaciones de disponibilidad de patrones con una estructura similar. Además, el método de obtención y tratamiento de las ligninas genera grandes diferencias en sus estructuras lo que conlleva grandes variaciones entre sus valores de masa molecular. El método de análisis utilizado es robusto ya que se ha confirmado su reproducibilidad con una muestra de lignina patrón y la estabilidad de las muestras de lignina derivatizadas depende del método de obtención de la lignina.

Para caracterizar la masa molecular de muestras mediante GPC las curvas de distribución y los valores promedio aportan información complementaria, de forma cualitativa y cuantitativa. Se ha determinado que la muestra más heterogénea es la obtenida a partir del efluente industrial.

Galego

A determinación das masas moleculares das ligninas resulta complexa dadas as limitacións de dispoñibilidade de patróns cunha estrutura similar. Ademais, o método de obtención e tratamento das ligninas xera grandes diferenzas nas súas estruturas o que leva a grandes variacións entre os seus valores de masa molecular. O método de análise

utilizado é robusto xa que se confirmou a súa reproducibilidade cunha mostra de lignina patrón e a estabilidade das mostras de lignina derivatizada depende do método de obtención da lignina.

Para caracterizar a masa molecular das mostras mediante GPC, as curvas de distribución e os valores medios proporcionan información complementaria, cualitativa e cuantitativa. Determinouse que a mostra máis heteroxénea é a obtida do efluente industrial.

English

Carrying out the determination of the molecular mass of lignins is complex due to the limitations of availability of standards. In addition, the method of obtaining and treating the samples generates large differences in the structures of the lignins, which leads to large variations between their molecular mass values. The analytical method used is robust since its reproducibility has been confirmed with a standard lignin sample. The stability of the derivatized lignin samples depends on the method of obtaining the lignin.

To characterize the molecular mass of samples by means of GPC, the distribution curves and the average values provide complementary information, qualitatively and quantitatively. It has been determined that the most heterogeneous sample is the one obtained from the industrial effluent.

Estudio bibliográfico de la determinación de las masas moleculares de las ligninas con GPC

Castellano

El estudio bibliográfico realizado ha mostrado las dificultades de comparar los resultados de masas moleculares de ligninas entre los diferentes artículos o de los mismos con el caso práctico analizado. Los diferentes disolventes empleados, condicionados por la heterogeneidad estructural de la lignina y su diferente capacidad de solubilizarse, el uso de diferentes sistemas cromatográficos (GPC, GFC), el origen, el método de obtención y el pretratamiento son factores que hacen variar de manera destacable los valores de masa molecular de la lignina. Los resultados obtenidos en el caso práctico para las ligninas alcalina y organosolv (2000-3000 g/mol) están dentro del rango dado por la bibliografía en los artículos que presentaban una mayor semejanza en el tipo de muestra y análisis. Con valores inferiores a 2000 g/mol y alta heterogeneidad está la lignina procedente del efluente industrial que no está contemplada en ninguno de los artículos revisados.

O estudo bibliográfico realizado mostrou as dificultades de comparar os resultados de masas moleculares de ligninas entre os distintos artigos ou dos mesmos co caso práctico analizado. Os distintos disolventes empregados, condicionados pola heteroxeneidade estrutural da lignina e a súa diferente capacidade de solubilidade, a utilización de distintos sistemas cromatográficos (GPC, GFC), a orixe, o método de obtención e o pretratamento son factores que fan variar considerablemente os valores das masas moleculares da lignina. Os resultados obtidos no caso práctico para as ligninas alcalina e organosolv (2000-3000 g/mol) están dentro do rango dado pola bibliografía nos artigos que presentaron unha maior semellanza no tipo de mostra e análise. Con valores inferiores a 2000 g/mol e alta heteroxeneidade atópase a lignina procedente do efluente industrial que non está contemplada en ningún dos artigos revisados.

The bibliographical study carried out showed the difficulties to compare the results of molecular mass of lignins between the different articles and also with the results obtained in the practical case. The different solvents used, conditioned by the structural heterogeneity of the lignin and its different solubility, the use of different chromatographic systems (GPC, GFC), the origin, the method of obtaining and the pretreatment are factors that influence highly the values of molecular mass of lignin. The results obtained in the practical case for alkaline and organosolv lignins (2000-3000 g/mol) are within the range found in the most similar references reviewed in terms of type of sample and analysis. The lignin obtained from the industrial effluent, that showed values below 2000 g/mol and high heterogeneity, was not found in any of the articles reviewed.

Estudio bibliográfico del uso de las ligninas en materiales con propiedades eléctricas

Los artículos revisados muestran que la introducción de lignina en la fabricación de materiales compuestos permite mejorar sus propiedades eléctricas. Así, la carbonización de la lignina o del material compuesto en el que se incluye proporciona conductividad eléctrica y su uso en superconductores aumenta la capacitancia específica del material conforme se incrementa el porcentaje de lignina adicionado. Por otra parte, su combinación con materiales conductores como PANI o grafeno también proporciona un

aumento de conductividad y capacitancia específica. El uso de la lignina en un aerogel basado en óxido de grafeno reducido por carbonización hidrotérmica dirige su morfología en 3D.

Galego

Os artigos revisados mostran que a introdución de lignina na fabricación de materiais compostos permite mellorar as súas propiedades eléctricas. Así, a carbonización da lignina ou do material composto no que se inclúe proporciona condutividade eléctrica e o seu uso en supercondutores aumenta a capacidade específica do material ao incrementarse a porcentaxe de lignina engadida. Por outra parte, a súa combinación con materiais condutores como PANI ou grafeno tamén proporciona un aumento da condutividade e capacitancia específica. O uso de lignina nun aeroxel baseado en óxido de grafeno reducido pola carbonización hidrotermal dirixe a súa morfoloxía 3D.

English

The articles reviewed show that the introduction of lignin in the manufacture of composite materials allows the enhancement of their electrical properties. So, the carbonization of the lignin or the composite to whom is added provides electrical conductivity. Its use in superconductors increases the specific capacitance of the material by increasing the percentage of lignin added. On the other hand, its combination with conductive materials such as PANI or graphene also provides an increase in conductivity and specific capacitance. The use of lignin in a graphene oxide-based airgel reduced by hydrothermal carbonization directs its 3D morphology.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. Wang, D. Ouyang, Z. Zhou, S. J. Page, D. Liu, and X. Zhao, “Lignocellulosic biomass as sustainable feedstock and materials for power generation and energy storage,” *J. Energy Chem.*, vol. 57, pp. 247–280, 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2020.08.060.
- [2] J. L. Espinoza-Acosta, P. I. Torres-Chávez, J. L. Olmedo-Martínez, A. Vega-Rios, S. Flores-Gallardo, and E. A. Zaragoza-Contreras, “Lignin in storage and renewable energy applications: A review,” *J. Energy Chem.*, vol. 27, no. 5, pp. 1422–1438, 2018, doi: 10.1016/j.jechem.2018.02.015.
- [3] J. Zhu, C. Yan, X. Zhang, C. Yang, M. Jiang, and X. Zhang, “A sustainable platform of lignin: From bioresources to materials and their applications in rechargeable batteries and supercapacitors,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 76, 2020, doi: 10.1016/j.pecs.2019.100788.
- [4] A. Grossman and V. Wilfred, “Lignin-based polymers and nanomaterials,” *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 56, pp. 112–120, 2019, doi: 10.1016/j.copbio.2018.10.009.
- [5] M. Chávez Sifontes and M. E. Domine, “Lignin, Structure and Applications: Depolymerization Methods for Obtaining Aromatic Derivatives of Industrial Interest / Lignina, Estructura Y Aplicaciones: Métodos De Despolimerización Para La Obtención De Derivados Aromáticos De Interés Industrial,” *Av. en Ciencias e Ing. ISSN-e 0718-8706, Vol. 4, N°. 4, 2013, págs. 15-46*, vol. 4, no. 4, pp. 15–46, 2010.
- [6] C. Ma, T. H. Kim, K. Liu, M. G. Ma, S. E. Choi, and C. Si, “Multifunctional Lignin-Based Composite Materials for Emerging Applications,” *Front. Bioeng. Biotechnol.*, vol. 9, no. July, pp. 1–12, 2021, doi: 10.3389/fbioe.2021.708976.
- [7] H. Lange, F. Rulli, and C. Crestini, “Gel Permeation Chromatography in Determining Molecular Weights of Lignins: Critical Aspects Revisited for Improved Utility in the Development of Novel Materials,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 10, pp. 5167–5180, 2016, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b00929.
- [8] ““(PDF) Principios de análisis instrumental, 6ta Edición Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch’ 2008 Cengage Learning Ed.ISBN-13:978-607481-390-6, ISBN-10: 607-48139-6.”
https://www.academia.edu/37326567/Principios_de_análisis_instrumental_6ta_Edición_Douglas_A_Skoog_LIBROSVIRTUAL (accessed Feb. 06, 2022).
- [9] A. O. Mora, “Cromatografía de exclusión por tamaño análisis del polietilenglicol,” pp. 1–50, 2017.
- [10] G. Zinovyev *et al.*, “Getting Closer to Absolute Molar Masses of Technical Lignins,” *ChemSusChem*, vol. 11, no. 18, pp. 3259–3268, 2018, doi: 10.1002/cssc.201801177.
- [11] C. G. H. Ramos, “Caracterización molecular de copolímeros de estireno por la técnica de cromatografía de permeación en gel,” 2008.
- [12] C. Gutierrez, A. Burdó, and J. Cegarra, “Cromatografía de exclusión: análisis de la distribución de pesos moleculares en siliconas por GPC,” *Boletín Intexter (U.P.C.)*, no. 135, pp. 33–40, 2009, [Online]. Available: https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099/13132/LA_CROMATOLOGRAFÍA_DE_EXCLUSIÓN,_ANÁLISIS_DE_LA_DISTRIBUCIÓN_DE_PESOS.pdf.
- [13] A. R. Cooper, A. R. Bruzzone, J. H. Cain, and E. M. Barrall, “Gel permeation chromatography: Physical characterization and chromatographic properties of

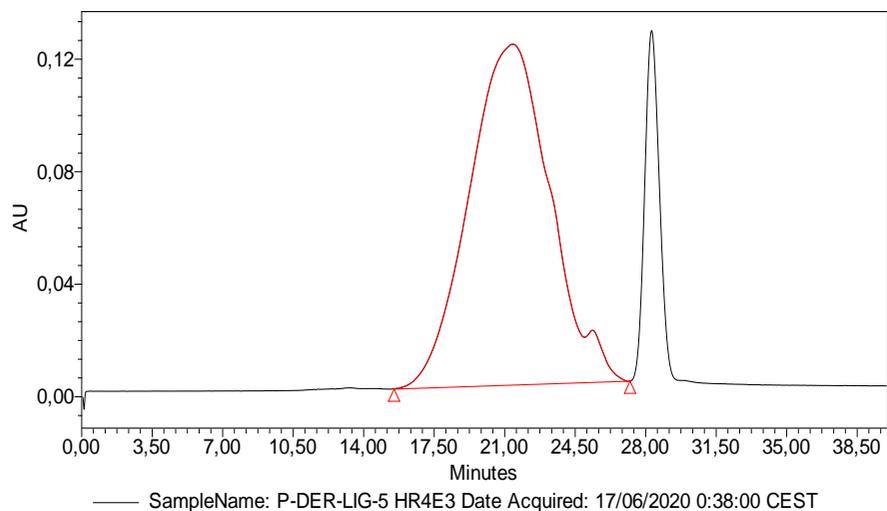
- corning porous glasses,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 15, no. 3, pp. 571–588, 1971, doi: 10.1002/app.1971.070150306.
- [14] A. A. Andrianova *et al.*, “Size exclusion chromatography of lignin: The mechanistic aspects and elimination of undesired secondary interactions,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1534, pp. 101–110, 2018, doi: 10.1016/j.chroma.2017.12.051.
- [15] J. Pellinen, *High-performance size-exclusion chromatography of lignins and its derivatives*, vol. 328. 1985.
- [16] P. Andreo-Martínez, V. M. Ortiz-Martínez, N. García-Martínez, F. J. Hernández-Fernández, A. P. de los Ríos, and J. Quesada-Medina, “A simple fractionation method and GPC analysis of organosolv extracts obtained from lignocellulosic materials,” *Biomass Convers. Biorefinery*, 2020, doi: 10.1007/s13399-019-00593-0.
- [17] H. L. Chum, D. K. Johnson, M. P. Tucker, and M. E. Himmel, “Some aspects of lignin characterization by high performance size exclusion chromatography using styrene divinylbenzene copolymer gels,” *Holzforschung*, vol. 41, no. 2, pp. 97–108, 1987, doi: 10.1515/hfsg.1987.41.2.97.
- [18] N. U. 82009-6, “española,” 1999.
- [19] N. U. 82009-1, “española,” vol. 00, no. 91, pp. 1–30, 1998.
- [20] “Proceso de Secado Spray - AKRIBIS.” <https://www.akribis.info/web/proceso-de-secado-spray/> (accessed Feb. 06, 2022).
- [21] “Tema 4. El proceso de la liofilización | Técnicas y operaciones avanzadas en el laboratorio químico (TALQ).” <http://www.ub.edu/talq/es/node/261> (accessed Feb. 06, 2022).
- [22] J. Asikkala, T. Tamminen, and D. S. Argyropoulos, “Accurate and Reproducible Determination of Lignin Molar Mass by Acetobromination,” 2012, doi: 10.1021/jf303003d.
- [23] J. Salkinoja-Salonen; Pellinen, *Aqueous size exclusion chromatograph of industrial lignins*, vol. 322. 1985.
- [24] I. Sulaeva, G. Zinovyev, J. Plankeele, and I. Sumerskii, “Fast Track to Molar-Mass Distributions of Technical Lignins,” pp. 629–635, 2017, doi: 10.1002/cssc.201601517.
- [25] M. E. Himmel, K. K. Oh, D. W. Sopher, and H. L. Chum, *High-performance size exclusion chromatography of low-molecular-weight lignins and model compounds*, vol. 267, no. C. 1983.
- [26] K. Himmel, M.E. ; Tatsumoto, K.; Grohmann, “Molecular weight distribution of aspen lignins from conventional gel permeation chromatography,” *Dk*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2015, doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [27] G. Zinovyev, I. Sulaeva, S. Podzimek, and D. Rçssner, “Getting Closer to Absolute Molar Masses of Technical Lignins,” pp. 3259–3268, 2018, doi: 10.1002/cssc.201801177.
- [28] W. G. Glasser, V. Davé, and C. E. Frazier, “Molecular weight distribution of (semi-) commercial lignin derivatives,” *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 13, no. 4, pp. 545–559, 1993, doi: 10.1080/02773819308020533.
- [29] Z. Bozó, Éva; Ervasti, Henri; Halonen, Niina; Shokouh, Seyed Hossein Hosseini; Tolvanen, Jarkko; Pitkänen, Olli; Järvinen, Topias; Pálvölgyi, Petra S.; Szamosvölgyi, Ákos; Sági, András; Konya, L. Zaccane, Marta; Montalbano, Luana; De Brauwer, Laurens; Nair, Rakesh; Martínez-Nogués, Vanesa; San Vicente Laurent, Leire; Dietrich, Thomas; Fernández De Castro, and K. Kordas, “Bioplastics and Carbon-Based Sustainable Materials, Components, and Devices:

- Toward Green Electronics,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 41, pp. 49301–49312, 2021, doi: 10.1021/acscami.1c13787.
- [30] H. Culebras, Mario; Geaney and M. N. Beaucamp, Anne; Upadhyaya, Prathviraj; Dalton, Eric; Ryan, Kevin M.; Collins, “Bio-derived Carbon Nanofibres from Lignin as High-Performance Li-Ion Anode Materials,” *ChemSusChem*, vol. 12, no. 19, pp. 4516–4521, 2019, doi: 10.1002/cssc.201901562.
- [31] M. F. Dianat, Neda; Rahmanifar, Mohammad S.; Noori, Abolhassan; El-Kady, Maher F.; Chang, Xueying; Kaner, Richard B.; Mousavi, “Polyaniline-Lignin Interpenetrating Network for Supercapacitive Energy Storage,” *Nano Lett.*, vol. 21, no. 22, pp. 9485–9493, 2021, doi: 10.1021/acs.nanolett.1c02843.
- [32] H. Lai, Chuilin; Zhou, Zhengping; Zhang, Lifeng; Wang, Xiaoxu; Zhou, Qixin; Zhao, Yong; Wang, Yechun; Wu, Xiang Fa; Zhu, Zhengtao; Fong, “Free-standing and mechanically flexible mats consisting of electrospun carbon nanofibers made from a natural product of alkali lignin as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 247, pp. 134–141, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.08.082.
- [33] N. R. Tanguy, H. Wu, S. S. Nair, K. Lian, and N. Yan, “Lignin Cellulose Nanofibrils as an Electrochemically Functional Component for High-Performance and Flexible Supercapacitor Electrodes,” *ChemSusChem*, vol. 14, no. 4, pp. 1057–1067, 2021, doi: 10.1002/cssc.202002558.
- [34] W. Ye, X. Li, J. Luo, X. Wang, and R. Sun, “Lignin as a green reductant and morphology directing agent in the fabrication of 3D graphene-based composites for high-performance supercapacitors,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 109, no. August, pp. 410–419, 2017, doi: 10.1016/j.indcrop.2017.08.047.
- [35] L. Wang, X. Li, H. Xu, and G. Wang, “Construction of polyaniline/lignin composite with interpenetrating fibrous networks and its improved electrochemical capacitance performances,” *Synth. Met.*, vol. 249, no. February, pp. 40–46, 2019, doi: 10.1016/j.synthmet.2019.01.016.
- [36] S. I. Seyed Shahabadi, J. Kong, and X. Lu, “Aqueous-Only, Green Route to Self-Healable, UV-Resistant, and Electrically Conductive Polyurethane/Graphene/Lignin Nanocomposite Coatings,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 4, pp. 3148–3157, 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b02941.
- [37] Y. Wen, Minyue; Zhao, Yan; Li, Zongru; Lai, Shengfa; Zeng, Qiuyu; Liu, Changlang; Liu, “Preparation of lignin-based carbon/polyaniline composites for advanced microwave absorber,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 111, no. September 2020, 2021, doi: 10.1016/j.diamond.2020.108219.
- [38] S. M. Razaq, Aamir; Asif, M. H.; Kalsoom, Riffat; Khan, Ather Farooq; Awan, M. S.; Ishrat, S.; Ramay, “Conductive and electroactive composite paper reinforced by coating of polyaniline on lignocelluloses fibers,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 29, pp. 3–7, 2015, doi: 10.1002/app.42293.
- [39] “Conductividad eléctrica | Gis Ibérica.” http://www.gisiberica.com/conductímetros/conductividad_eléctrica.htm (accessed Feb. 13, 2022).
- [40] “Capacitancia | Fluke.” <https://www.fluke.com/es-do/informacion/blog/electrica/que-es-la-capacitancia> (accessed Feb. 13, 2022).

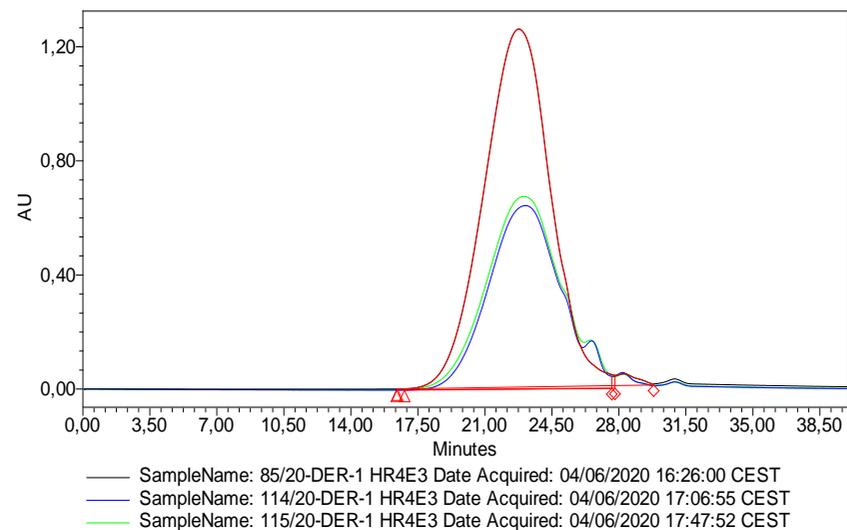
ANEXOS

Tabla 12: Resumen muestras analizadas.

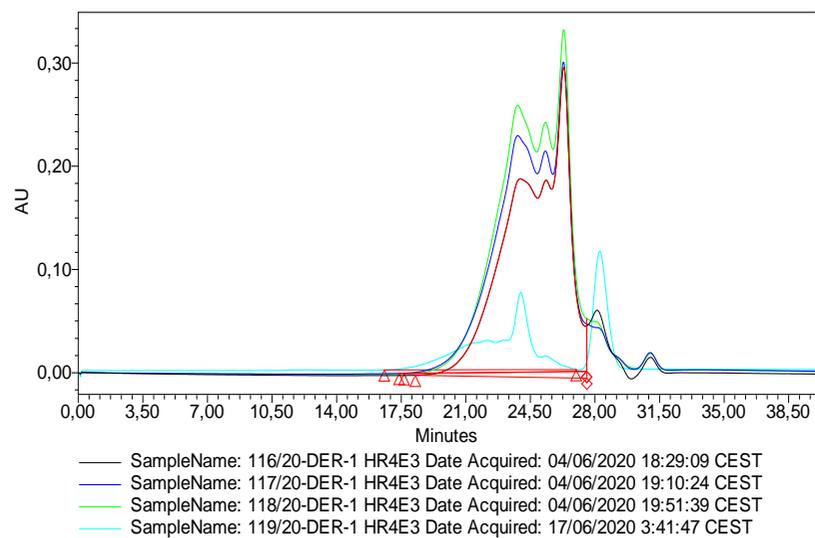
Código muestra	Origen muestra/método de obtención	Separación de la muestra sólida	Método análisis	
			Disolución en THF + GPC	Derivatización (Lange) + THF + GPC
P	Patrón lignina alcalina, bajo contenido en sulfuro SIGMA Número CAS 8068-05-1 Mw ~10,000 g/mol impurezas 4% S	X	No se disuelve (T ambiente)	✓ Se observa residuo blanco al solubilizar en THF
85/20	Muestra de lignina en suspensión acuosa obtenida mediante tratamiento organosolv.	Adición de agua 1:7 Separación por decantación Spray-dryer	✓	✓
114/20		Adición de agua 1:7 Separación por decantación (fondo) Liofilización	✓	✓
115/20		Adición de agua 1:7 Separación por decantación (sobrenadante) Liofilización	✓	✓
116/20	Efluente industrial procedente del desfibrado de explosión de vapor.	Adición de agua 1:7 Separación por decantación Liofilización	No se disuelve (T ambiente)	✓ Se observa residuo sin solubilizar durante la derivatización
117/20		Adición de agua 1:7 Separación por decantación (sobrenadante) Liofilización		✓ residuo sin solubilizar durante la derivatización
118/20		Adición de agua 1:7 Separación por decantación (fondo) Liofilización		✓ residuo sin solubilizar durante la derivatización
119/20		Sin adición de agua Separación por decantación Liofilización		✓ residuo sin solubilizar durante la derivatización



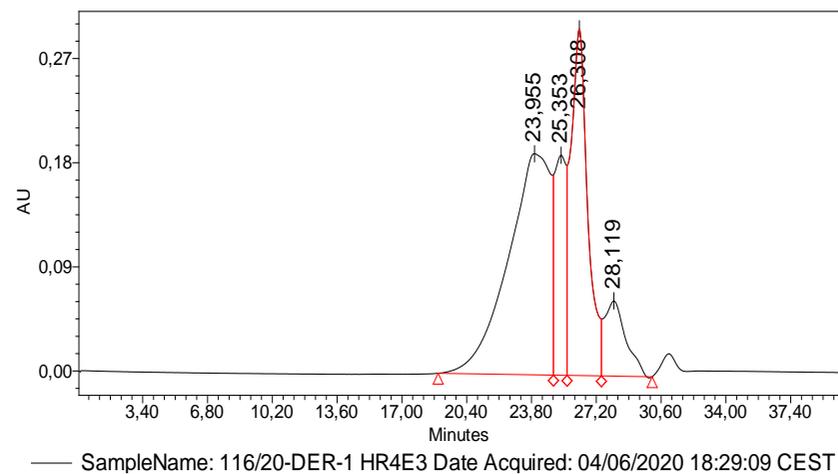
A) Lignina alcalina



B) Lignina organosolv



C) Lignina efluente industrial



D) Lignina efluente industrial

Tabla 13: Información detallada artículos Bozó 2021 [29] y Culebras 2019 [30]

Bozó 2021 [29]	TIPO DE LIGNINA	Lignina de madera de pino y abeto obtenida por hidrólisis enzimática.
	PRETRATAMIENTO DE LA LIGNINA	Pirólisis de la lignina hidrolizada en un horno con T= 800-1100°C durante 20h en atmósfera de Ar. Posteriormente se enfría y se tritura hasta obtener una distribución de tamaño de partículas entre ~50nm y 50µm.
	COMPOSITE Y TÉCNICA DE OBTENCIÓN	PLA/lignina pirolizada obtenido mediante extrusión de doble tornillo a 210°C (35 rpm por 30 min) e inserción en una prensa caliente (190°C). Se compara con un composite de PLA y nanotubos de carbono (MWCNT) obtenido en las mismas condiciones.
	APLICACIÓN Y PROPIEDADES ELÉCTRICAS	Aplicación en apantallamiento electromagnético. Conductividades: PLA/PL (60 wt% de lignina pirolizada) = 2,3 S/m PLA/MWCNT (33 wt%) = 0,2 S/m Apantallamiento electromagnético (18-26.5 GHz): PLA/PL (60 wt% de lignin pirolizada) > 32 dB PLA/MWCNT (33 wt%) > 40 dB El uso de lignina pirolizada incrementa la conductividad comparado con los nanotubos de carbono, y tiene un nivel de apantallamiento bastante próximo al de los nanotubos.
Culebras 2019 [30]	TIPO DE LIGNINA	Lignina de madera dura organosolv
	PRETRATAMIENTO DE LA LIGNINA	No se somete a ningún tratamiento.
	COMPOSITE Y TÉCNICA DE OBTENCIÓN	Lignina/ ácido poliláctico (PLA) y lignina/ poliuretano elastomérico termoplástico (TPU) obtenido mediante electrospinning seguido de carbonización. Disolución de PLA en THF:DMF 1:1 y de TPU en DMF y adición de lignina en disolución para obtener las nanofibras por electrospinning. Adición de MDI (metilen difenil diisocianato) como entrecruzante para mejorar la estabilización de las nanofibras. Estabilización en aire de las nanofibras con un gradiente de temperatura en varios pasos, a 150 °C durante 14h, 200 °C y posteriormente 250 °C, manteniéndola en ambas 1h. Carbonización de la nanofibras a 900 °C bajo un flujo de N ₂ durante 30 min.
APLICACIÓN Y PROPIEDADES ELÉCTRICAS	Aplicación como electrodos en baterías ion Li. Capacidad específica tras 100 ciclos de carga/descarga: Lignina/TPU (50:50) = 280 mAh/g Lignina/TPU (70:30) = 230 mAh/g Capacidad específica tras 500 ciclos de carga/descarga: Lignina/PLA (50:50) = 611 mAh/g Lignina/PLA (70:30) = 572 mAh/g La capacidad específica de los electrodos lignina/TPU está por debajo de la capacidad teórica del grafito (372 mAh/g) mientras que las obtenidas a partir de lignina/PLA presentan una capacidad específica notablemente más alta, que se atribuye a su alta porosidad tras la carbonización.	

Tabla 14: Información detallada artículos Dianat 2021 [31] y Lai 2014 [32]

Dianat 2021 [31]	TIPO DE LIGNINA	Lignosulfonato
	PRETRATAMIENTO DE LA LIGNINA	Purificación por destilación y filtración con membranas de 30 kDa y 1 kDa.
	COMPOSITE Y TÉCNICA DE OBTENCIÓN	<p>Polianilina/lignosulfonato (PANI-LS) obtenido por electrodeposición en un sólo paso para conseguir un electrodo con una red interconectada de polianilina-lignosulfonato. La reacción se realiza en una disolución de lignosulfato 50 ppm en ácido sulfúrico utilizando como monómero anilina (0.1M). Se prepara también un electrodo de PANI sin lignina de forma similar.</p> <p>Se fabrica un sistema simétrico de 2 electrodos de PANI-LS en un gel electrolítico con alcohol polivinílico y ácido sulfúrico y de 2 electrodos de PANI para su comparación.</p>
APLICACIÓN Y PROPIEDADES ELÉCTRICAS	<p>Electrodo flexible para aplicación en supercondensadores.</p> <p>Conductividad electrodo: PANI-LS de 13500 S/m; PANI 2500 S/m</p> <p>Capacitancia específica: PANI-LS = 1200 F/g en 1 A/g PANI = 575 F/g. Permite retener 40 y 20% de la capacitancia inicial a altas corrientes de 100 y 200 A/g mientras que la de PANI cae a 0 cuando se acerca a 100 A/g. El sistema simétrico en gel presenta alta retención de capacitancia, 87%, tras 1500 ciclos de carga/descarga. PANI-LS mejora notablemente la conductividad y capacitancia específica respecto al PANI.</p>	
Lai 2014 [32]	TIPO DE LIGNINA	Lignina Kraft (4% S)
	PRETRATAMIENTO DE LA LIGNINA	No se somete a ningún tratamiento.
	COMPOSITE Y TÉCNICA DE OBTENCIÓN	<p>Nanofibras de carbono Lignina/polivinilalcohol (PVA) obtenidas por electrospinning y carbonización (proporciones 30/70, 50/50, 70/30).</p> <p>Dispersión de lignina en agua a la cual se agrega PVA y se agita a 75 °C.</p> <p>Posteriormente se obtienen nanofibras de carbono mediante un proceso de electrohilado, seguido de la estabilización en aire de las fibras con un gradiente de temperatura hasta 220 °C y posterior carbonización a 1200 °C bajo flujo de Ar durante 1h.</p>
APLICACIÓN Y PROPIEDADES ELÉCTRICAS	<p>Electrodo flexible para aplicación en supercondensadores.</p> <p>Capacitancia gravimétrica de nanofibras lignina:PVA (70/30) en electrolito acuoso alcalino = 64 F/g con densidad de corriente de 0.400 A/g y 50 F/g a 2 A/g.</p> <p>Obtienen los mejores resultados con la mayor proporción de lignina utilizada.</p> <p>Alta retención de capacitancia (90%) después de 6000 ciclos de carga/descarga lo que indica un electrodo electroquímicamente duradero.</p>	

Tabla 15: Información detallada artículos Razaq 2015[38] y Shahabadi 2017 [36]

Razaq 2015 [38]	TIPO DE LIGNINA	Fibras de lignocelulosa de la planta <i>Typha Angustifolia</i>
	PRETRATAMIENTO DE LA LIGNINA	Blanqueamiento de las fibras de lignocelulosa. Las fibras de lignina secas se dispersan en una disolución de NaOCl al 20% a 50°C durante 4h, se filtran y se presionan hasta obtener una lámina.
	COMPOSITE Y TÉCNICA DE OBTENCIÓN	Polianilina/lignocelulosa obtenida por polimerización oxidativa de polianilina sobre las fibras de lignocelulosa blanqueadas. La reacción se realiza en agua y se utiliza como monómero anilina, oxidante persulfato de amonio (APS) y dopante ácido clorhídrico. Se obtiene una lámina de composite por filtración tras 20 h de reacción en baño de hielo.
	APLICACIÓN Y PROPIEDADES ELÉCTRICAS	Electrodo flexible para aplicaciones de intercambio iónico y almacenaje de carga. Conductividad PANI/lignocelulosa= 9×10^{-2} S/cm Capacidad de carga máxima del compuesto PANI/lignocelulosa de 52,3 C/g en una solución de HCl 2M.
Shahabadi 2017 [36]	TIPO DE LIGNINA	Lignina de madera blanda
	PRETRATAMIENTO DE LA LIGNINA	No se somete a ningún tratamiento.
	COMPOSITE Y TÉCNICA DE OBTENCIÓN	Preparación de nanocomposites de grafeno modificado con lignina (LMG) y poliuretano estabilizado en agua (WPU) mediante mezcla en disolución y casting. Preparación de LMG por mezcla en disolución, aproximadamente 10% de lignina. Se añade el grafito a una disolución acuosa de lignina, se dispersa con energía de ultrasonidos durante 8h y se separa tras centrifugación. Para obtener WPU/LMG se añade WPU en una solución de LMG, se mezcla con energía de ultrasonidos durante 1,5h y se elimina el disolvente a 50°C. Se obtienen películas de espesor $\sim 120 \mu\text{m}$.
	APLICACIÓN Y PROPIEDADES ELÉCTRICAS	Conductividades: LMG = 3673 S/m. WPU/LMG 1wt% = $4,44 \times 10^{-4}$ S/m WPU/LMG 3wt% = $8,13 \times 10^{-3}$ S/m WPU/LMG 5wt% = 0,276 S/m Podría utilizarse en prevención de la corrosión por pasivación y en recubrimientos antiestáticos. Grafeno y lignina muestran además un efecto sinérgico para proporcionar protección UV.

Tabla 16: Información detallada artículos Tanguy 2021 [33] y Wang 2019 [35]

Tanguy 2021 [33]	TIPO DE LIGNINA	Lignina obtenida de corteza de cedro mediante extracción alcalina
	PRETRATAMIENTO DE LA LIGNINA	Obtención de nanofibras de celulosa lignina (LCNF) por molienda. Obtención de nanofibras de celulosa (CNF) tras la eliminación de la lignina mediante un tratamiento clorito.
	COMPOSITE Y TÉCNICA DE OBTENCIÓN	Composite de LCNF con óxido de grafeno reducido (rGO) y polianilina (PANI) obtenido por polimerización de PANI sobre películas de LCNF/rGO. Las películas de LCNF/rGO se obtienen mediante la mezcla previa de los componentes en disolución y filtración (5, 10, 20%). Sobre la película obtenida se lleva a cabo la polimerización de PANI in situ empleando ácido fítico como dopante, anilina como monómero y persulfato de amonio como oxidante, en medio acuoso. Se prepara un electrodo sin lignina de forma similar sobre CNF, para su comparación.
	APLICACIÓN Y PROPIEDADES ELÉCTRICAS	Electrodo flexible para aplicación en supercondensadores. Capacitancia específica del electrodo LCNF/rGO (20)/PANI = 733 F/g a 0.5 A/g; contiene 20% de rGO, 80% LCNF y 17% de PANI calculado de forma adicional. Alta retención de capacitancia, 87%, después de 5000 ciclos. La presencia de lignina mejora un 68% la capacitancia con respecto a un electrodo similar sin lignina (CNF).
Wang 2019 [35]	TIPO DE LIGNINA	Lignina obtenida a partir del licor negro de la industria de la pulpa y el papel.
	PRETRATAMIENTO DE LA LIGNINA	Dispersión de la lignina en ácido clorhídrico al 37% con agitación constante durante 3h a 25°C. La lignina se recupera por filtración, se lava con agua y se seca al vacío a 120°C durante 12h.
	COMPOSITE Y TÉCNICA DE OBTENCIÓN	Composite polianilina-lignina (PANI/LG) obtenido por polimerización in situ de PANI sobre la lignina. Se lleva a cabo una polimerización por oxidación empleando el monómero anilina, dopante ácido perclórico y oxidante persulfato de amonio en medio acuoso a 0°C. El compuesto PANI/LG se separa por filtración después de 48h. El contenido de LG es de 11,6%.
	APLICACIÓN Y PROPIEDADES ELÉCTRICAS	Electrodo para aplicación en supercondensadores. Conductividad: PANI/LG = 322 S/m PANI= 143 S/m Capacitancia específica: PANI/LG = 284 F/g a densidad de corriente = 30 A/g PANI= 123,1 F/g. Retención de capacitancia: PANI/LG de 58,6% con una densidad de corriente de 0,5 A/g PANI 29,2%. Retención de capacitancia de un condensador simétrico: PANI/LG de 67,4% a una densidad de corriente de 1 A/g después de 5000 ciclos PANI=17,8%. El PANI-LG mejora los valores de capacitancia específica y retención de capacitancia respecto al PANI.

Tabla 17: Información detallada artículo Wen 2021 [37]

Wen 2021 [37]	TIPO DE LIGNINA	Lignina comercial, no se especifica tipo ni origen
	PRETRATAMIENTO DE LA LIGNINA	Muestra de carbon procedente de polianilina y lignina (PANI-LG), obtenida tras su mezcla en suspensión y posterior calcinación. Preparación PANI-LG realizando una mezcla de ambos compuestos sólidos en solución acuosa y eliminando el disolvente en un horno de secado rápido. Calcinación de la mezcla PANI-LG a 625 °C durante 6 h con corriente de nitrógeno.
	COMPOSITE Y TÉCNICA DE OBTENCIÓN	Composite polianilina-lignina (PANI/LG) obtenido por polimerización in situ de PANI sobre la lignina. Se lleva a cabo una polimerización por oxidación empleando el monómero anilina, dopante ácido perclórico y oxidante persulfato de amonio en medio acuoso a 0°C. El compuesto PANI/LG se separa por filtración después de 48h. El contenido de LG es de 11,6%.
	APLICACIÓN Y PROPIEDADES ELÉCTRICAS	Aplicación en absorción de electromagnética. Mejor valor alcanzado de absorción electromagnética con la mezcla PANI-LG (4g disolución PANI/6 g lignina) =-50,96 dB a 8,88 GHz con el ancho de banda efectivo (RL<-10 dB) de 4GHz.

Tabla 18: Información detallada artículo Ye 2017 [34]

Ye 2017 [34]	TIPO DE LIGNINA	Lignina alcalina recuperada de la paja de trigo.
	PRETRATAMIENTO DE LA LIGNINA	Purificación de la lignina: la lignina alcalina se dispersa en agua ajustando el pH a 13-14 con NaOH para solubilizarla. Se eliminan las impurezas por filtración y se acidifica la disolución con HCl a 60-70°C hasta que el pH sea ~2 para que la lignina refinada precipite y se liofiliza.
	COMPOSITE Y TÉCNICA DE OBTENCIÓN	Aerogel basado en óxido de grafeno reducido obtenido por carbonización hidrotérmica, utilizando lignina para dirigir su morfología 3D. Obtención de LGO mediante reducción de óxido de grafeno (GO) con lignina (L) en una suspensión acuosa tras la mezcla de ambos compuestos y reacción a 90°C durante 8 h: Para la obtención del aerogel HLRGO se preparan disoluciones de lignina y óxido de grafeno con diferentes proporciones de masa: 8:1 (HLRGO81), 4:1 (HLRGO41), 1:1 (HLRGO11), 1:4 (HLRGO14), 1:8 (HLRGO18) y se agitan durante 1h para formar una dispersión uniforme, se calientan a 240 °C durante 16h y se liofiliza. La lignina hidrotérmica (HL) y la RGO hidrotérmica (HRGO) también se prepararon en condiciones similares.
APLICACIÓN Y PROPIEDADES ELÉCTRICAS	Electrodo para aplicación en supercondensadores. Conductividad composites lignina/RGO: <ul style="list-style-type: none"> - HLRGO81 = 5 S/m - HLRGO41 = 63 S/m - HLRGO11 = 210 S/m - HLRGO14= 223 S/m - HLRGO18 = 348 S/m - HRGO = 488 S/m Capacitancias específicas a 1 A/g: <ul style="list-style-type: none"> - HLRGO81= 84,9 F/g - HLRGO41= 114,5 F/g - HLRGO11= 175,6 F/g - HLRGO14= 152 F/g - HLRGO18= 125,5 F/g - HRGO= 140.1 F/g - HL=2.8 F/g La conductividad disminuye al introducir la lignina en el composite mientras que la capacidad específica mejora con la proporción 1:1 (HLRGO11). La lignina confiere estructura porosa y RGO alta conductividad eléctrica. El electrodo HLRGO11 muestra también alta capacitancia a otras densidades de corriente, 190 F/g a 0.5 A/g y 133.9 F/ g a 10 A/g. Retiene una capacidad del 86.5% tras 10000 ciclos, mientras que la del HRGO es de 55.2%, lo que indica que la lignina le confiere mayor durabilidad.	