



## **Máster Universitario en Investigación Química y Química Industrial**

MATRICES, CARGAS Y ADITIVOS A PARTIR DE LIGNINA CON  
APLICACIÓN EN BIOCOSMOSITES

MATRICES, CARGAS E ADITIVOS A PARTIR DE LIGNINA CON  
APLICACIÓN EN BIOCOSMOSITES

MATRIXES, FILLERS AND ADDITIVES FROM LIGNIN WITH  
APPLICATION IN BIOCOSMOSITES

Trabajo de Fin de Máster

Iria Rouco Olalla

2021-2022

Directores: Elena Domínguez Corral, Andrés Manuel de Blas Varela

ENSO Innovation

Universidad de A Coruña

## **Agradecimientos**

Quiero agradecer a mis directores, Elena Domínguez Corral y Andrés Manuel de Blas Varela por ayudarme en todo el proceso de este TFM. También a ENSO Innovation por permitirme realizar la parte experimental allí y por ayudarme a adentrarme en el mundo laboral.

Dar las gracias a mi familia por el apoyo incondicional y a mis amigos por aportarme esos momentos de descanso y ánimo.

## ABREVIATURAS, SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS

**ACV** Análisis de ciclo de vida

**ATG** Análisis termogravimétrico

**BPA** Bisfenol A

**d<sup>on</sup>** Disolución

**DGEBA** Éter de diglicidílico de bisfenol A

**DMSO** Dimetilsulfóxido

**DT** Distribución de tamaño

**DTG** Primera derivada de la termogravimetría

**EEW** Peso epoxidado esperado

**EOC** Carbón orgánico fácilmente oxidable

**FTIR** Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

**I+D+i** Investigación, desarrollo e innovación

**IR** Infrarrojo

**OOO** Porcentaje de oxígeno oxirano

**PDI** Índice de polidispersión

**PEI** Polietilenimina

**RMN-<sup>1</sup>H** Resonancia magnética nuclear de protón

**rpm** Revoluciones por minuto

**SEM** Microscopía electrónica de barrido

**TBAB** Bromuro de tetrabutilamonio

**TDM** Tamaño de distribución medio

**TEM** Microscopía electrónica de transición

**TFM** Trabajo de fin de máster

**THF** Tetrahidrofurano

**UV** Ultravioleta

**V** Volumen

**2G** Segunda generación

## Índice

1. Resumen/Abstract.....	1
1.1 Resumen.....	1
1.2 Abstract.....	1
2. Introducción.....	2
2.1 Problemática asociada a los plásticos convencionales.....	2
2.2 Fundamentos de los materiales compuestos.....	3
2.2.1 Matrices.....	5
2.2.2 Refuerzos.....	6
2.2.3 Aditivos.....	7
2.3 Biocomposites a base de lignina.....	9
2.3.1 Lignina, abundancia y composición.....	9
2.3.2 La lignina como residuo.....	10
2.3.3 Nuevos materiales a partir de lignina.....	10
3. Objetivos.....	14
4. Sobre la empresa.....	15
5. Procedimiento experimental.....	16
5.1 Reacciones para la modificación química de la lignina.....	16
5.1.1 Epoxidación de la lignina.....	16
5.1.2 Fosforilación de la lignina.....	19
5.2.3 Obtención de microlignina mediante métodos mecánicos.....	23
5.2 Técnicas de caracterización.....	26
6. Resultados y discusión.....	28
6.1 Epoxidación de la lignina.....	28
6.1.1 Optimización del volumen de epiclorhidrina.....	28
6.1.2 Optimización del tiempo de reacción.....	31
6.1.3 Optimización del volumen de disolución de NaOH.....	33
6.1.4 Optimización de la temperatura de reacción.....	35
6.2 Fosforilación de la lignina.....	38
6.2.1 RMN- <sup>1</sup> H.....	38
6.2.2 FTIR.....	39
6.2.3 ATG.....	40
6.3 Obtención de microlignina.....	42
6.3.1 SEM y TEM.....	43

6.3.2 Potencial zeta y distribución de tamaño de partícula.....	44
7. Conclusiones/conclusions.....	50
7.1 Conclusiones.....	50
7.2 Conclusions.....	50
8. Perspectivas de futuro.....	52
9. Bibliografía.....	53

# 1. Resumen/Abstract.

## 1.1 Resumen.

Este trabajo se centra en la investigación y desarrollo de los diferentes componentes de un composite termoestable a partir de lignina, sin llegar a obtener el composite en sí. Los componentes son: una matriz termoestable resultado de la modificación química de la lignina por epoxidación, un retardante de llama como aditivo a partir de la modificación de la lignina por fosforilación y microlignina como carga a partir de lignina.

La estructura de la lignina epoxidada se confirmó por las técnicas RMN-<sup>1</sup>H y FTIR, y comparando las muestras por índice de epóxidos se concluyó qué condiciones de reacción eran las mejores. Por otro lado, la estructura de la lignina fosforilada no se pudo confirmar por FTIR, aunque por ATG se concluyó que el uso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> era el que conseguía la mayor masa residual. Por último, aunque no se pudo determinar qué equipo o equipos usados secuencialmente conseguían los mejores resultados, sí se pudo confirmar por la técnica de distribución de tamaño de partícula la obtención de micropartículas y hasta nanopartículas de lignina. Además, todas las muestras fueron polidispersas y según el potencial zeta la mayoría de las microligninas presentan una dispersión estable.

## 1.2 Abstract.

This work focuses on the investigation and development of the different components of a thermostable composite from lignin, without getting the composite itself. The components are a thermostable matrix resulting from the chemical modification of lignin by epoxidation, a flame retardant as additive from lignin's modification by phosphorylation and microlignin as filler from lignin.

The structure of epoxidized lignin was confirmed by RMN-<sup>1</sup>H y FTIR characterization techniques and comparing the sample by epoxide index it was concluded which conditions were the optimal. On the other hand, structure of phosphorylated lignin could not be confirmed by FTIR but using TGA it was concluded that the use of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as phosphorylating agent got the highest residual mass. Lastly, although it could not be determined which equipment or sequentially used equipments got the best results, it could be confirmed by particle size distribution the obtention of microparticles and even nanoparticles of lignin. Furthermore, all samples are polydisperse and according to zeta potential, the majority of microlignins present a stable dispersion.

## 2. Introducción.

### 2.1 Problemática asociada a los plásticos convencionales.

Los plásticos pertenecen a un tipo de materiales denominados polímeros, es decir, sustancias formadas por moléculas de alto peso molecular y un elevado número de monómeros repetidos. Los plásticos pueden presentarse en la naturaleza o ser sintetizados químicamente a partir de materias primas naturales como el carbón, el gas natural, la celulosa o el petróleo. Debido a que los plásticos tienen un amplio rango de propiedades y usos, actualmente son materiales de amplia producción, lo que hace que estén presentes en la mayoría de nuestros objetos de la vida cotidiana.<sup>1</sup>

En los últimos años, la producción de plásticos ha crecido exponencialmente y con ello, la basura plástica, afectando así a la mayoría de los ecosistemas del planeta. La capacidad de dispersarse fácilmente y de degradarse lentamente ha provocado que los ecosistemas más afectados sean los acuáticos (mares y océanos), dificultando también la supervivencia de las especies que los habitan.

Las principales causas de la basura plástica son las siguientes:<sup>2,3</sup>

- Sobreconsumo de plásticos: seguramente es la causa principal ya que actualmente la mayor parte de los productos están fabricados con plásticos o al menos lo contienen en una proporción elevada. Además, la filosofía de “usar y tirar” ha hecho que muchos de los productos plásticos sean de un solo uso.
- Mala gestión de los productos plásticos: el reciclaje como medida preventiva y correctora de la contaminación no es suficiente para evitar que los plásticos terminen en la tierra, ríos y océanos. Los plásticos que no se reciclan, acaban almacenados en vertederos, se queman (ayudando así al efecto invernadero) o simplemente se vierten al océano y otros espacios naturales. Cabe destacar que no todos los tipos de plásticos son reciclables, ya sea por su composición compleja o su costosa tecnología de separación.
- Nurdles y microesferas: los microplásticos, aquellos de tamaño inferior a 5 milímetros, son particularmente perjudiciales. Los microplásticos pueden ser primarios, cuando son creados así a propósito, o secundarios, cuando vienen de la rotura de plásticos más grandes. Los nurdles son gránulos de plástico de pequeño

tamaño que se utilizan como materia prima en la industria del plástico mientras que las microesferas son utilizadas en productos de higiene personal.

- Ineficacia de las plantas de tratamiento de aguas: ligado con el apartado anterior, los filtros de las depuradoras de agua no consiguen atrapar los microplásticos, permitiendo así que lleguen a los mares y ríos.
- Falta de concienciación política y ciudadana: la compra de plásticos, la falta de reciclaje, así como de políticas ecologistas y sostenibles hace que se produzcan residuos plásticos y que no sean desechados de la manera adecuada.

La presencia de basura plástica en el medio ambiente tiene importantes consecuencias en los seres vivos, incluidos también los seres humanos. A los animales, la ingesta de plásticos les puede provocar lesiones o incluso la muerte. En el caso de organismos acuáticos, la presencia de plásticos les puede producir cambios en su fisiología o provocarles la muerte por quedarse atrapados en ellos. Al igual que los animales, los seres humanos también podemos consumir plásticos ya que se produce una bioacumulación en la cadena alimenticia. Además, en el proceso de fabricación de plásticos, se usan compuestos considerados peligrosos para la salud humana, que se liberan posteriormente en la etapa de degradación de los plásticos.<sup>2</sup>

La contaminación plástica también afecta a la calidad del agua, aire y suelo. La acumulación de basura en el agua ha llegado a tal punto de crearse islas constituidas únicamente por plásticos en los océanos. Además, los plásticos procedentes del petróleo cuando son quemados liberan gases de efecto invernadero, además de otros compuestos peligrosos. Por otro lado, los plásticos son capaces de absorber contaminantes que se encuentran en el medio ambiente, como por ejemplo insecticidas organofosforados y organoclorados, hidrocarburos aromáticos policíclicos, metales pesados y dioxinas. Estos contaminantes pueden bioacumularse y biomagnificarse en la cadena trófica, pudiendo llegar a diversas especies, entre las que se encuentran los seres humanos, y llegar a provocar enfermedades.<sup>2</sup>

## **2.2 Fundamentos de los materiales compuestos.**

Los composites o materiales compuestos están constituidos por dos o más materiales individuales (polímeros, cerámicas o metales). El propósito de los composites es lograr una combinación de propiedades que no está presente en ninguno de los materiales

individuales, además de incorporar las mejores características de cada uno de los materiales que lo componen.<sup>4</sup>

Los composites están constituidos principalmente por dos fases: la matriz, que se corresponde con la fase continua, y la fase dispersa o refuerzo, discontinua, que está rodeada por la matriz. Las propiedades de los composites van en función de las propiedades de las distintas fases, de sus cantidades relativas y de la geometría de la fase dispersa. Además, la introducción de distintas cargas o refuerzos y aditivos permiten modificar fácilmente este tipo de materiales. La adición de cargas permite también reducir el coste del material compuesto.<sup>4</sup>

Dentro de los composites se diferencian los composites formados natural y artificialmente. Un ejemplo de un composite natural es la madera, compuesto por fibras de celulosa fuertes y flexibles, rodeadas y mantenidas unidas por un material más rígido denominado lignina.

La aplicación de los materiales compuestos comienza en los años 40, desarrollándose mayoritariamente en el campo de la aeronáutica y en diversas aplicaciones bélicas. Así, en los años 60, la gran mayoría de los aviones contenían algún tipo de composite. En los años 80, con la industrialización y el abaratamiento, se comienzan a utilizar en otros campos de la industria: edificación, electricidad, transporte etc.<sup>5</sup>

Actualmente, los composites se utilizan en todos los sectores de la industria, en las proporciones que se muestran en la *Figura 1*:

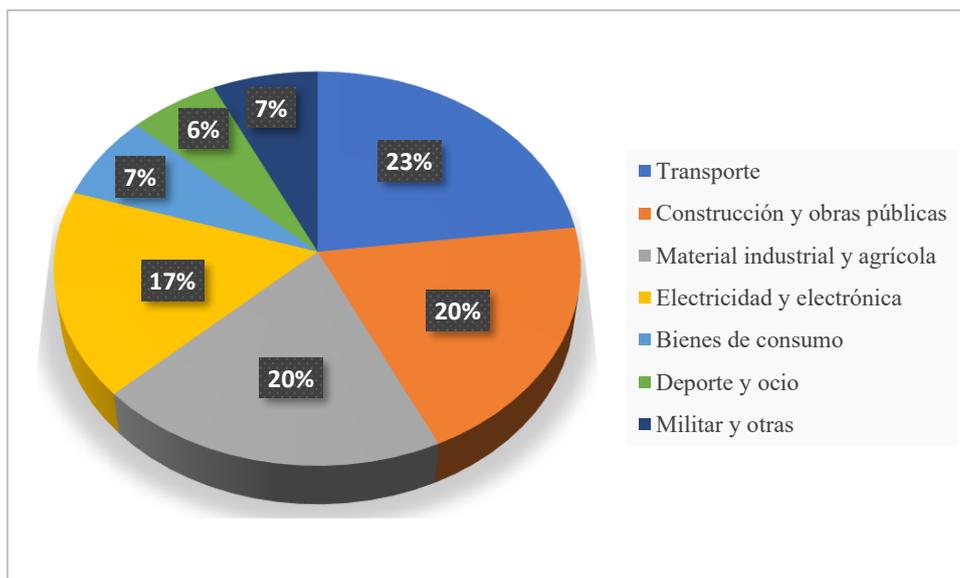


Figura 1. Sectores de aplicación de los composites.<sup>5</sup>

A continuación, se habla más en profundidad de cada una de las partes que forma un composite.

### 2.2.1 Matrices.

La fase matriz de los composites puede ser un metal, una cerámica o un polímero. Por lo general, los metales y polímeros son usados en matrices de materiales compuestos cuando se busca cierta ductilidad. Por otro lado, cuando se utilizan matrices cerámicas se busca incrementar la resistencia a la fractura.<sup>4</sup>

Las matrices poliméricas son utilizadas en la mayor diversidad de aplicaciones con composites, así como en las mayores cantidades, debido a sus propiedades a temperatura ambiente, facilidad de fabricación y coste. Las matrices poliméricas se pueden clasificar de manera general en termoestables, termoplásticas y elastómeros, existiendo subgrupos dentro de esta clasificación (*Tabla 1*):

*Tabla 1. Clasificación de las matrices poliméricas en los composites.<sup>5</sup>*

<b>MATRICES POLIMÉRICAS U ORGÁNICAS</b>	
<b>Termoestables</b>	<b>Termoplásticas</b>
Poliésteres insaturados (UP) Viniléster o ésteres vinílicos (VU) Epoxi (EP) Fenólicas (PF) Polyimidias (PI)	Nylon Poliésteres saturados (PET-PBT) Policarbonato (PC) Poliacetato Poliamida (PA) Poliéter-Éter Ketona (PEEK) Polisulfonato (PSUL)
<b>Elastómeros</b>	
Poliuretano (PU) Siliconas (SI)	

Las matrices poliméricas termoestables se caracterizan por endurecerse permanentemente durante su formación, y no se ablandan cuando se calientan (poliésteres insaturados, epoxis etc.) Por otro lado, las matrices termoplásticas se ablandan cuando se calientan y se endurecen cuando se enfrían, tratándose de un proceso reversible que se puede repetir (poliésteres saturados, poliamidas etc). Finalmente, las matrices elastómeras son ampliamente elásticas, poseyendo una elasticidad similar a la de las gomas (poliuretanos y siliconas).<sup>4</sup>

Aunque las resinas poliméricas son ampliamente utilizadas, tienen una problemática importante: son tóxicas. Un ejemplo de ello son las resinas epoxi. Estas, son ampliamente utilizadas como polímeros termoestables debido a sus buenas propiedades mecánicas y

térmicas, además de su resistencia química. Poseen además una buena adhesión a muchos materiales lo que las hace aptas para su aplicación en automovilismo, ingeniería espacial, aeroespacial etc. Aunque existen muchas resinas epoxi disponibles, la más comercializada es el éter de diglicidílico de bisfenol A (DGEBA). Sin embargo, se ha demostrado que el bisfenol A (BPA) es altamente tóxico. Por ello, la búsqueda de un sustituto del BPA ha servido como motivación para investigar epóxidos de base biológica, empleando aceites vegetales, taninos y lignina, es decir, biomatrices.<sup>6</sup>

### **2.2.2 Refuerzos.**

Los refuerzos o cargas son materiales que se agregan a los composites para mejorar sus propiedades. Estos refuerzos o cargas se pueden encontrar en forma de sólido, líquido o gas. Las propiedades que adquieren los composites al incorporar estos refuerzos dependen de las propiedades inherentes de los refuerzos, de su cantidad relativa y su geometría. La geometría se refiere a la forma y tamaño de partícula, así como su orientación y distribución.

Así, los refuerzos o cargas se pueden dividir en fibras de refuerzo o cargas inorgánicas. Según el material del que estén constituidas las fibras de refuerzo, se pueden dividir en:<sup>5</sup>

- Fibras de vidrio: se obtienen de las mismas materias primas que componen el vidrio: alúmina, sílice, magnesita y cal. A estas se les añaden unos porcentajes de óxidos determinados para obtener el tipo de fibra que se requiere. Los componentes se mezclan, se trituran y se someten a un tratamiento térmico para obtener las fibras de vidrio. Algunas de sus características generales son por ejemplo la buena flexibilidad y resistencia mecánica.
- Fibras sintéticas: se fabrican con polímeros termoplásticos, siendo estos duraderos y estables. Los más conocidos son el polietileno, polipropileno, poliéster y nylon.
- Fibras de carbono: se obtienen a partir de un precursor (fibra previa) que puede ser poliacrilonitrilo o una especie de alquitrán. Ambos se someten a tratamiento térmico para obtener las fibras. Estas fibras se caracterizan por su gran rigidez y alta resistencia, entre otras.
- Fibras de aramida: son fibras sintéticas y orgánicas y se fabrican a partir de poliamidas aromáticas. Se caracterizan por tener resistencia a los agentes químicos y escasa adherencia a matrices termoplásticas.

Por otro lado, las cargas inorgánicas son de origen mineral, resultando así económicas, y las más utilizadas son los silicatos, sílices y carbonatos. La proporción de adición de estas cargas depende de las características que se quieran obtener. Las cargas inorgánicas tienen como finalidad abaratar el composite, incrementar su capacidad conductora (calor o electricidad) y aumentar la resistencia al fuego.<sup>5</sup>

Muchos de los refuerzos descritos previamente provienen de fuentes de recursos no renovables, surgiendo así la necesidad de desarrollar cargas de base biológica o biocargas. Actualmente, las biocargas lignocelulósicas, por ejemplo la microlignina o nanocelulosa, son cada vez más utilizadas, no solo por provenir de fuentes renovables sino también por las propiedades que les otorgan a los materiales.

### **2.2.3 Aditivos.**

Los aditivos son cada vez más empleados a la hora de fabricar composites, aunque la proporción utilizada sigue siendo menor que para las cargas. Los aditivos son sustancias que deben dispersarse fácilmente en la matriz polimérica, pero sin afectar a su estructura molecular. Tienen como finalidad mejorar las propiedades del producto, así como facilitar su procesamiento. Estos aditivos se suelen añadir en pequeñas cantidades, en proporciones menores al 5% del peso total del composite.<sup>7</sup>

Existe una amplia clasificación de aditivos, entre los que destacan, por ejemplo, los aditivos de protección: antioxidantes y fotoestabilizadores. Los aditivos antioxidantes son compuestos químicos que protegen a los polímeros de la degradación térmica, la cual produce daños en la estructura química del polímero. Este tipo de aditivos solo ejecutan una acción retardante sobre el proceso de degradación, es decir, no lo evitan. Se pueden dividir en dos grupos: antioxidantes de rotura de cadena cinética (primarios o secundarios) y descomponedores de hidroperóxidos. Por otra parte, los aditivos fotoestabilizantes se utilizan para inhibir o retardar los procesos fotoquímicos destructivos en los polímeros. Se pueden dividir en tres grupos: absorbentes de la radiación ultravioleta (UV), quenchers y pantallas UV.<sup>7,8</sup>

Otro tipo de aditivos son los aditivos modificadores de propiedades mecánicas: plastificantes y modificadores de impacto. Los aditivos plastificantes, son sustancias orgánicas de baja volatilidad y se utilizan para aportar flexibilidad, extensibilidad y procesabilidad a los polímeros. Un factor a tener en cuenta es la miscibilidad entre el

polímero y el plastificante. Así, si una alta concentración del polímero es soluble en el plastificante, estamos ante un plastificante primario. Por el contrario, si la capacidad para disolverlo es menor, se trata de un plastificante secundario. Por otro lado, los modificadores de impacto se utilizan para absorber la energía de un impacto y disiparla de manera no destructiva, evitando así la rotura del material.<sup>8</sup>

También existen los aditivos antimicrobianos o biocidas. Estos evitan que habiten y crezcan distintos tipos de microorganismos en el material. Los microorganismos pueden causar en el material fracturas, pérdida de brillo etc. Algunos polímeros poseen resistencia inherente a estos microorganismos, pero la utilización de algunos aditivos, por ejemplo, plastificantes, hacen que la pierdan debido a que son una fuente de nutrientes.<sup>7</sup>

Los agentes espumantes son aditivos orgánicos o inorgánicos y se utilizan para mejorar propiedades del material, su apariencia y reducir su densidad, ya que producen una estructura en forma de espuma. Se pueden clasificar en físicos y químicos.<sup>9</sup>

Por último, existen los retardantes de llama. Todos los materiales de carbono pueden combustionar si está presente oxígeno y calor en el medio. La finalidad de este tipo de aditivo es conseguir que el polímero sea menos inflamable, interfiriendo en la física o química del proceso de combustión. Este tipo de aditivo se puede dividir según el elemento que se incorpora en la estructura del material: halógeno, fósforo o un hidruro metálico. Los retardantes de llama de fósforo se denominan “formadores de *char* o ceniza”, ya que durante el proceso de quemado producen ácidos fosfóricos que reaccionan con el sustrato produciendo *char*, que asimismo actúa como protector del sustrato.<sup>8</sup>

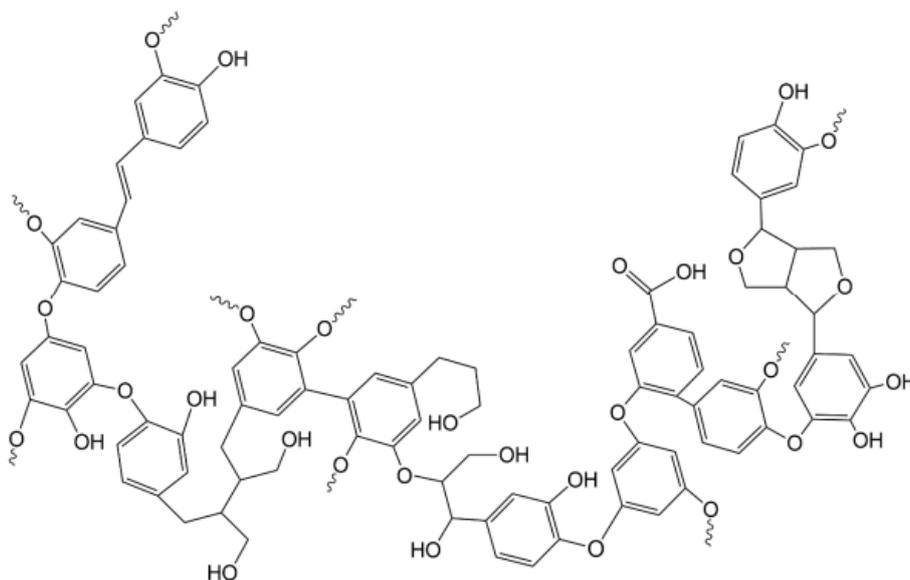
La mayoría de los aditivos descritos anteriormente proceden de fuentes no renovables y pueden presentar toxicidad, lo que en sí es un problema. Por ello, actualmente se buscan aditivos que estén disponibles a largo plazo, rentables y respetuosos con el medio ambiente. Estas características se pueden encontrar en compuestos de base biológica, como, por ejemplo, la lignina, celulosa, almidón y quitosano. Con estos compuestos, se desarrollan los llamados bioaditivos.<sup>10</sup>

## 2.3 Biocomposites a base de lignina.

### 2.3.1 Lignina, abundancia y composición.

La lignocelulosa o biomasa lignocelulósica está compuesta por celulosa, hemicelulosa y lignina, y es la parte esencial de los tejidos leñosos.

La lignina es una de las fuentes de recursos renovables más abundantes, después de la celulosa y hemicelulosa. Se trata de un polímero orgánico que abarca aproximadamente el 30% del carbono orgánico de la biosfera. La lignina es la tercera fracción más abundante de los materiales lignocelulósicos, representando típicamente entre un 10 y un 30 % en peso seco. A diferencia de la celulosa y hemicelulosa, la estructura de la lignina es amorfa, conteniendo estructuras aromáticas combinadas con cadenas alifáticas. La biosíntesis de la lignina implica la polimerización de radicales libres de bloques de fenilpropano, lo que da lugar a una amplia variedad de estructuras de lignina, aún en la misma planta<sup>1</sup>. Así un fragmento hipotético de la estructura de la lignina podría ser el representado en la *Figura 2*:



*Figura 2. Estructura hipotética de un fragmento de la lignina.*<sup>6</sup>

Aunque existen diferentes estructuras para la lignina en función de la fuente de la que proceda, esta parte de 3 compuestos de partida relativamente simples, o precursores: alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico<sup>1</sup>. Estos precursores tienen parte de la estructura común, un anillo fenólico unido a una cadena alifática de tres carbonos (*Figura 3*).

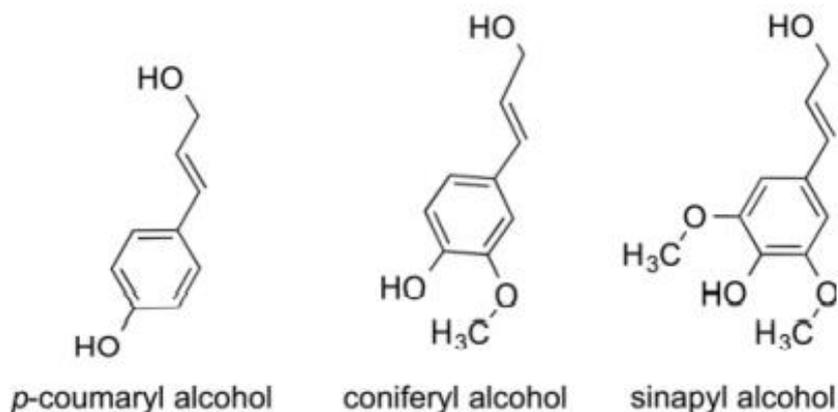


Figura 3. Precursores de la lignina.<sup>1</sup>

### 2.3.2 La lignina como residuo.

La lignina, un componente primario presente en los recursos de biomasa lignocelulósica, es uno de los desechos más abundantes producidos en las plantas de bioetanol de segunda generación (2G), en donde se produce entre un 30 y un 40 % de residuos de lignina, así como en la industria de pulpa y papel, como subproducto.<sup>11</sup>

Aunque se obtienen millones de toneladas de lignina como resultado de estos procesos, la gran mayoría no se recupera, sino que se quema en las plantas para producir vapor y generar calor y energía. Así, se estima que solo se comercializa el 2 % de toda la lignina disponible en la industria papelera.<sup>12</sup>

La obtención de materias primas para obtener productos de alto valor añadido, a partir de residuos procedentes de las actividades industriales, es un tema que ha adquirido gran relevancia en los últimos años con el aumento de la conciencia medioambiental, el interés en la economía circular y la búsqueda de procesos sostenibles, lo que ha dirigido importantes esfuerzos de investigación en esta dirección.

### 2.3.3 Nuevos materiales a partir de lignina.

El agotamiento de las materias primas fósiles y el creciente interés por la química verde y sostenible ha llamado la atención de los precursores renovables para la síntesis de materiales de base biológica. La lignina, de amplia disponibilidad, naturalmente renovable y con una estructura de red no cristalina aleatoria que le confiere propiedades mecánicas y estabilidad térmica únicas, se ha convertido en un prometedor candidato para reemplazar materias primas fósiles.

La estructura de la lignina posee una gran cantidad de grupos hidroxilo, tanto alifáticos con fenólicos, que son muy reactivos, lo que le permite ser fácilmente modificable. Esta capacidad de modificación facilita la adaptación o mejora de las propiedades de la lignina de partida según el uso que se le quiera dar. Así, entre las aplicaciones de la lignina que están generando mayor interés en los últimos años se encuentran: las matrices epoxi, la microlignina (carga) y los retardantes de llama (aditivos).

En la mayoría de los casos, para que la lignina pueda ser valorizada, esta debe someterse a un proceso de modificación química. La aplicación de lignina para resinas epoxi es una forma prometedora para valorizarla. Se espera que la lignina ofrezca propiedades similares a las resinas epoxi convencionales basadas en petróleo, debido a su estructura de columna vertebral aromática y a la alta cantidad de grupos hidroxilo fenólicos.<sup>6</sup>

La revisión bibliográfica muestra que los 3 métodos para el desarrollo de resinas epoxi basadas en lignina son:

- La incorporación directa de la lignina sin modificar mezclándola con resinas epoxi basadas en petróleo.
- La epoxidación de los grupos hidroxilo de la lignina mediante su reacción con epíclorhidrina.
- La epoxidación de la lignina luego de una derivación previa.

El primer método es el más simple, aunque la lignina sin modificar no reacciona espontáneamente con los grupos epoxi y tiende a aglomerarse durante el curado. La epoxidación de la lignina con epíclorhidrina se sobrepone a esas limitaciones y mejora las propiedades mecánicas del epoxi. El último método se basa en la modificación química de la lignina antes de su reacción con la epíclorhidrina. Esto puede mejorar la reactividad de la lignina hacia la epíclorhidrina, pero presenta desventajas como pasos adicionales que implican reactivos costosos, peligrosos o procesos complejos, impidiendo su aplicación industrial.<sup>6</sup>

La fosforilación de la lignina para su uso como agente retardante de llama, es una de las modificaciones que mejor resultado está dando. Los abundantes sitios reactivos disponibles, incluyendo los grupos hidroxilo fenólicos y alifáticos, permite la introducción de fósforo y nitrógeno a su estructura química, dos de los elementos retardantes de llama más efectivos y ecológicos. En la *Figura 4*, se muestran algunos de los retardantes de llama a base de lignina.<sup>13</sup>

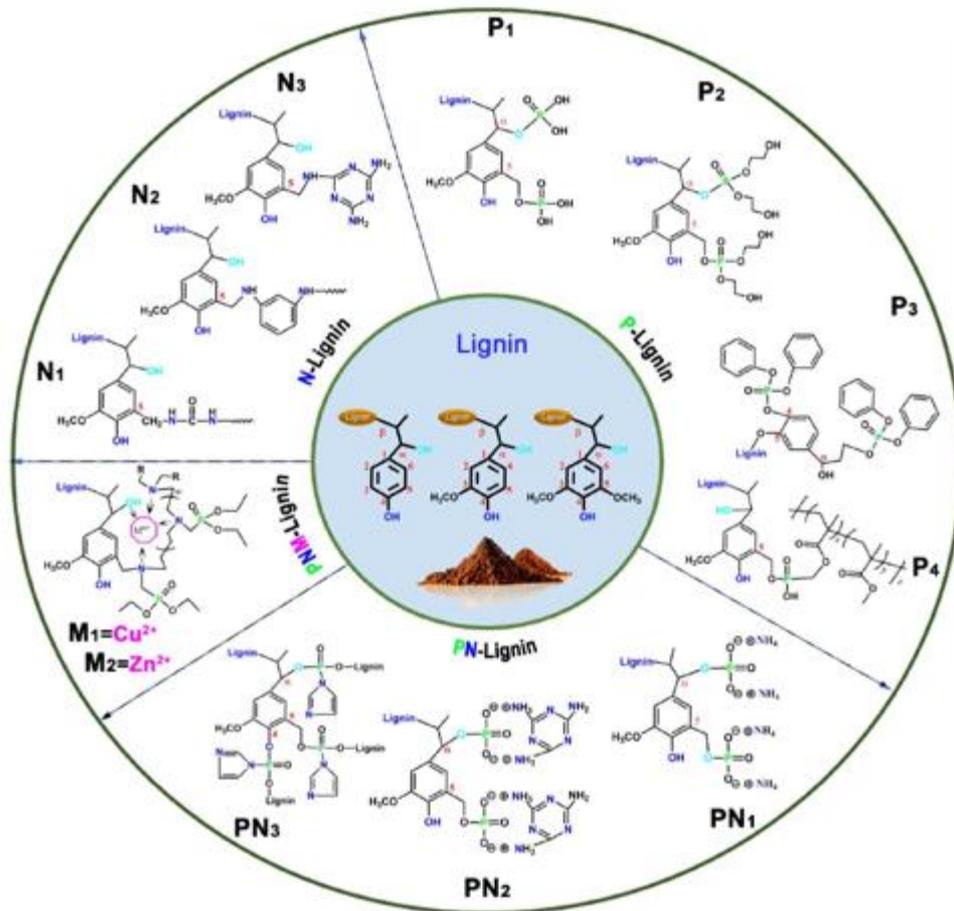


Figura 4. Estructura de algunos de los retardantes de llama derivados de la lignina estudiados.<sup>13</sup>

Entre ellos, destaca la lignina fosforilada como agente retardante de llama. Una de las propiedades intrínsecas de la lignina es la estabilidad térmica unida a su capacidad de generación de ceniza, es decir, cuando la lignina se quema, se va generando una capa de *char* sobre el material que lo protege de las llamas. Esto, junto con los compuestos de fósforo que se generan en la calcinación que desplazan el oxígeno (O<sub>2</sub>), hacen que la lignina fosforilada sea una muy buena opción para su uso como aditivo retardante de llama<sup>13</sup>. La Figura 5 es una representación del mecanismo de la lignina fosforilada cuando se somete a calor:



Figura 5. Representación del mecanismo de la lignina fosforilada como retardante de llama.<sup>14</sup>

Por último, la preparación de micropartículas a base de lignina puede proporcionar un nuevo enfoque para la aplicación de productos de alto valor añadido basados en lignina. Esto se debe a que la microlignina que se distribuye uniformemente en matrices poliméricas, puede incrementar el rendimiento mecánico del material, la estabilidad térmica y otras propiedades de barrera.<sup>15</sup>

En la literatura se han descrito varios métodos de producción de micropartículas de lignina, como el cambio de disolvente o de pH, la polimerización, la segregación en hielo, el procesamiento en aerosol o el procesamiento mecánico, entre otros. Entre los métodos mecánicos, cabría destacar el tratamiento por ultrasonidos, la homogeneización de alto cizallamiento o la molienda mediante molino de bolas. El tratamiento por medio de un ultrasonidos se basa en que la irradiación por ultrasonido en un líquido produce la cavitación, es decir, la formación y colapso implosivo de burbujas de vapor, reduciendo así el tamaño de partícula <sup>16</sup>. La microlignina también se puede obtener por medio de homogeneización de alto cizallamiento. Este método se basa en reducir y homogeneizar el tamaño de partícula de la lignina por simple cizallamiento mecánico <sup>15</sup>. Otro método consiste en el uso de un molino de bolas, donde la lignina junto con bolas de acero se introduce en un recipiente cilíndrico cerrado que se encuentra girando, y por impacto de las bolas se reduce el tamaño de la lignina hasta escala micro.

### 3. Objetivos.

El objetivo principal del presente TFM se centra en la investigación y desenvolvimiento de los diferentes componentes de un composite termoestable: matriz, aditivos y cargas, a partir de lignina.

Para lograr este objetivo, se establecen los siguientes objetivos específicos:

1. Obtención de una matriz termoestable: Investigación y optimización de los procesos de modificación química de la lignina, tales como epoxidación.
2. Obtención de aditivos: Investigación y optimización en la producción de retardantes de llama a partir de la modificación de la lignina mediante fosforilación.
3. Obtención de cargas: Investigación de tecnologías para conseguir microlignina a partir de lignina para su correcta inclusión en matrices.

#### 4. Sobre la empresa.

La empresa donde se realizó la parte experimental de este trabajo fue ENSO Innovation, ubicado en el parque empresarial de Alvedro, A Coruña. ENSO Innovation es una empresa de base tecnológica, donde su actividad se centra en la investigación y el desarrollo de nuevos procesos, tecnologías, productos y servicios aplicados a la industria que permitan la reducción del impacto medioambiental. Además, también cuenta con capacidad para el escalado y la obtención de nuevos productos avanzados. Las líneas de trabajo de la empresa son fundamentalmente tres: materiales avanzados, economía circular y ACV (análisis de ciclo de vida) y consultoría técnica.

En la rama de materiales avanzados, se centran en el desarrollo de materiales con altas prestaciones (recubrimientos, materiales de construcción e inteligentes etc.), materiales avanzados para aplicaciones de remediación medioambiental (materiales adsorbentes, floculantes a partir de residuos, catalizadores, etc.) y materiales biobasados y/o de bajo impacto ambiental (biopolímeros, fibras y nanofibras, etc.). En esta rama de materiales avanzados fue en la que se realizó este trabajo.

En la línea de economía circular, se enfocan en el desarrollo de tecnologías y procesos químicos, biológicos y electroquímicos para la implementación de estrategias de economía circular. En la economía circular principalmente se dedican a la recuperación de materias primas críticas y metales valiosos y a procesos de biotransformación y extracción de compuestos.

Por último, la línea de ACV y consultoría técnica, se compromete con el medio ambiente y la innovación, gestionando proyectos de gran envergadura. Se orientan en el análisis de ciclo de vida y en la gestión de la I+D+i (investigación, desarrollo e innovación).



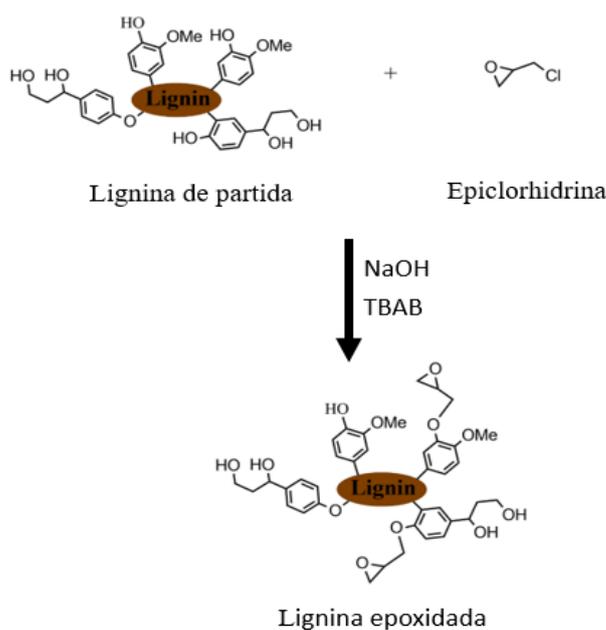
*Figura 6. Logo de la empresa ENSO Innovation.*

## 5. Procedimiento experimental.

### 5.1 Reacciones para la modificación química de la lignina.

#### 5.1.1 Epoxidación de la lignina.

La reacción de epoxidación de la lignina consiste en hacer reaccionar la lignina de partida, sin modificar, con un agente epoxidante, en cierta relación. Para llevar a cabo la reacción, se pesa en un matraz de fondo redondo la lignina, se añade un determinado volumen de epiclorhidrina y de una disolución de bromuro de tetrabutilamonio (TBAB). La mezcla se calienta a una cierta temperatura en una placa calefactora con agitación constante, y se conecta el refrigerante de serpentín para evitar la evaporación. Una vez se consigue esa temperatura, se añade un determinado volumen de una disolución de hidróxido de sodio al 12%, gota a gota con embudo de goteo, y se deja la reacción un cierto número de horas<sup>6</sup>. La reacción de epoxidación se muestra en la *Figura 7*:



*Figura 7. Reacción de epoxidación de la lignina*

Una vez transcurrido el tiempo, la mezcla se filtra y se lava con agua destilada hasta conseguir pH neutro. Finalmente, se seca en la estufa a 60 °C durante 24 h<sup>6</sup>. La *Figura 8* muestra el montaje de reacción de epoxidación de la lignina:



Figura 8. Montaje de reacción de epoxidación de la lignina.

### Optimización del volumen de epiclorhidrina empleada.

Primero se realizaron una serie de reacciones de epoxidación para ajustar la cantidad óptima de epiclorhidrina. La cantidad de lignina, volumen de disolución NaOH y TBAB, temperatura y tiempo de reacción fueron siempre las mismas, encontrándose dentro de los rangos de la *Tabla 2*:

*Tabla 2. Rangos de los parámetros fijos de las reacciones de epoxidación.*

<b>Peso lignina (g)</b>	<b>V d<sup>on</sup> TBAB (mL)</b>	<b>V d<sup>on</sup> NaOH (mL)</b>	<b>T<sup>a</sup> (°C)</b>	<b>t (h)</b>
5 - 15	40 - 110	110 - 130	50 - 65	7 - 9

La única variable que se modificó fue el volumen de epiclorhidrina y en la *Tabla 3* se muestran los rangos de cantidades utilizadas:

*Tabla 3. Rangos de volumen del agente oxidante.*

<b>Reacción</b>	<b>V epiclorhidrina (mL)</b>
EL. E1	40 - 60
EL. E2	60 - 80
EL. E3	90 - 110

Tras la reacción de epoxidación, se obtiene una lignina epoxidada de aspecto marrón oscuro y viscoso. Ante la dificultad para filtrarla y posteriormente lavarla, se decidió utilizar la centrífuga, marca Orto Alteza y modelo Digicen 21, para separar la lignina epoxidada de la disolución y lavarla hasta pH neutro. Los ciclos de la centrífuga fueron a 9000 rpm y 5 o 10 minutos. Para medir el pH, se utilizaron las tiras de pH. La *Figura 9* muestra el proceso de separación del sobrenadante y lavado de la lignina epoxidada:



*Figura 9. Proceso de separación y lavado de la lignina epoxidada.*

En la *Figura 9* se puede observar el sobrenadante (arriba) y la lignina epoxidada que se separa en dos capas de diferente aspecto (abajo). La capa de lignina de arriba posee un color marrón arena mientras que la capa de abajo es marrón oscuro. El aspecto de esta última capa es debido a que esa porción de lignina todavía no había sido lavada lo suficiente con agua destilada.

Una vez que toda la lignina epoxidada tiene ese aspecto marrón arena y las tiras de pH indican pH neutro, se procede a meterla en la estufa a una temperatura de 60 °C durante 24 h. Transcurrido ese tiempo, la lignina epoxidada se seca y se muele quedando finalmente un polvo de color marrón claro (*Figura 10*):



*Figura 10. Aspecto final de la lignina epoxidada.*

Después de caracterizar la lignina epoxidada mediante FTIR, RMN-<sup>1</sup>H e índice de epóxidos, se escogió el volumen de epíclorhidrina óptimo: 40 - 60 mL.

#### **Optimización del volumen de disolución NaOH, tiempo de reacción y temperatura.**

Utilizando el volumen de epíclorhidrina óptimo, se hizo una segunda serie de reacciones donde se varió solo un parámetro en cada reacción: volumen de disolución de NaOH, temperatura o tiempo de reacción. El resto de los parámetros se mantuvieron fijos y con

los mismos valores que en la primera serie de reacciones (*Tabla 2*). En las *Tabla 4*, *Tabla 5* y *Tabla 6* se muestran las condiciones de reacción de epoxidación de la lignina con el volumen de disolución de NaOH, la temperatura y el tiempo de reacción como parámetro variable, respectivamente.

*Tabla 4. Reacciones de epoxidación con el volumen disolución de NaOH como parámetro variable.*

	<b>Parámetro variable</b>
<b>Reacción</b>	V d <sup>on</sup> NaOH (mL)
EL. B1	60 - 80
EL. B2	80 - 100

*Tabla 5. Reacciones de epoxidación con la temperatura como parámetro variable.*

	<b>Parámetro variable</b>
<b>Reacción</b>	T <sup>a</sup> (°C)
EL. T <sup>a</sup> 1	35 - 50
EL. T <sup>a</sup> 2	65 - 80
EL. T <sup>a</sup> 3	80 - 95

*Tabla 6. Reacciones de epoxidación con el tiempo de reacción como parámetro variable.*

	<b>Parámetro variable</b>
<b>Reacción</b>	t (h)
EL. T1	3 - 5
EL. T2	5 - 7
EL. T3	16 - 18

En esta segunda serie de reacciones no se filtró, si no que se utilizó directamente la centrífuga, con ciclos iguales a los de la primera serie de reacciones. A la hora de secarlas, se dejaron secando más tiempo en la estufa (36 - 48 h) y alguna de ellas necesitó una mayor temperatura durante unas horas (105 °C). Una vez secas, se molieron y el aspecto final fue el mismo que para la primera serie de reacciones de epoxidación (*Figura 10*). Posteriormente, se caracterizaron mediante las mismas técnicas que las reacciones anteriores: FTIR, RMN-<sup>1</sup>H e índice de epóxidos.

### **5.1.2 Fosforilación de la lignina.**

La reacción de fosforilación de la lignina consiste en hacer reaccionar la lignina de partida, sin modificar, con un agente fosforilante en cierta proporción. Primero, se hicieron dos reacciones, cada una de ellas utilizando un agente fosforilante distinto, ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) o pentóxido de difósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sup>10,17</sup>. La reacción de fosforilación de la lignina se muestra en la *Figura 11*:

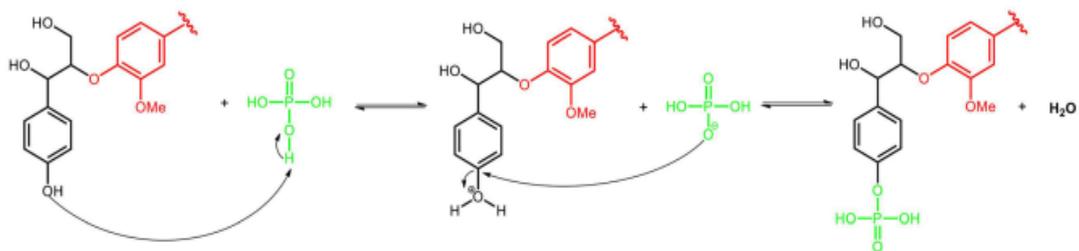


Figura 11. Reacción de fosforilación de la lignina en un hidroxilo fenólico.<sup>10</sup>

Para llevar a cabo la reacción, primero se pesa una cierta cantidad de lignina en un matraz esférico y se añade un volumen adecuado de tetrahidrofurano (THF). Después se añade la cantidad de agente fosforilante necesario, y cuando todo está bien mezclado, gracias a la agitación constante, se calienta en una placa calefactora hasta la temperatura de ebullición del disolvente orgánico (70 °C) y se conecta el refrigerante de serpentín para evitar la evaporación. Una vez se alcanza la temperatura deseada, se deja reaccionar el tiempo necesario. La reacción se para adicionando agua destilada, momento en el que se observa que la lignina modificada precipita<sup>17</sup>. En la *Figura 12* se muestra el montaje utilizado para la reacción de fosforilación de la lignina:



Figura 12. Montaje de reacción de fosforilación de la lignina.

Una vez precipitada la lignina fosforilada, se introduce en el rotavapor la mezcla lignina/THF/H<sub>2</sub>O, modelo Buchi R-210 y un baño heating bath B-491, para eliminar el disolvente orgánico por evaporación. Una vez termina de evaporarse el THF, se filtra a vacío la mezcla lignina/H<sub>2</sub>O y se lava la lignina fosforilada retenida en el filtro con agua destilada<sup>17</sup>. En la *Figura 13* se puede observar el proceso de evaporación en el rotavapor:



Figura 13. Eliminación del disolvente en el rotavapor.

El último paso es una extracción Soxhlet para eliminar el THF residual. Para ello, se introduce la lignina en un cartucho de celulosa y se añade sobre 300 ml de agua destilada en un matraz esférico. Después, se calienta a la temperatura de ebullición del agua (100 °C) de manera constante. Se deja funcionando unas 48 h, cambiando el agua cada cierto número de horas. Una vez terminada la extracción, la lignina se seca en la estufa a 60 °C durante 24 h<sup>17</sup>. En la *Figura 14* se puede observar el montaje de extracción con Soxhlet:



Figura 14. Montaje de extracción con Soxhlet.

En la *Tabla 7* y *Tabla 8* se muestran los rangos de reactivos y condiciones de reacción para las reacciones de fosforilación de la lignina utilizando  $P_2O_5$  y  $H_3PO_4$ , respectivamente:

Tabla 7. Reacción de fosforilación de la lignina utilizando  $P_2O_5$ .

Reacción	Peso lignina (g)	Peso $P_2O_5$ (g)	V THF (mL)	T <sup>a</sup> (°C)	t (h)
LF. $P_2O_5$	5 - 30	1 - 40	10 - 80	70	8

Tabla 8. Reacción de fosforilación de la lignina utilizando  $H_3PO_4$ .

Reacción	Peso lignina (g)	V $H_3PO_4$ (mL)	V THF (mL)	T <sup>a</sup> (°C)	t (h)
LF. $H_3PO_4$	5 - 30	1 - 40	10 - 80	70	8

Como se puede observar, la única variación entre ambas reacciones es el agente fosforilante. El aspecto de la lignina fosforilada es en ambos casos un sólido marrón claro (Figura 15). Finalmente, la lignina se muele y se caracteriza por TGA, RMN- $^1H$  y FTIR.



Figura 15. Aspecto de la lignina fosforilada.

Posteriormente, se procedió a realizar otra reacción de fosforilación por un método de dos etapas. En la primera, se introducen grupos nitrogenados en la lignina y en la segunda etapa se introduce el fósforo, esperando conseguir como producto una lignina con unas propiedades de estabilidad térmica y retardante de llama mejoradas.<sup>18</sup>. Para llevar a cabo la aminación, se pesa una cierta cantidad de lignina sin modificar en un matraz esférico. A continuación, se añade un determinado volumen de una disolución de NaOH diluida en el que se disuelve la lignina, con la ayuda de agitación constante. Una vez disuelta, se añade el volumen de formaldehído y polietilenimina (PEI) adecuados. La mezcla se calienta a 50 °C durante 4 h y se utiliza un refrigerante de serpentín para evitar la evaporación. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se enfría la mezcla y se le añade una disolución de ácido clorhídrico diluido hasta que se observe la aparición de un “lodo”. Este lodo se separa del líquido por centrifugación y se lava con agua destilada hasta conseguir pH neutro. Posteriormente el lodo se seca en la estufa a 60 °C durante 24 h. En la siguiente Tabla 9 se muestran los rangos de los reactivos utilizados:

Tabla 9. Rangos de reactivos para la aminación de la lignina.

Reacción	Peso lignina (g)	V formaldehído (mL)	Peso PEI (g)	V d <sup>on</sup> NaOH (mL)
L. Aminada	1 - 20	1 - 40	1 - 40	100 - 400

Un tercio de la lignina aminada, sólido de color marrón, se separa para caracterizar y los otros dos tercios son sometidos a la reacción de fosforilación con  $P_2O_5$  anteriormente

descrita. El esquema de la reacción de fosforilación de la lignina en dos etapas es el siguiente (Figura 16):

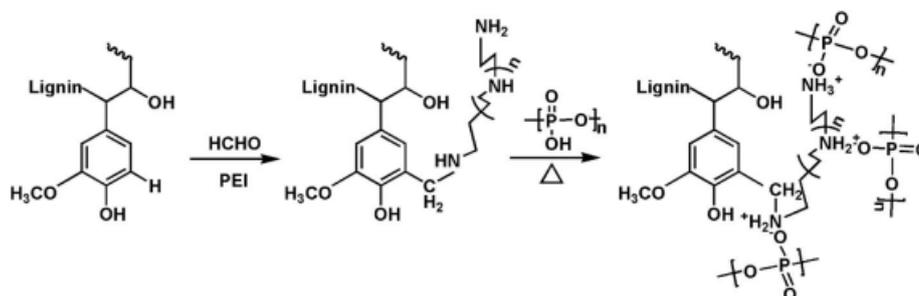


Figura 16. Esquema de la síntesis de la lignina fosforilada en dos etapas.

El producto final (LF. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2 etapas) se caracterizó por los mismos métodos descritos que para las demás reacciones llevadas a cabo.

### 5.2.3 Obtención de microlignina mediante métodos mecánicos.

La microlignina es aquella que presenta un tamaño de partícula comprendido entre 100 y 1000  $\mu\text{m}$ . Se utilizaron distintos tipos de lignina de partida para obtener microlignina. Las ligninas utilizadas fueron lignina Kraft, lignina alcalina y lignosulfonato de sodio. Para la obtención de microlignina se usaron distintos equipos como el ultraturrax (IKA, Ultraturrax T25 Digital), ultrasonido de varilla (SONOPLUS, Ultrasonic homogenizer series 2000.2) y molino de bolas. También se usaron los tres métodos secuencialmente para obtener microlignina, en el siguiente orden: primero molino de bolas, después ultrasonido de varilla y por último ultraturrax. Por último, se compararon las distintas ligninas de partida y sus respectivas microligninas por las técnicas de caracterización SEM, TEM y potencial zeta y distribución del tamaño de partícula.

Primeramente, se probó a utilizar el ultraturrax y el ultrasonido de varilla para obtener microlignina Kraft, y comparar el tamaño de partícula con la respectiva lignina de partida. Para el ultraturrax, se utilizó una determinada relación lignina/H<sub>2</sub>O destilada, siendo el peso de lignina en un rango de 1 - 2 g, y el volumen de agua destilada de 200 - 300 mL<sup>19</sup>. Por otro lado, para el ultrasonido de varilla se utilizó una relación mayor, siendo el peso de lignina de 0.2 - 0.5 g, y el volumen de agua destilada de 50 - 100 mL<sup>20</sup>. Se utilizaron los siguientes rangos de condiciones (Tabla 10):

Tabla 10. Rangos de condiciones para el ultraturrax y el ultrasonido de varilla.

<b>Ultraturrax</b>	
Frecuencia (rpm)	Tiempo (h)
15000 - 20000	3 - 4
<b>Ultrasonido de varilla</b>	
Amplitud (%)	Tiempo (h)
30 - 50	1 - 2

En la *Figura 17* y *Figura 18* se pueden observar los montajes del ultraturrax y ultrasonido de varilla respectivamente:



Figura 17. Montaje del ultraturrax.



Figura 18. Montaje del ultrasonido de varilla.

Después de obtener y comparar los resultados se procedió a adquirir los diferentes tipos de microligninas a partir de las ligninas de partida, partiendo de los parámetros indicados en la *Tabla 10*. En la *Tabla 11* y *Tabla 12* se muestran los rangos de condiciones para la obtención de microlignina utilizando el ultraturrax y ultrasonido de varilla, respectivamente:

Tabla 11. Rangos de condiciones del ultraturrax para la obtención de microlignina.

<b>Ultraturrax</b>			
Lignina partida	Nombre	Frecuencia (rpm)	Tiempo (h)
Lignina Kraft	LK. UT1	20000 - 25000	2 - 3
	LK. UT2	15000 - 20000	4 - 5
	LK. UT3	20000 - 25000	1 - 2
Lignina alcalina	LA. UT1	20000 - 25000	1 - 2
Lignosulfonato de sodio	LS. UT1	15000 - 20000	2 - 3

Tabla 12. Rangos de condiciones del ultrasonido de varilla para la obtención de microlignina.

<b>Ultrasonido de varilla</b>			
<b>Lignina partida</b>	<b>Nombre</b>	<b>Amplitud (%)</b>	<b>Tiempo (h)</b>
Lignina Kraft	LK. US1	30 - 50	2 - 3
	LK. US2	50 - 70	1 - 2
	LK. US3	50 - 70	2 - 3
Lignina alcalina	LA. US1	50 - 70	2 - 3
Lignosulfonato de sodio	LS. US1	30 - 50	1 - 2

Además, se utilizó el molino de bolas para obtener microlignina Kraft. La cantidad de lignina fue siempre la misma, 20 - 50 g, y en cierta relación con el peso de las bolas, 200 - 500 g<sup>21</sup>. En la *Tabla 13* se muestra los rangos de condiciones de cada una de las ligninas Kraft en el molino de bolas:

Tabla 13. Rangos de condiciones del molino de bolas para la obtención de microlignina.

<b>Molino de bolas</b>			
<b>Nombre</b>	<b>Frecuencia (rpm)</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Diámetro bolas (mm)</b>
MB1	250 - 300	0 - 10	9
MB2	250 - 300	0 - 10	9 y 20
MB3	200 - 250	10 - 20	9
MB4	150 - 200	20 - 30	9

En la *Figura 19* se observa el molino de bolas utilizado:



Figura 19. Molino de bolas.

Todas las microligninas se llevaron a caracterizar y se compararon con sus respectivas ligninas de partida y entre sí. Por medio de esta comparación se establecieron las condiciones de la obtención de microlignina de forma secuencial. En la *Tabla 14*, *Tabla 15* y *Tabla 16* se muestran estas condiciones para la lignina Kraft, lignina alcalina y lignosulfonato de sodio, respectivamente:

Tabla 14. Rangos de condiciones para la obtención de micropartículas de lignina Kraft secuencial.

<b>Lignina Kraft</b>		
<b>Aparato</b>	<b>Frecuencia/amplitud</b>	<b>Tiempo (min)</b>
Molino de bolas	250 – 300 rpm	0 - 10
Ultrasonido varilla	30 - 50%	60 - 120
Ultraturrax	20000 - 25000	60 - 120

Tabla 15. Rangos de condiciones para la obtención de micropartículas de lignina alcalina secuencial.

<b>Lignina alcalina</b>		
<b>Aparato</b>	<b>Frecuencia/amplitud</b>	<b>Tiempo (min)</b>
Molino de bolas	250 – 300 rpm	0 - 10
Ultrasonido varilla	50 - 70%	120 - 180
Ultraturrax	20000 - 25000	60 - 120

Tabla 16. Rangos de condiciones para la obtención de micropartículas de lignosulfonato de sodio secuencial.

<b>Lignosulfonato de sodio</b>		
<b>Aparato</b>	<b>Frecuencia/amplitud</b>	<b>Tiempo (min)</b>
Molino de bolas	250 – 300 rpm	0 - 10
Ultrasonido varilla	30 - 50 %	60 - 120
Ultraturrax	15000 - 20000	180 - 240

Finalmente, las microligninas obtenidas de forma secuencial se llevaron a caracterizar por las mismas técnicas que las anteriores microligninas.

## 5.2 Técnicas de caracterización.

Las muestras fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas de caracterización. A continuación, se explica brevemente el fundamento de cada una de ellas:

- FTIR-ATR: La espectrometría de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Se basa en que los enlaces de una molécula absorben los fotones de radiación infrarroja y pasan a niveles vibracionales superiores. Cada enlace absorbe esta radiación a una frecuencia distinta, permitiendo determinar los grupos funcionales presentes en la molécula y seguir fácilmente la reacción. Se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo medio BUKER VECTOR 22.
- RMN: El análisis por resonancia magnética nuclear (RMN) radica en las propiedades magnéticas de los núcleos atómicos, es decir, en la interacción del momento magnético nuclear con un campo magnético externo generando así los diferentes niveles energéticos. Para ello se utilizó un espectrómetro de Resonancia

Magnética Nuclear Bruker AVANCE 500 equipado con criosonda dual  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ . La medida se hace en disolución y el disolvente utilizado es DMSO- $d_6$ .

- Índice de epóxidos: El contenido epoxi en resinas es un parámetro importante a calcular para determinar la reactividad y las propiedades de los recubrimientos de estos. El procedimiento consiste en disolver las resinas en un disolvente adecuado y valorar la disolución con ácido perclórico. Este reactivo reacciona estequiométricamente con los grupos epoxi formando clorohidrinatos. El ácido consumido en la reacción permite determinar el contenido de epóxidos. Este método puede determinar el contenido epoxi entre un 0,1 % y un 26 %.
- ATG: El análisis termogravimétrico (ATG) es un método en el que se miden los cambios de masa de una muestra al aumentar la temperatura. Esta técnica proporciona información sobre fenómenos físicos y químicos. El ATG se llevó a cabo en un rango de temperatura de 50 a 800 °C con una rampa de calentamiento de 20 °C/min en atmósfera de nitrógeno.
- SEM y TEM: Ambas técnicas utilizan microscopios electrónicos para obtener imágenes de alta resolución. La microscopía electrónica de barrido (SEM) utiliza un haz fino de electrones para escanear la superficie de una muestra. Las imágenes SEM brindan información sobre la composición elemental y topografía de la muestra. Por otro lado, la microscopía electrónica de transmisión (TEM) usa un haz amplio de electrones con el que crea una imagen de la estructura interna de la muestra. Así, las imágenes TEM proporcionan información sobre la composición, morfología y estructura cristalina de la muestra.<sup>22</sup>
- Potencial zeta: Mide la magnitud de atracción o repulsión electrostática (o de carga) entre partículas en suspensión, es decir, es la diferencia de potencial a través de los límites de fase entre los sólidos y líquidos. Es uno de los parámetros que afectan a la estabilidad. Utilizando un analizador Malvern Zen3600 ZetaSizer Nano ZS, se considera que una dispersión es estable cuando la diferencia de potencial zeta es menor de -15 mV (más negativo) o mayor de +15 mV (más positivo).
- Distribución de tamaño de partícula: Se expresa como el porcentaje del número de partículas de un tamaño específico con respecto al número total de partículas. Igual que para el potencial zeta, se utilizó un analizador Malvern Zen3600 ZetaSizer Nano ZS, en el rango de 760 a 174 nm.

## 6. Resultados y discusión.

### 6.1 Epoxidación de la lignina.

A fin de comprobar el correcto transcurso de la reacción, las muestras de lignina epoxidada fueron caracterizadas por las técnicas de RMN-<sup>1</sup>H, FTIR e índice de epóxidos.

El método de comparación de las ligninas epoxidadas consistió en agruparlas según el parámetro que se optimizó (volumen de epiclorhidrina, temperatura, tiempo de reacción y volumen de disolución de NaOH), compararlas entre sí y con respecto a la lignina de partida. El primer parámetro que se optimizó fue el volumen de epiclorhidrina, y en la *Tabla 3* se refleja el nombre de cada reacción. La reacción **EL. E1** fue la que se consideró que contenía la cantidad óptima de epiclorhidrina y basándose en sus características (*Tabla 2*), se optimizaron el resto de los parámetros anteriormente comentados. Los nombres atribuidos a cada reacción según el parámetro a optimizar están reflejados en la *Tabla 4*, *Tabla 5* y *Tabla 6*.

Cabe destacar que el nombre atribuido a la lignina de partida para estos resultados es **L. Partida** y que todos los grupos de reacciones se compararon con **EL. E1** ya que contiene los parámetros iniciales sobre los que se optimizó.

#### 6.1.1 Optimización del volumen de epiclorhidrina.

##### RMN-<sup>1</sup>H

En la *Figura 20*, se muestran los espectros de RMN-<sup>1</sup>H para las ligninas epoxidadas resultado de la optimización del volumen de epiclorhidrina frente al espectro de la lignina de partida. En ella, se pueden observar ciertos picos comunes a la lignina sin modificar y modificada por epoxidación. En la región 3,4 - 4,0 ppm aparecen las señales que se corresponden a los hidroxilos alifáticos. Además, en el intervalo 6 - 9 ppm, aparecen las señales correspondientes a los anillos aromáticos. Por otro lado, en la región que se encuentra entre 8 y 10 ppm se encontrarían los grupos hidroxilos fenólicos, aunque en estos espectros no se han podido visualizar<sup>23</sup>. Esto es debido a que al utilizar el DMSO-d<sub>6</sub> como disolvente, los grupos hidroxilo fenólicos que tienen carácter ácido se deuteran, dando lugar a señales menos intensas o a su desaparición.

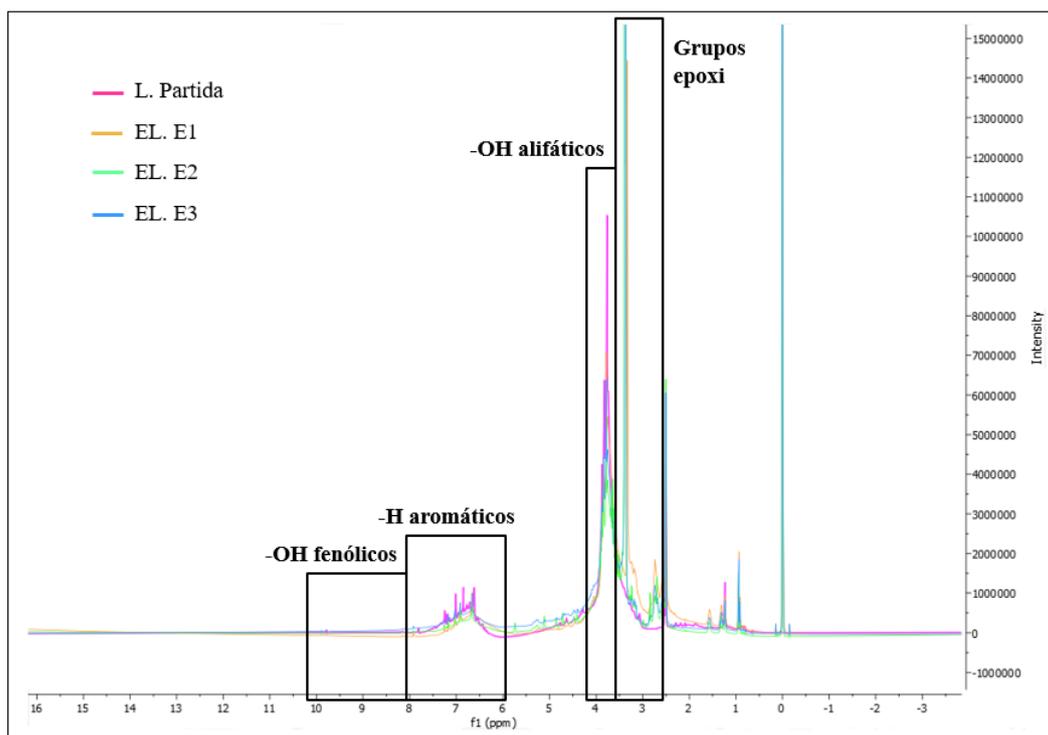


Figura 20. Comparación del espectro de RMN-  $^1\text{H}$  de la lignina de partida con los de las ligninas epoxidadas variando el volumen de epiclorhidrina.

En la *Figura 20*, también se muestran los picos propios de la lignina epoxidada. Entre 2,5 - 3,0 ppm y 3,0 - 3,5 ppm aparecen los grupos epóxido característicos de este tipo modificación. Esto indica que los grupos hidroxilo fenólicos y alifáticos han sido sustituidos por grupos epóxido en la lignina de partida. En todas las muestras analizadas se observa la aparición de estos picos de interés.<sup>23</sup>

Se observa en el espectro de la lignina EL.E1 que la intensidad relativa de la señal correspondiente a los hidroxilo alifáticos es considerablemente superior, casi el doble, a la señal de los grupos epoxi. Sin embargo, esto ocurre de manera inversa en el espectro de la lignina EL.E2 mientras que en el de la lignina EL.E3, estas intensidades relativas son más similares.

## FTIR

En la *Figura 21*, se muestran los espectros IR de la lignina de partida y de las ligninas epoxidadas fruto de las reacciones llevadas a cabo para la optimización del volumen de epiclorhidrina:

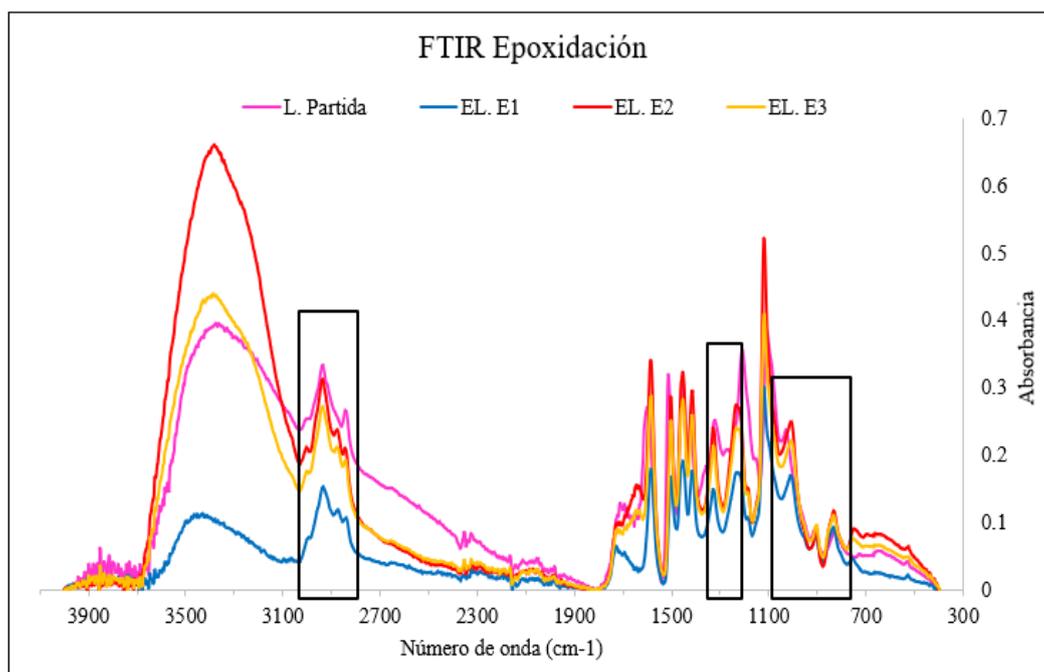


Figura 21. Espectro FTIR de las reacciones de epoxidación optimizando el volumen de epíclorhidrina.

En la *Figura 21*, se pueden observar diversas bandas que caracterizan el espectro FTIR de la lignina sin modificar (rosa). A  $3400\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda de absorción característica del modo de tensión del grupo OH, cuya intensidad puede verse modificada en el caso de existir humedad en la muestra. A  $2935$  y  $2840\text{ cm}^{-1}$  hay dos bandas que se asignan al modo de tensión asimétrico  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$  y simétrico  $\nu\text{CH}_3$ , respectivamente. Además, aparece una banda de baja intensidad sobre  $1712\text{ cm}^{-1}$  que se corresponde con la tensión  $\nu\text{C=O}$  y una más intensa sobre  $1600\text{ cm}^{-1}$  que es la combinación de las tensiones  $\nu\text{C=O}$  y  $\nu\text{C=C}$  de los anillos aromáticos. Por último, las bandas de tensión  $\nu\text{C=C}$  del esqueleto aromático aparecen sobre  $1515\text{ cm}^{-1}$ .<sup>6</sup>

Por otra parte, las bandas características de la lignina epoxidada aparecen remarcadas con un recuadro en la figura anterior. Así, una nueva banda aparece a  $2870\text{ cm}^{-1}$  asignándose a la tensión  $\nu\text{C-H}$ , lo que confirma que la estructura de la lignina ha sido modificada como consecuencia de su reacción con la epíclorhidrina. Además, el hombro localizado sobre  $1370\text{ cm}^{-1}$ , que se asigna a la tensión del grupo -OH aromático, ya no se puede visualizar en los espectros de las ligninas epoxidadas, sugiriendo la funcionalización de estos elementos con epíclorhidrina<sup>6</sup>. Las bandas correspondientes a los anillos oxiranos no se han podido identificar claramente debido al solapamiento con algunas bandas propias de la lignina.

### Índice de epóxidos

Mientras que las técnicas de caracterización RMN-<sup>1</sup>H y FTIR ayudaron a confirmar la estructura de la lignina epoxidada, fueron los resultados del porcentaje de epóxidos o porcentaje de oxígeno oxirano (OOC) los que permitieron tomar decisiones acerca de la optimización de los parámetros de reacción.

El porcentaje de oxígeno oxirano se obtiene directamente después de hacer una valoración automática. A partir de este valor, se calculó el carbón orgánico fácilmente oxidable (EOC) y el peso epoxidado esperado (EEW). El peso de la muestra utilizado para hacer la valoración depende del EEW. Las ecuaciones utilizadas para calcular estos parámetros fueron:

- $EOC = (OOC \times 43)/16$
- $EEW = (43 \times 100)/EOC$

En la *Tabla 17* se muestra el porcentaje de epóxidos de las ligninas resultantes de las reacciones de optimización del volumen de epiclorhidrina. Además, también se muestran los valores de carbón orgánico fácilmente oxidable (EOC) y el peso epoxidado esperado (EEW):

*Tabla 17. Índice de epóxidos de las ligninas resultantes de la optimización del volumen de epiclorhidrina.*

<b>Nombre</b>	<b>V epiclorhidrina (ml)</b>	<b>OOC (%)</b>	<b>EOC</b>	<b>EEW</b>
EL. E1	40 - 60	3,70	9,94	432,43
EL. E2	60 - 80	2,10	5,63	763,72
EL. E3	90 - 110	2,55	6,85	627,45

En la *Tabla 17* se observa que no existe una proporcionalidad entre el volumen de epiclorhidrina empleado y el porcentaje de epóxidos. La lignina epoxidada con mayor porcentaje de oxígeno oxirano fue la resultante de la reacción en la que se usó el menor volumen de epiclorhidrina (EL. E1). Así, fue este volumen de epiclorhidrina, 40 - 60 mL, el que se utilizó en las reacciones de optimización del resto de parámetros de reacción.

### **6.1.2 Optimización del tiempo de reacción.**

#### **RMN-<sup>1</sup>H**

Una vez optimizado el volumen de epiclorhidrina, se procede a optimizar el resto de los parámetros anteriormente comentados. Así, en la *Figura 22* se muestra el espectro RMN-<sup>1</sup>H de la lignina de partida frente a los de las ligninas epoxidadas a distintos tiempos de reacción.

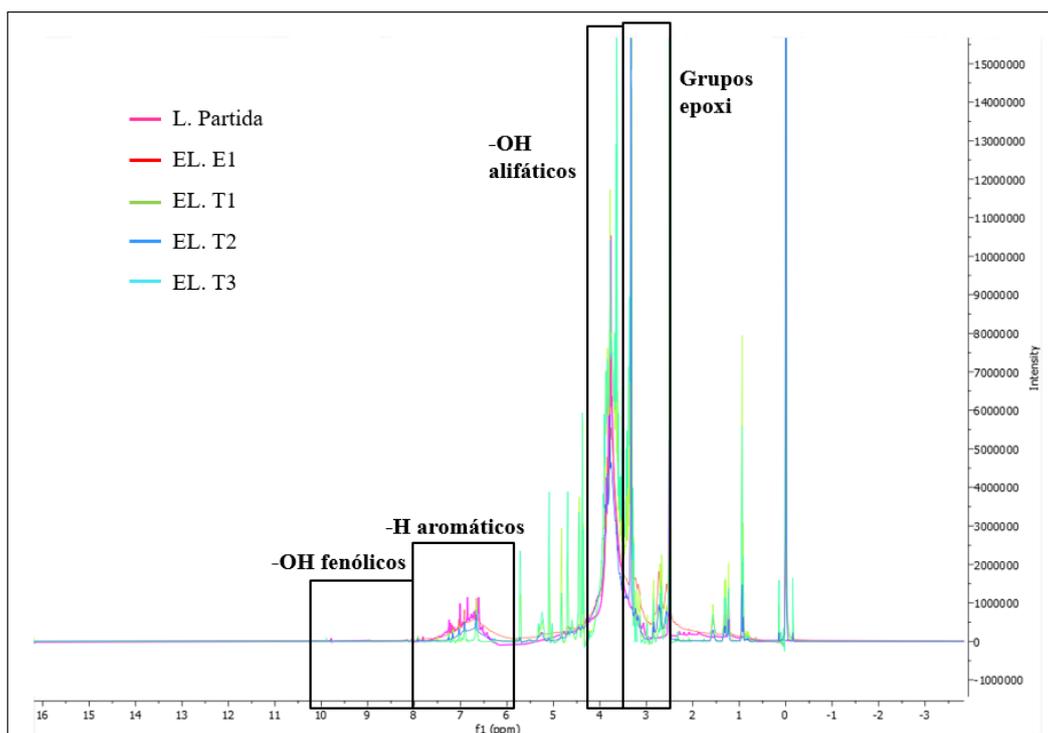


Figura 22. Comparación del espectro de la lignina de partida con los de las ligninas epoxidadas variando el tiempo de reacción.

En la *Figura 22*, se pueden observar las señales propias de la lignina de partida y las señales características que aparecen al modificarla por epoxidación, tal y como se mencionó en el apartado **6.1.1**. Además, igual que en la *Figura 20*, no se visualizan las señales propias de los grupos hidroxilo fenólicos y aparecen unas nuevas señales en el rango 2,5 - 3,0 ppm y 3,0 - 3,5 ppm correspondientes a los grupos epóxido que confirman la epoxidación de la lignina.

En el espectro de la lignina EL.T1 se observa que las señales correspondientes a los grupos epoxi e hidroxilos alifáticos poseen intensidades relativas similares. Esto también sucede en el espectro de la lignina EL.T2 mientras que para EL.E1 esta relación de intensidades es distinta, siendo la señal de los grupos -OH alifáticos más o menos el doble de intensa que la señal de los grupos epoxi. Para el espectro de la lignina EL.T3 sucede algo similar al espectro de la lignina EL.E1.

## FTIR

En la *Figura 23*, se muestran los espectros FTIR de las diferentes ligninas resultantes de las reacciones llevadas a cabo para la optimización del tiempo de reacción, en donde se puede observar que en las ligninas epoxidadas siguen apareciendo las bandas características de este tipo de modificación química.

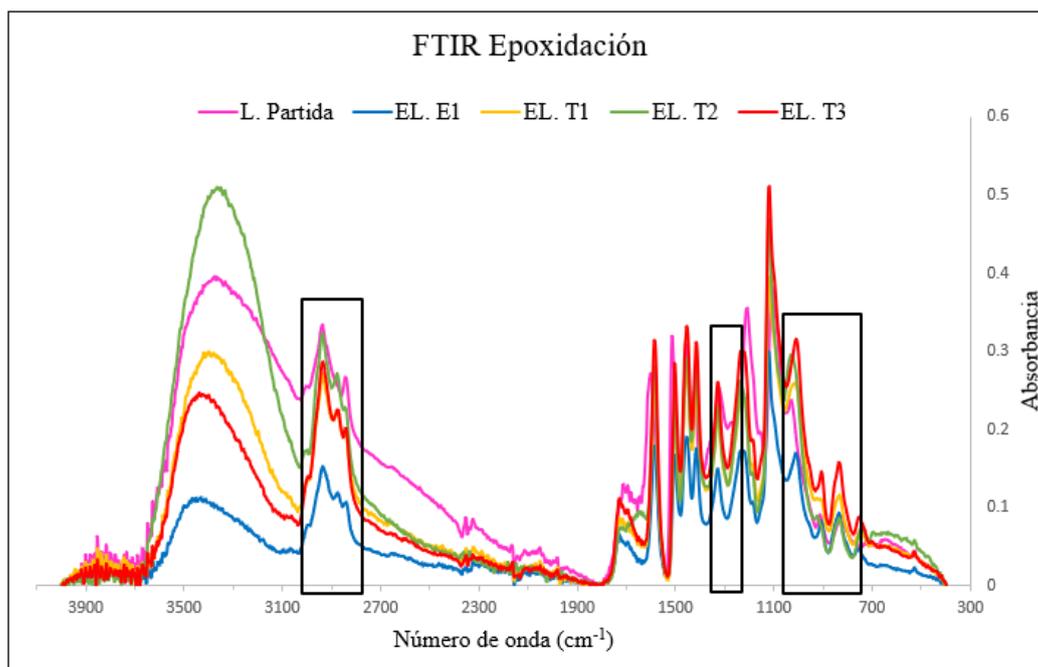


Figura 23. Espectro FTIR de las reacciones de epoxidación optimizando el tiempo de reacción.

## Índice de epóxidos

En la *Tabla 18*, se muestran los resultados de OOC, EOC y EEW para las ligninas epoxidadas producto de la optimización del tiempo de reacción:

Tabla 18. Índice de epóxidos de las ligninas resultantes de la optimización del tiempo de reacción.

Nombre	t (h)	OOC (%)	EOC	EEW
EL. T1	3 - 5	1,62	4,35	987,64
EL. T2	5 - 7	0,67	1,79	2406,02
EL. E1	7 - 9	3,70	9,94	432,43
EL. T3	16 - 18	2,79	7,48	574,51

En la *Tabla 18* se observa que cuando el tiempo de reacción es de pocas horas (EL. T1 y EL. T2) disminuye el porcentaje de epóxidos. Lo mismo pasa, aunque en menor medida, cuando se incrementa notablemente el tiempo de reacción (EL. T3). Así, las condiciones de reacción de la lignina EL. E1 (7 - 9 h) son con las que se sigue obteniendo el mayor OOC.

### 6.1.3 Optimización del volumen de disolución de NaOH.

#### RMN-<sup>1</sup>H

En la *Figura 24* se muestra el espectro RMN-<sup>1</sup>H de la lignina de partida en comparación con los de las ligninas epoxidadas utilizando distintos volúmenes de disolución de NaOH:

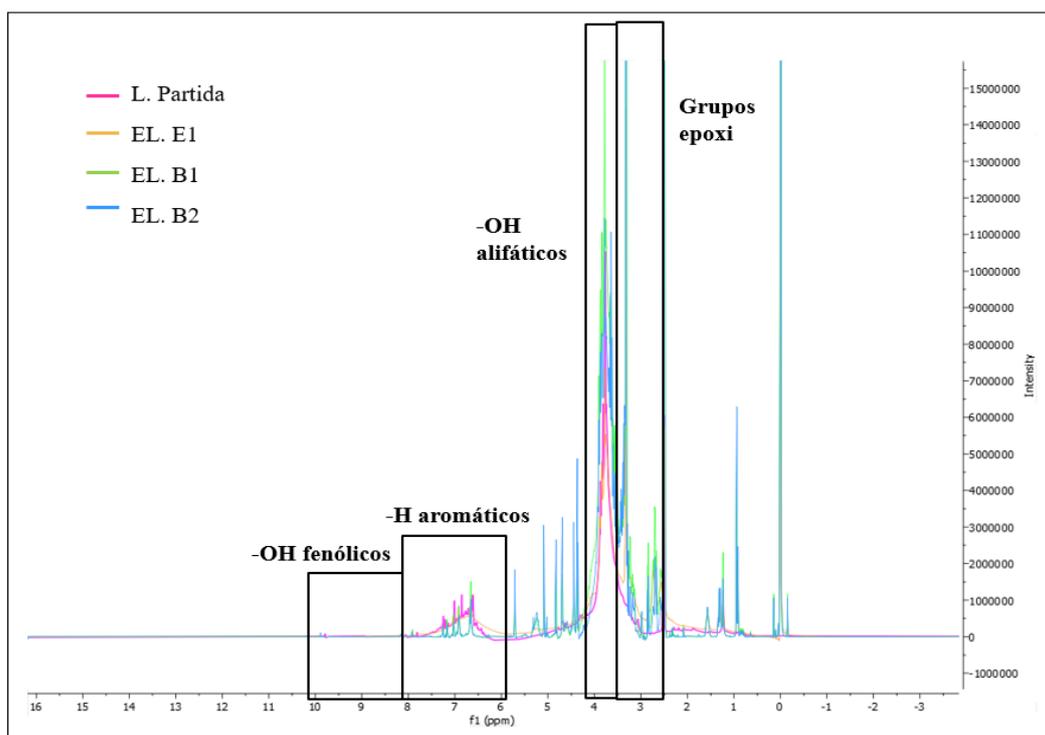


Figura 24. Comparación del espectro de la lignina de partida con los de las ligninas epoxidadas variando el volumen de  $d^{on}$  de NaOH.

Igual que en los dos casos anteriormente comentados, en la *Figura 24* se pueden observar las señales características de la lignina sin modificar que también se ven reflejadas en las ligninas epoxidadas. Además, también aparecen en el caso de las ligninas epoxidadas, las señales correspondientes a los grupos epóxido (2.5 – 3.0 y 3.0 - 3.5 ppm).

Las señales de los grupos hidroxilo alifáticos y grupos epoxi poseen una intensidad similar en los espectro de las ligninas EL.B1 y EL.B2. Esto no se aprecia en el espectro de la lignina EL.E1, donde la señal de los grupos -OH alifáticos posee más del doble de intensidad que la señal de los grupos epoxi.

## FTIR

En la siguiente figura (*Figura 25*) se observan los distintos espectros de absorción de las ligninas epoxidadas utilizando distinto volumen de disolución de NaOH en comparación con el espectro de la lignina de partida:

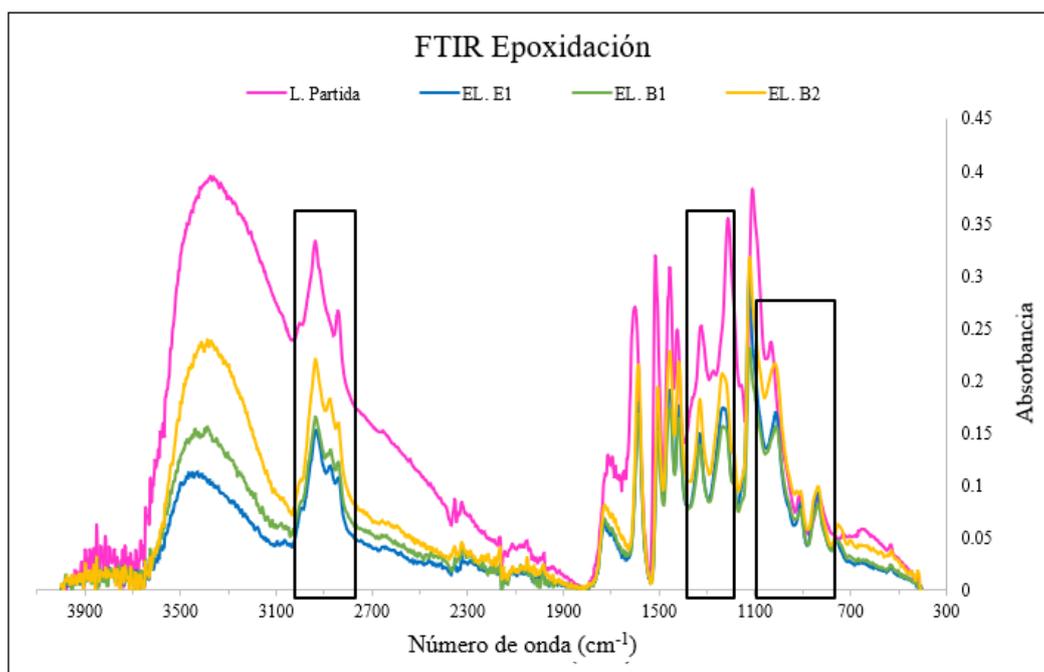


Figura 25. Espectro FTIR de las reacciones de epoxidación optimizando el volumen de  $d^{on}$  NaOH.

## Índice de epóxidos

En la *Tabla 19* se muestran los resultados del porcentaje de epóxidos, EOC y EEW para las ligninas epoxidadas producto de la optimización del volumen de disolución de NaOH:

Tabla 19. Índice de epóxidos de las ligninas resultantes de la optimización del volumen de  $d^{on}$  NaOH.

Nombre	V $d^{on}$ NaOH (ml)	OOC (%)	EOC	EEW
EL. B1	60 - 80	2,62	7,04	610,69
EL. B2	80 - 100	1,51	4,06	1059,60
EL. E1	110 - 130	3,70	9,94	432,43

En la tabla se observa que no existe una relación directa entre el volumen de disolución de NaOH y el porcentaje de epóxidos. EL. E1 es la lignina que contiene mayor OOC y en la que se utilizó mayor volumen de base de las 3 reacciones. Sin embargo, en EL. B2 se utilizó mayor volumen de base que para EL. B1, pero contiene menor OOC que esta última.

### 6.1.4 Optimización de la temperatura de reacción.

#### RMN- $^1H$

Por último, en la *Figura 26* se muestran los distintos espectros RMN- $^1H$  de las ligninas epoxidadas utilizando distintas temperaturas de reacción frente a la lignina de partida:

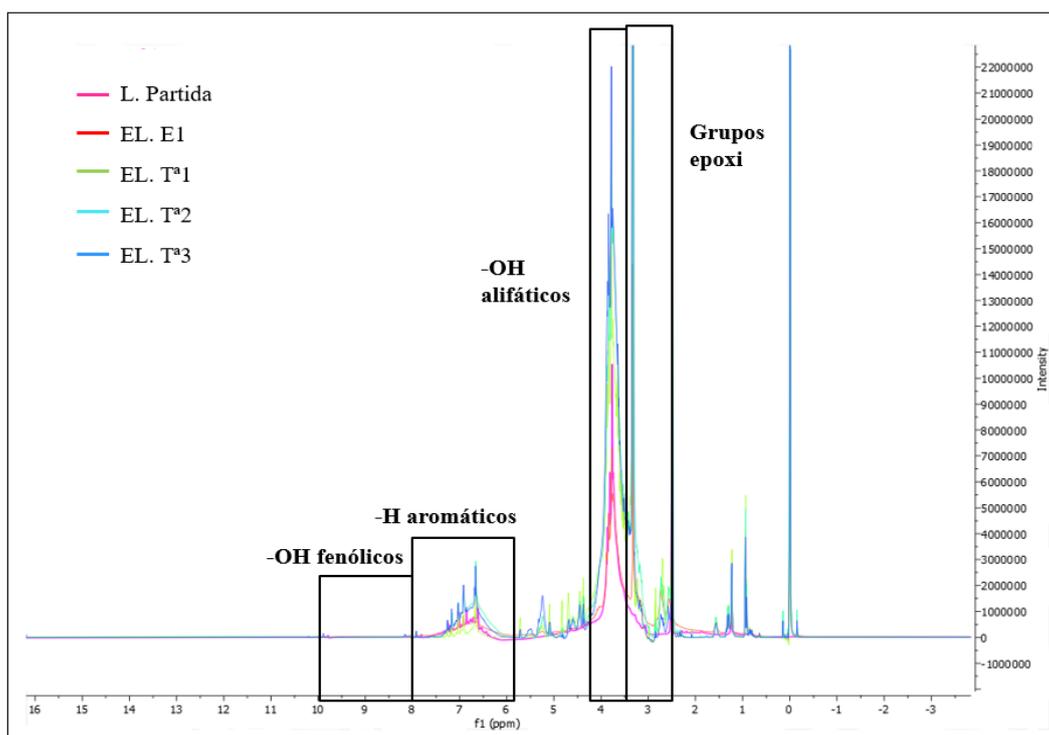


Figura 26. Comparación del espectro de la lignina de partida con los de las ligninas epoxidadas, variando la temperatura de reacción.

En la *Figura 26*, se puede observar las señales propias de la lignina sin modificar y también las características de la lignina modificada por epoxidación (2,5 - 3,0 ppm y 3,0 - 3,5 ppm), tal y como se comentó en los espectros anteriores.

La relación de intensidad es similar entre las señales de los grupos -OH alifáticos y grupos epoxi para el espectro de la ligninas EL.T<sup>a</sup>1 y EL.T<sup>a</sup>2. Sin embargo, esta relación de intensidad varía en el caso de las ligninas EL.E1 y EL.T<sup>a</sup>3, siendo el doble de intensa las señales correspondiente a los -OH alifáticos en comparación con las señales de los grupos epoxi.

## FTIR

Por último, la *Figura 27* muestra los espectros FTIR de las ligninas resultantes al variar la temperatura de reacción:

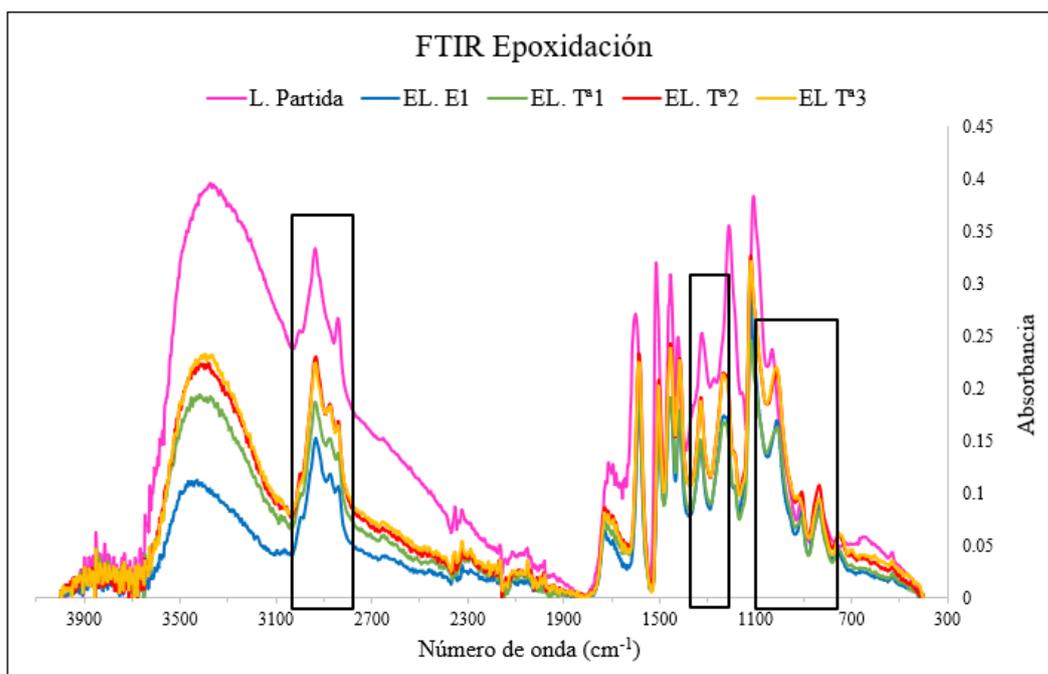


Figura 27. Espectro FTIR de las reacciones de epoxidación optimizando la temperatura de reacción.

### Índice de epóxidos

En la *Tabla 20*, se muestran los resultados del porcentaje de epóxidos, EOC y EEW para las ligninas epoxidadas producto de la optimización de la temperatura de reacción:

Tabla 20. Índice de epóxidos de las ligninas resultantes de la optimización de la temperatura de reacción.

Nombre	Tª (°C)	OOC (%)	EOC	EEW
EL. Tª1	35 - 50	2,58	6,92	621,36
EL. E1	50 - 65	3,70	9,94	432,43
EL. Tª2	65 - 80	2,29	6,14	700,22
EL. Tª3	80 - 95	1,06	2,84	1516,59

En la *Tabla 20*, aunque no se observa una proporcionalidad entre la temperatura y el porcentaje de epóxidos, sí se puede confirmar que las ligninas modificadas a mayores temperaturas (EL. Tª2 y EL. Tª3) poseen menor porcentaje que aquellas epoxidadas a menores temperaturas (EL. Tª1 y EL. E1). Aun así, la lignina que contiene mayor OOC es EL. E1, producto de una reacción a mayor temperatura que EL. Tª1.

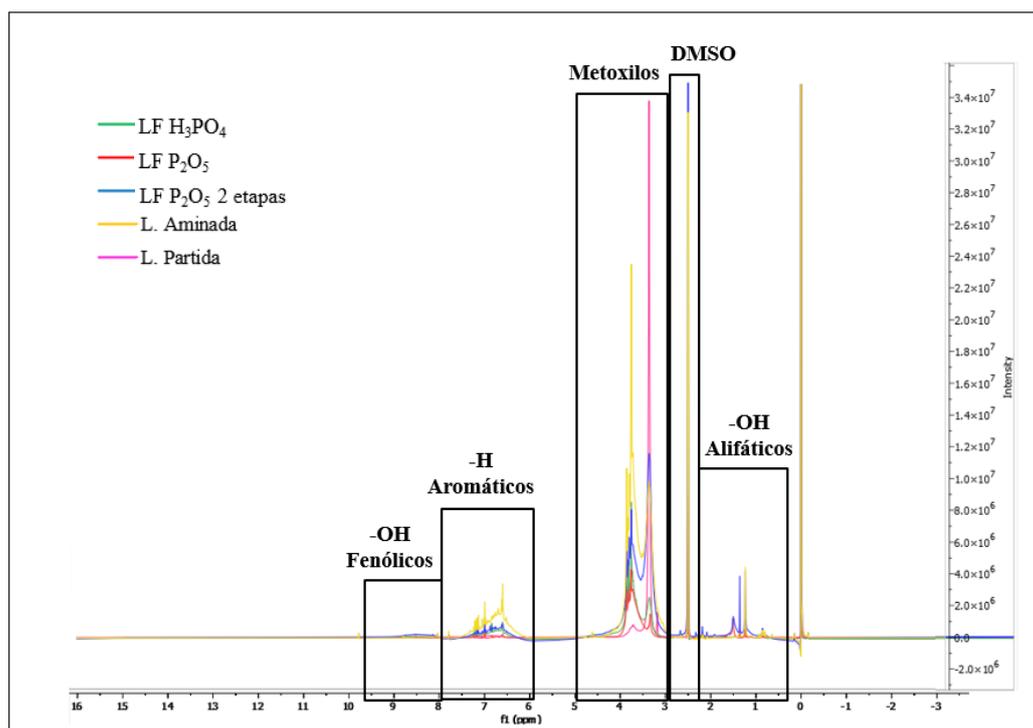
Después de comparar los índices de epóxidos de todas las ligninas epoxidadas, se llega a la conclusión de que las mejores condiciones de reacción son las de la lignina EL.E1. Sin embargo, en algunas reacciones no se observó una proporcionalidad entre la variación del parámetro estudiado y su respectivo índice de epóxidos. Así es que convendría realizar más de una réplica por reacción para confirmar la repetibilidad de estos resultados.

## 6.2 Fosforilación de la lignina.

Las muestras de lignina fosforilada fueron caracterizadas y comparadas con la lignina de partida por tres técnicas de caracterización distintas: RMN-<sup>1</sup>H, FTIR y ATG/DTG.

### 6.2.1 RMN-<sup>1</sup>H.

En la *Figura 28*, se muestran los espectros de RMN-<sup>1</sup>H para las ligninas modificadas por fosforilación y aminación frente al espectro de la lignina de partida sin modificar. En ella, se pueden observar distintas señales de interés. En el rango de 0 a 2,4 ppm aparecen las señales correspondientes a los grupos hidroxilo alifáticos. Sobre 2,5 ppm, aparece la señal del disolvente dimetilsulfóxido (DMSO). En el intervalo de 3 - 5 ppm aparecen las señales de los metoxilos y de 6 - 9 ppm los anillos aromáticos. Finalmente, en la región de 8 - 10 ppm aparecen las señales de los hidroxilo fenólicos, que solo son visible para las ligninas LF. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y LF. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2 etapas.

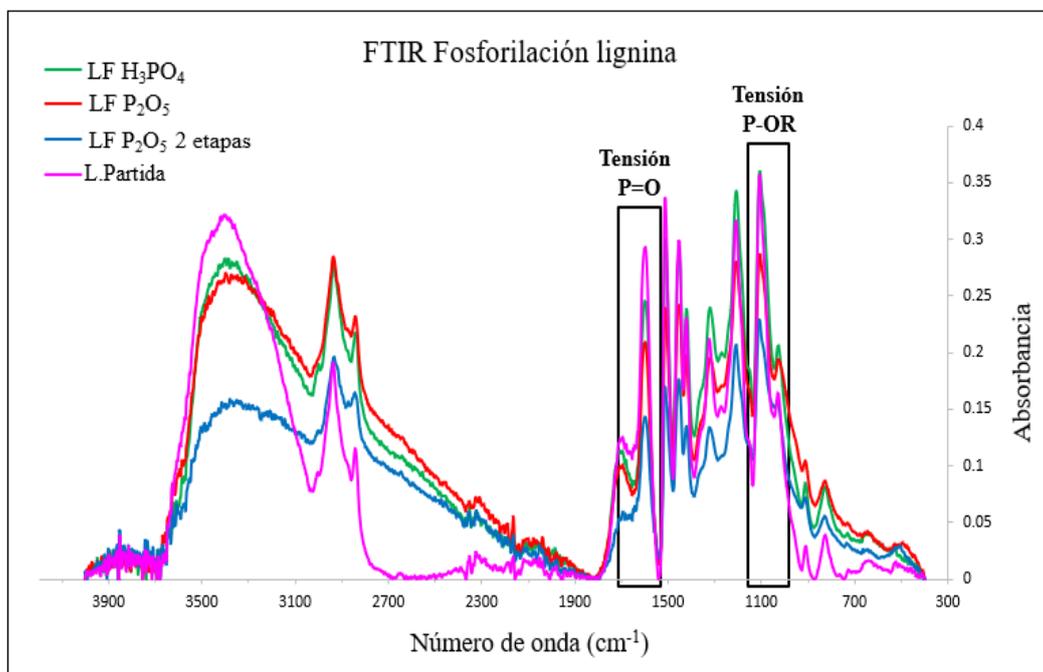


*Figura 28. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de las ligninas fosforiladas, aminada y de partida.*

En la *Figura 28* se observa que, para todos los espectros, todas las señales poseen una intensidad relativa similar excepto las señales que se corresponden con los grupos metoxilos, las cuales tienen una intensidad relativa muy superior.

## 6.2.2 FTIR.

A continuación, se muestran los espectros IR de las ligninas fosforiladas frente a la lignina de partida (*Figura 29*):



*Figura 29. Espectro FTIR de las reacciones de fosforilación de la lignina.*

En la *Figura 29* se observan diversas bandas de interés presentes tanto en la lignina de partida como en la lignina fosforilada. Sobre 3400 cm<sup>-1</sup> aparece la banda de absorción característica del modo de tensión del grupo -OH. A 2935 y 2840 cm<sup>-1</sup> se observan las bandas atribuidas a los modos de vibración de tensión  $\nu$ C-H (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub> y -CH). Las bandas entre 1400 y 1600 cm<sup>-1</sup> se corresponden con la tensión  $\nu$ C=C de los anillos aromáticos.<sup>18</sup>

Por otro parte, las bandas características de la lignina fosforilada son las que aparecen remarcadas con un recuadro en la *Figura 29*: una banda sobre 1630 cm<sup>-1</sup>, que pertenecería a los modos de vibración de tensión y flexión  $\nu$ P=O y otra banda sobre 1070 cm<sup>-1</sup> que se atribuiría al modo de vibración de tensión  $\nu$ P-OR<sup>18</sup>. Sin embargo, debido al solapamiento con otras bandas propias de la lignina no se pueden visualizar. Así, no se puede confirmar por esta técnica de caracterización el correcto transcurso de la reacción.

En la *Figura 30* se muestran los espectros IR de la lignina fosforilada en dos etapas, comparando el de la lignina obtenida en el 1<sup>er</sup> paso, lignina aminada, con el de la obtenida en el 2<sup>o</sup> paso, lignina fosforilada:

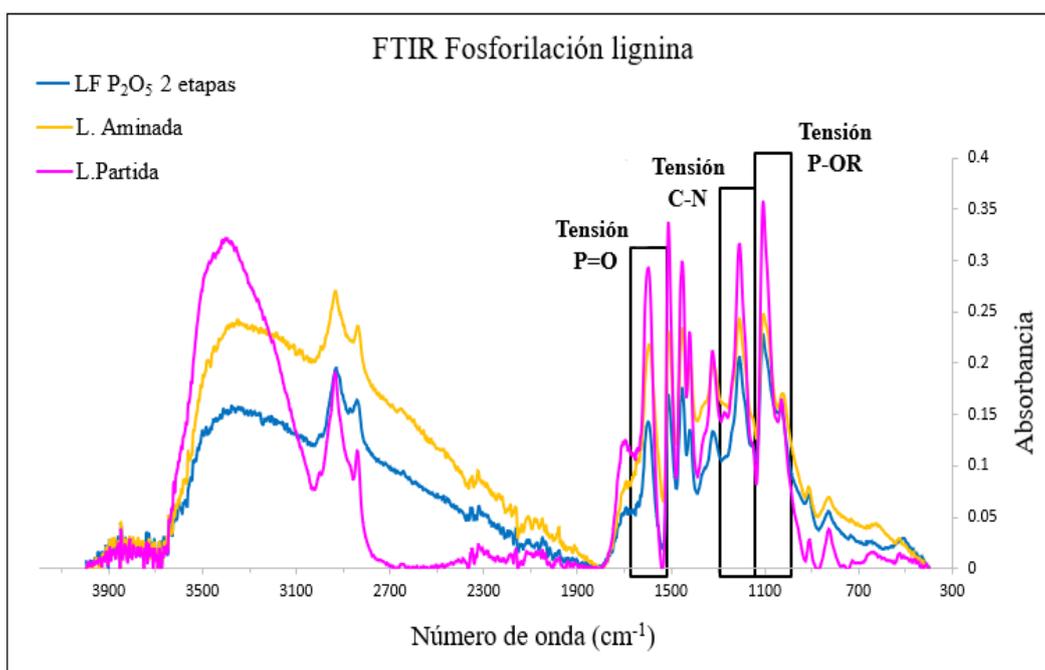


Figura 30. Espectro FTIR de la reacción de fosforilación de la lignina en 2 pasos.

En el espectro de la lignina aminada se tendría que observar una banda sobre  $1180\text{ cm}^{-1}$  que se correspondería con el modo de vibración de tensión de  $\nu\text{C-N}$ , debido a la introducción de grupos amino en la estructura de la lignina de partida, obteniendo así una lignina aminada<sup>18</sup>. Igual que con las bandas características de la fosforilación, las bandas propias de la lignina aminada tampoco se observan debido al solapamiento con otras bandas, no pudiéndose confirmar por FTIR el correcto transcurso de esta primera etapa.

### 6.2.3 ATG.

En la *Figura 31* se muestra la primera derivada (DTG) de la curva ATG para las ligninas fosforiladas, aminada y de partida. La compleja estructura de la lignina da lugar a la existencia de varias etapas en su descomposición, algunas de ellas incluso superponiéndose entre sí. Tal y como se refleja en la *Figura 31*, existe una primera etapa entre los  $80$  y  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  que se corresponde con la temperatura de transición vítrea, es decir, temperatura a la que la lignina pasa de ser dúctil a frágil. Existe una segunda etapa, en el rango de  $240 - 270\text{ }^{\circ}\text{C}$ , donde comienzan a descomponerse restos de celulosa y hemicelulosa. En el rango de temperatura  $380 - 405\text{ }^{\circ}\text{C}$  es donde se produce la carbonización completa de la lignina.<sup>17</sup>

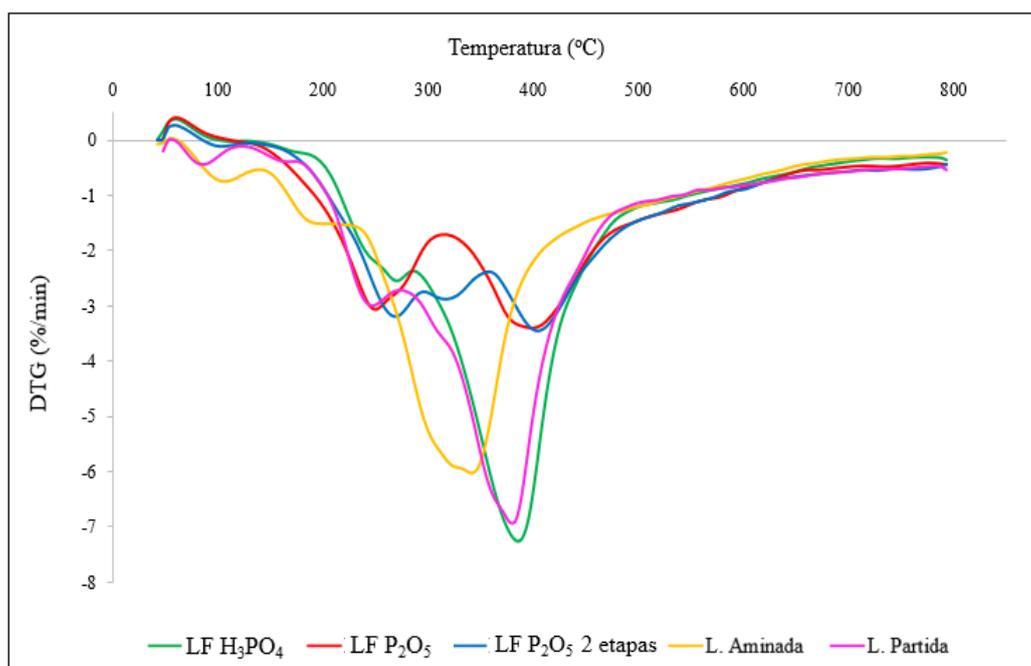


Figura 31. Curva DTG de la lignina de partida y de las diferentes ligninas fosforiladas y aminadas.

A continuación, en la *Figura 32* se muestran los resultados obtenidos para el análisis termogravimétrico (ATG) de la lignina de partida, lignina aminada y ligninas fosforiladas. En ella, se puede contemplar que la masa residual es menor en la lignina de partida que en el resto de las ligninas fosforiladas y aminada.

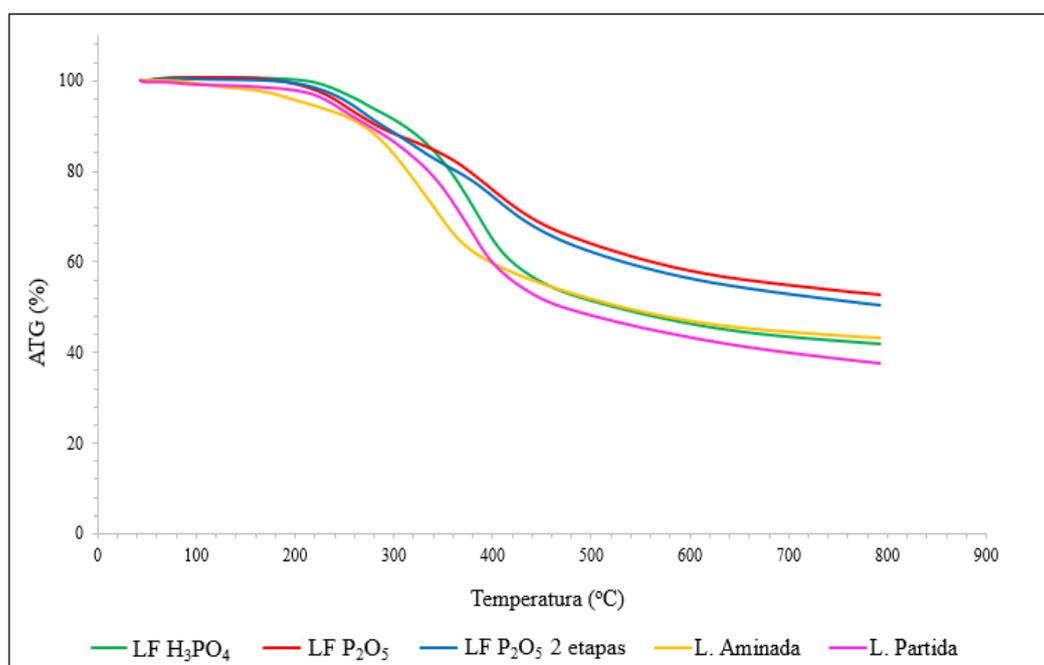


Figura 32. Curva ATG de la lignina de partida y de las ligninas fosforiladas y aminada.

En la *Tabla 21*, se hace una comparativa de las etapas de descomposición térmica y la masa residual entre la lignina de partida y las modificadas:

Tabla 21. Comparativa de la información termogravimétrica entre la lignina de partida y modificadas.

Nombre	T <sup>a</sup> transición vítrea (°C)	T <sup>a</sup> Desc. carbohidratos (°C)	T <sup>a</sup> Desc. máxima (°C)	Masa residual (%)
L. Partida	85,8	246,6	379,8	39,27
LF P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	98,8	250,0	399,0	54,94
LF H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	97,7	270,3	385,7	43,40
LF 2 etapas P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	103,7	269,0/316,6	404,1	52,85
L. Aminada	106,7	190,9	341,5	44,42

En la tabla se puede observar los valores de masa residual en tanto por ciento obtenidos después del tratamiento térmico. Las ligninas con mayor masa residual son aquellas en las que la reacción de fosforilación se realizó óxido de fósforo (V). Esto es debido a que el grupo fosfonato al descomponerse no libera sustancias gaseosas y permanece en el residuo como óxido de fósforo (V). A continuación, va la lignina aminada y finalmente está la lignina fosforilada utilizando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, cuya masa residual es similar a la de la lignina aminada y aproximadamente un 10% menor que las fosforiladas con P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, pero un 5% superior al de la lignina de partida. Esto posiblemente está relacionado con un mayor grado de fosforilación cuando se usa P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como agente fosforilante.

### 6.3 Obtención de microlignina.

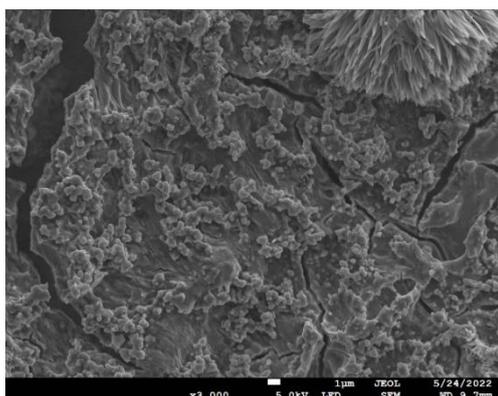
El último objetivo de este trabajo era comprobar si era posible obtener micropartículas de lignina usando métodos mecánicos. Partiendo de lignina Kraft, se probó a obtener micropartículas de lignina Kraft utilizando el ultraturrax y ultrasonido de varilla, y posteriormente compararla con la lignina Kraft de partida. A partir de esos resultados y variando los parámetros iniciales de los equipos, se obtuvieron micropartículas de lignina alcalina a partir de lignina alcalina, micropartículas de lignosulfonato de sodio a partir de lignosulfonato de sodio y más micropartículas de lignina Kraft. Posteriormente, se probó a obtener micropartículas de lignina Kraft utilizando el molino de bolas. Por último, se obtuvieron los tres tipos de microligninas haciendo uso de los tres equipos secuencialmente.

Todas las muestras de microlignina se llevaron a caracterizar por SEM, TEM, potencial zeta y distribución de tamaño de partícula.

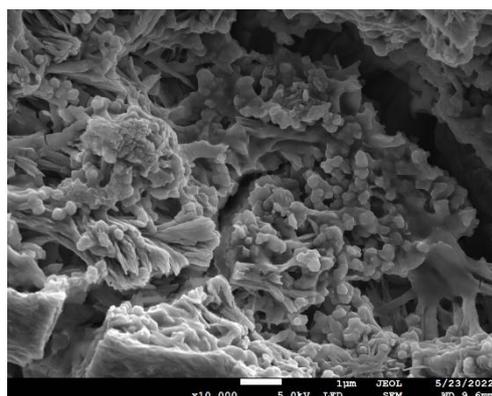
### 6.3.1 SEM y TEM.

Las imágenes obtenidas por SEM y TEM no revelaron grandes diferencias entre las ligninas de partida y las microligninas, con lo que fueron los resultados obtenidos por potencial zeta y distribución de tamaño de partícula los que ayudaron a compararlas y tomar decisiones sobre la optimización de los parámetros de los equipos.

La *Figura 33* muestra una imagen SEM de la lignina Kraft de partida mientras que la *Figura 34* se corresponde con una imagen SEM de micropartículas de lignina Kraft:



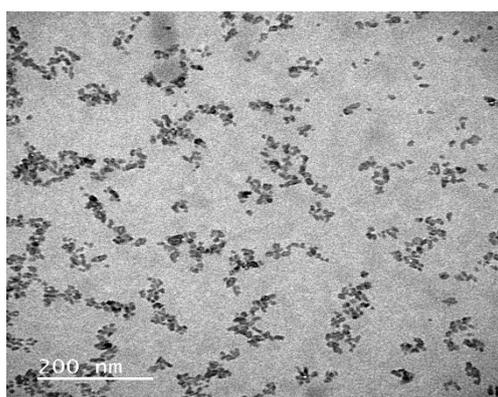
*Figura 33. Imagen SEM de la lignina Kraft de partida.*



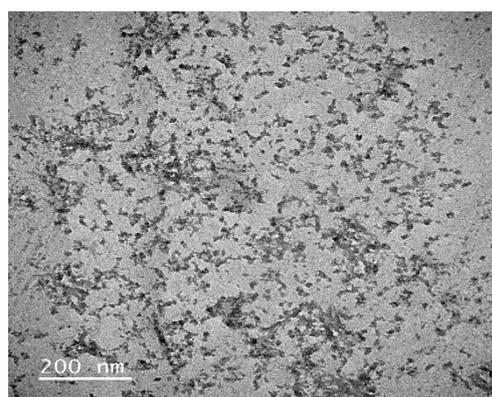
*Figura 34. Imagen SEM de la microlignina Kraft.*

Aunque las imágenes están tomadas a distinta resolución, en la secuencia general de imágenes se pudo observar que la estructura de ambas ligninas es similar.

Del mismo modo, en la *Figura 35* y *Figura 36* se muestran las imágenes TEM de la lignina Kraft de partida y de micropartículas de lignina Kraft, respectivamente.



*Figura 35. Imagen TEM de la lignina Kraft de partida.*



*Figura 36. Imagen TEM de la microlignina Kraft.*

En este caso, las imágenes están tomadas a la misma resolución, e igual que pasaba con el SEM, se puede observar que las imágenes son bastante similares.

### 6.3.2 Potencial zeta y distribución de tamaño de partícula.

Primero se comparó la lignina de partida Kraft con la microlignina obtenida utilizando el ultraturax y ultrasonido de varilla. En la *Tabla 22* se muestran resultados como la distribución de tamaño (DT) y su respectivo porcentaje y el tamaño de distribución medio (TDM). Además, también se observa el potencial zeta, que nos indica si es una dispersión estable o no, y el índice de polidispersión (PDI), que toma valores entre 0 y 1, que mide la heterogeneidad de las muestras basadas en su tamaño. Si el PDI es superior a 0,2 se considera que la muestra es polidispersa.

*Tabla 22. Resultados micropartículas de lignina Kraft usando el ultraturax y ultrasonido de varilla como equipos.*

Nombre	Condiciones	DT (nm)	Porcentaje (%)	TDM (nm)	Potencial zeta (mV)	PDI
LK. Partida	-	4606	12,1	232,1	-35,3	0,687
		385,9	72,5			
		67,8	15,25			
LK. UT	15000 - 20000 rpm 3 - 4 h	236	84,6	174,6	-14,9	0,637
		3842	15,4			
LK. US	30 - 50 % 1 - 2 h	316,2	92,8	258	-18,2	0,603
		4999	7,2			

En la *Tabla 22* se puede observar que utilizando el ultraturax, la lignina obtenida tiene menor tamaño medio que la lignina de partida. Esto no ocurre para el caso de la lignina obtenida por ultrasonido, aunque mirando la distribución de tamaños sí que se observa que el porcentaje de partículas sobre 350 nm se ha incrementado mientras que el porcentaje sobre 4500 nm ha disminuido. El PDI de todas las muestras es similar y al ser mayor de 0,2, son consideradas polidispersas.

Mediante la modificación de los parámetros de tiempo y frecuencia del ultraturax de la *Tabla 22*, se obtuvo otra serie de micropartículas de lignina Kraft. Los resultados del potencial zeta y distribución de tamaño de partícula vienen reflejados en la *Tabla 23*. En ella, se puede observar que la microlignina LK. UT3 tiene un tamaño medio de partícula considerablemente menor que las otras dos, pero superior a la microlignina LK. UT. Sin embargo, posee cierto porcentaje de partículas en escala nanométrica (7,1%), es decir, tamaño de partícula inferior a 100  $\mu\text{m}$ . Además, el porcentaje de partículas de un tamaño sobre 250 nm es similar al de LK. UT y contiene un porcentaje menor de partículas de gran tamaño (6,8% frente a 15,4%). Las tres microligninas son polidispersas, pero LK. UT1 y LK.UT3 poseen una PDI menor que la lignina Kraft de partida (0,687).

Tabla 23. Resultados micropartículas de lignina Kraft modificando las condiciones iniciales del ultraturrax.

Nombre	Condiciones	DT (nm)	Porcentaje (%)	TDM (nm)	Potencial zeta (mV)	PDI
LK. UT1	20000 - 25000 rpm 2 - 3 h	551,1	93,5	421,7	-29,6	0,425
		65,44	3,5			
		5186	3,1			
LK. UT2	15000 - 20000 rpm 4 - 5 h	908,7	61,9	572,8	-30,8	0,775
		174,2	35,9			
		5560	2,2			
LK. UT3	20000 - 25000 rpm 1 - 2 h	254,3	80,4	275,1	-8,96	0,542
		36,81	7,1			
		4045	6,8			

Además, los parámetros de tiempo y amplitud del ultrasonido de varilla también se modificaron para obtener otra serie de micropartículas de lignina Kraft. Los resultados del potencial zeta y distribución de tamaño de partícula vienen reflejados en la *Tabla 24*. En ella, se observa que el tamaño medio de partícula de LK. US2 y LK. US3 es similar e inferior a LK. US1, aunque esta presenta una dispersión no estable. Sin embargo, estos tamaños siguen siendo superiores a la lignina de partida y LK. US. En lo relativo al PDI, todas presentan valores  $> 0,2$  y por tanto son polidispersas, teniendo las microligninas LK. US1 y LK. US2 valores similares entre sí y con LK. US (0,603). Por otro lado, LK. US3 posee un valor notablemente inferior.

Tabla 24. Resultados micropartículas de lignina Kraft modificando las condiciones iniciales del ultrasonido de varilla.

Nombre	Condiciones	DT (nm)	Porcentaje (%)	TDM (nm)	Potencial zeta (mV)	PDI
LK. US1	30 - 50 % 2 - 3 h	523,8	87,8	560,1	-18,2	0,657
		83,67	11,1			
		5560	1,1			
LK. US2	50 - 70 % 1 - 2 h	453,6	84,8	336,2	-22,8	0,691
		4760	12,2			
		46,77	3,0			
LK. US3	50 - 70 % 2 - 3 h	396,7	89,1	315,0	-6,99	0,424
		4963	6,0			
		66,65	4,9			

También se obtuvieron micropartículas de lignina alcalina a partir de lignina alcalina sin modificar utilizando el ultraturrax y ultrasonido de varilla. Los resultados del potencial zeta y distribución de tamaño de partícula vienen reflejados en la *Tabla 25*:

Tabla 25. Resultados micropartículas de lignina alcalina utilizando ultraturrax y ultrasonido como equipos.

Nombre	Condiciones	DT (nm)	Porcentaje (%)	TDM (nm)	Potencial zeta (mV)	PDI
LA. Partida	-	843,5	50,4	760	-25,5	0,789
		6,199	21,5			
		5221	17,0			
LA. UT1	20000 - 25000 rpm 1 - 2 h	202,5	92	138,4	-30,2	0,558
		4737	8,0			
LA. US1	50 - 70 % 2 - 3 h	526,7	57,7	255,5	-29,7	0,663
		6,201	45,1			
		93,32	13,7			

En la tabla, se observa que cuando la lignina alcalina se somete al ultraturrax y ultrasonido de varilla, su tamaño de distribución medio disminuye notablemente, sobre todo al utilizar el ultraturrax. Utilizando el ultrasonido, el porcentaje de nanopartículas aumenta considerablemente (45,1% frente a 21,5%). Además, ambas dispersiones son estables y con menor PDI que la lignina de partida, aunque siguen siendo polidispersas.

Del mismo modo, también se obtuvo micropartículas de lignosulfonato de sodio a partir de lignosulfonato de sodio sin modificar utilizando el ultraturrax y ultrasonido de varilla. Los resultados del potencial zeta y distribución de tamaño de partícula vienen reflejados en la *Tabla 26*:

Tabla 26. Resultados micropartículas de lignosulfonato de sodio utilizando ultrasonidos y ultraturrax como equipos.

Nombre	Condiciones	DT (nm)	Porcentaje (%)	TDM (nm)	Potencial zeta (mV)	PDI
LS. Partida	-	229,9	98,2	258,5	-39,9	0,350
		5560	1,8			
LS. UT1	15000 - 20000 rpm 1 - 2 h	178,1	100	142,4	-50,8	0,210
LS. US1	30 - 50 % 1 - 2 h	244,6	95,2	218,6	-18,4	0,443
		5192	4,8			

En la *Tabla 26* se vuelve a observar que el tratamiento de lignina sin modificar con equipos como el ultraturrax y ultrasonido hace que el tamaño de distribución medio de partícula disminuya. En el caso concreto del lignosulfonato de sodio, no se aprecia tanto a la hora de utilizar el ultrasonido con las condiciones indicadas en la tabla. Cuando se utiliza el ultraturrax, se observa que las partículas de gran tamaño desaparecen. Todas las dispersiones son estables y se puede observar que LS. UT1 tiene un valor de PDI muy

próximo a 0,2, con lo que podría considerar que sus partículas tienen un tamaño homogéneo.

Posteriormente, se probó a utilizar un nuevo equipo, el molino de bolas, para la obtención de micropartículas de lignina Kraft. Los resultados del potencial zeta y distribución de tamaño de partícula vienen reflejados en la *Tabla 27*:

*Tabla 27. Resultados micropartículas de lignina Kraft utilizando el molino de bolas.*

<b>Nombre</b>	<b>Condiciones</b>	<b>DT (nm)</b>	<b>Porcentaje (%)</b>	<b>TDM (nm)</b>	<b>Potencial zeta (mV)</b>	<b>PDI</b>
MB1	250 - 300 rpm 0 - 10 min 9 mm	401,9	72,2	472,6	-221	0,794
		112,5	27,8			
MB2	250 - 300 rpm 0 - 10 min 9 y 20 mm	341,9	97,6	336,4	-15,7	0,530
		5546	2,4			
MB3	200 - 250 rpm 10 - 20 min 9 mm	21,3	57,4	272,9	-22,5	0,533
		2124	42,6			
MB4	150 - 200 rpm 20 - 30 min 9 mm	764	100	1376	-14,0	0,735

En la tabla, se observa que todos los tamaños de distribución medio obtenidos con el molino de bolas son superiores al de la lignina Kraft de partida. Destaca, en concreto, la microlignina MB4 por su elevado tamaño. Esto puede deberse a que cuando la frecuencia es reducida y el tiempo largo, se produce la aglomeración de la lignina y se registran tamaños de partícula superiores. Mirando las microligninas MB1 y MB2, que solo se diferencian en el diámetro de las bolas de acero, se observa que, aunque MB2 tenga menor tamaño medio, presenta partículas de gran tamaño mientras que MB1 posee un alto porcentaje de partículas muy próximo a la escala nanométrica (27,8%). Con todo, aunque MB3 posea el menor tamaño medio, contiene un alto porcentaje de partículas de gran tamaño (42,6%). La microlignina MB4 es la única considerada no estable. MB1 y MB4 tienen un PDI similar y superior a LK. Partida mientras que el de MB2 y MB3, que también poseen un PDI similar entre sí, es inferior.

Después de la obtención de microlignina con los distintos equipos, se procedió a obtenerla utilizando los tres equipos de manera secuencial: primero el molino de bolas, después el ultrasonido de varilla y por último el ultraturrax. Para cada lignina, se eligieron las condiciones óptimas de cada equipo.

En el caso de la lignina Kraft, para el molino de bolas se escogieron las condiciones de la MB1 ya que, aunque no tenía el tamaño medio menor, no presentaba partículas de gran tamaño y contenía un porcentaje notable de partículas próximas a la escala nanométrica. Para el molino de bolas se eligieron las condiciones de la LK. US, porque se obtuvo el menor tamaño medio y una distribución de tamaño adecuada: alto porcentaje de partículas pequeñas y bajo porcentaje de partículas grandes. Por último, para el ultraturrax se escogieron las condiciones de la LK. UT3, por la obtención de un pequeño tamaño medio, su bajo porcentaje de partículas grandes y su alto porcentaje de partículas pequeñas y nanométricas. Los resultados del potencial zeta y distribución de tamaño de partícula vienen reflejados en la *Tabla 28*:

*Tabla 28. Resultados micropartículas de lignina Kraft secuencial.*

Nombre	Condiciones	DT (nm)	Porcentaje (%)	TDM (nm)	Potencial zeta (mV)	PDI
LK. Secuencial	MB1	122	71,3	4969	-26,6	1,00
	LK. US LK. UT3	3,111	28,7			

En la *Tabla 28* se observa que el tamaño medio obtenido es notablemente superior al resto de microligninas Kraft obtenidas. Por otro lado, el porcentaje de nanolignina aumentó considerablemente y el resto del porcentaje se corresponde con un tamaño de partícula muy próximo a la escala nanométrica. Mirando el potencial, la dispersión se considera estable y posee una gran polidispersión.

En la obtención de microlignina alcalina secuencial, se escogieron las mismas condiciones del molino de bolas que para la lignina Kraft (MB1), ya que el molino de bolas solo se utilizó para obtener microlignina Kraft. Para el ultrasonido de varilla se escogieron las condiciones de la LS. US1 y para el ultraturrax de la LS. UT1, ya que estas fueron las únicas condiciones que se utilizaron para obtener microlignina alcalina. Los resultados del potencial zeta y distribución de tamaño de partícula vienen reflejados en la *Tabla 29*:

*Tabla 29. Resultados micropartículas de lignina alcalina secuencial.*

Nombre	Condiciones	DT (nm)	Porcentaje (%)	TDM (nm)	Potencial zeta (mV)	PDI
LA. Secuencial	MB1	5,981	79,4	416,2	-26,6	0,464
	LA. US1 LA. UT1	64,93	20,6			

En la tabla, se observa que el tamaño medio es menor que el de la lignina alcalina sin modificar, aunque superior al obtenido utilizando los equipos por separado. Por otro lado, la distribución de tamaño se centra en su totalidad en partículas de escala nanométrica, algo que no pasaba en los otros casos. La dispersión, mirando el potencial, se considera estable y posee un PDI notablemente inferior a la LA. Partida.

Por último, en la obtención de micropartículas de lignosulfonato de sodio, se escogieron las condiciones de la MB1 para el molino de bolas por el mismo motivo que en la microlignina alcalina. Para el ultrasonido de varilla se eligió LS. US1 y para el ultraturrax LS. UT1, ya que también fueron las únicas condiciones que se utilizaron para obtener micropartículas de lignosulfonato de sodio. Los resultados del potencial zeta y distribución de tamaño de partícula vienen reflejados en la *Tabla 30*:

*Tabla 30. Resultados micropartículas de lignosulfonato de sodio secuencial.*

<b>Nombre</b>	<b>Condiciones</b>	<b>DT (nm)</b>	<b>Porcentaje (%)</b>	<b>TDM (nm)</b>	<b>Potencial zeta (mV)</b>	<b>PDI</b>
LS. Secuencial	MB1	5,981	79,4	146,3	-14,2	0,341
	LS. US1 LS. UT1	64,93	20,6			

En la *Tabla 30* se observa que el tamaño medio es menor que en el lignosulfonato sin modificar, aunque un poco superior a LS. UT1. Sin embargo, mirando la distribución de tamaños, se observa que los porcentajes se refieren a partículas nanométricas. Por otra parte, la dispersión se considera no estable (-14,2 mV) y el PDI es muy similar a LS. Partida.

Lo cierto es que los resultados de las distintas microligninas no son del todo comparables con sus respectivas ligninas de partida, ya que las muestras de ligninas de partida que se mandaron a analizar no fueron las mismas que las que se trataron para obtener las microligninas, aunque sí que provenían del mismo lote. Así es que en algunos resultados se observa que las ligninas de partida poseían nanopartículas y luego de tratarlas con los equipos perdían esos finos. Igualmente, en algunos casos esta pérdida de finos también pudo ser debida a la aglomeración de las partículas al utilizar los diferentes equipos.

## 7. Conclusiones/conclusions.

### 7.1 Conclusiones.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La modificación de lignina por epoxidación se confirmó por RMN-<sup>1</sup>H mientras que por FTIR las bandas características de la lignina epoxidada se solapaban con bandas propias de la lignina de partida. Además, mediante el índice de epóxidos se concluyó que las condiciones de la lignina epoxidada **EL. E1** son las más adecuadas dentro de las muestras obtenidas debido a su mayor porcentaje de oxígeno oxirano (3,70%).
- La obtención de retardante de llama a partir de la modificación de lignina por fosforilación no se pudo confirmar por FTIR debido al solapamiento de las bandas. Sin embargo, por la técnica de ATG se observó un incremento de la masa residual de todas las ligninas fosforiladas, lo que confirma el correcto transcurso de las reacciones. Además, la lignina fosforilada con óxido de fósforo (V) como agente fosforilante (**LF. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**) se puede considerar la óptima ya que fue en la que se obtuvo la mayor masa residual (54,94%).
- En la obtención de microlignina, las técnicas de SEM y TEM no revelaron grandes diferencias estructurales entre las ligninas de partida y las microligninas.
- Por la técnica de distribución de tamaño de partícula se observó la presencia de micropartículas y hasta nanopartículas haciendo uso de forma individual y secuencial de los equipos de ultrasonido de varilla, ultraturrax y molino de bolas. La comparación del tamaño de partícula de las microligninas con sus respectivas ligninas de partida mostró ciertas incongruencias que pueden deberse a que las muestras de lignina de partida que se caracterizaron no fueron las mismas que las que se trataron por estos métodos mecánicos.
- Se concluye que todas las microligninas son polidispersas, cuando lo que se busca es homogeneidad en el tamaño de partícula, y que el potencial zeta muestra que la mayoría de las microligninas presentan una dispersión estable, característica necesaria para la preparación del composite final.

### 7.2 Conclusions.

According to the results obtained, the following conclusions can be drawn:

- It can be confirmed the correct lignin's chemical modification by epoxidation using RMN-<sup>1</sup>H, meanwhile by FTIR the characteristic bands of epoxidized lignin were overlapped by starting lignin's bands. Furthermore, using epoxide index it was concluded that the conditions of epoxidized lignin **EL. E1** are the most appropriate within the samples obtained due to its higher percentage of oxirane oxygen (3.70%).
- The obtention of flame retardants from lignin's modification by phosphorylation could not be confirmed by FTIR due to the overlap of bands. However, using TGA technique was observed an increase of residual mass of all phosphorylated lignins, which confirms the correct course of the reaction. Moreover, the phosphorylated lignin with phosphorous oxide (V) as phosphorylating agent (**LF. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**) can be considered the optimal now that it was in which the highest residual mass was obtained (54.94%).
- In the obtention of microlignin, SEM and TEM techniques did not reveal large structural differences between starting lignins and microlignins.
- By particle size distribution technique, it was observed the presence of microparticles and even nanoparticles making use individually or sequentially of the equipments rod ultrasound, high shear homogenizer and ball mill. Particle's size comparison between microlignins and their respective starting lignins showed certain incongruity that it may be because the samples of starting lignin that were characterized where not the same as those treated by mechanical methods.
- It can be concluded that all microlignins are polydisperse, when what is sought is the homogeneity in particle's size, and that the zeta potential shows that the majority of microlignins present a stable dispersion, necessary characteristic for the preparation of the final composite.

## 8. Perspectivas de futuro.

El trabajo realizado es simplemente el primer paso para el diseño y preparación de un composite a base de lignina. Para completar el trabajo sería preciso completar y continuar varias de las tareas realizadas. Podemos proponer como algunos de los trabajos necesarios para completar el objetivo final los siguientes:

- Realizar más de una réplica en las distintas reacciones de epoxidación y fosforilación de la lignina, para comprobar la repetibilidad del proceso.
- Realizar un ATG en aire para las ligninas fosforiladas, para determinar si la pérdida de carbono residual es mayor o menor que en la lignina de partida.
- Obtener el composite final y estudiar si las propiedades que tienen los distintos componentes del composite se conservan o varían una vez que este se obtiene.

## 9. Bibliografía.

1. Stevens, C. v, Clark, J. H. & Deswarte, F. E. *Introduction to Wood and Natural Fiber Composites Wiley Series in Renewable Resources Series Editor Titles in the Series Introduction to Chemicals from Biomass*.
2. Ecología verde. <https://www.ecologiaverde.com/contaminacion-por-plasticos-causas-consecuencias-y-soluciones-2114.html> (Fecha de acceso: 03/06/22).
3. Greenpeace. <https://es.greenpeace.org/es/trabajamos-en/consumismo/plasticos/> (Fecha de acceso: 03/06/22).
4. Callister, W. D. *Materials science and engineering: an introduction*. (John Wiley & Sons, 2007).
5. Santiago, M. O., Galán Marín, C. & Roa Fernández, J. Los composites: características y aplicaciones en la edificación. *Informe de la construcción*, **54**, 45-62 (2003).
6. Gouveia, J. R., Garcia, G. E. S., Antonino, L. D., Tavares, L. B. & dos Santos, D. J. Epoxidation of kraft lignin as a tool for improving the mechanical properties of epoxy adhesive. *Molecules*, **25**, (2020).
7. Rubby, G. S. Los aditivos en los materiales plásticos. *Informador técnico*, 65 22.002, 32-36.
8. Ambrogi, V., Carfagna, C., Cerruti, P. & Marturano, V. Additives in Polymers. *Modification of Polymer Properties*, 87–108 (2017).
9. <https://todoenpolimeros.com/cargas-y-aditivos/> (Fecha de acceso: 05/06/22).
10. Marciano, S. J., Avelino, F., da Silva, L. R. R., Mazzetto, S. E. & Lomonaco, D. Microwave-assisted phosphorylation of organosolv lignin: new bio-additives for improvement of epoxy resins performance. *Biomass Conversion and Biorefinery* **12**, 619–631 (2022).
11. Suresh S, Viswanathan V, Angamuthu M. Lignin waste processing into solid, liquid, and gaseous fuels: a comprehensive review. *Biomass Conversion and Biorefinery* (2021).
12. <https://www.ingenieros.es/noticias/ver/reutilizacion-de-los-residuos-de-la-industria-papelera-para-convertirlos-en-productos-de-valor-anadido/6944> (Fecha de acceso: 07/06/22).
13. Yang, H. *et al.* Lignin-derived bio-based flame retardants toward high-performance sustainable polymeric materials. *Green Chemistry*, **22**, 2129-2161 (2020).
14. Wang, Y. *et al.* A novel phosphorus-containing lignin-based flame retardant and its application in polyurethane. *Composites Communications*, **21**, (2020).

15. Nair, S. S. *et al.* High shear homogenization of lignin to nanolignin and thermal stability of nanolignin-polyvinyl alcohol blends. *ChemSusChem*, **7**, 3513-3520 (2014).
16. Kim, K. H. & Kim, K. B. Ultrasound assisted synthesis of nano-sized lithium cobalt oxide. *Ultrasonics Sonochemistry*, **15**, 1019-1025 (2008).
17. Prieur, B. *et al.* Phosphorylation of lignin: characterization and investigation of the thermal decomposition. *RSC Advances*, **7**, 16866-16877 (2017).
18. Zhou, S., Tao, R., Dai, P., Luo, Z. & He, M. Two-step fabrication of lignin-based flame retardant for enhancing the thermal and fire retardancy properties of epoxy resin composites. *Polymer Composites*, **41**, 2025-2035 (2020).
19. Nair, S. S. *et al.* High shear homogenization of lignin to nanolignin and thermal stability of nanolignin-polyvinyl alcohol blends. *ChemSusChem*, **7**, 3513-3520 (2014).
20. Gilca, I. A., Popa, V. I. & Crestini, C. Obtaining lignin nanoparticles by sonication. *Ultrasonics Sonochemistry*, **23**, 369-375 (2015).
21. Rizal, S. *et al.* Properties and characterization of lignin nanoparticles functionalized in macroalgae biopolymer films. *Nanomaterials*, **11**, 1-21 (2021).
22. <http://www.news-courier.com/analysis/articles/sem-vs-tem-331262> (Fecha de acceso: 21/06/22).
23. Nagatani, M. *et al.* Preparation of epoxy resins derived from lignin solubilized in tetrabutylphosphonium hydroxide aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, **132**, 585-591 (2019).