

BIORREFINERÍAS FORESTALES

Valorización de Lignina

MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE CELULOSA Y PAPEL



FACULTAD DE
INGENIERÍA



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY



INSTITUTO DE
INGENIERÍA
QUÍMICA



Ingeniería de
Procesos Forestales

Introducción

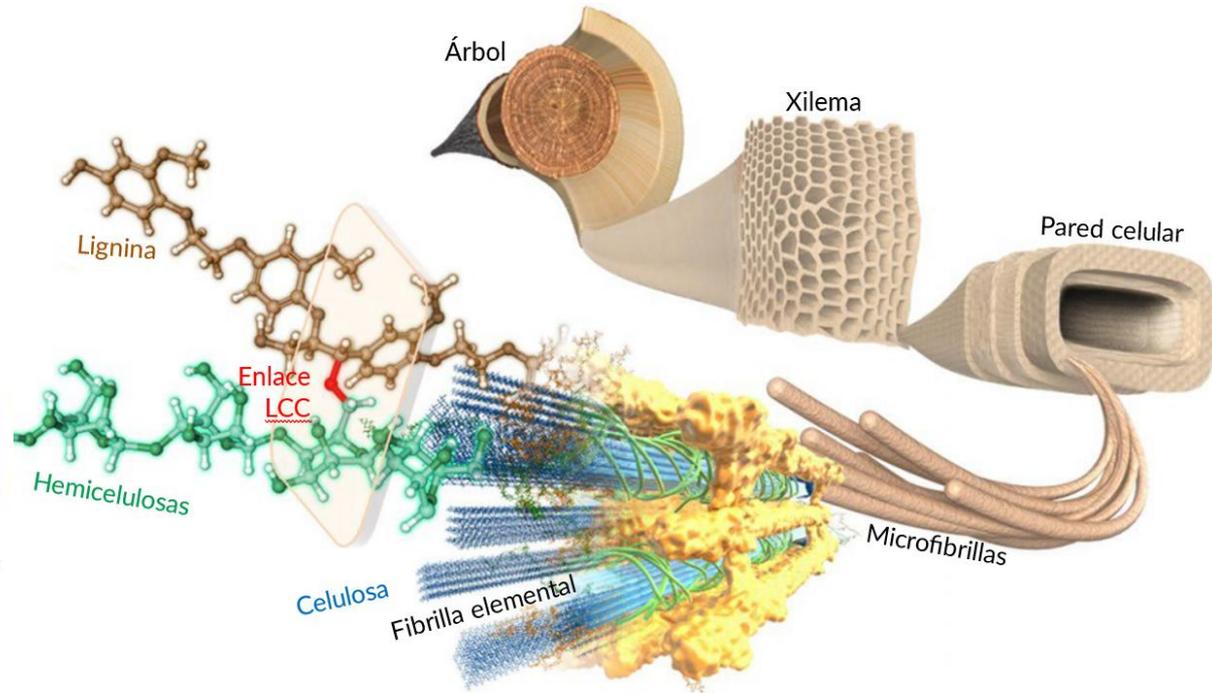
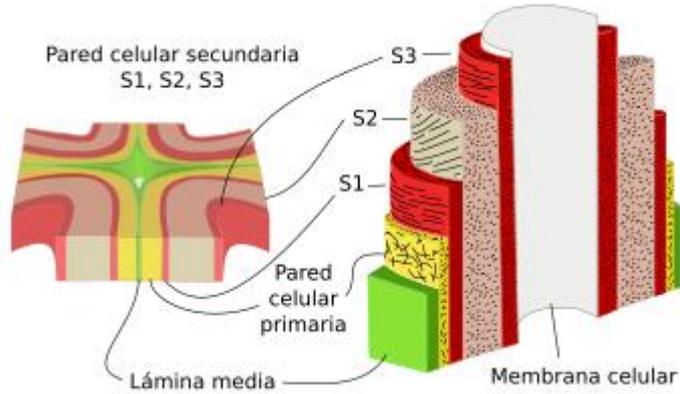
- La lignina es uno de los compuestos estructurales de la biomasa lignocelulósica, junto con la celulosa y con las hemicelulosas.
- La cantidad de lignina presente, así como su estructura química, dependen del origen botánico de la especie.

Material lignocelulósico	Contenido de:		
	Celulosa (%)	Hemicelulosas (%)	Lignina (%)
Bagazo de caña de azúcar	42	25	20
Madera de frondosas	40 - 55	24 - 40	18 – 25
Madera de coníferas	45 - 50	25 - 35	25 – 35
Paja de arroz	32	24	18
Paja de trigo	29 - 35	26 - 32	16 – 21
Pastos	25 - 40	25 - 50	10 - 20

Introducción

- La lignina es un heteropolímero amorfo, con una estructura irregular, derivado de distintas unidades de fenilpropano.
- Se encuentra unida tanto a la celulosa como a las hemicelulosas, actuando como aglutinante, y es el mayor reservorio de productos aromáticos del planeta.
- Confiere rigidez e hidrofobicidad a la estructura de la planta, así como resistencia al ataque biológico, a la radiación UV y a la oxidación.
- Su estructura depende del origen botánico de la planta, y suele clasificarse en lignina de coníferas, lignina de frondosas o lignina de herbáceas

Introducción



Estructura de la pared celular: 3 capas: Pared primaria, pared secundaria y lámina media.

La pared secundaria es la de mayor espesor, y se divide en tres capas distintas, donde las microfibrillas de celulosa presentan distinta inclinación.

La lámina media es la que mantiene a las diferentes células unidas.

Para separar las distintas células hay que remover al menos un 80% de la lignina de la biomasa.

Introducción

- La lignina tal como se encuentra en la planta se denomina “lignina nativa” o “protolignina”.
- La lignina que es aislada, normalmente recibe el nombre del procedimiento utilizado para ello:
 - MWL: Milled Wood Lignin – Es la lignina extraída de aserrín de madera utilizando dioxano, y se considera la más representativa de la lignina nativa.
 - MWEL: Milled Wood Enzyme Lignin – es el residuo obtenido luego de la hidrólisis enzimática de los polisacáridos en una muestra de aserrín.
 - Ligninas químicas: Son las obtenidas en el tratamiento químico de la biomasa.

Introducción

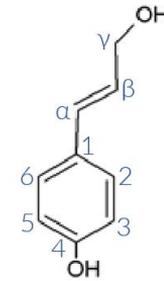
- Ligninas químicas:
 - Lignina a la soda: Es la lignina obtenida a partir del licor negro al tratar la biomasa lignocelulósica con soda (antraquinona)
 - Lignina kraft (o lignina al sulfato): Es la lignina obtenida a partir del licor negro de un proceso kraft.
 - Lignina organosolv: Es la lignina obtenida del licor de un proceso organosolv, en el cual la lignina de la biomasa se disuelve en un solvente.
 - Lignosulfonatos: Es la lignina obtenida del licor de cocción de un proceso al sulfito.
- Ligninas técnicas, son las obtenidas de a partir del licor de un proceso industrial de procesamiento de la biomasa.

Química de la lignina

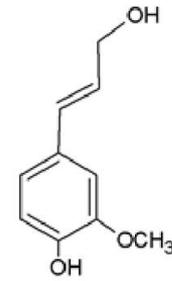
La lignina presenta una estructura aromática y alifática.

Se sintetiza por polimerización de tres unidades derivadas del fenil propano: Los alcoholes p-cumarílico, el alcohol coniferílico y el alcohol sinapílico.

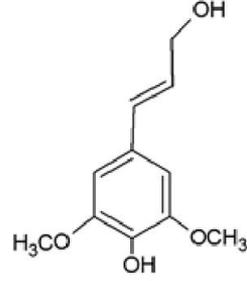
Estos monómeros se llaman “monolignoles”, y sufren una polimerización radicalaria catalizada por enzimas, en la biosíntesis celular, luego de que se forman las paredes de las nuevas células.



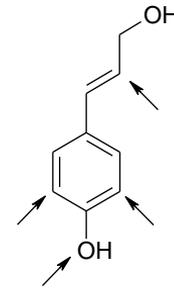
p-Cumarílico (H)



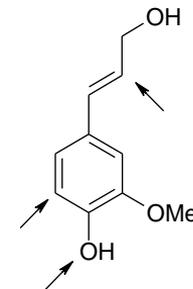
Coniferílico (G)



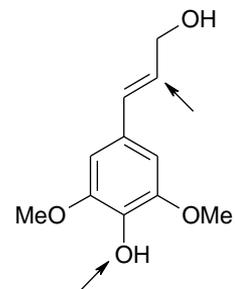
Sinapílico (S)



p-Coumaryl alcohol



Coniferyl alcohol



Sinapyl alcohol

Precursores de la lignina:

En Coníferas: Predominan las unidades G (lignina guayacilo)

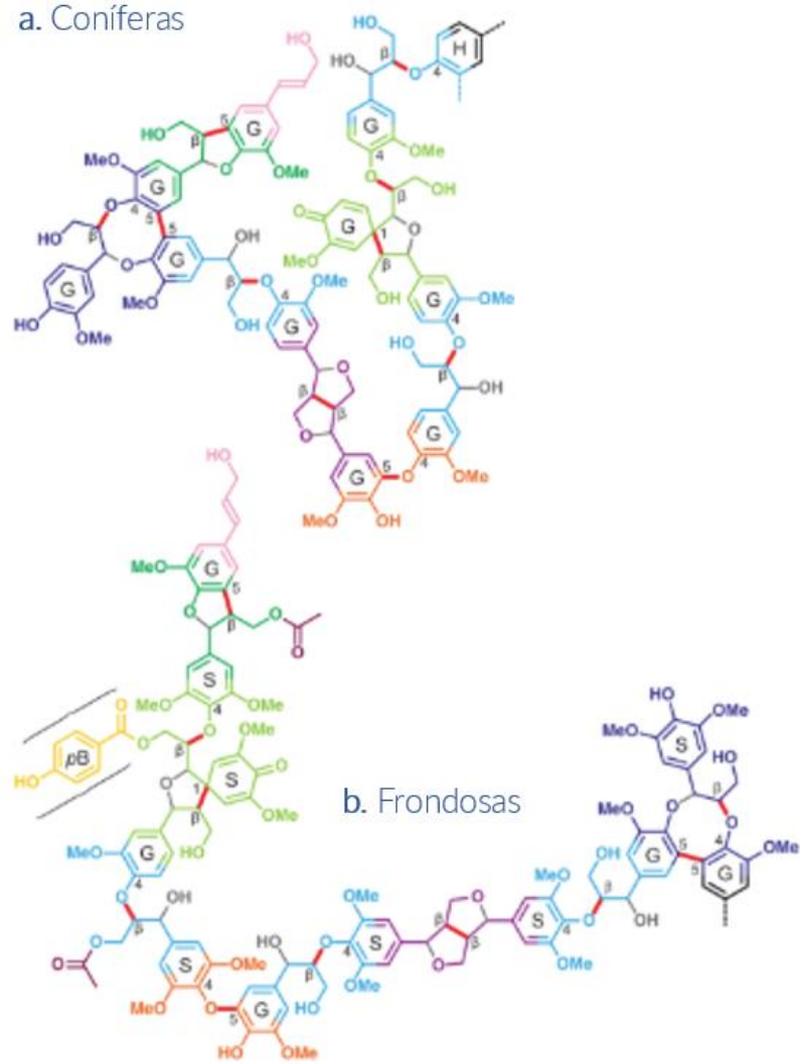
En Frondosas: Hay tanto unidades G (guayacilo) como unidades S (siringilo)

En Herbáceas: Hay unidades S, G y H (p-hidroxifenilo).

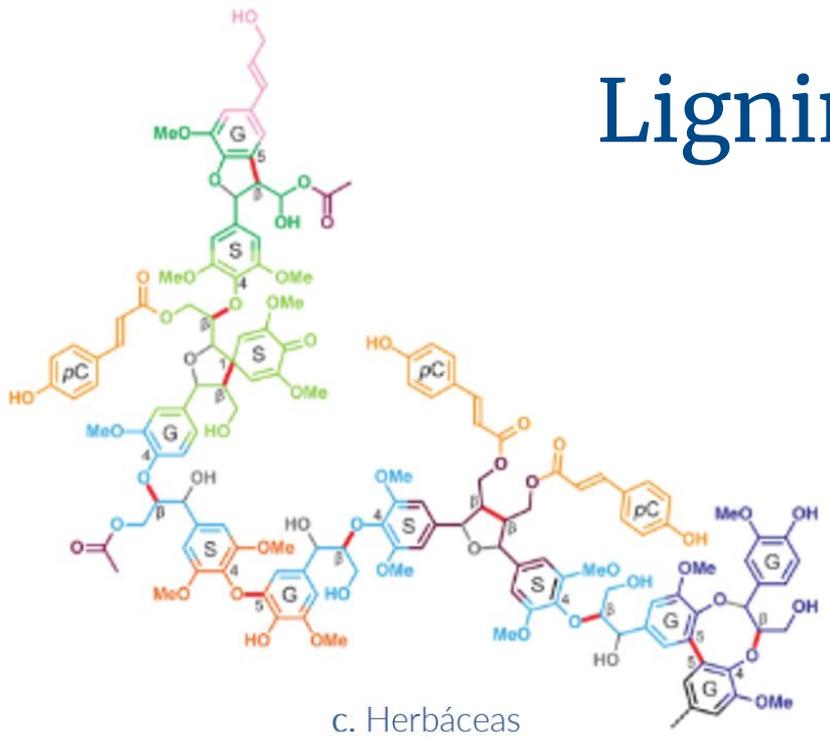
Biomasa/Tipo de lignina	G (%)	S (%)	H (%)
Coníferas	80	6	14
Frondosas	56	40	4

Lignina

a. Coníferas



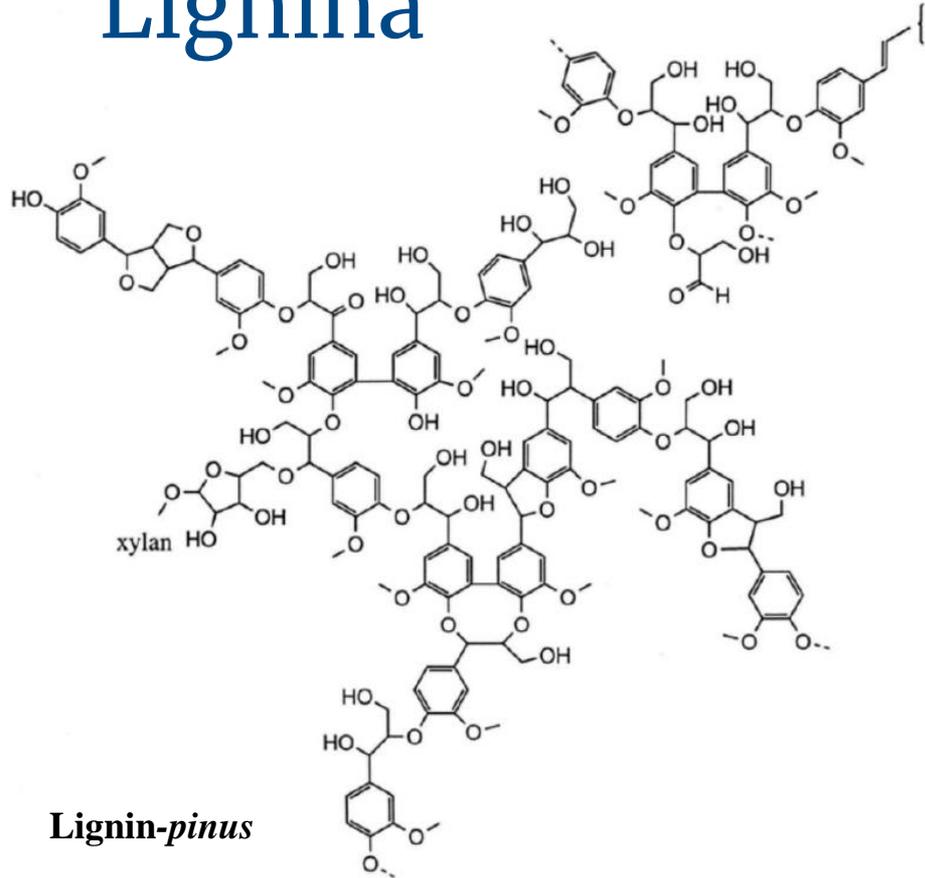
b. Frondosas



c. Herbáceas

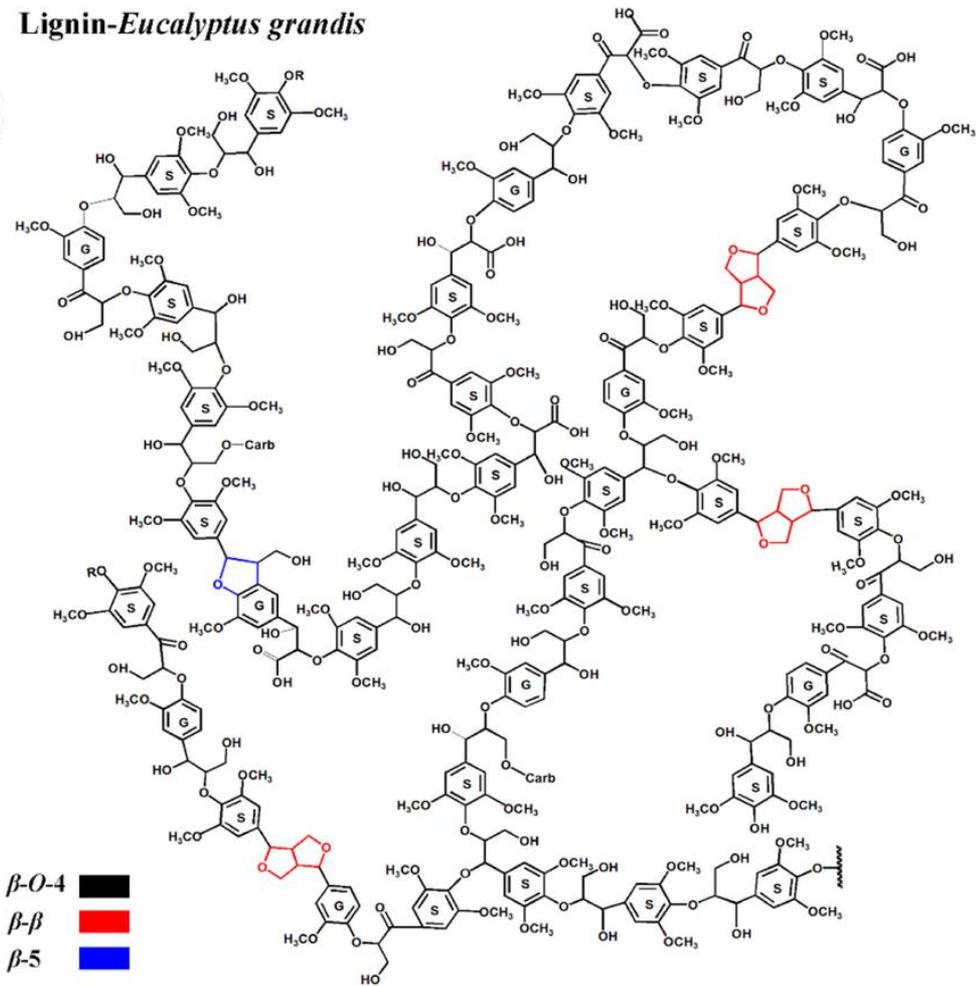
Estructuras propuestas para la molécula de lignina en distintas biomásas.

Lignina



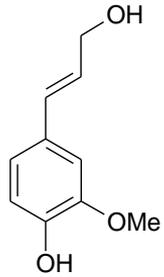
Lignin-pinus

Lignin-Eucalyptus grandis

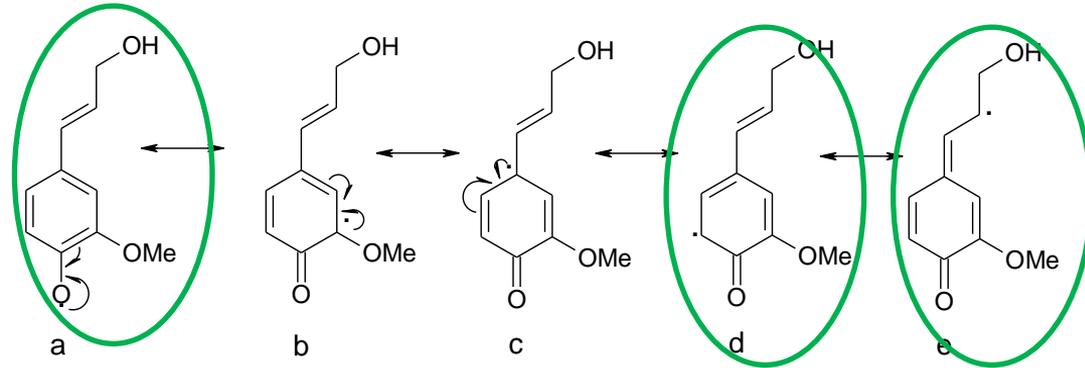
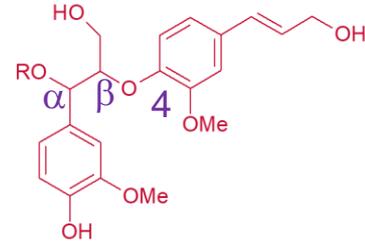
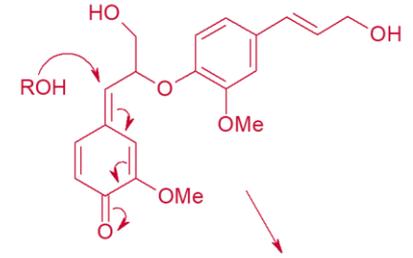
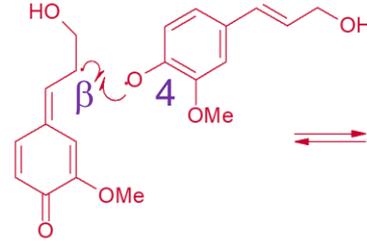
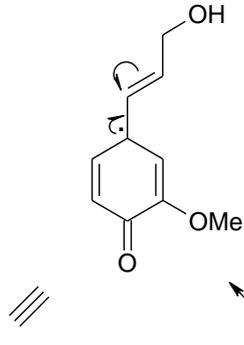


- β -O-4
- β - β
- β -5

Química de la lignina



↓ Peroxidase, laccase



Química de la lignina.

Tipo de enlace	Prevalencia (%)	
	Coníferas	Frondosas
β -O-4	45-50	60
α -O-4	2-8	7
4-O-5	4-7	6-9
β -5	9-12	3-11
5-5'	20-25	3-9
β -1	7-10	1-7
β - β '	2-6	3-12

Los enlaces que predominan en orden de prevalencia son:

β -O-4,
5-5,
 α -O-4,
 β -5,
4-O-5,
 β -1,
 β - β .

Propiedades de la lignina

Propiedades químicas:

- Reactividad: Está dada por los grupos funcionales presentes en la molécula: metoxilos aromáticos ($-\text{OCH}_3$), hidroxilos alifáticos ($-\text{OH}$), hidroxilos fenólicos ($-\text{OH}$), grupos carbonilo ($-\text{C}=\text{O}$), grupos carboxilo ($-\text{COOH}$).
- Lignina de frondosas: Relación S/G

Distribución de pesos moleculares

- Peso molecular medio: $M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$
 - Peso molecular medio ponderado: $M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$
 - Coeficiente de polidispersión: $PDI = \frac{M_w}{M_n}$
 - Grado de polimerización: $GP = \frac{M_w}{150-182}$
-
- La lignina nativa de coníferas tiene un M_w de alrededor de 20.000 y un PDI: 75 – 100.
 - La lignina nativa de frondosas presenta valores menores.

Ejemplos:

- Polímero 1 de 20 moléculas:
 - 5 de 8.000 g/mol
 - 10 de 10.000 g/mol
 - 5 de 12.000 g/mol

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{5 \cdot 8000 + 10 \cdot 10000 + 5 \cdot 12000}{5 + 10 + 5} = 10.000 \text{ g/mol}$$

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{5 \cdot 8000^2 + 10 \cdot 10000^2 + 5 \cdot 12000^2}{5 \cdot 8000 + 10 \cdot 10000 + 5 \cdot 12000} = 10.200 \text{ g/mol}$$

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} = \frac{10.200}{10.000} = 1,02$$

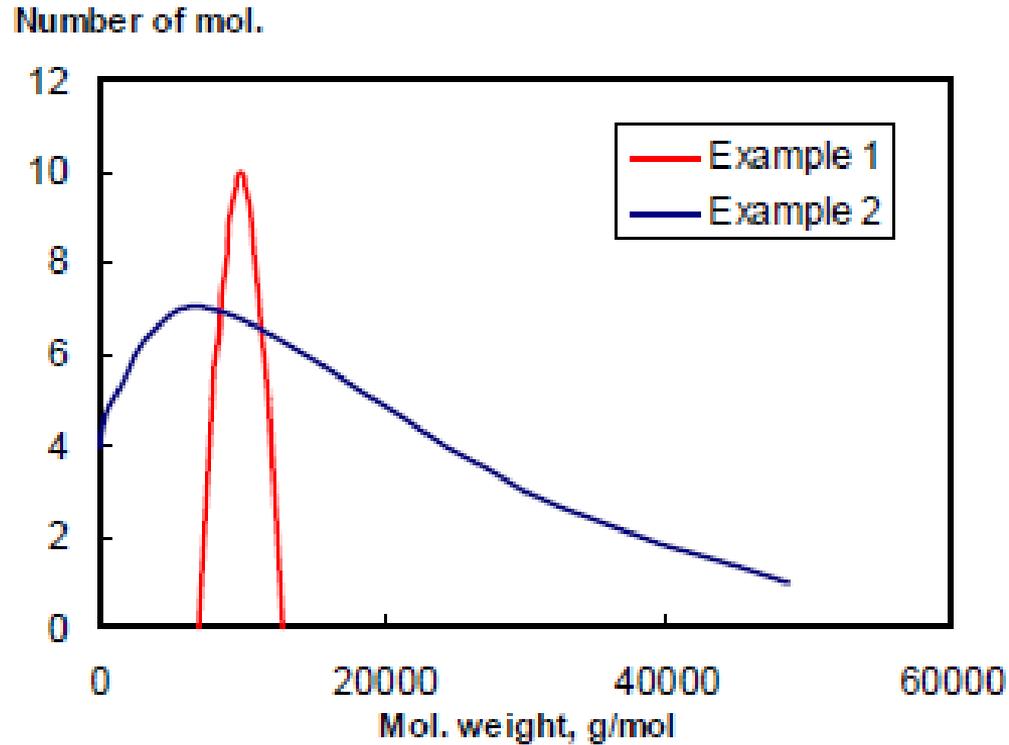
- Polímero 2 de 20 moléculas:
 - 4 de 100 g/mol
 - 5 de 1.000 g/mol
 - 7 de 8.000 g/mol
 - 3 de 30.000 g/mol
 - 1 de 48.600 g/mol

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = 10.000 \text{ g/mol}$$

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = 27.575 \text{ g/mol}$$

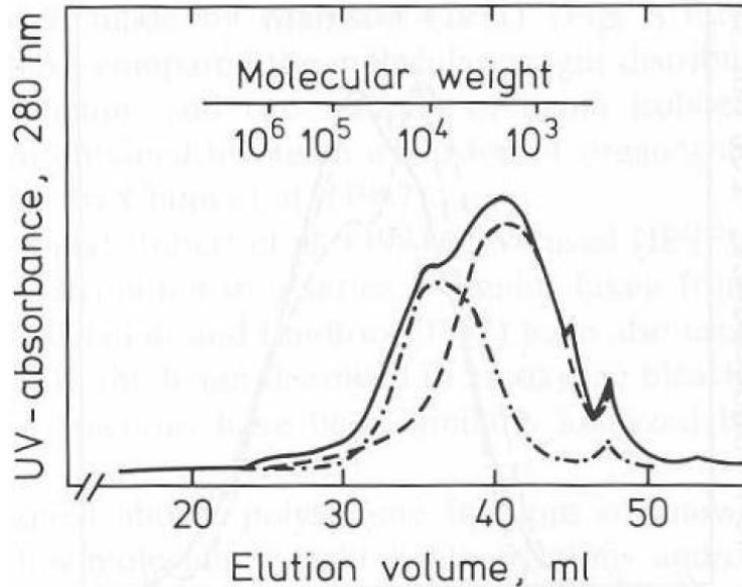
$$PDI = \frac{M_w}{M_n} = \frac{27.575}{10.000} = 2,76$$

Ejemplos:



- Ambos polímeros:
Mn=10.000 Da.
- Polímero 1:
 - Mw = 10.200 Da
 - PDI = 1,02
- Polímero 2:
 - Mw = 27.575 Da
 - PDI = 2,76

Distribución de peso molecular de ligninas



- · - Spruce MWL
- Pine Kraft lignin
- - - Birch Kraft lignin

Native lignin (MWL):

~ 20,000 g/mol

PD 2-3

Kraft lignin (lignin dissolved during delignification):

~ 3,000-5,000 g/mol

PD 3-4

Procesos Industriales de deslignificación

Cocción a la soda

Se desarrolló en 1850 y consiste en tratar chips de madera con hidróxido de sodio a alta temperatura, pH y presión.

El OH^- ataca la molécula de lignina, generando fragmentos más pequeños solubles en medio fuertemente alcalino, pasando a la fase líquida (licor negro).

Se produce también una degradación de las celulosas y hemicelulosas, por lo que la pulpa obtenida tiene baja resistencia, baja viscosidad y el proceso tiene bajo rendimiento.

Es posible agregar antraquinona, para aumentar el rendimiento y reducir la degradación de los carbohidratos.

Procesos Industriales de deslignificación

Cocción al sulfito

Se desarrolló en 1870 y consiste en tratar chips de madera con ácido sulfuroso (H_2SO_3) y bisulfito de Calcio, Magnesio, Sodio o Amonio.

La lignina se disuelve en el medio líquido, sulfonándose, lo que aumenta su solubilidad en agua, ya que aumenta su polaridad.

	(Bi)Sulfito ácido	Bisulfito	Sulfito Neutro	Sulfito alcalino
Rango de pH	1 - 2	3 - 5	6 - 9	9 - 13
Base	Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+	Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+	Na^+ , NH_4^+	Na^+
Especies reactivas	SO_2 , HSO_3^-	HSO_3^-	HSO_3^- , SO_3^{2-}	SO_3^{2-}
Temp. máxima (°C)	125 - 145	150 - 170	160 - 180	160 - 180
Tiempo a $T_{\text{máx}}$ (h)	3 - 7	1 - 3	0,25 - 3	3 - 5
Rendimiento (%)	45 - 55	50 - 65	75 - 90	45 - 60

Procesos Industriales de deslignificación

Cocción al sulfato – Proceso kraft

Se desarrolló en 1890 y consiste en tratar chips de madera con una mezcla de Na_2S y NaOH . Hoy en día más del 90% de la pulpa química se produce con este método.

La lignina se degrada gracias a la acción de la especie SH^- . En el proceso existe además una degradación del 10% de la celulosa y del 50% de las hemicelulosas, que pasan al licor negro.

Presenta un mayor rendimiento y una mayor resistencia de la celulosa producida.

Procesos Industriales de deslignificación

Procesos organosolv

La madera es tratada con una mezcla de agua y un solvente que disuelve la lignina. Los solventes más utilizados son alcoholes (metanol y etanol), ácidos orgánicos (fórmico, acético y propiónico), acetona, y glicoles.

En escala comercial el solvente utilizado es una mezcla agua-etanol 50%.

El proceso requiere mayores temperaturas y presión que el proceso kraft y no se produce energía, por lo que sus costos operativos son mayores y se ha dejado de usar. Sin embargo, permite separar las corrientes de celulosa, hemicelulosas y lignina.

Procesos de precipitación de lignina

Lignina a la soda

Ya no existen instalaciones de producción de pulpa de celulosa por el método a la soda. Sin embargo, en Asia y particularmente en China e India, existen instalaciones que procesan otros materiales lignocelulósicos no madereros, para la producción de bioetanol.

La lignina se precipita del licor de cocción en los mismos procesos que la lignina kraft.

Procesos de precipitación de lignina

Lignosulfonatos

Proceso Howard: Predominante hasta 1970.

Se trata el licor negro con CaO, hasta alcanzar un pH mayor a 12, produciéndose la precipitación de lignosulfonatos de calcio, que luego se filtran y se lavan.

Procesos de separación mediante filtración con membranas.

Surgen en la década de los '80. Se ultrafiltra licor negro con un contenido de sólidos entre 12 y 22%. El principal inconveniente es la baja vida útil de las membranas utilizadas.

Procesos de precipitación de lignina

Lignosulfonatos

Fronosas: Tienen un Mw entre 7.000 y 11.000 Da, con PDI entre 3 y 5.

Coníferas: Tienen un Mw entre 35.000 y 57.000 Da, con PDI entre 8 y 12.

Los procesos al sulfito han sido reemplazados por el proceso kraft, sin embargo, los lignosulfonatos tienen gran aplicación industrial.

Actualmente, existen procesos para obtenerlos a partir de la sulfonación de la lignina kraft.

Procesos de precipitación de lignina

Lignina kraft

Se obtiene por precipitación, acidificando el licor negro tanto con ácidos minerales como con CO_2 .

Luego de la precipitación, los sólidos separados se suspenden en agua acidulada a pH 2, lo que disuelve hemicelulosas y sales inorgánicas.

También es posible separar la lignina por ultrafiltración con membranas cerámicas, pero el proceso presenta costos operativos muy superiores.

Existen 4 procesos industriales: WestVaco, Lignoboost, Lignoforce y SLRP (sequential liquid-lignin recovery and purification). El último solo se ha desarrollado a escala piloto.

Procesos de precipitación de lignina

Proceso Westvaco

Patentado por la West Virginia Pulp and Paper Company (hoy MeadWestvaco) en 1949.

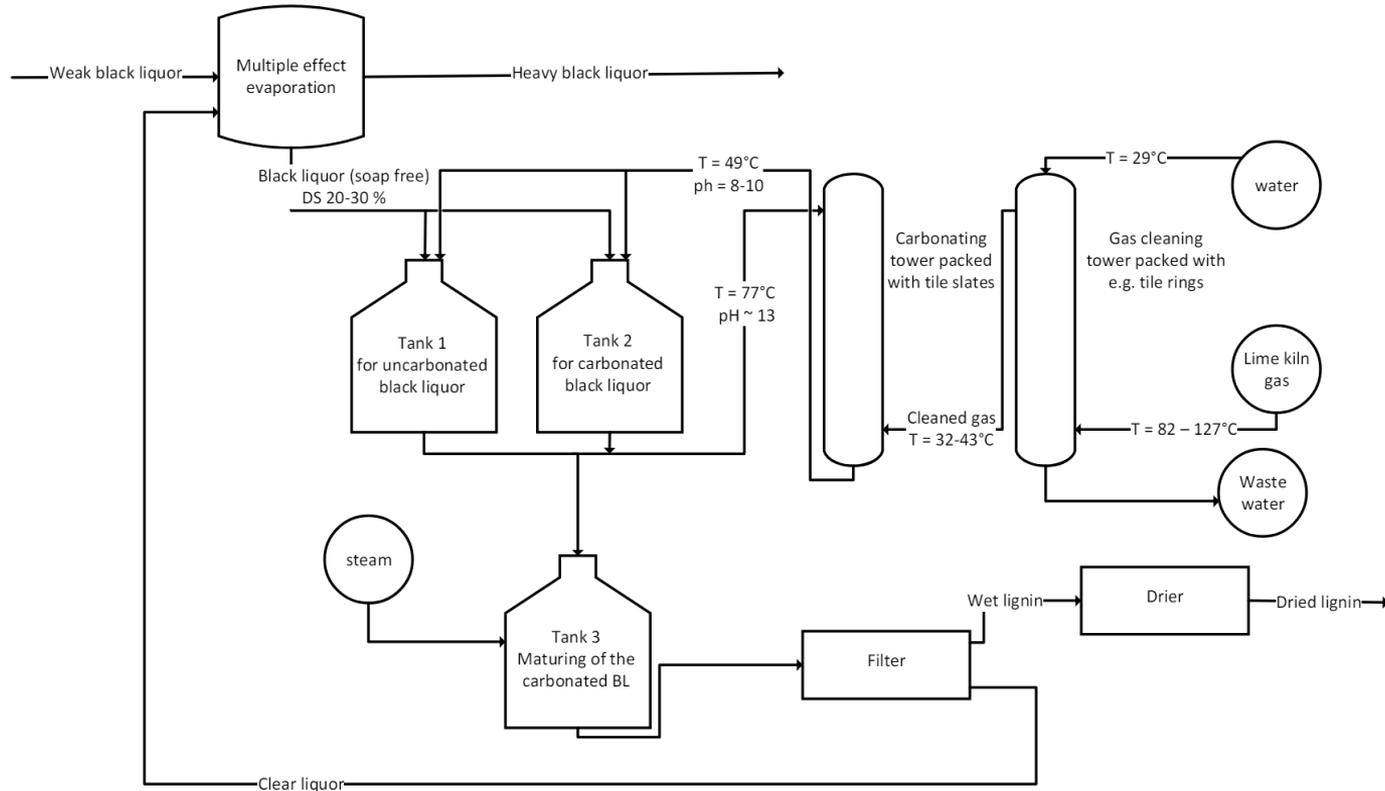
Desarrollado originalmente para precipitar lignina del licor negro de una planta que procesaba pino para la fabricación de papel *liner*.

La lignina obtenida se llamó Indulin, y fue utilizada en emulsiones asfálticas o para refuerzo de caucho.

La acidificación se produce con CO_2 .

Procesos de precipitación de lignina

Proceso Westvaco



Procesos de precipitación de lignina

Proceso Lignoboost

Desarrollado por la Universidad Tecnológica de Chalmers y el centro de investigación Innventia en Suecia en 2002. Fue patentado en 2008.

El objetivo era precipitar lignina para aumentar la capacidad de producción en plantas que estaban limitadas por la caldera de recuperación. Por cada tonelada de lignina precipitada, es posible producir una tonelada adicional de pulpa de celulosa.

Procesos de precipitación de lignina

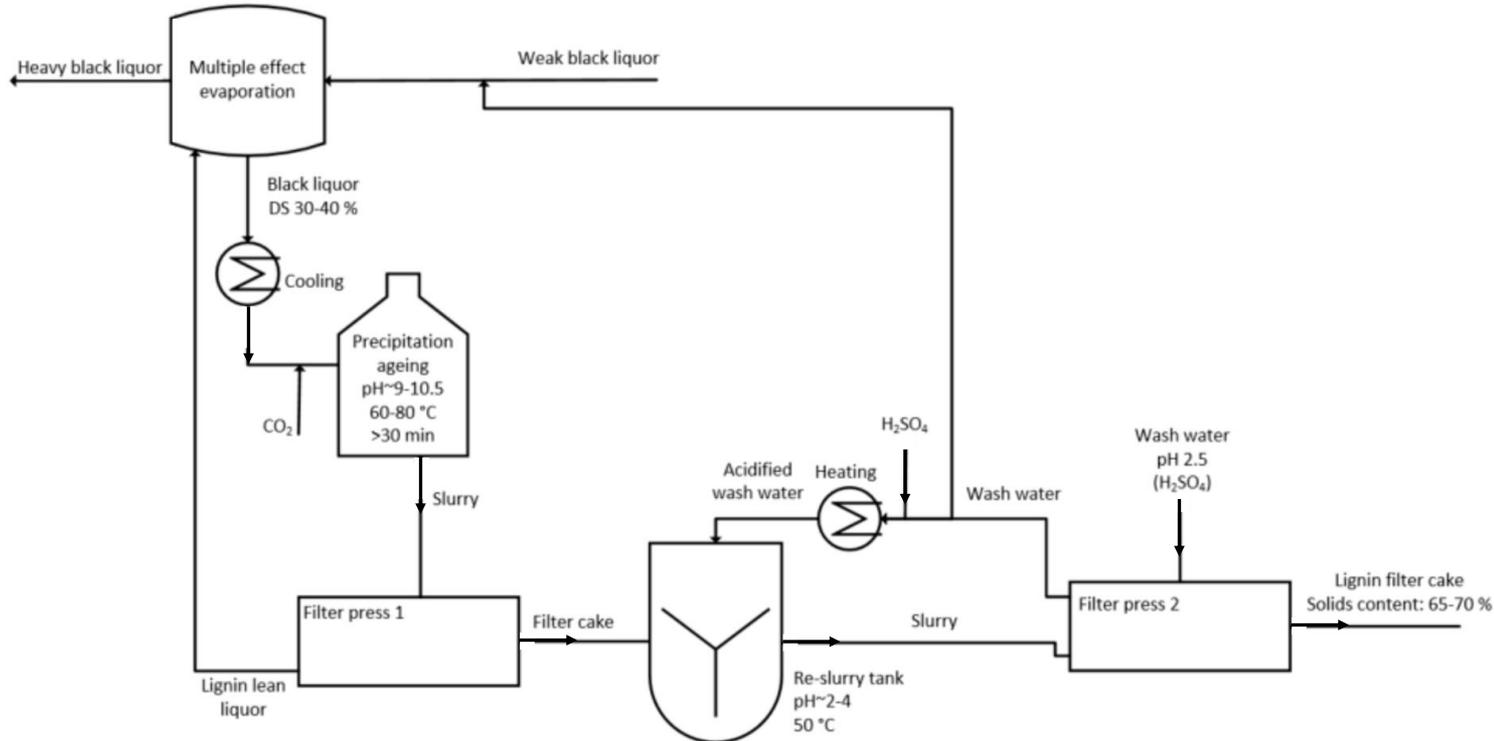
Proceso Lignoboost

El proceso actualmente es propiedad de Valmet.

Empresa	País	Capacidad (Ton/año)	Comienzo
Domtar	Estados Unidos	25.000	2013
Stora Enso	Finlandia	50.000	2015
Klabin	Brasil	330	2019
Mercer	Alemania	330	2023

Procesos de precipitación de lignina

Proceso Lignoboost



Procesos de precipitación de lignina

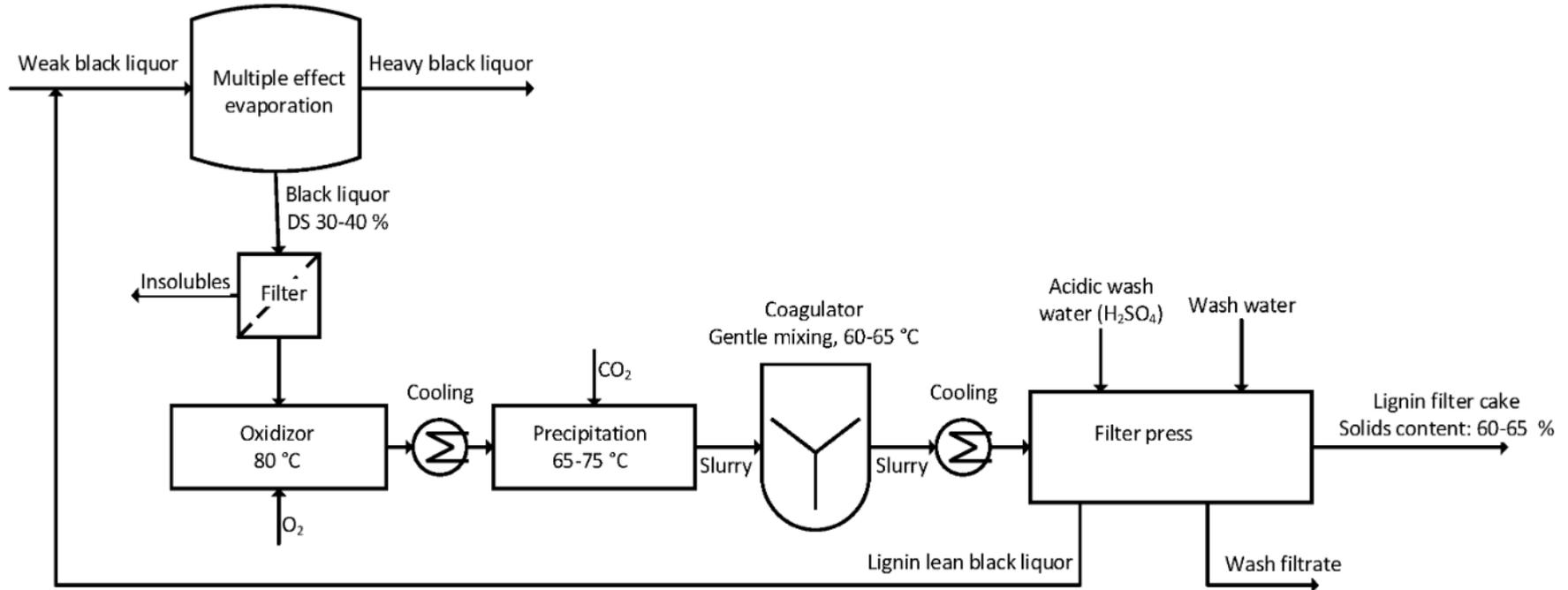
Proceso Lignoforce

Desarrollado por FPIinnovations y comercializado por NORAM Engineering.

Previo a la acidificación, el licor negro es oxidado con oxígeno gaseoso en condiciones controladas. Este proceso mejora la agregación de las partículas de lignina mejorando la purificación, además se minimiza la emisión de compuestos volátiles de azufre reducido.

Procesos de precipitación de lignina

Proceso Lignoforce



Procesos de precipitación de lignina

Proceso SLRP (Recuperación secuencial de lignina líquida)

Desarrollado en 2009 por Michael Lake y John Blackburn.

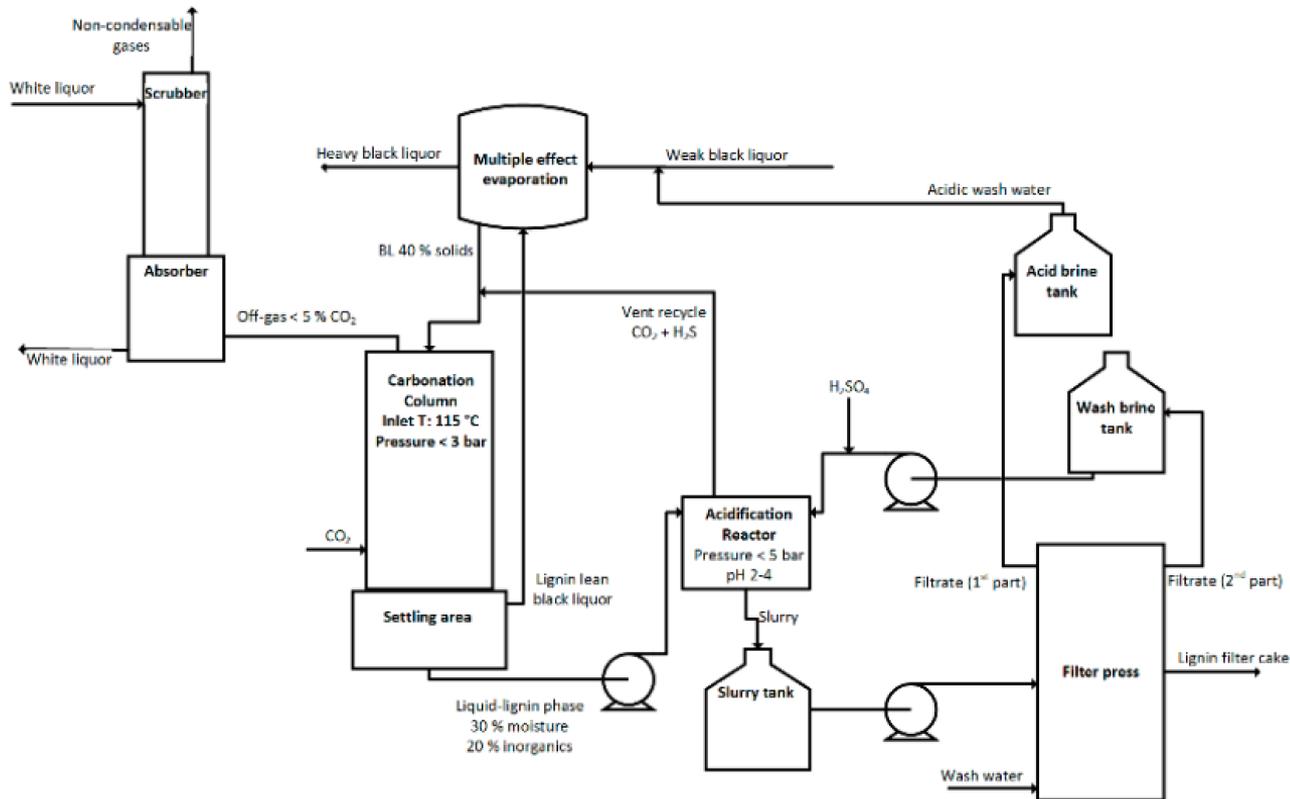
Consiste en precipitar lignina en continuo en una columna presurizada, donde se inyecta el anhídrido carbónico desde el fondo de la columna, en contacto directo con el licor negro hasta alcanzar un pH entre 9 y 10.

A la alta temperatura y presión, la lignina precipita como una fase líquida que se separa por gravedad en la zona de decantación.

La fase rica en lignina se bombea hacia otro reactor presurizado a mayor presión que la torre carbonatadora, donde se agrega H_2SO_4 , hasta alcanzar un pH de 2 y la lignina termina de precipitar.

Procesos de precipitación de lignina

Proceso SLRP (Recuperación secuencial de lignina líquida)



Procesos de precipitación de lignina

Comparación de los procesos Lignoboost, Lignoforce y SLRP.

Parámetro	Proceso Lignoboost	Proceso Lignoforce	Proceso SLRP
Consumo de CO ₂ (Ton/Ton _{lignina})	0,15 – 0,25	0,25	0,18
Consumo de H ₂ SO ₄ (Ton/Ton _{lignina})	0,15 – 0,25	0,10 – 0,20	0,17
Consumo de O ₂	NO	Sin datos	NO
Consumo de agua de lavado (m ³ /Ton _{lignina})	2,2 – 2,5	4 - 5	1,4
Temperatura de la 1 ^o precipitación (°C)	65 – 70 coníferas	70 - 75	115
	55 – 60 frondosas		
Contenido de cenizas en la lignina (%)	0,2 – 1,4	0,1 – 0,7	1 – 1,1
Reducción en la producción de vapor de la caldera de rec. para remoción de lignina del 15%	10,9 %	13,5 %	8,5 %
Make up de sodio	57 kg _{NaOH} /Ton _{lignina}	Sin datos	90 kg _{Na2CO3} /Ton _{lignina}

Características de las ligninas técnicas

- La dificultad en el desarrollo de aplicaciones con valor agregado a partir de lignina está dada por la alta variabilidad de las ligninas obtenidas industrialmente.
- Dependiendo de la biomasa de partida, el proceso de deslignificación y las condiciones de precipitación, cambian la estructura, la cantidad de grupos funcionales y el peso molecular de la lignina obtenida, lo que condiciona su uso.

Características de las ligninas técnicas

Propiedad	Lignina kraft	Lignosulfonatos	Lignina soda
M_w (Da)	1.500 – 5.000	1.000 – 50.000	1.000 – 3.000
Polidispersión	2,5 – 3,5	4,2 – 8,0	2,5 – 3,5
Contenido de cenizas (%)	0,5 – 3,0	-	0,7 – 2,3
Contenido de carbohidratos (%)	1,0 – 2,3	3,5 – 8,0	1,5 – 3,0
Contenido de azufre (%)	1,0 – 3,0	3,0 – 7,0	0

Características de las ligninas técnicas

Principales productores de ligninas comerciales

Lignina	Productores	País	Producción (Ton/año)
Lignosulfonatos	Borregaard lignotech	Noruega	1.000
	Ryam	Estados Unidos	150
	Domsjö fabriker	Suecia	120
	La rochette venizel	Francia	< 100
	Now saica	España	38
	Cartier burgo	Italia	100
	Nippon paper chemicals	Japón	
	Lignina kraft	Ingevity (ex westrock/meadwestvaco)	Estados Unidos
	Stora enso	Finlandia	50.000
	Domtar	Estados Unidos	25.000
	Westfraser	Canadá	10.000
	Upm	Alemania	<2.000
	Suzano	Brasil	<2.000
	Klabin	Brasil	
Lignina a la soda	Greenvalue SA	China, India	6.000
	Northway lignin chemical	Canadá	0,5

Usos de la lignina



Dust control



Concrete admixture



Pelletising, briquetting



Pigment dispersion



Process water treatment



**Ceramics,
refractory, clay**



**Engineered timber
products**



Recycled packaging



Leather tanning



Gypsum plasterboard



Animal feed



**Fertiliser,
soil improvement**



Crop protection



Resins



Polyols

Wetting and dispersion of carbon black with Borregaard's lignin biopolymer



WETTING AND DISPERSING

 Disperse red 60 pigment with
Borregaard's lignin biopolymer

A close-up photograph of a person's hands in a laboratory setting. The person is holding two spherical biopolymer samples. The left hand holds a white, porous-looking sphere, and the right hand holds a dark brown, porous-looking sphere. Both spheres are held just above the surface of water in clear glass petri dishes. The background is a blurred laboratory environment with blue and white tones. A semi-transparent white text box is overlaid in the center of the image, containing the title and a play button icon.

SLOWING DISINTEGRATION
with Borregaard's lignin biopolymers

Binding strength of Borregaard lignin biopolymer



REDUCING VISCOSITY WITH
BORREGAARD'S LIGNIN BIOPOLYMER
IN CARBON BLACK PIGMENT SLURRY



Usos de la lignina

Lignosulfonatos

- Producción mundial en 2017: 1,8 millones de toneladas al año.
- Representa el 90% de la lignina técnica en el mercado mundial.
- En 2023 el mercado de los lignosulfonatos fue de 2.130 millones de dólares, con una tasa de crecimiento anual compuesto de 3,8 % para el período 2024-2030.

Usos de la lignina

Lignosulfonatos

- 4 usos:
 - Propiedades adhesivas: aglutinantes
 - Propiedades plásticas: dispersantes
 - Propiedades estabilizadoras de superficies: emulsionantes
 - Propiedades quelantes: secuestrantes

Usos de la lignina

Lignosulfonatos: Dispersantes y aditivos para hormigón

- Es el uso más común de los lignosulfonatos.
- Ayudan a evitar la formación de grumos y generan un fluido más homogéneo.
- Mejoran las propiedades reológicas del hormigón, mejorando la fluidez.
- Reduce la cantidad de agua en el amasado, lo que produce una mayor y más rápida resistencia mecánica del cemento fraguado, con un acabado más estético



Usos de la lignina

Lignosulfonatos: en la industria cerámica

- Reduce la cantidad de agua de las cerámicas y ladrillos, mejorando la fluidez.
- Sus propiedades adhesivas reducen la aparición de grietas o fisuras en el producto final.



Lignosulfonatos: floculantes

- Disminuyen el tiempo de sedimentación en soluciones o suspensiones, y/o aumentan la cantidad de material sedimentado, dada su alta carga superficial y su alto peso molecular.



Usos de la lignina

Lignosulfonatos: adsorbentes de metales

- Los grupos carboxilato y sulfonato forman complejos con los metales, mediante intercambio iónico. Se utilizan para reducir contaminantes metálicos en solución (Co^{2+} , Hg^{2+})



Lignosulfonatos: supresores de polvo

- Se usan como supresores de polvo en caminos de tierra. Se rocían en los caminos, y al evaporarse el agua se vuelven más viscosos, atrapando el polvo y disminuyendo la contaminación del aire con partículas de tierra. Presentan menor impacto ambiental que otras soluciones sintéticas, pero son muy solubles en agua por lo que son arrastrados por la lluvia.



Usos de la lignina

Lignosulfonatos: Dispersantes de pesticidas

- Ayudan a distribuir los agentes activos en las soluciones líquidas, generando soluciones homogéneas. Facilitan la absorción por los vegetales, aportando micronutrientes al suelo y a la planta via foliar.



Lignosulfonatos: Uso en asfaltos

- Logran disminuir el envejecimiento oxidativo, mejorando la estabilidad del agua en la mezcla asfáltica, controlando la formación de espumas. Además, mejoran la fluidez del asfalto, disminuyendo el costo de producción de las mezclas asfálticas.



Usos de la lignina

Lignosulfonatos: Formulación de materiales compuestos

- Aumentan la biodegradabilidad al reemplazar materiales sintéticos.
- Se agregan en la formulación de poliésteres, para mejorar la hidrofiliidad.
- Se han formulado plásticos en base a polipropileno y polietileno, con un 5% de lignosulfonatos, lo que aumenta el módulo de elasticidad y la resistencia a la rotura.
- Se utilizan como aditivos en la formulación de lodos lubricantes para perforaciones petroleras, mejorando las propiedades reológicas, lo que reduce el desgaste de las barrenas.

Usos de la lignina

Lignina kraft

Se utiliza en materiales termoestables y termoplásticos.

Materiales termoestables: son polímeros insolubles que no funden. Un precursor o cadena principal se hace reaccionar con un agente reticulante, para formar una red. No pueden fundirse, reprocesarse ni reformarse.

Materiales termoplásticos: son polímeros donde no se forma una red reticulada. Pueden fundirse y solidificarse repetidamente con un comportamiento térmico y mecánico robusto. Pueden ser moldeados, extruidos, reformados y reciclados.

Usos de la lignina

Lignina kraft: Poliuretanos

Son una familia importante de materiales que incluye fibras, espumas, revestimientos y elastómeros. Se sintetizan a partir de polioles e isocianatos derivados del petróleo.

En 2018 la producción mundial fue de 25 millones de toneladas, con una tasa de crecimiento anual del 7% para el período 2019-2025.

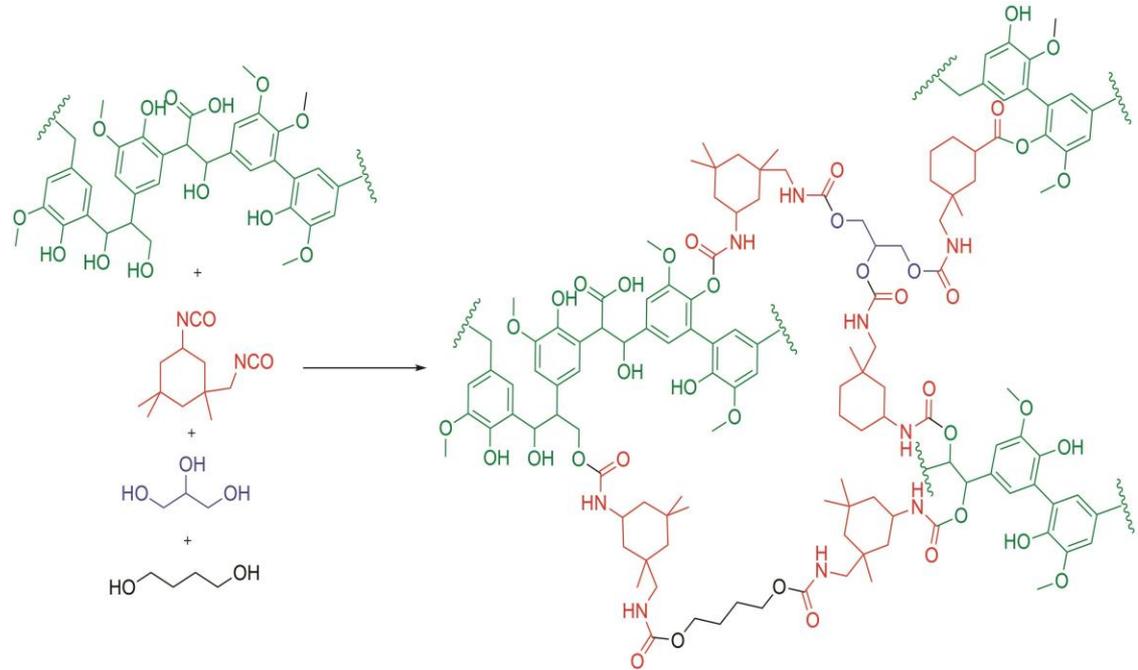
La lignina kraft imparte rigidez.



Usos de la lignina

Lignina kraft: Poliuretanos

La incorporación de lignina en el poliuretano aumenta la Tg, y mejora la resistencia del material.



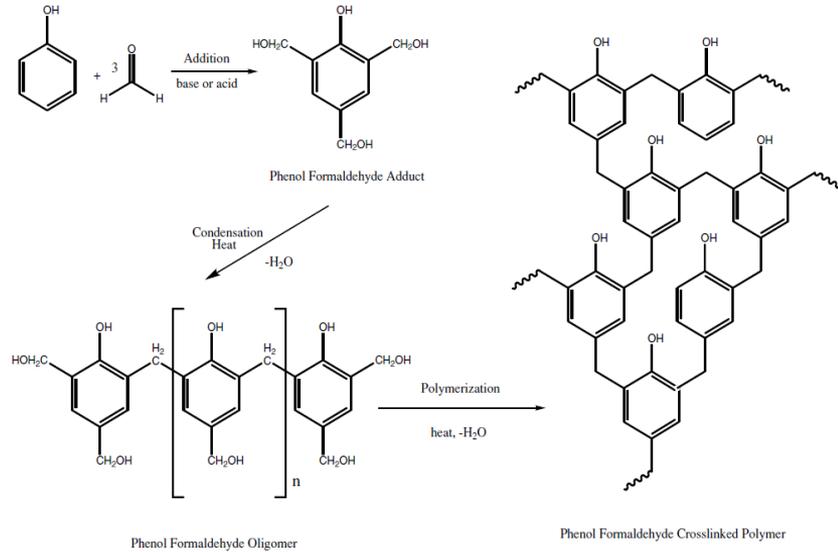
Formación de poliuretanos a partir de lignina (en verde), isocianato (en rojo), glicerol (en azul) y butanodiol (en negro)

Usos de la lignina

Lignina kraft: Resinas fenol-formaldehído

Son un polímero termoestable muy utilizado en la fabricación de adhesivos para madera.

La lignina se utiliza como un sustituto del fenol, pero dada su baja reactividad, muchas veces debe modificarse químicamente para aumentarla.



Usos de la lignina

Lignina kraft: Resinas epoxi

Son otro grupo importante dentro de los polímeros termoestables. En 2021, el mercado mundial fue de 3,5 millones de toneladas con una tasa de crecimiento anual de 7,3% para 2020-2030.

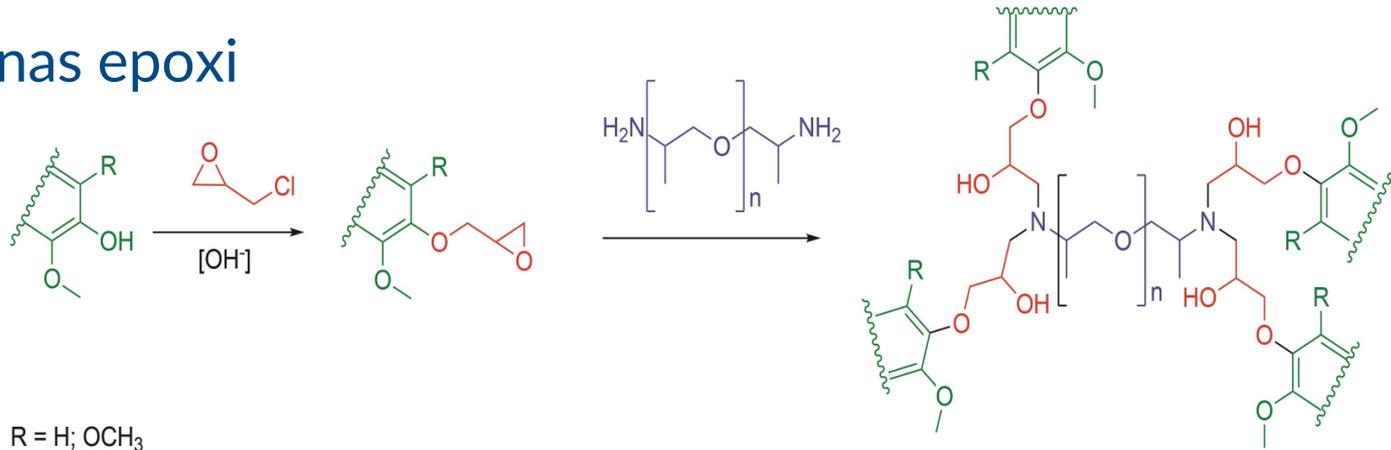
La lignina reemplaza el bisfenol-A (BPA) que es tóxico y es el ingrediente principal de estas resinas.

La lignina reacciona con epoclorhidrina en medio básico, lo que introduce los grupos epoxi en la molécula.



Usos de la lignina

Lignina kraft: Resinas epoxi



Síntesis de resinas epoxi basadas en lignina y su crosslinking con diaminas comerciales

Se han utilizado en la producción de polímeros, particularmente en lanas de vidrio, lográndose materiales con una estabilidad térmica y una resistencia a la tracción y a la flexión superiores o comparables a sus homólogos de origen fósil, aunque aún presentan mayores costos.

Usos de la lignina

Lignina kraft: Materiales termoplásticos

El mercado anual en 2020 fue de 300 millones de toneladas, siendo el mayor grupo dentro de los polímeros plásticos comerciales.

El uso de lignina en la formulación de estos materiales está limitado, ya que cuando se supera su T_g , se producen reacciones de autocondensación irreversibles, y pasa a tener un comportamiento termoestable, formando reticulación irreversible. Esto es causado por los OH fenólicos de la molécula.

Sin embargo, si la lignina es metilada en las posiciones fenólicas, no presenta este comportamiento y puede ser utilizada en la formulación.

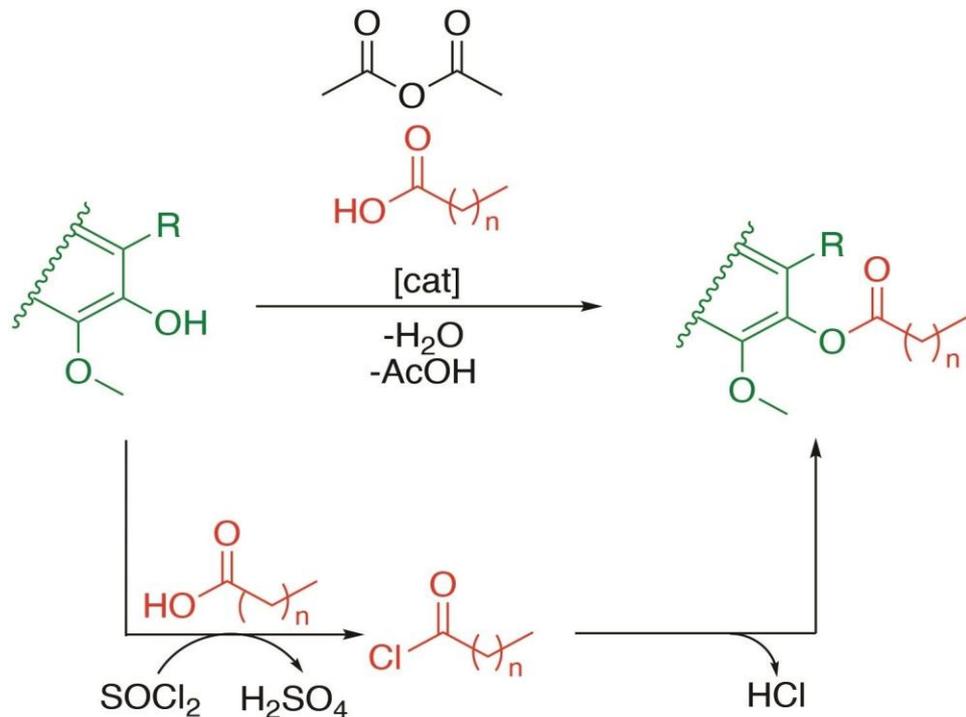


Termoplásticos más comunes: Polietileno (PE), poliéster, nylon, teflón, policloruro de vinilo (PVC), polipropileno (PP), polibutileno (PB), poliestireno (PS), polimetilmetacrilato (PMMA), poliereftalato de etileno (PET)

Usos de la lignina

Lignina kraft:

Materiales termoplásticos



R = H; OCH₃

Esterificación de la lignina kraft para generar materiales termoplásticos con diferentes reactivos

Usos de la lignina

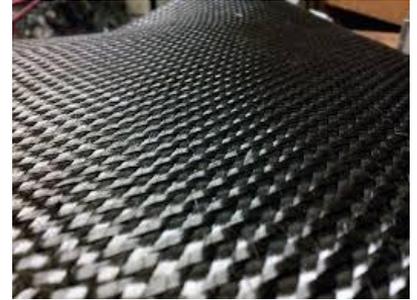
Lignina kraft: Fibras de carbono

Son fibras que contienen más de un 90% de carbono en su formulación, con excelentes propiedades mecánicas dada su alta relación resistencia/peso.

Se utilizan en la industria aeroespacial y automovilística.

La producción mundial en 2018 fue de 108 mil toneladas, con una tasa de crecimiento del 12,5%,

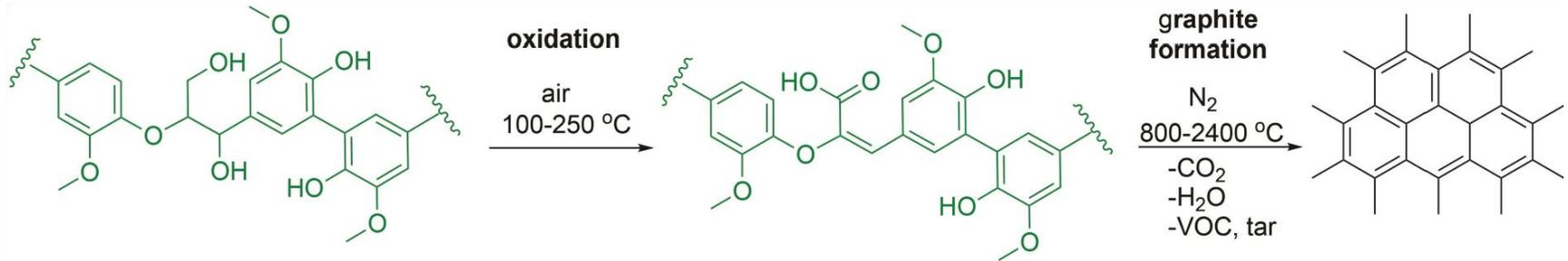
Se producen a partir de poliacrilonitrilo (PAN) de origen fósil.



Usos de la lignina

Lignina kraft: Fibras de carbono

La lignina primero es oxidada en presencia de aire, y luego es carbonizada en atmósfera inerte a temperaturas entre 800-1600°C. Si la temperatura aumenta más, hasta 2400 °C se da la grafitización.



Usos de la lignina

Lignina kraft: Nanolignina

Son partículas microscópicas con una dimensión menor a 100 nm.

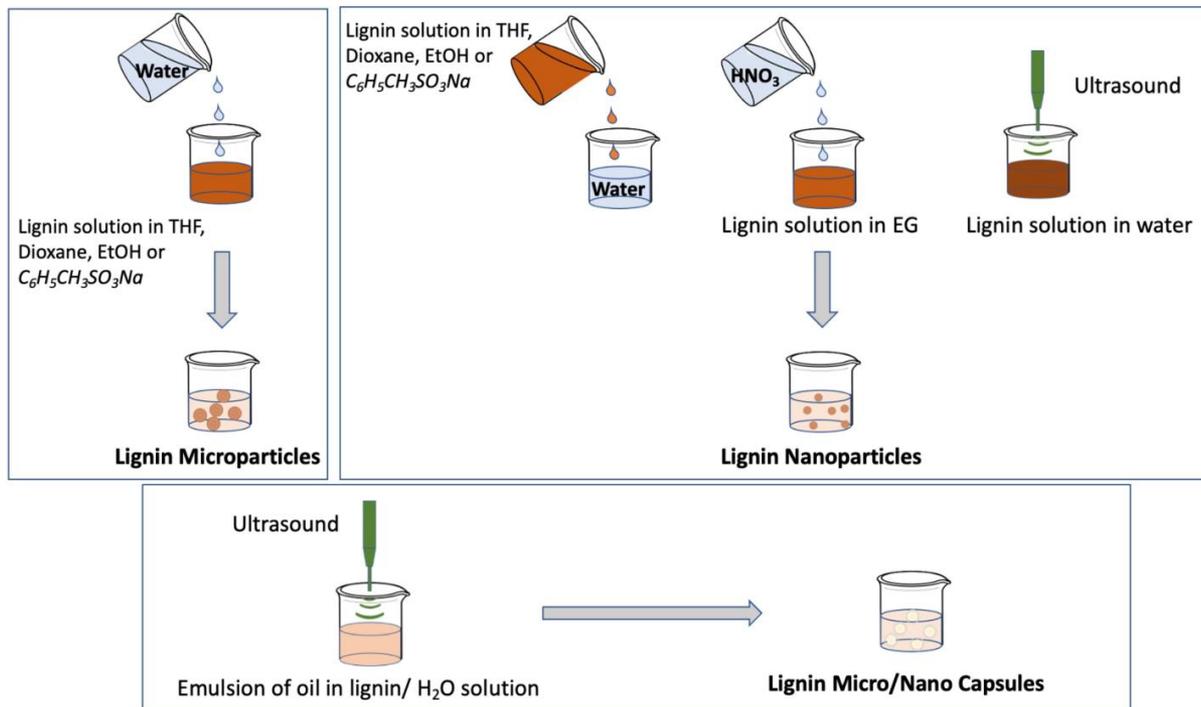
Las partículas de nanolignina tienen alta área superficial, y al incluirse en una matriz polimérica mejoran el rendimiento mecánico, las propiedades de barrera y la estabilidad térmica.

Se sintetizan disolviendo la lignina en un solvente, y agregando un no solvente o con ultrasonido, para lograr la precipitación.

Usos de la lignina

Lignina kraft: Nanolignina

Se utilizan para la liberación de activos en aplicaciones agrícolas, como adsorbentes de tintas y en aplicaciones biomédicas.



Usos de la lignina

Lignina kraft: Materiales poliméricos

La lignina sin procesar puede emplearse directamente como carga en otros materiales poliméricos.

Se ha utilizado como carga en plásticos, mejorando sus propiedades físicas (módulos de tracción y de flexión).

Como carga en cauchos mejora las propiedades viscoelásticas, además de funcionar como antioxidante y agente de protección UV.

Usos de la lignina

Lignina kraft: Materiales poliméricos

Se ha utilizado en el procesamiento de cueros ya que la estructura fenólica de la lignina ofrece beneficios en el curtido, ya que penetran rápida y completamente en las pieles.

La lignina también puede utilizarse como aditivo en la fabricación de pellets, ya sea a partir de materiales lignocelulósicos u otros materiales como fertilizantes o minerales metálicos, dada su alta fuerza adhesiva.

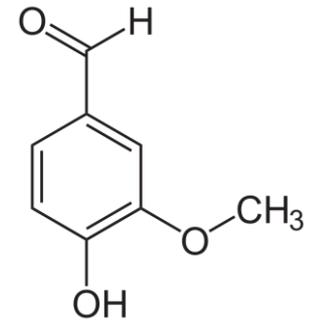


Usos de la lignina

Lignina kraft: Compuestos químicos

Con la lignina también es posible producir compuestos químicos aromáticos. Normalmente requieren muchas operaciones de purificación, por lo que no son rentables.

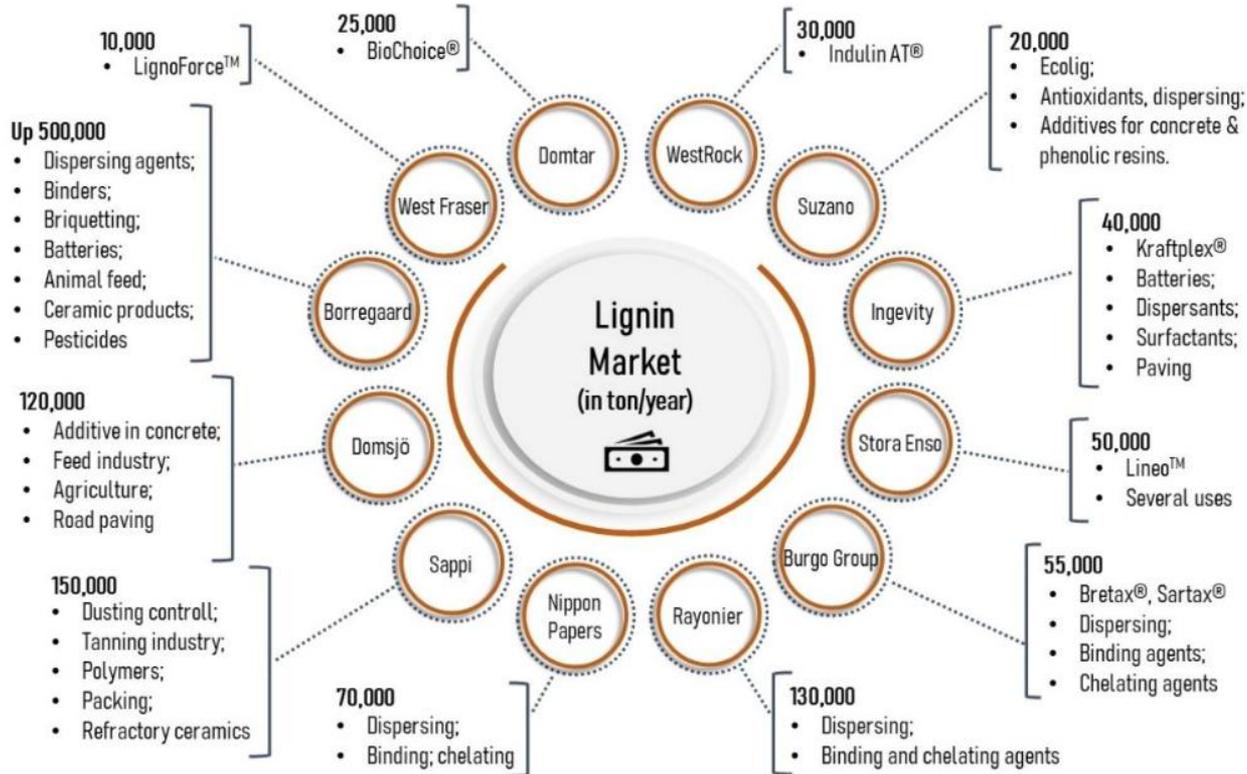
Borregard produce vainillina a partir de lignina de Norway Spruce.



Precio de la lignina

- Actualmente el rango de precios internacional se ubica en:
- Lignina de baja pureza: 50 – 280 USD/Ton
- Lignina de alta pureza: 750 USD/Ton
- Lignina kraft: 260 – 500 USD/Ton
- Lignosulfonatos: 180 – 500 USD/Ton
- Lignina a la soda: 200 – 300 USD/Ton
- Lignina organosolv: 280 – 520 USD/Ton

Mercado de la lignina



Muchas gracias