

**DESARROLLO DE UN
LAMINADO BIOBASADO DE
ALTA PRESIÓN MEDIANTE EL
REEMPLAZO PARCIAL DEL
FENOL CON LIGNINA KRAFT DE
MADERA DURA: DISEÑO,
OPTIMIZACIÓN Y ESCALADO**

Ing. Micaela Belén Peralta

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis para la obtención del Grado Académico de Doctora en Ingeniería Química

Título de la tesis: “DESARROLLO DE UN LAMINADO BIOBASADO DE ALTA PRESIÓN MEDIANTE EL REEMPLAZO PARCIAL DEL FENOL CON LIGNINA KRAFT DE MADERA DURA: DISEÑO, OPTIMIZACIÓN Y ESCALADO”

Autora: Ing. Qca. Micaela Belén PERALTA

Grupo de Polímeros dependiente de la Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional San Francisco (GPol – UTN FRSFco) y del Consejo de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

Directora de Tesis: Dra. Verónica V. Nicolau

Co-Director de Tesis: Dr. Cristián A. Ferretti

Jurado de Tesis Doctoral: Dr. Marcelo Armando VILLAR

Dr. Pablo Marcelo STEFANI

Dr. Miguel Angel ZANUTTINI

Dra. Maria Cristina AREA

Dr. Luis GUGLIOTTA

Lugar: Santa Fe, 2025

AGRADECIMIENTOS

Dicen que ser agradecido es una virtud, y no puedo más que coincidir. No por compromiso, sino por convicción. A lo largo de estos años comprendí que nadie llega solo, y que reconocer el acompañamiento recibido no solo es un gesto de nobleza, sino también de justicia. Hay quienes olvidan esto por descuido o soberbia, pero no es mi caso. Este espacio está dedicado a quienes, de una forma u otra, fueron parte de este recorrido.

En primer lugar, deseo expresar mi profundo agradecimiento a los miembros del jurado por la gentileza de participar en la evaluación del presente trabajo, brindando su tiempo y sus valiosos aportes.

A los docentes de esta casa de estudios, quienes con su vocación y dedicación contribuyeron a mi formación académica y profesional, les extiendo también mi reconocimiento.

Agradezco especialmente a la Dra. Verónica Nicolau, directora de esta Tesis, por su supervisión permanente, por la libertad y confianza brindadas para proponer y desarrollar numerosas experiencias, y por su seguimiento sistemático durante todas las etapas, que resultó clave para la culminación exitosa de este trabajo.

Al Dr. Cristián Ferretti, codirector de esta Tesis, por su paciencia, dedicación y constante disposición, por abrirme las puertas del laboratorio Fester y ofrecer siempre nuevas oportunidades para aprender y crecer.

Mi gratitud se extiende también a la empresa CENTRO S.A., por haberme permitido utilizar sus instalaciones y por la colaboración constante durante el desarrollo de este proyecto. En particular, a Franco y Leonardo, por su paciencia, predisposición y generosidad para enseñar, y por hacerme sentir parte de cada mañana compartida.

Agradezco al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por otorgarme la beca doctoral que me permitió dedicarme plenamente a esta investigación, brindándome el soporte necesario para mi formación.

A la Universidad Nacional del Litoral, en especial a la Facultad de Ingeniería Química, por ofrecerme una educación gratuita y de excelencia, y por haber sido el espacio donde me formé desde la Licenciatura, pasando por la Maestría y hasta el Doctorado.

Mi gratitud se extiende a los colegas, amigos y becarios con quienes tuve la fortuna de compartir el día a día en el laboratorio de GPol, especialmente a Celeste. Gracias Celeste por tu inmensa generosidad, por estar siempre dispuesta a escuchar y ayudar, por tus mates que aliviaron tantas jornadas difíciles y por compartir no solo el trabajo, sino también la vida cotidiana. Tu apoyo constante, tanto dentro como fuera del laboratorio, fue fundamental para transitar este camino.

A Vanina, por incentivar me la vocación por la investigación desde 2018 y por ser desde entonces una guía inquebrantable. Gracias por creer en mí aún cuando yo misma dudaba, por transmitirme entusiasmo y determinación, y por acompañarme no solo como tutora, sino también como amiga y sostén en los momentos más turbulentos. Tus consejos y tu presencia cercana me ayudaron a superar obstáculos y a mantenerme firme en este camino.

A mis amigas y amigos, que con su apoyo, compañía y palabras de aliento hicieron más llevadera esta etapa. Especialmente, a mi psicóloga personal, Micaela, por estar al pie del cañón durante estos cinco años. Gracias por tu escucha atenta y tu paciencia infinita para escucharme repetir mil veces lo mismo y atender cada uno de mis problemas. Gracias por distraerme cuando era necesario, por apagar la compu cuando ya no había energía y por apoyarme incluso en esos momentos en que sentía que iba a “prender fuego todo”. Tu acompañamiento fue tan importante como cualquier resultado de esta tesis.

A la UTN, por brindarme el espacio para desarrollarme profesionalmente y por el apoyo económico que contribuyó a la concreción de esta tesis. A Emilce, con quien tengo el enorme privilegio de compartir una cátedra que disfruto profundamente en la carrera de Ingeniería Química, por su apoyo constante y su calidez en cada clase. A Paula, como jefa de departamento, por su ayuda incondicional, así como también al Señor Decano de dicha Facultad, Ing. Alberto Toloza y su equipo de gestión, ya que, sin ellos, no sería posible hoy, aquí, mi presencia.

A mi familia, por ser mi sostén incondicional en cada etapa de mi vida y especialmente durante este recorrido académico. A mis padres, Mari y Gabi, por transmitirme valores de esfuerzo, dedicación y perseverancia, por enseñarme a enfrentar desafíos con determinación y honestidad, y por apoyarme siempre en mis decisiones, aun cuando los caminos elegidos implicaban sacrificios. Gracias por su ejemplo constante, por su amor inquebrantable y por estar presentes en cada logro y cada dificultad, alentándome a seguir adelante sin rendirme.

A mi pareja, por ser mi compañero a lo largo de todo este camino, y especialmente en estos últimos años, por su paciencia infinita, por celebrar mis alegrías y por hacer amenas mis tristezas. Gracias por ser mi sostén en los momentos difíciles, por acompañarme en las mañanas, tardes, noches y fines de semana, siempre lado a lado con mates y computadoras. Gracias por tus consejos, siempre acertados y oportunos, que me ayudaron a ver las cosas desde otra perspectiva y a tomar decisiones con mayor claridad. Por tu apoyo constante, por escuchar mis dudas, mis frustraciones y mis planes, y por ser mi compañero no solo en lo académico, sino también en la vida cotidiana, convirtiendo cada desafío en una experiencia compartida y más llevadera.

Finalmente, agradezco a quienes, de una u otra forma, fueron parte de este recorrido. A todos ustedes, mi sincero reconocimiento y gratitud, porque sin su aporte y compañía no hubiera sido posible alcanzar este logro.

RESUMEN

La creciente necesidad de sustituir materias primas fósiles por recursos renovables ha impulsado el estudio de la lignina como alternativa sostenible al fenol en la síntesis de resinas fenólicas. La lignina kraft de eucalipto, subproducto abundante de la industria papelera sudamericana, presenta similitudes estructurales con el fenol, pero por su baja reactividad y poca solubilidad requiere procesos de activación para su aprovechamiento en materiales de alto desempeño.

El objetivo de esta Tesis fue desarrollar un sistema integrado para la valorización de lignina kraft de eucalipto como sustituto parcial del fenol en formulaciones fenólicas tipo resol destinadas a la fabricación de laminados de alta presión (con y sin decorado), abarcando desde la activación química de la lignina y la optimización de la síntesis de resinas lignina–fenol–formaldehído a escala de laboratorio, hasta su escalado y validación en condiciones industriales. En este marco, se investigaron distintos niveles de sustitución de fenol y se evaluó el impacto de dichas formulaciones sobre la procesabilidad, el curado y el desempeño final de los laminados obtenidos.

En el **Capítulo I** se introduce el contexto general de la investigación, destacando la relevancia de las resinas fenol-formaldehído, las limitaciones ambientales asociadas al uso de fenol fósil y el potencial de la lignina técnica como sustituto parcial. Se revisa el estado del arte en torno a su reactividad, estrategias de modificación química y aplicaciones en materiales termoestables como los laminados de alta presión.

En el **Capítulo II** se aborda la hidroximetilación de lignina kraft de eucalipto, donde la modificación se estudió bajo diferentes condiciones de pH (9 y 11) y temperatura (50 y 70 °C), identificando pH 11 y 50 °C como condiciones óptimas para maximizar la incorporación de grupos hidroximetilo y mejorar la reactividad, con ausencia de reacciones secundarias y de productos de adición del dimetilenglicol. El seguimiento cinético mediante espectroscopía UV diferencial ($\Delta\epsilon$), complementado con SEC y ^{31}P RMN, permitió proponer un mecanismo de reacción y validar la fiabilidad del método $\Delta\epsilon$ como herramienta analítica.

El **Capítulo III** aborda la síntesis y caracterización de resinas resol lignina–fenol–formaldehído con 30 % de sustitución de fenol, comparando distintas vías de síntesis de resinas de una etapa y de dos etapas mediante una prehidroximetilación a 50 y 70 °C. La evaluación incluyó análisis fisicoquímicos (como pH, tiempo de flujo y tiempo de gelificación), consumo de formaldehído libre, ATR-FTIR, materia soluble en acetona y caracterización termomecánica de laminados por DMTA. Los resultados mostraron que la resina lignina-fenol-formaldehído de una etapa presenta reactividad limitada, menor conversión de formaldehído y defectos superficiales en los laminados. En contraste, las resinas de dos etapas, con una prehidroximetilación, incrementaron la conversión y promovió rutas de curado eficientes, comparables a las resinas

fenólicas tradicionales. La temperatura de funcionalización moduló la estructura de red, siendo 50 °C más controlada y homogénea que 70 °C. Las resinas prehidroximetiladas a 50 °C, alcanzaron Tg y rigidez superiores, demostrando la eficacia de esta estrategia para obtener laminados biobasados de alto desempeño.

El **Capítulo IV** presenta el escalado industrial de resinas lignina-fenol-formaldehído con un 30 % de sustitución de fenol, alcanzándose un nivel de madurez tecnológica TRL 7 para la producción de resoles, prepregs y laminados, lo que valida su factibilidad en condiciones reales de fabricación. Los laminados obtenidos mostraron buena calidad superficial y densidades gobernadas por la arquitectura del material. Los laminados decorativos exhibieron mejor desempeño frente al agua hirviendo y menores emisiones de formaldehído, clasificando todos como E1. Mecánicamente, los sistemas con resina modificada mejoraron el comportamiento inicial en flexión sin comprometer la tracción, aunque mostraron mayor susceptibilidad a la degradación prolongada. En conjunto, los resultados confirman que las resinas lignina-fenol-formaldehído son una alternativa industrialmente viable y más sostenible a los sistemas fenólicos convencionales.

El **Capítulo V** analiza formulaciones con altos niveles de sustitución de fenol (hasta 80 % a escala laboratorio), concluyendo que un reemplazo del 50 % ofrece el mejor compromiso entre procesabilidad y propiedades finales, mientras que cargas superiores requieren tiempos de curado extendidos y estrategias de formulación optimizadas. Los laminados con 50% de reemplazo curados durante 10 min lograron un equilibrio óptimo entre estructura de la resina, procesabilidad de los prepregs y desempeño final, consistente con la formación de redes híbridas combinando oligómeros derivados de KL y PF. A cargas mayores, extender el tiempo de curado a 30 min permitió un desempeño aceptable incluso con un 80 % de reemplazo, aunque se requieren estrategias de formulación optimizadas para reducir la viscosidad y favorecer la impregnación.

Finalmente, en el **Capítulo VI**, se presentan las principales conclusiones y algunas sugerencias para trabajos a futuro.

En conjunto, este trabajo demuestra la viabilidad técnica, ambiental e industrial de utilizar lignina kraft de eucalipto funcionalizada como sustituto parcial de fenol en resinas resol para laminados de alta presión, aportando una comprensión mecanística multiescala de la relación entre activación química, síntesis de resinas y propiedades finales de los materiales.

ABSTRACT

The growing need to replace fossil-based raw materials with renewable resources has driven the study of lignin as a sustainable alternative to phenol in the synthesis of phenolic resins. Eucalyptus kraft lignin, an abundant by-product of the South American pulp and paper industry, exhibits structural similarities to phenol; however, due to its low reactivity and limited solubility, activation processes are required for its effective use in high-performance materials.

The objective of this Thesis was to develop an integrated system for the valorization of eucalyptus kraft lignin as a partial substitute for phenol in resol-type phenolic formulations intended for the manufacture of high-pressure laminates (with and without decorative layers), encompassing lignin chemical activation and optimization of lignin–phenol–formaldehyde resin synthesis at laboratory scale, as well as scale-up and validation under industrial conditions. Within this framework, different levels of phenol substitution were investigated, and the impact of these formulations on processability, curing behavior, and final laminate performance was evaluated.

Chapter I introduces the general context of the research, highlighting the relevance of phenol–formaldehyde resins, the environmental limitations associated with the use of fossil-derived phenol, and the potential of technical lignin as a partial substitute. The state of the art regarding lignin reactivity, chemical modification strategies, and applications in thermosetting materials such as high-pressure laminates is reviewed.

Chapter II addresses the hydroxymethylation of eucalyptus kraft lignin, in which the modification was studied under different pH (9 and 11) and temperature (50 and 70 °C) conditions. pH 11 and 50 °C were identified as optimal conditions to maximize hydroxymethyl group incorporation and enhance reactivity, with the absence of secondary reactions and dimethylene glycol addition products. Kinetic monitoring by differential UV spectroscopy ($\Delta\epsilon$), complemented by SEC and ^{31}P NMR, enabled the proposal of a reaction mechanism and validated the reliability of the $\Delta\epsilon$ method as an analytical tool.

Chapter III focuses on the synthesis and characterization of lignin–phenol–formaldehyde resol resins with 30 % phenol substitution, comparing one-step and two-step synthesis routes involving a pre-hydroxymethylation step at 50 and 70 °C. The evaluation included physicochemical analyses (such as pH, flow time, and gel time), free formaldehyde consumption, ATR-FTIR spectroscopy, acetone-soluble content, and thermomechanical characterization of laminates by DMTA. The results showed that one-step lignin–phenol–formaldehyde resins exhibit limited reactivity, lower formaldehyde conversion, and surface defects in the laminates. In contrast, two-step resins incorporating a pre-hydroxymethylation stage increased conversion and promoted efficient curing pathways comparable to those of conventional phenolic resins. Functionalization temperature modulated the network structure, with 50 °C yielding a more

controlled and homogeneous network than 70 °C. Resins pre-hydroxymethylated at 50 °C achieved higher glass transition temperatures and stiffness, demonstrating the effectiveness of this strategy for producing high-performance biobased laminates.

Chapter IV presents the industrial scale-up of lignin–phenol–formaldehyde resins with 30 % phenol substitution, achieving a technology readiness level (TRL) of 7 for the production of resols, prepregs, and laminates, thereby validating their feasibility under real manufacturing conditions. The laminates obtained exhibited good surface quality and densities governed by material architecture. Decorative laminates showed improved performance under boiling water exposure and lower formaldehyde emissions, with all samples classified as E1. Mechanically, systems based on modified resins improved initial flexural behavior without compromising tensile strength, although they exhibited greater susceptibility to prolonged degradation. Overall, the results confirm that lignin–phenol–formaldehyde resins constitute an industrially viable and more sustainable alternative to conventional phenolic systems.

Chapter V analyzes formulations with high levels of phenol substitution (up to 80 % at laboratory scale), concluding that a 50 % replacement offers the best balance between processability and final properties, whereas higher loadings require extended curing times and optimized formulation strategies. Laminates with 50 % replacement cured for 10 min achieved an optimal balance between resin network structure, prepreg processability, and final performance, consistent with the formation of hybrid networks combining oligomers derived from kraft lignin and phenol–formaldehyde. At higher substitution levels, extending the curing time to 30 min enabled acceptable performance even at 80 % replacement, although optimized formulations are required to reduce viscosity and improve impregnation.

Finally, **Chapter VI** presents the main conclusions and outlines perspectives for future work.

Overall, this work demonstrates the technical, environmental, and industrial feasibility of using functionalized eucalyptus kraft lignin as a partial substitute for phenol in resol resins for high-pressure laminates, providing a multiscale mechanistic understanding of the relationship between chemical activation, resin synthesis, and the final properties of the materials.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|--|--------------|
| AGRADECIMIENTOS | v |
| RESUMEN | vii |
| ABSTRACT | ix |
| ÍNDICE GENERAL | xi |
| Índice de Tablas | xiv |
| Índice de Figuras | xvi |
| Índice de Esquemas | xviii |
| Acrónimos | xix |
| Aporte científico-tecnológico | xxi |
| CAPÍTULO I: Introducción y objetivos | 1 |
| I.1 Resinas de Fenol-Formaldehído y su aplicación en Laminados de Alta Presión | 1 |
| I.1.1 Mecanismo de reacción en resoles | 2 |
| I.1.1.1. Hidroximetilación | 2 |
| I.1.1.2. Condensación | 3 |
| I.1.1.3. Reacciones del F en solución acuosa | 4 |
| I.2 Lignina: La alternativa para reemplazar fenol en resinas fenólicas | 5 |
| I.2.1 Efecto de la biomasa de procedencia en la estructura de la lignina | 6 |
| I.2.2 Efecto del proceso de pulpado en la estructura de la lignina | 9 |
| I.2.3 Propiedades de las ligninas | 10 |
| I.2.4 Ligninas técnicas según la industria | 12 |
| I.3 Síntesis de resinas de Lignina-Fenol-Formaldehído y proceso de curado | 14 |
| I.4 Objetivos | 16 |
| I.4.1 Objetivos específicos | 16 |
| CAPÍTULO II: Hidroximetilación de la lignina kraft de eucalipto: Mecanismos y optimización | 21 |
| II.1 Introducción | 21 |
| OBJETIVOS DEL CAPÍTULO | 22 |
| II.2 Procedimiento experimental | 22 |
| II.2.1 Materiales | 22 |
| II.2.2 Caracterización de la KL | 22 |
| II.2.3 Reacciones de hidroximetilación | 23 |
| II.2.4 Seguimiento y caracterización de la hidroximetilación | 23 |
| II.2.4.1 Estimación del F libre (ISO 11402:2004) | 23 |
| II.2.4.2 Contenido de hidroxilos fenólicos mediante diferencia de ionización UV | 24 |
| II.2.4.3 Grupos funcionales en muestras finales | 25 |
| II.2.4.4 Determinación de pesos moleculares por SEC en muestras finales | 25 |
| II.3 Resultados y Discusión | 25 |
| II.3.1 Caracterización de KL | 25 |
| II.3.2 Análisis de F libre, espectrofotometría diferencial de ionización UV (método $\Delta\epsilon$) | 26 |
| II.3.3 Análisis de pesos moleculares obtenidos mediante SEC | 28 |
| II.3.3.1 Método 1 | 28 |
| II.3.3.2 Método 2 | 29 |
| II.3.4 Análisis de grupos funcionales por HSQC | 30 |

| | |
|---|-----------|
| II.3.4.1 Región alifática | 30 |
| II.3.4.2 Región oxigenada | 31 |
| II.3.4.3 Región Aromática | 33 |
| II.3.5 Análisis de grupos funcionales por ³¹ P RMN | 34 |
| II.3.6 Análisis sobre el mecanismo de hidroximetilación de la KL de eucalipto | 36 |
| II.4 Conclusiones | 37 |
| <i>CAPÍTULO III: Resinas de lignina-fenol-formaldehído: rutas de síntesis y desempeño en laminados de alta presión</i> | 41 |
| III.1 Introducción | 41 |
| OBJETIVOS DEL CAPÍTULO | 42 |
| III.2 Procedimiento experimental | 42 |
| III.2.1 Materiales | 42 |
| III.2.2 Síntesis y caracterización de resoles | 42 |
| III.2.2.1 Resinas tipo resol base | 42 |
| III.2.2.2 Resinas tipo resol de impregnación | 44 |
| III.2.3 Manufactura de prepregs y caracterización | 45 |
| III.2.3.1 Carga de resina y contenido de volátiles | 45 |
| III.2.3.2 Análisis de materia soluble en acetona | 45 |
| III.2.4 Manufactura de HPL/HPDL y caracterización | 46 |
| III.2.4.1 Resistencia a la inmersión en agua hirviendo (EN 438-2:1991) | 46 |
| III.2.4.2 Densidad de los laminados | 46 |
| III.2.4.3 Análisis dinámico mecánico térmico (DMTA) | 47 |
| III.2.5 Análisis estadístico de resinas y laminados | 47 |
| III.3 Resultados | 47 |
| III.3.1 Caracterización de materiales mediante espectroscopía ATR-FTIR | 47 |
| III.3.2 Monitoreo cinético de la síntesis de resoles mediante método de oximación y ATR-FTIR y su caracterización | 48 |
| III.3.3 Caracterización fisicoquímica y estructural de resoles de impregnación y prepregs | 53 |
| III.3.4 Caracterización de HPL y HPDL | 54 |
| III.4 Discusión | 55 |
| III.5 Conclusiones | 56 |
| <i>CAPÍTULO IV: Escalado industrial de la síntesis de resinas de lignina-fenol-formaldehído y su aplicación en laminados de alta presión</i> | 59 |
| IV.1 Introducción | 59 |
| OBJETIVOS DEL CAPÍTULO | 59 |
| IV.2 Procedimiento experimental | 60 |
| IV.2.1 Materiales | 60 |
| IV.2.2 Síntesis y caracterización de resoles de impregnación industriales | 60 |
| IV.2.2.1 Densidad de los resoles | 61 |
| IV.2.2.2 Ángulo de contacto en papeles kraft | 61 |
| IV.2.3 Formación y caracterización de prepregs | 61 |
| IV.2.4 Ensamble de HPL/ HPDL y caracterización | 62 |
| IV.2.4.1 Impacto por caída de bola (IRAM 13370) | 62 |
| IV.2.4.2 Emisión de F (DIN EN 00717-3-1996) | 62 |
| IV.2.4.3 Propiedades mecánicas | 63 |
| IV.2.5 Estudio de degradación en suelo e hidrólisis de HPL | 63 |
| IV.2.6 Análisis estadísticos | 64 |
| IV.3 Resultados | 64 |
| IV.3.1 Monitoreo de la síntesis de resoles industriales | 64 |
| IV.3.2 Caracterización de resoles industriales | 65 |
| IV.3.3 Caracterización de prepregs industriales | 67 |
| IV.3.4 Caracterización de laminados industriales | 67 |
| IV.3.5 Estudio de degradación en suelo y agua en HPL industriales | 69 |

| | | |
|---|--|-----------|
| IV.4 | Discusión | 70 |
| IV.5 | Conclusiones | 71 |
| <i>CAPÍTULO V: Relaciones Multiescala Estructura–Propiedad en Laminados de Alta Presión Basados en Lignina: Influencia del Nivel de Sustitución y del Tiempo de Curado</i> | | |
| V.1 | Introducción | 75 |
| | OBJETIVOS DEL CAPÍTULO | 75 |
| V.2 | Procedimiento experimental | 76 |
| | V.2.1 Materiales | 76 |
| | V.2.2 Síntesis y caracterización de las resinas tipo resol | 76 |
| | V.2.2.1 Resinas base tipo resol | 76 |
| | V.2.2.2 Resoles de impregnación | 77 |
| | V.2.3 Manufactura y caracterización de prepregs | 77 |
| | V.2.4 Manufactura y caracterización de Laminados de alta presión | 78 |
| | V.2.5 Análisis estadístico de resinas, prepregs y laminados | 78 |
| V.3 | Resultados | 79 |
| | V.3.1 Monitoreo y caracterización de las resinas base tipo resol | 79 |
| | V.3.2 Caracterización de resoles de impregnación y prepregs | 80 |
| | V.3.3 Caracterización de HPL y HPDL | 84 |
| V.4 | Discusión | 87 |
| V.5 | Conclusiones | 88 |
| <i>CAPÍTULO VI: Conclusiones finales y perspectivas futuras</i> | | |
| VI.1 | Conclusiones finales | 91 |
| VI.2 | Perspectivas futuras | 92 |
| ANEXO: | Análisis estadísticos | 94 |

Índice de Tablas

| | |
|---|----|
| Tabla I.1. Composición de unidades de lignina en diferentes fuentes de biomasa. _____ | 8 |
| Tabla I.2 Tipos de enlaces intermonoméricos característicos de las ligninas de distintas fuentes de biomasa. _____ | 8 |
| Tabla I.3 Propiedades fisicoquímicas de las ligninas en función de su proceso de extracción. _____ | 11 |
| Tabla I.4 Ligninas técnicas presentes en el mercado. _____ | 13 |
| Tabla I.5 Aplicaciones en laminados de resinas de Lignina-Fenol-Formaldehído. _____ | 15 |
| Tabla II.1 Hidroximetilación: Recetas y condiciones de reacción. F/KL= 1 (desvíos entre paréntesis). _____ | 21 |
| Tabla II.2 Medición de $\text{—}ph\text{OH}$ (mmol g ⁻¹) de las muestras finales HKL según UL, UL-US, VD y VD-US, mediante espectroscopia UV diferencial (desvíos entre paréntesis). _____ | 25 |
| Tabla II.3 Pesos moleculares medios en número (M_n) y peso (M_w) con sus correspondientes dispersiones ($\text{Đ} = M_w/M_n$) de la KL y las HKL. _____ | 26 |
| Tabla II.4 Contenido de los carbonos alifáticos que constituyen los dominios alifáticos en los patrones de enlace más abundantes de KL y los productos HKL. _____ | 31 |
| Tabla II.5 Contenido de los carbonos alifáticos que constituyen los dominios alifáticos en los patrones de enlace más abundantes de KL y los productos HKL. _____ | 31 |
| Tabla II.6 Contenido de los moléculas hidroxiladas implicados en la hidroximetilación de KL estimada <i>via</i> ³¹ P RMN. _____ | 33 |
| Tabla III.1 Composiciones y condiciones de síntesis de resinas base tipo resol. _____ | 40 |
| Tabla III.2 Caracterización de las resinas base finales tras hidroximetilación y condensación (desvíos estándar entre paréntesis). _____ | 46 |
| Tabla III.3 Caracterización de las resinas de impregnación y prepregs (desvíos estándar entre paréntesis). _____ | 50 |
| Tabla III.4 Caracterización de HPDL (desvíos estándar entre paréntesis). _____ | 51 |
| Tabla III.5 Caracterización de HPL (desvíos estándar entre paréntesis). _____ | 52 |
| Tabla IV.1 Caracterización de las resinas base previo a dilución (desvíos estándar entre paréntesis). _____ | 61 |
| Tabla IV.2 Caracterización de los resoles de impregnación (desviaciones estándar entre paréntesis). _____ | 62 |
| Tabla IV.3 Caracterización de prepregs (desviaciones estándar entre paréntesis). _____ | 63 |
| Tabla IV.4 Caracterización de HPDL industriales (desvíos estándar entre paréntesis). _____ | 64 |
| Tabla IV.5 Caracterización de HPL industriales (desvíos estándar entre paréntesis). _____ | 64 |
| Tabla IV.6 Propiedades mecánicas en dirección L luego de los ensayos de degradación de 39 meses (desvíos entre paréntesis). _____ | 66 |

| | |
|---|----|
| Tabla V.1 Síntesis y caracterización de resoles. Condiciones de reacción: 1) Hidroximetilación de la KL: 70 ± 2 °C, pH 10,5–11,0, 60 min; 2) Condensación: 95 ± 2 °C, pH 8,5–9,0 (desvíos entre paréntesis). _____ | 71 |
| Tabla V.2 Caracterización de los resoles finales luego de la hidroximetilación y la condensación (desviaciones estándar entre paréntesis). _____ | 74 |
| Tabla V.3 Caracterización de los resoles de impregnación (desviaciones estándar entre paréntesis). _____ | 75 |
| Tabla V.4 Caracterización de los prepregs (desviaciones estándar entre paréntesis). _____ | 78 |
| Tabla V.5 Caracterización de los HPDL (desviaciones estándar entre paréntesis). _____ | 78 |
| Tabla V.6 Caracterización de los HPL (desviaciones estándar entre paréntesis). _____ | 79 |
| Tabla A.1 Análisis estadístico de resinas tipo resol base y diluidas (resinas de impregnación) correspondiente al capítulo III. _____ | 87 |
| Tabla A.2 Análisis estadístico de los laminados correspondientes al capítulo III. En todos los casos se aplicó la prueba de Kruskal-Wallis. _____ | 87 |
| Tabla A.3 Análisis estadístico de resinas tipo resol base y de impregnación, y de prepregs correspondientes al capítulo IV. _____ | 88 |
| Tabla A.4 Análisis estadístico de los laminados industriales correspondientes al capítulo IV. En todos los casos se aplicó la prueba de Kruskal-Wallis y análisis posthoc por prueba de Dunn. _____ | 89 |
| Tabla A.5 Análisis estadístico de las propiedades mecánicas en HPL correspondientes al capítulo IV. En todos los casos se aplicó la prueba de ANOVA. _____ | 89 |
| Tabla A.6 Análisis estadístico en las muestras degradadas de HPL correspondientes al capítulo IV. En todos los casos se aplicó la prueba de ANOVA y prueba de Tukey como análisis posthoc. _____ | 90 |
| Tabla A.7 Análisis estadístico ANOVA de resinas tipo resol base e impregnación y de prepregs correspondientes al capítulo V. _____ | 91 |
| Tabla A.8 Análisis estadísticos mediante pruebas de Kruskal-wallis de HPL y HPDL curados por 10 min, correspondientes al capítulo V, y análisis posthoc mediante prueba de Dunn. _____ | 92 |
| Tabla A.9 Análisis estadísticos mediante pruebas de Kruskal-wallis de HPL curados por 10 y 30 min correspondientes al capítulo V. _____ | 92 |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura I.1 Representación de un HPDL. _____ | 1 |
| Figura I.2 Etapas de entrecruzamiento de la resina de PF (A, B y C) durante el proceso completo de producción de HPL. _____ | 2 |
| Figura I.3 Mecanismo de formación de fenoles mono, di y trimetilolados propuesto por Freeman y Lewis (1954). _____ | 3 |
| Figura I.4 Fibras de celulosa rodeadas de hemicelulosa y lignina. _____ | 6 |
| Figura I.5 Estructura de los monolignoles (a, b y c) y sus radicales (d, f y g). _____ | 7 |
| Figura I.6 Tipos de enlaces más comunes encontrados en ligninas. _____ | 8 |
| Figura I.7 Representación esquemática de los diferentes tipos de lignina en función a su proceso de extracción. _____ | 9 |
| Figura II.1 Reactor empleado en las síntesis. _____ | 21 |
| Figura II.2 Espectros de absorción de metanol 99,8 % en peso, y soluciones de NaOH 0,1 N, F 1 M y ácido fórmico 1 M. _____ | 22 |
| Figura II.3 Variación de [F] durante el tiempo de reacción (corregido por la reacción de control, mol g ⁻¹) y la relación OH condensadas/G-OH (mmol g ⁻¹). a) <i>Exp. 1</i> : pH 9 y 50 °C, b) <i>Exp. 2</i> : pH 9 y 70 °C, c) <i>Exp. 3</i> : pH 11 y 50 °C, y d) <i>Exp. 4</i> : pH 11 y 70 °C. _____ | 24 |
| Figura II.4 Evolución temporal de G-OH y OH condensadas (mmol g ⁻¹) para Exps. 1-4. _____ | 25 |
| Figura II.5 Cromatogramas de la KL y de las HKL. _____ | 26 |
| Figura II.6 Deconvolución de cromatogramas para: (a) KL, y HKL finales: (b) HKL1 (pH 9 - 50 °C), (c) HKL2 (pH 9 - 70 °C), (d) HKL3 (pH 11 - 50 °C), y (e) HKL4 (pH 11 - 70 °C). _____ | 27 |
| Figura II.7 Espectro completo de HSQC 2D, $\delta C/\delta H$ 0-185/0.0-9.5 ppm: a) KL, b) HKL1, c) HKL2, d) HKL3, y e) HKL4. _____ | 29 |
| Figura II.8 Área oxigenada de los espectros HSQC 2D, $\delta C/\delta H$ 50-95/2,5-5,6 ppm: a) KL, b) HKL1, c) HKL2, d) HKL3, y e) HKL4. _____ | 30 |
| Figura II.9 Área aromática de los espectros HSQC 2D, $\delta C/\delta H$ 90-135/5.5-8.5 ppm: a) KL, b) HKL1, c) HKL2, d) HKL3, y e) HKL4. _____ | 32 |
| Figura II.10 Espectros ³¹ P RMN de la KL y las HKL tras fosfitilación con 1-cloro-4,4',5,5'-tetrametil-1,3,2-dioxafosfolano. _____ | 32 |
| Figura II.11 Contenido de unidades condensadas (siringilo, 4-O-5' y 5,5') y guayacilo en KL y sus productos de hidroximetilación. _____ | 33 |
| Figura III.1 Ensayo cualitativo de punto de turbidez: formación de hilo. _____ | 39 |
| Figura III.2 Manufactura de prepregs. _____ | 42 |
| Figura III.3 Ensamble de laminados. _____ | 43 |
| Figura III.4 Prensa de laboratorio (Centro S.A.) y laminados obtenidos. _____ | 43 |

| | |
|--|----|
| Figura III.5 Análisis ATR-FTIR de a) soluciones de F 37 % m/m y P 91 % m/m, y b) KL pristina. | 45 |
| Figura III.6 Evolucion de [F] durante el tiempo de reacción (mol L^{-1}) en a) resinas de dos etapas (30HLPF ₁ y 30HLPF ₂), y b) resinas de una etapa (PF y 30LPF). | 45 |
| Figura III.7 Espectros ATR-FTIR en función del tiempo de la hidroximetilación de KL a: a) 50 °C (30HLPF ₁), y b) 70 °C (30HLPF ₂), normalizados con respecto a la banda aromática en 1595 cm^{-1} . | 47 |
| Figura III.8 Relación de absorbancia ATR-FTIR de las muestras HKL VD de a) 30HLPF ₁ y b) 30HLPF ₂ . | 47 |
| Figura III.9 Variación de los espectros ATR-FTIR durante el tiempo de reacción de la etapa de condensación de las muestras líquidas de a) PF, b) 30LPF, c) 30HLPF ₁ y d) 30HLPF ₂ . | 48 |
| Figura III.10 Relación de absorbancia ATR-FTIR de las muestras líquidas de resina base tipo resol de a) PF, b) 30LPF, c) 30HLPF ₁ y d) 30HLPF ₂ . | 49 |
| Figura III.11 Prueba de materia soluble en acetona en preregs de resinas de impregnación sintetizadas en a) una etapa y b) dos etapas. | 51 |
| Figura III.12 Prueba de migración en HPDL hacia la capa decorativa blanca en 30LPF. | 51 |
| Figura III.13 Ensayo DMTA en HPL: a) $\tan \delta$ y b) módulo de almacenamiento (E'). | 52 |
| Figura IV.1 Reactor tanque agitado discontinuo industrial de 3000 L (Centro S.A.). | 56 |
| Figura IV.2 Medición del ángulo de contacto sobre papel kraft (software ImageJ): a) PF y b) LPF. | 57 |
| Figura IV.3 Impregnadora GORDON (Centro S.A.). | 57 |
| Figura IV.4 Prensa discontinua multiapertura Fjellmann (Centro S.A.). | 58 |
| Figura IV.5 Sistema experimental utilizado en el método de la botella. | 59 |
| Figura IV.6 Seguimiento de la temperatura del reactor en la síntesis de 30HLPF. | 60 |
| Figura IV.7 Seguimiento del F libre en resoles industriales a) PF y b) 30HLPF. | 61 |
| Figura IV.8 Deconvolución de los cromatogramas de resinas de a) PF y b) 30HLPF. | 62 |
| Figura IV.9 Materia soluble en acetona en preregs industriales. | 63 |
| Figura IV.10 Curvas tensión-deformación de ensayos a) flexión y b) tracción en probetas de HPL de PF y 30HLPF en sentido longitudinal(L) y transversal(T) a la fibra. | 65 |
| Figura IV.11 Evolución de la pérdida de peso en el tiempo de HPL durante el ensayo de: a) degradación en suelo, y b) hidrólisis. | 65 |
| Figura V.1 Preregs preparados mediante impregnación manual de papeles kraft con resinas de tipo resol de impregnación. | 71 |
| Figura V.2 HPL/HPDL manufacturados. | 72 |
| Figura V.3 Evolución de $[F_1]$ en el tiempo durante la hidroximetilación de la KL. R.C.: Rampa de calentamiento. | 73 |

| | |
|---|----|
| Figura V.4 Evolución de $[F_2]$ en el tiempo durante la etapa de condensación. R.C.: Rampa de calentamiento. _____ | 73 |
| Figura V.5 Deconvolución de cromatogramas para: a) KL (<i>Figura II.6a</i>), y resinas tipo resol de impregnación: b) PF, c) 30HLPF, d) 40HLPF, e) 50HLPF, f) 60HLPF, g) 70HLPF y h) 80HLPF. _____ | 77 |
| Figura V.6 Prueba de materia soluble en acetona en resinas de impregnación de: a) PF y b) HLPF. _____ | 78 |
| Figura V.7 Problemas de delaminación y ampollado en HPL de 80HLPF ₁₀ . _____ | 80 |
| Figura V.8 Análisis DMTA de HPL prensado a 6,86 MPa y 150 °C durante 10 y 30 min. __ | 80 |
| Figura V.9 Análisis DMTA de HPL: módulo de almacenamiento (E') de a) PF, b) HLPF curados 10 min, y c) HLPF curados 30 min. _____ | 81 |

Índice de Esquemas

| | |
|--|----|
| Esquema II.1 Formación del producto de condensación de las unidades terminales de G mediante adición y condensación de F. _____ | 34 |
| Esquema II.2 Hidroximetilación de la KL de eucalipto. _____ | 35 |
| Esquema II.3 Activación de las unidades internas de G durante la hidroximetilación. _____ | 35 |

Acrónimos

| | |
|-------------------------|--|
| —CH ₂ OH, HM | Grupo hidroximetilo o metilol |
| —OCH ₃ | Grupo metoxilo |
| — <i>ph</i> OH | Grupos hidroxilo fenólicos |
| [F] ^o | Concentración molar inicial de formaldehído, mol L ⁻¹ |
| [F] | Concentración molar de formaldehído, mol L ⁻¹ |
| ¹³ C RMN | Resonancia Magnética Nuclear de Carbono |
| ³¹ P RMN | Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo |
| ANOVA | Análisis de la varianza |
| Đ | Índice de polidispersidad |
| DH | Muestra degradada por hidrólisis |
| DMF | Dimetilformamida |
| DMSO | Dimetilsulfóxido |
| DS | Muestra degradada en suelo |
| F | Formaldehído |
| FTIR-ATR | Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada |
| G | Unidad Guayacilo |
| G-OH | Estructuras fenólicas con C5 libre |
| H | Unidad <i>p</i> -Hidroxifenilo |
| HCl | Ácido clorhídrico |
| HKL | Lignina hidroximetilada |
| HPDL | Laminado decorativo de alta presión |
| HPL | Laminado de alta presión |
| HSQC | Coherencia heteronuclear cuántica simple (Heteronuclear Single Quantum Coherence) |
| KL | Lignina kraft |
| KL ^o | Concentración másica inicial de lignina, g L ⁻¹ |
| L | Orientación longitudinal de la fibra |
| LPF | Lignina-Fenol-Formaldehído |

| | |
|------------------|---|
| \overline{M}_n | Masa molar promedio en número |
| \overline{M}_w | Masa molar promedio en peso |
| MB | Uniones metileno |
| MEB | Puentes metiléneter |
| MF | Melamina-Formaldehído |
| M_F | Masa molar de formaldehído |
| M_{KL} | Masa molar de lignina |
| NaOH | Hidróxido de sodio |
| OH condensadas | Estructuras fenólicas débilmente ácidas con C5 sustituido |
| P | Fenol |
| PF | Fenol-Formaldehído |
| Prepregs | Papeles preimpregnados |
| R—OH | Grupos hidroxilo alifáticos |
| S | Unidad Siringilo |
| SD | Muestra sin degradar |
| SEC | Cromatografía de Exclusión por Tamaño |
| T | Orientación transversal de la fibra |
| T_d | Temperatura de descomposición térmica |
| T_g | Temperatura de transición vítrea |
| UL | Muestras licuadas |
| UL-US | Muestras licuadas ultrasonicadas |
| VD | Muestras secadas en vacío |
| VD-US | Muestras secadas en vacío ultrasonicadas |

Aporte científico-tecnológico

Parte de los resultados de esta Tesis fueron publicados en:

M.B. Peralta, N. Pajer, C. Crestini, V.V. Nicolau, 2024. Mechanistic insight into hydroxy-methylation of hardwood Kraft lignin. *Wood Sci. Technol.* 58, 2047–2072.
<https://doi.org/10.1007/s00226-024-01596-5>



CAPÍTULO I

Introducción y objetivos

MICAELA B. PERALTA

CAPÍTULO I: Introducción y objetivos

I.1 Resinas de Fenol-Formaldehído y su aplicación en Laminados de Alta Presión

Las resinas de fenol-formaldehído (PF) constituyen uno de los primeros polímeros sintéticos desarrollados a escala industrial y, pese a haber sido introducidas hace más de un siglo, continúan produciéndose en grandes volúmenes debido a la combinación de excelentes propiedades mecánicas, elevada durabilidad y estabilidad frente a agentes químicos y ambientales¹. Estas resinas fueron inventadas por el Dr. Baekeland en 1909, sentando las bases del desarrollo de los polímeros termoestables y marcando un hito en la historia de los materiales sintéticos². Desde entonces, las resinas de PF han demostrado una notable vigencia tecnológica y una amplia versatilidad de aplicaciones.

A lo largo de más de cincuenta años, estas resinas han sido utilizadas extensamente en la industria maderera como adhesivos para la fabricación de productos de madera de ingeniería, tales como el contrachapado y la madera laminada encolada. Además de su función estructural, estas resinas contribuyen a mejorar diversas propiedades de la madera, incluyendo la estabilidad dimensional y del color, el comportamiento frente a la exposición exterior, la respuesta acústica y la resistencia al ataque biológico por hongos, termitas y otras plagas. En este sentido, se han reportado mejoras significativas en las propiedades mecánicas de la madera impregnada con resinas de PF³, como incrementos del módulo de elasticidad del 12 % y del módulo de ruptura del 21 %, lo que refuerza su relevancia en aplicaciones estructurales⁴. Entre los usos industriales más destacados de estas resinas se encuentra la fabricación de laminados de alta presión (HPL).

Los HPL son materiales termoestables compuestos por múltiples capas de papel kraft impregnadas con resina de PF de tipo resol, consolidadas bajo alta presión y alta temperatura⁵. Estos materiales, comúnmente denominados laminados industriales o técnicos, se utilizan principalmente en aplicaciones estructurales e industriales debido a su elevada resistencia



Figura I.1. Representación de un HPDL.

uso en mobiliario y aplicaciones arquitectónicas.

El desempeño de los HPL y HPDL depende fuertemente de la formulación de las resinas empleadas, del tipo de papel utilizado y de las condiciones de prensado aplicadas durante su fabricación⁷. Dentro de la estructura multicapa del laminado, las capas centrales impregnadas con resina de PF cumplen un rol fundamental, ya que son las principales responsables de la estabilidad hidrolítica, la resistencia al fuego y, especialmente, de la resistencia mecánica global del material. Por este motivo, el análisis de la resistencia mecánica de dichas capas centrales resulta clave para evaluar el desempeño final de los HPL⁸.

El proceso de producción de HPL consiste en tres etapas básicas: A) síntesis de resinas base (de PF y de MF), B) impregnación de los papeles con las resinas y secado, y C) curado del

mecánica y durabilidad. Cuando a la superficie del laminado se incorpora un papel decorativo de α -celulosa, ya sea de color pleno o con diseño impreso, impregnado con resina de melamina-formaldehído (MF), el material resultante se denomina Laminado Decorativo de Alta Presión (HPDL) (Figura I.1)⁶. En este caso, el HPDL combina las propiedades estructurales del núcleo fenólico con un acabado estético, lo que explica su amplio

¹ Thiruvengadam, V., Shanmugam, V., & Vivekanand, P. A., *Mater. Today: Proc.*, 2021, 36, 814–817.

² Tang, K., et al., *Mater. Today Commun.*, 2020, 101879.

³ Pečnik, J. G., et al., *Holzforchung*, 2021, 75, 37–47.

⁴ Deka, M., Saikia, C. N., & Baruah, K. K., *Bioresour. Technol.*, 2002, 84, 151–157.

⁵ Figueiredo, A. B., et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50, 2883–2890.

⁶ Martins, J. M., & Almeida, M. L., *J. Adhesion*, 2015, 91, 792–800.; Burdurlu, E., & Ozgenc, O., *Forest Prod. J.*, 2009, 59, 69–75.

⁷ Burdurlu, E., & Ozgenc, O., *For. Prod. J.*, 2009, 59(4), 69–75.; Henriques, A. et al., *Eur. J. Wood Wood Prod.*, 2018, 76(6), 1685–1695.

⁸ Burdurlu, E., & Ozgenc, O., *Forest Prod. J.*, 2009, 59, 69–75.; Figueiredo, A. B., et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50, 2883–2890.; Thébault, M., et al., *Eur. J. Wood Wood Prod.*, 2017, 75, 785–806.

Desarrollo de un laminado biobasado de alta presión mediante el reemplazo parcial del fenol con lignina kraft de madera dura: Diseño, optimización y escalado

“sándwich” de papeles impregnados mediante moldeo por compresión a alta presión y alta temperatura (Figura 1.2).



Figura 1.2. Etapas de entrecruzamiento de la resina de PF (A, B y C) durante el proceso completo de producción de HPL.

La “*Etapa A*” corresponde a la fase más temprana de formación de las resinas fenólicas tipo resol, en la que el material aún está compuesto por monómeros y oligómeros de bajo peso molecular. Esta composición les otorga baja viscosidad, permitiendo un manejo sencillo en operaciones de bombeo, impregnación. Los resoles se sintetizan a partir de fenoles y aldehídos bajo condiciones alcalinas⁹, con una relación molar F/P > 1, lo que favorece el desarrollo de una estructura que posteriormente reticulará¹⁰. Desde el punto de vista químico, esta etapa está dominada por reacciones sucesivas de hidroximetilación y condensación; el proceso global responde a un mecanismo de policondensación, con eliminación de agua durante el avance de la reacción.

La “*Etapa B*” los papeles kraft crudos se impregnan con resinas de PF líquidas para formar “prepregs”, que son hojas saturadas con resina listas para ser prensadas. El proceso de impregnación y secado es crucial para garantizar una distribución uniforme de la resina y el contenido de volátiles adecuado. En esta etapa, la resina se encuentra en un estado inicial de curado: el calentamiento del resol proveniente de la *Etapa A* induce el inicio de las reacciones de condensación, con un incremento controlado del peso molecular y de la viscosidad. No obstante, el secado debe finalizar antes de que tenga lugar la gelificación de la resina, de modo que el sistema conserve una fracción soluble significativa y un comportamiento termoplástico, permitiendo su manipulación, almacenamiento y posterior conformado. El curado y entrecruzamiento completos se alcanzan recién durante la etapa de prensado.

La “*Etapa C*” corresponde a la fase final del proceso, en la que el resol alcanza un curado irreversible, quedando prácticamente totalmente reticulada, insoluble e infusible¹¹. En esta instancia, los prepregs son sometidos a prensado en caliente, una operación que completa la polimerización y consolida las láminas individuales en un laminado monolítico de alta presión. Durante el ciclo de prensado, la resina aún posee la movilidad suficiente para fluir entre las capas, llenando microvacíos y asegurando una distribución uniforme antes de completar su reticulación. Al elevar la temperatura (130–160 °C) y aplicar presiones del orden de 7–10 MPa, la red polimérica se termina de formar, generando los enlaces cruzados responsables de la rigidez, estabilidad dimensional y resistencia química del material final. Finalmente, se inicia un ciclo de enfriamiento, lo que evita defectos superficiales y la liberación abrupta de vapor.

1.1.1 Mecanismo de reacción en resoles

1.1.1.1. Hidroximetilación

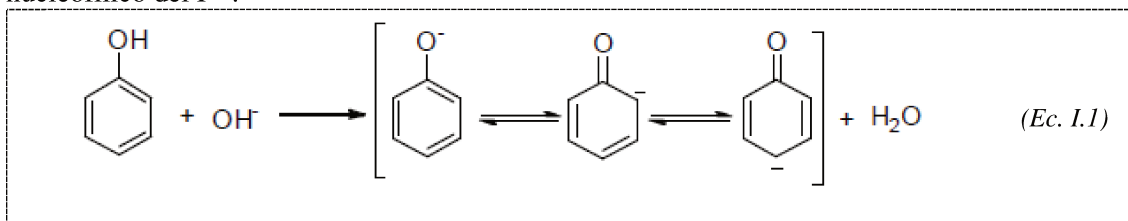
La síntesis de resinas fenólicas del tipo resol se lleva a cabo en medio fuertemente alcalino, empleando típicamente hidróxido de sodio (NaOH) como catalizador y relaciones molares

⁹ Knop, A., & Pilato, L. A., Springer, 1987.

¹⁰ Xu, C., & Ferdosian, F., Springer, 2017.

¹¹ Thébault, M., Müller, U., et al., Eur. J. Wood Wood Prod., 2017, 75, 853–876.

iniciales F/P entre 1:1 y 1:3¹². En estas condiciones, el P es rápidamente desprotonado para dar lugar al ión fenolato (*Ecuación 1.1*), que constituye la especie reactiva dominante en la primera etapa del proceso y que se estabiliza por resonancia. Esta desprotonación incrementa la densidad electrónica del anillo en posiciones *orto*- y *para*-, haciéndolas altamente susceptibles al ataque nucleofílico del F¹³.



A temperaturas moderadas, generalmente inferiores a 60 °C, predomina la etapa de hidroximetilación. En cada etapa del mecanismo, el ión fenolato reacciona con F, incorporando grupos metiloles (—CH₂OH, HM) para formar *orto*- y *para*-metilol fenoles, siendo esta última posición la predominante. Bajo condiciones de mayor disponibilidad de F, pueden formarse también especies di- y trimetiloladas, tal como se esquematiza en la *Figura 1.3*¹⁴. Estos fenoles mono-, di- y tri-metilolados actúan como precursores transitorios y posteriormente evolucionan hacia oligómeros de distinto tamaño, en función del contenido relativo de F, la basicidad del medio de reacción y la temperatura.¹⁵

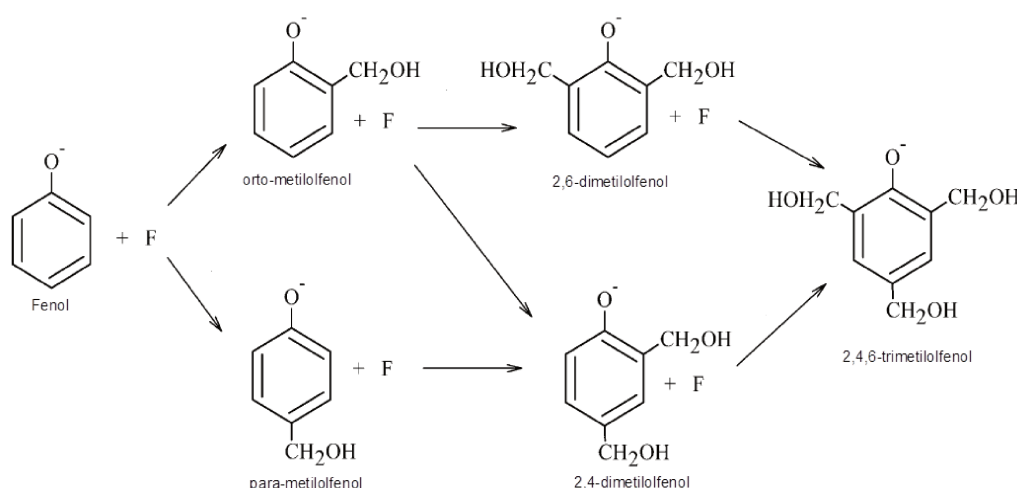


Figura 1.3. Mecanismo de formación de fenoles mono, di y trimetilolados propuesto por Freeman y Lewis (1954).

1.1.1.2. Condensación

A medida que avanza el proceso y se incrementa la temperatura por encima de ~60 °C, las reacciones de condensación comienzan a adquirir un rol predominante frente a la hidroximetilación. Si bien ambos tipos de reacciones pueden solaparse, especialmente a pH más bajos y temperaturas elevadas, el predominio de la condensación resulta decisivo para el desarrollo de la estructura macromolecular característica de los resoles¹⁶. El control de la temperatura y del tiempo de reacción permite regular el grado de avance de esta etapa y, en consecuencia, la obtención de resinas con distintos pesos moleculares medios y diferentes niveles de pre-reticulación. Este paso conduce al aumento del peso molecular y al desarrollo de la estructura característica de los resoles¹⁷.

¹² Knop, A., & Pilato, L. A., Springer, 1987; Valdez, D., & Nagy, E., Springer, 2010.

¹³ Gardziella, A., Pilato, L. A., & Knop, A., Springer, 2000.; Astarloa Aierbe, G., et al., Polymer, 2000, 41, 6797–6802.

¹⁴ Freeman, J. H., & Lewis, C. W., J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 2080–2087.

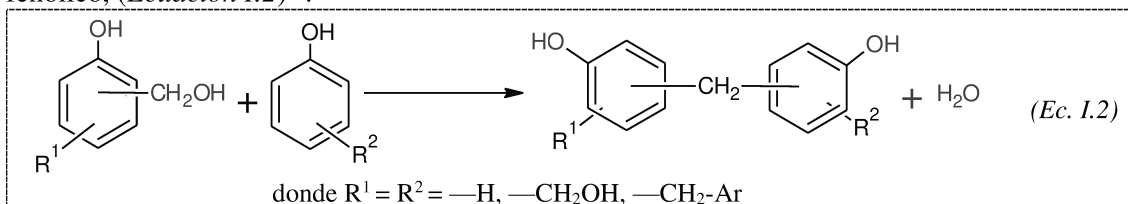
¹⁵ Valdez, D., & Nagy, E., Springer, 2010.

¹⁶ Astarloa Aierbe, G., et al., Polymer, 2000, 41, 6797–6802.

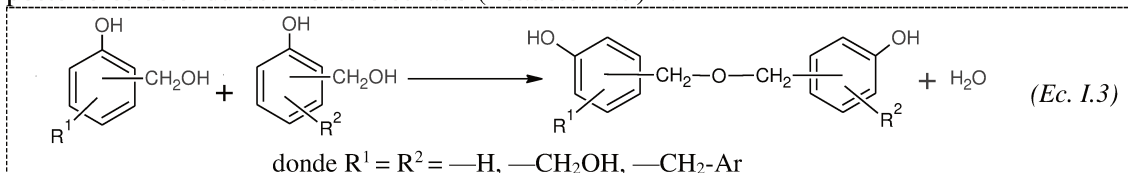
¹⁷ Izumi, A., et al., Polymer, 2011, 52, 4355–4361.

Desarrollo de un laminado biobasado de alta presión mediante el reemplazo parcial del fenol con lignina kraft de madera dura: Diseño, optimización y escalado

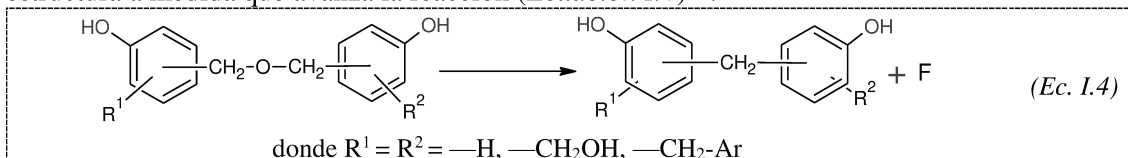
Durante la condensación, los hidroximetilfenoles reaccionan entre sí o con P libre, dando lugar a la formación de enlaces cruzados que definen la arquitectura inicial de los resoles. En medio fuertemente alcalino se favorece la formación de uniones metileno (MB), generadas por la reacción entre un grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$ y un hidrógeno activo en posiciones *orto*- o *para*- del anillo fenólico, (Ecuación I.2)¹⁸.



En contraste, la formación de puentes metiléneter (MEB) a partir de la condensación de dos grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$, con liberación de agua, conduce a estructuras de tipo dibencil éter, que constituyen parte del esqueleto estructural de estas resinas. No obstante, esta vía de reacción es termodinámicamente menos favorable bajo condiciones alcalinas, y generalmente requiere medios neutros o levemente ácidos, así como temperaturas elevadas, características de etapas posteriores de endurecimiento o curado (Ecuación I.3)¹⁹.

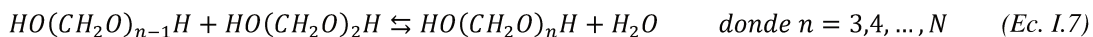
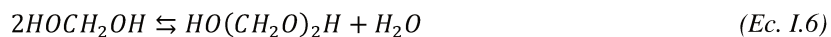


Un aspecto clave de estos puentes éter es su labilidad en medio acuoso básico, donde pueden sufrir hidrólisis con liberación de F. Este proceso permite la posterior reconversión hacia enlaces metileno, contribuyendo a la estabilización química del prepolímero y a la evolución de su estructura a medida que avanza la reacción (Ecuación I.4)²⁰.



1.1.1.3. Reacciones del F en solución acuosa

El F presenta en solución acuosa una serie de equilibrios que influyen de manera significativa en la cinética global de síntesis del resol. En solución acuosa, el F se encuentra mayormente en forma de glicol metilénico o metilenglicol (Ecuación I.5), el cual puede, a su vez, polimerizarse parcialmente hacia dimetilenglicol (Ecuación I.6) o poli(oximetilenglicol) de mayor grado de polimerización (Ecuación I.7).



Con el objetivo de estabilizar las soluciones comerciales de F y evitar su polimerización espontánea, suele adicionarse metanol. Este alcohol favorece la formación de hemiformales alifáticos, los cuales presentan mayor solubilidad que los oligómeros de oxi-metileno (Ecuación I.8).

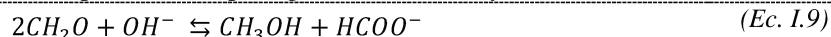


¹⁸ Tonge, L., Thermochemical Properties of Methylol Phenol Monomers and Phenol Formaldehyde Resoles, 2007.

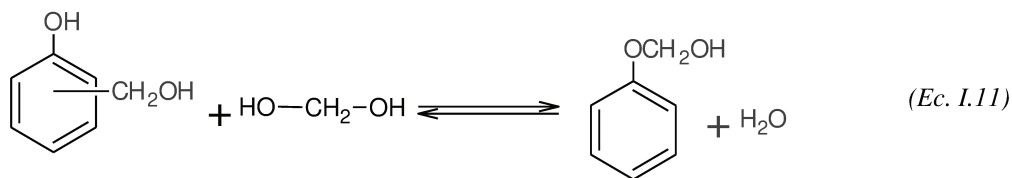
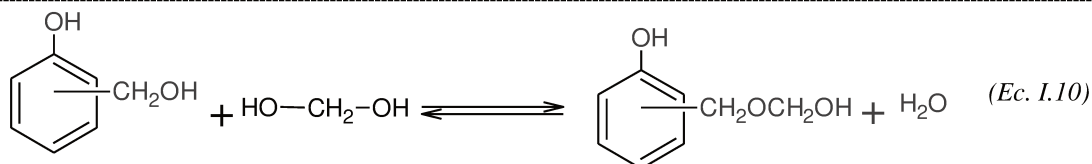
¹⁹ Knop, A., & Pilato, L. A., Springer, 1987.; Gardziella, A., Pilato, L. A., & Knop, A., Springer, 2000.

²⁰ Grenier-Loustalot, M. F., et al., Polymer, 1996, 37, 955-964.

Además, a pH superiores a 10, el F experimenta la reacción de Cannizzaro, donde reacciona en medio básico sufriendo desprotonación para generar formiato y metanol²¹ (Ecuación I.9).



Por otra parte, en la síntesis de resoles, en presencia de fenolato, una fracción del F —ya sea libre, hidratado o asociado al metanol— puede reaccionar de distintas formas. En particular, el F puede reaccionar con el grupo hidroxilo del P dando lugar a hemiformales aromáticos (Ecuación I.10), o bien con fenoles hidroximetilados formando hemiformales arílicos, como se muestra en la Ecuación I.11²². Estas especies actúan como intermediarios transitorios dentro del equilibrio global del sistema²³. Aunque su detección experimental es limitada, su formación resulta relevante debido a su capacidad para estabilizar el F, modular la reactividad de los metiloles y participar en etapas posteriores de condensación, por lo que deben considerarse al analizar la evolución estructural de los resoles.



I.2 Lignina: La alternativa para reemplazar fenol en resinas fenólicas

En los últimos años, la producción de HPDL ha crecido de manera notable y se estima que alcanzará los 18 mil millones de USD para 2035 (*Market Research Future*®, 2022). Este aumento en la demanda ha impulsado directamente la expansión del mercado de resinas proyectado en unas 15 millones de toneladas para 2030 con una tasa de crecimiento anual del 4,4 %²⁴. La fuerte dependencia de ambos sectores respecto de materias primas derivadas del petróleo, junto con el agotamiento de los recursos fósiles y las crecientes preocupaciones ambientales, refuerza la necesidad de avanzar hacia formulaciones más sostenibles mediante el uso de recursos renovables capaces de sustituir parcial o totalmente al P en la producción de resinas de PF²⁵, minimizando el impacto ambiental y mejorando la sostenibilidad del proceso²⁶.

La biomasa se presenta como la mejor alternativa para reemplazar el P, dado que es renovable, está fácilmente disponible como material de desecho, y produce productos con una menor huella de carbono. Sin embargo, la extracción de monómeros y productos químicos de recursos naturales puede ser compleja debido a la variabilidad en la composición química de la biomasa, los altos costos de extracción y procesamiento, los bajos rendimientos y la necesidad de técnicas no destructivas²⁷.

Dentro de las fuentes renovables de biomasa vegetal, los materiales lignocelulósicos están ganando importancia como sustitutos de los recursos fósiles. La incorporación de éstos, de origen maderero o no maderero, en compuestos poliméricos genera materiales con ventajas como peso ligero, bajo impacto ambiental, bajo costo, biocompatibilidad y biodegradabilidad²⁸.

²¹ Campbell, A. G., & Walsh, A. R., *J. Adhesion*, 1985, 18, 301–314.; Malutan, T., Nicu, R., & Popa, V. I., *BioResources*, 2008,3, 13-20.

²² Nicolau, V. V., Estenoz, D. A., & Meira, G. R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52, 18140–18152.

²³ Beaulieu, R. D., Zavitsas, A. A., & LeBlanc, J. R., *Journal of Polymer Science: Part A-1*, 1968, 6, 2541–2559.

²⁴ Argyropoulos, D. S., et al., *ChemSusChem*, 2023, 16, 1–16.

²⁵ Ahvazi, B., et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, 4, 5090–5105.; Yan, B., et al., *Bioresour. Technol.*, 2021, 321, 124503–124511.

²⁶ Jia, L., et al., *Environ. Pollut.*, 2020, 264, 114819–114827.; Gao, C., et al., *Compos. Part B: Eng.*, 2021, 205, 108530.

²⁷ Sarika, P. R., et al., *Polymers*, 2020, 12, 2237–2261.

²⁸ Taverna, M. E., et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2019, 136, 47712–47724.

Los materiales lignocelulósicos se componen de celulosa, hemicelulosa y lignina con una pequeña parte de otros extractos como cera y pectina. En estos materiales, la celulosa se presenta en forma de microfibrillas incrustadas en un conjunto de lignina y la hemicelulosa suele considerarse la matriz (Figura I.4).

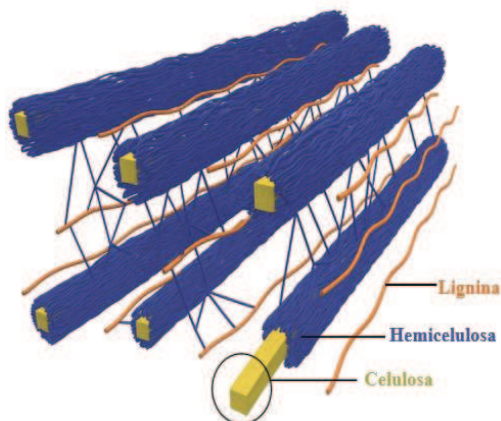


Figura I.4. Fibras de celulosa rodeadas de hemicelulosa y lignina.

La celulosa se forma como una cadena polimérica ordenada que contiene regiones cristalinas fuertemente empaquetadas y es responsable de la capacidad de carga del material lignocelulósico. La celulosa constituye la fracción mayoritaria y es un polisacárido lineal formado por glucosa unida por enlaces β -(1,4). Estas largas cadenas se agrupan mediante extensas redes de puentes de hidrógeno, formando microfibrillas altamente cristalinas que otorgan resistencia mecánica y estabilidad estructural.

Rodeando a estas microfibrillas se dispone la hemicelulosa, un conjunto heterogéneo de polisacáridos ramificados (xilanos, mananos, arabinanos, entre otros) de menor peso molecular y menor cristalinidad. Su función principal es actuar como matriz flexible que une y organiza las microfibrillas de celulosa, regulando la porosidad de la pared celular, facilitando la interacción con agua y sirviendo de nexo entre celulosa y lignina.

La lignina, por su parte, completa esta red actuando como un aglutinante tridimensional de naturaleza aromática. Se trata de un polímero amorfo y complejo, formado por unidades fenilpropanoides, que confiere rigidez, hidrofobicidad y resistencia frente al ataque químico y biológico²⁹. Su presencia en las capas secundarias de la pared celular “cemento” la red de celulosa–hemicelulosa, restringiendo la movilidad molecular y aumentando la resistencia a la compresión. Debido a su abundancia, la lignina se considera el segundo polímero natural más abundante después de la celulosa, representando aproximadamente el 17 % del peso y cerca de un tercio del contenido energético de la biomasa lignocelulósica³⁰.

Cualquier proceso que implique la separación del ensamblaje celulosa–hemicelulosa–lignina provoca modificaciones estructurales y, en mayor o menor medida, la degradación de sus componentes³¹. A nivel mundial, la lignina comercial o técnica se obtiene como subproducto o “residuo” de actividades agro-foresto-industriales, como la industria de la celulosa y el papel, los molinos arroceros, las empresas productoras de bioetanol de segunda generación, entre otras³², con una producción anual de más de 70 millones de toneladas³³; sin embargo, aproximadamente el 98 % de este material se utiliza como combustible, lo que implica la emisión de grandes cantidades de gases de efecto invernadero³⁴.

Las propiedades fisicoquímicas de las ligninas técnicas dependen fuertemente tanto del origen de la biomasa como del método empleado para su aislamiento. Por ello, cada tipo de lignina debe considerarse como un material distinto al momento de evaluar su potencial de aplicación³⁵. A pesar de su elevada disponibilidad, el aprovechamiento de la lignina en la producción de materiales de mayor valor agregado se ve limitado por su estructura intrincada y heterogénea, su reactividad difícil de predecir y la presencia de impurezas. En consecuencia, solo una fracción mínima (≤ 2 %) logra destinarse a materiales de mayor valor agregado³⁶.

I.2.1 Efecto de la biomasa de procedencia en la estructura de la lignina

²⁹ Isaac, E., Samson, A., & Adeosun, O., Springer, 2019.

³⁰ Gao, C., et al., *Compos. Part B: Eng.*, 2021, 205, 108530.; Xu, L., He, Z., Zhang, H., Wu, S., Dong, C., & Fang, Z., *Bioresour. Technol.*, 2021, 320, 124252.

³¹ Chiappero, L. R., et al., *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2025, 0123456789.

³² Lange, H., Decina, S., & Crestini, C., *Eur. Polym. J.*, 2013, 49, 1151–1173.

³³ Yan, B., et al., *Bioresour. Technol.*, 2021, 321, 124503–124511.

³⁴ Agarwal, A., Rana, M., & Park, J. H., *Fuel Process. Technol.*, 2018, 181, 115–132.; Argyropoulos, D. S., et al., *ChemSusChem*, 2023, 16, 1–16.

³⁵ Pang, B., et al., *Ind. Crops Prod.*, 2017, 108, 316–326.

³⁶ Upton, B. M., & Kasko, A. M., *Chem. Rev.*, 2016, 116, 2275–2306.

Desarrollo de un laminado biobasado de alta presión mediante el reemplazo parcial del fenol con lignina kraft de madera dura: Diseño, optimización y escalado

La lignina puede definirse como un material polifenólico resultante de una polimerización deshidrogenada mediada por enzimas de tres monómeros fenilpropanoides: los alcoholes *p*-cumarílico, coniferílico y sinapílico (Figura I.5 a, b y c, respectivamente). Estos monómeros aromáticos, obtenidos a través del fraccionamiento y depolimerización de la lignina, se dividen en los correspondientes radicales de estos monolignoles: *p*-hidroxifenilo (H), guayacilo (G) y siringilo (S) (Figura I.5 d, e y f, respectivamente)³⁷.

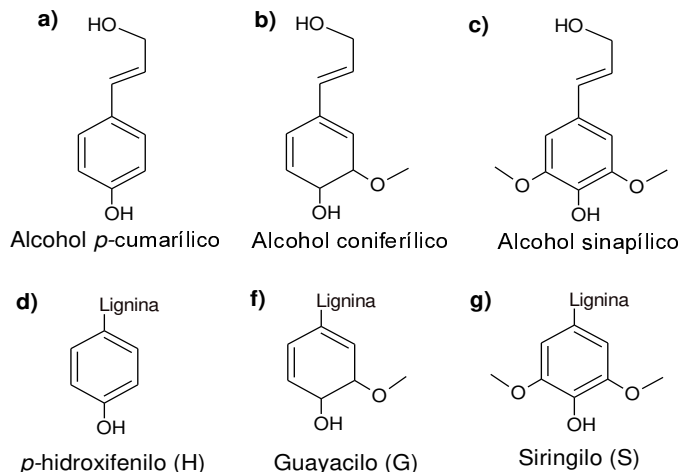


Figura I.5. Estructura de los monolignoles (a, b y c) y sus radicales (d, f y g).

A diferencia del P, que presenta tres sitios reactivos en las posiciones *orto*- y *para*- del anillo aromático, la lignina posee una reactividad más limitada debido a la sustitución de dichas posiciones por grupos estructurales propios de los monolignoles.

La unidad estructural básica de la lignina se trata de un compuesto fenólico con una cadena lateral de propano y uno o dos grupos metoxilo ($-\text{OCH}_3$) unidos al anillo aromático, ubicados en la posición C3 para las unidades G y en las posiciones C3 y C5 para las unidades S. Como consecuencia de este patrón de sustitución, las posiciones *para*- de sus anillos aromáticos se encuentran sustituidas y las posiciones *orto*- pueden estar parcial o totalmente bloqueadas, de modo que cada anillo aromático puede presentar dos (H), uno (G) o ningún (S) sitio reactivo disponible³⁸.

La proporción relativa de estas unidades, así como el contenido total de lignina, dependen fuertemente de la especie vegetal y de su entorno de crecimiento, permitiendo clasificarla en lignina de maderas blandas (gimnospermas), lignina de maderas duras (angiospermas leñosas) y lignina de fuentes no madereras (como las gramíneas)³⁹, con contenidos típicos de 27–32 %, 18–25 % y 14–25 %, respectivamente.

Como se resume en la Tabla I.1, las ligninas de maderas blandas están formadas predominantemente por unidades G, mientras que las de maderas duras presentan combinaciones de unidades G y S, y las provenientes de gramíneas contienen mezclas de unidades H, G y S⁴⁰. La mayor proporción de unidades S en las maderas duras, caracterizadas por un grupo $-\text{OCH}_3$ adicional, si bien incrementa la densidad electrónica del anillo aromático, bloquea estéricamente determinadas posiciones reactivas, limitando la accesibilidad a los sitios de acoplamiento y, en consecuencia, las reacciones de condensación, lo que confiere a estas ligninas una estructura más lineal⁴¹. En contraste, las ligninas de maderas blandas, ricas en unidades G, presentan una mayor disponibilidad de posiciones aromáticas libres, dando lugar a estructuras más condensadas y reticuladas⁴².

³⁷ Alonso, M. V., et al., J. Appl. Polym. Sci., 2001, 82, 2661–2668.; Lin, S., & Dence, C., Springer, 1992; Liu, J., et al., Prog. Polym. Sci., 2021, 113, 101353.

³⁸ Kobayashi, S., Abe, A., & Dusek, K., Springer, 2010.

³⁹ Isaac, E., Samson, A., & Adeosun, O., Springer, 2019; Kirk, T. K., Higuchi, T., & Chang, H. M., CRC Press, 2018.

⁴⁰ Guerra, A., et al., Phytochemistry, 2007, 68, 2570–2583.; Gonzalez-Vogel, A., et al., Sensors Actuat. B Chem., 2019, 295, 186–193.; Ridho, M. R., et al., Adv. Mater. Sci. Eng., 2022.; Lange, H., Decina, S., & Crestini, C., Eur. Polym. J., 2013, 49, 1151–1173; Isaac, E., Samson, A., & Adeosun, O., Springer, 2019.

⁴¹ Lu, F., & Ralph, J., Elsevier, 2010, 169–207.

⁴² Ghorbani, M. et al., Eur. J. Wood Prod., 2018, 76(2), 481–487.

Tabla I.1. Composición de unidades de lignina en diferentes fuentes de biomasa.

| Fuente de biomasa | Unidades H, % | Unidades G, % | Unidades S, % |
|-------------------|---------------|---------------|---------------|
| Madera blanda | < 5 | > 95 | Trazas |
| Madera dura | 0-8 | 25-50 | 46-75 |
| No maderera | 5-33 | 33-80 | 20-54 |

Esta disponibilidad diferencial de sitios reactivos en las unidades H, G y S determina los tipos de enlaces intermonoméricos que pueden formarse durante la biosíntesis de la lignina. En términos generales, las unidades H y G, que disponen del sitio C5 libre, pueden participar en una mayor variedad de acoplamientos, mientras que las unidades S, al presentar la posición C5 sustituida, exhiben una reactividad más restringida. Los principales tipos de enlaces presentes en ligninas, así como su ocurrencia relativa según la fuente de biomasa, se ilustran esquemáticamente en la *Figura I.6* y se resumen en la *Tabla I.2*⁴³.

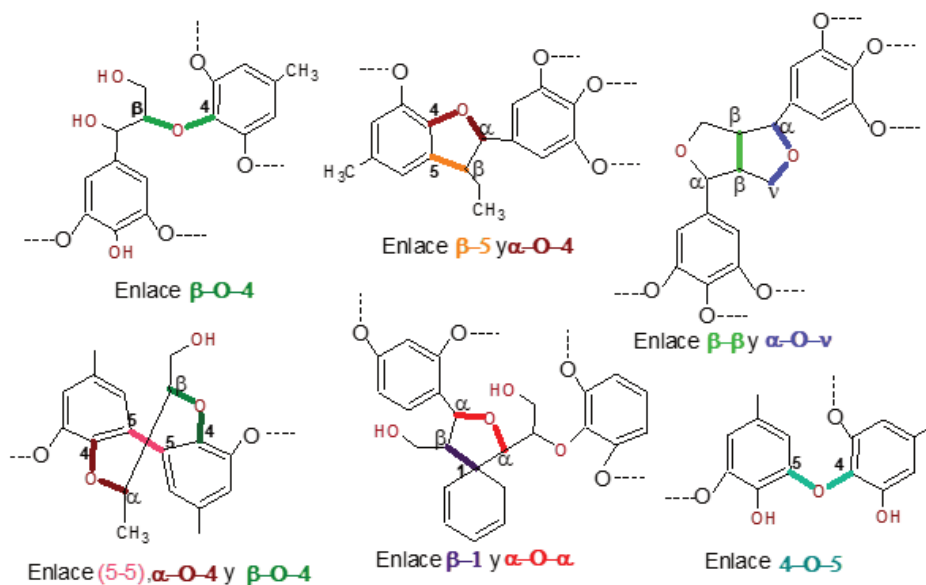


Figura I.6. Tipos de enlaces más comunes encontrados en ligninas.

Tabla I.2. Tipos de enlaces intermonoméricos característicos de las ligninas de distintas fuentes de biomasa.

| Tipo de enlace | Madera blanda, % | Madera dura, % | No maderera, % |
|---|------------------|----------------|----------------|
| β -O-4 | 45-60 | 60-62 | 74-84 |
| β -5 y α -O-4 | 9-12 | 3-11 | 5-11 |
| β - β y α -O- γ | 2-6 | 3-12 | 1-7 |
| (5-5), α -O-4 y β -O-4 | 5-7 | < 1 | – |
| β -1 y α -O- α | 2 | 2 | – |
| 4-O-5 | 1-9 | 1-7 | – |

Desde el punto de vista estructural, el enlace β -O-4 es el más abundante en ligninas provenientes de todos los tipos de biomasa, aunque su proporción varía significativamente según el origen. Las ligninas de fuentes no madereras presentan el mayor contenido de este tipo de enlace, seguidas por las de maderas duras y, finalmente, las de maderas blandas. A pesar de la elevada proporción de unidades G, las ligninas de maderas blandas son las más difíciles de degradar durante la fabricación de pasta, debido a su alto grado de condensación, reticulación y ramificación.

En contraste, las ligninas de maderas duras, enriquecidas en unidades S, tienden a formar enlaces éter relativamente débiles, tales como β -O-4, α -O-4 y 4-O-5, lo que favorece su ruptura durante el despulpa y conduce a ligninas de menor peso molecular y escasa ramificación. Por

⁴³ Chen, H., Springer, 2014, 25–71.; Lu, F., & Ralph, J., Elsevier, 2010, 169–207.

el contrario, las unidades H y G, que carecen de grupos $-\text{OCH}_3$ o poseen solo uno, respectivamente, pueden formar enlaces C-C más estables, tanto durante la biosíntesis vegetal como bajo condiciones alcalinas de despulpado, los cuales son más resistentes a la degradación.

En el caso de las gramíneas, las unidades H se encuentran mayoritariamente conectadas mediante enlaces $\beta\text{-O-4}$, también fácilmente degradables, lo que contribuye a una estructura menos condensada y con mayor accesibilidad química⁴⁴.

I.2.2 Efecto del proceso de pulpa en la estructura de la lignina

Las tecnologías de fabricación de pasta de papel, ampliamente aplicadas a escala industrial, tienen como propósito romper los enlaces que integran el ensamblaje lignina-hemicelulosa-celulosa, permitiendo la solubilización de la lignina y la hemicelulosa y la posterior recuperación de las fibras de celulosa para la producción de papel y pasta. Estos procesos se agrupan en cuatro categorías principales: química, semiquímica, químico-mecánica y mecánica. En los métodos con mayor proporción de tratamiento químico, las fibras permanecen más intactas y se obtiene una pulpa de mayor pureza y calidad⁴⁵.

La estructura, pureza y propiedades químicas de la lignina extraída dependen de manera decisiva del proceso de deslignificación aplicado (*Figura I.7*). En la industria papelera, los procesos de deslignificación química se agrupan en rutas que incorporan azufre y rutas libres de azufre, entre las cuales se distinguen cuatro procesos principales: kraft, sulfito, soda y organosolv. De estos procesos se obtienen, respectivamente, las denominadas ligninas técnicas: lignina kraft, lignosulfonatos, lignina soda y lignina organosolv⁴⁶.

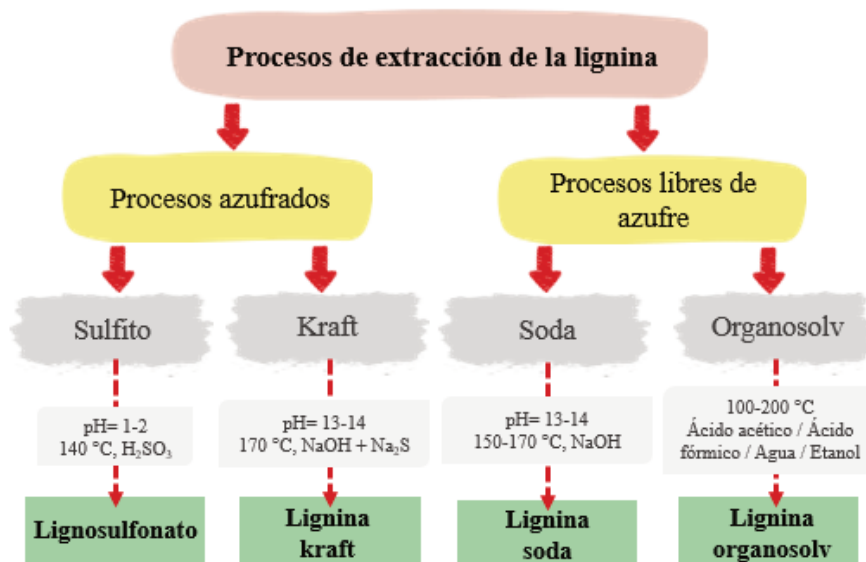


Figura I.7. Representación esquemática de los diferentes tipos de lignina en función a su proceso de extracción.

En el proceso al sulfito, la lignina se recupera en forma de lignosulfonatos, polímeros aniónicos obtenidos a partir del licor negro generado durante el despulpado. Este proceso emplea soluciones acuosas de ácido sulfuroso y/o de sus sales (bisulfitos o sulfitos), generadas *in situ* por disolución de dióxido de azufre en agua en presencia de un catión metálico adecuado. Las especies sulfitantes permiten la ruptura de los enlaces entre la lignina y los polisacáridos, así como la introducción de grupos sulfonato en la estructura lignínica. Las propiedades fisicoquímicas de los lignosulfonatos dependen fuertemente del catión presente (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} o NH_4^+), dando lugar a distintas variantes comerciales. Estos materiales pueden aislarse mediante técnicas como

⁴⁴ Chen, H., Springer, 2014.; Ekielski, A., & Kumar Mishra, P., Int. J. Mol. Sci., 2021, 22, 63–87.; Ek, M., Gellerstedt, G., & Henriksson, G., De Gruyter, 2019.

⁴⁵ Ek, M., Gellerstedt, G., & Henriksson, G., De Gruyter, 2009.

⁴⁶ Xu, C., & Ferdosian, F., Springer, 2017.

precipitación con alcohol, diálisis, electrodiálisis, ultrafiltración, exclusión iónica o extracción con aminas⁴⁷.

En el proceso kraft, la deslignificación del material lignocelulósico se lleva a cabo mediante el tratamiento con una mezcla alcalina de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio, a altas temperaturas (≈ 170 °C). Bajo estas condiciones se rompen los enlaces entre la lignina y los polisacáridos, generándose un licor negro que contiene lignina parcialmente degradada, agua, compuestos inorgánicos y diversas especies de azufre. La lignina kraft se recupera posteriormente por precipitación por acidificación, generalmente mediante la reducción del pH con ácido sulfúrico o dióxido de carbono⁴⁸.

La lignina soda se obtiene a partir de un despulpado alcalino utilizando soluciones de NaOH, y se aplica principalmente a materiales no madereros como trigo, bagazo y lino, así como, en menor medida, a maderas duras. El proceso se desarrolla a pH elevados (11–13) y temperaturas entre 150 y 170 °C. Si bien presenta una menor selectividad, dado que pueden degradarse tanto la lignina como los carbohidratos, su principal ventaja radica en la ausencia de azufre⁴⁹. La lignina soda se recupera mediante acidificación, generalmente por adición de ácidos minerales, lo que induce su precipitación y posterior separación por filtración o centrifugación⁵⁰.

Finalmente, en el proceso organosolv, la deslignificación se realiza en presencia de un disolvente orgánico acuoso, a temperaturas comprendidas entre 100 y 200 °C, empleando ácidos o catalizadores adecuados para promover la ruptura de los enlaces aril-éter, en particular los enlaces α -O-4. Entre los disolventes más utilizados se encuentran acetona, metanol, etanol, butanol, etilenglicol, ácido fórmico y ácido acético, solos o en mezcla. La lignina organosolv se recupera posteriormente mediante precipitación o separación del disolvente⁵¹.

I.2.3 Propiedades de las ligninas

Los grupos funcionales presentes en la lignina constituyen el factor clave que gobierna tanto su potencial de transformación en productos de alto valor agregado como su comportamiento térmico y macromolecular. Las ligninas técnicas contienen una combinación de grupos no polares (fragmentos aromáticos y cadenas alifáticas residuales), grupos polares (enlaces éter, carbonilos, grupos $-\text{OCH}_3$ y grupos hidroxilos alifáticos ($\text{R}-\text{OH}$)) y grupos ionizables, principalmente hidroxilos fenólicos ($-\text{phOH}$) y carboxílicos⁵².

Cabe señalar que, durante los procesos de pulpado, la estructura original de la lignina sufre modificaciones significativas. Además de las reacciones de hidrólisis y depolimerización que reducen su masa molecular, se producen reacciones de condensación, particularmente bajo condiciones alcalinas y de elevada temperatura. Estas reacciones conducen a la formación de nuevas uniones carbono-carbono y a un aumento del grado de reticulación, afectando la distribución de grupos funcionales, la densidad de enlaces intermoleculares y la movilidad de las cadenas.

Como se mencionó en la sección I.2.1, la proporción relativa de estas funcionalidades depende del origen de la biomasa y del método de aislamiento empleado, que determinan además la masa molecular, la densidad de enlaces intermoleculares y la movilidad de las cadenas⁵³.

En concordancia con lo expuesto previamente, la *Tabla I.3* resume de manera comparativa cómo el proceso de deslignificación influye directamente sobre las propiedades fisicoquímicas y térmicas de las ligninas técnicas⁵⁴, incluyendo el contenido de azufre y cenizas, la cantidad de grupos $-\text{phOH}$ y $-\text{OCH}_3$, el grado de pureza, los pesos moleculares promedio en peso (\overline{M}_w), la dispersidad (Đ), las temperaturas características de transición vítrea (T_g) y degradación térmica (T_d), así como su comportamiento de solubilidad.

⁴⁷ Ahvazi, B., et al., ACS Sustainable Chem. Eng., 2016, 4, 5090–5105.; Isaac, E., Samson, A., & Adeosun, O., Springer, 2019.; Xu, C., & Ferdosian, F., Springer, 2017.

⁴⁸ Gonçalves, D., et al., Polymers, 2021, 13, 4086–4117.

⁴⁹ Macfarlane, A. L., Mai, M., & Kadla, J. F., Woodhead Publishing, 2014, 659–692.; Chen, H., Springer, 2014.

⁵⁰ Laurichesse, S., & Avérous, L., Prog. Polym. Sci., 2014, 39, 1266–1290.

⁵¹ De Souza, R. E., et al., J. Appl. Biotechnol. Bioeng. Rev., 2020, 7(C), 100–105.

⁵² Ruwoldt, J., Surfaces, 2020, 3, 622–648.

⁵³ Adler, E., Ind. Eng. Chem., 1957, 49, 1377–1383.; Lin, S., & Dence, C., Springer, 1992.

⁵⁴ Mastrolitti, S., et al., Sustainable Lignin Valorization: Technical Lignin, Processes and Market Development, 2021.

Desarrollo de un laminado biobasado de alta presión mediante el reemplazo parcial del fenol con lignina kraft de madera dura: Diseño, optimización y escalado

Tabla I.3. Propiedades fisicoquímicas de las ligninas en función de su proceso de extracción.

| Proceso de extracción | Azufre, % | Cenizas, % | — phOH, % | — OCH ₃ , % | Pureza | \overline{M}_w , g mol ⁻¹ | Đ | Tg, °C | Td, °C | Solubilidad |
|-----------------------|-----------|------------|-----------------|------------------------------|------------------|--|-------------|-----------------|-----------------|---|
| Kraft | 1-1,7 | 2-6 | 2,6- 4,5 | 11-14 | Alta | 1000- 5000 | 2-8 | 124 - 169 | ~ 450 | Solventes orgánicos / Medio alcalino |
| Lignosulfonato | 5,8-8 | 4-8 | 2,0- 2,5 | ~9 | Moderada baja | 1000 - 50000 | 2,5- 7,0 | ~ 130 | ~ 300 | Medio acuoso |
| Soda | 0-1 | 2-5 | 2,9- 5,1 | 10-19 | Moderada alta | 2000- 10000 | 2,0- 5,2 | 140 - 185 | 200 - 300 | Medio acuoso alcalino |
| Organosolv | 0 | 0,5-2 | 3,7- 3,4 | ~15 | Alta | 1000- 6000 | 1,5- 4,4 | 97- 130 | 350- 370 | Solventes orgánicos / Medio alcalino |

Desde el punto de vista térmico y macromolecular, las ligninas técnicas se comportan como materiales termoplásticos, cuyo comportamiento está fuertemente condicionado por la temperatura y por su distribución de pesos moleculares. La Tg define el umbral a partir del cual la lignina pasa de un estado rígido a uno con mayor movilidad segmentaria⁵⁵, mientras que la Td corresponde a la temperatura de máxima velocidad de degradación térmica (Tmax) determinada a partir de la curva DTG⁵⁶. Por su parte, la estructura macromolecular de la lignina se describe mediante el Đ, definido como la relación entre masas molares promedio en peso y en número (\overline{M}_w y \overline{M}_n , respectivamente), el cual aporta información sobre la heterogeneidad estructural del polímero. En conjunto, estos parámetros permiten racionalizar las diferencias observadas entre ligninas técnicas obtenidas a partir de distintas biomásas y procesos de extracción⁵⁷.

Las ligninas kraft se caracterizan por la presencia de azufre en el rango de 1–1,7 %, incorporado principalmente durante el proceso de cocción alcalina en forma de grupos tiol alifáticos⁵⁸. El contenido moderado de cenizas (2–6 %) refleja la presencia residual de compuestos inorgánicos provenientes del licor de cocción, lo que puede influir en su comportamiento térmico y en aplicaciones de mayor exigencia, e influye en su mayor pureza. Estas ligninas presentan elevado contenido de grupos —phOH (2,6–4,5 %) y un contenido moderado de grupos —OCH₃ (11–14 %), reflejando una estructura aromática altamente funcionalizada. Desde el punto de vista macromolecular, exhiben pesos moleculares promedio en un rango relativamente acotado (1000–5000 g mol⁻¹) y valores de Đ moderados (2–8) en comparación con otras ligninas técnicas, particularmente los lignosulfonatos. Esta condensación estructural, junto con la elevada densidad de grupos fenólicos, se traduce en valores relativamente altos de Tg (124-169 °C) y en una elevada estabilidad térmica, con temperaturas de descomposición del orden de 450 °C. Su solubilidad se limita a medios alcalinos y solventes orgánicos, en concordancia con la ausencia de grupos ionizables fuertes. La abundancia de grupos fenólicos explica su elevada reactividad y su extendido uso en formulaciones fenólico–formaldehído.

Los lignosulfonatos presentan el mayor contenido de azufre (5,8–8 %) incorporado en forma de grupos sulfonato ionizables⁵⁹, lo que explica su elevada solubilidad en medio acuoso y la presencia de fenómenos de asociación iónica⁶⁰. Sin embargo, el alto contenido de cenizas, asociado a la presencia residual de sales inorgánicas del proceso al sulfito, se traduce en un menor grado de pureza respecto de otras ligninas técnicas y contribuye, junto con la funcionalización

⁵⁵ Huang, J., Fu, S., & Gan, L., Elsevier Inc., 2019, 163–180; Laurichesse, L., & Avérous, L., Prog. Polym. Sci., 2014.

⁵⁶ M. Brebu, C. Vasile, 'Thermal degradation of lignin - A Review', Cellulose chemistry and technology 44(9), 2010:353–363.

⁵⁷ Glasser, W. G., Dav, V., & Frazier, C. E., J. Wood Chem. Technol., 1993, 13, 545–559.; Rogosic, M., Mencer, H. J., & Gomzi, Z., Eur. Polym. J., 1996, 32, 1337–1344.

⁵⁸ Kai, D., et al., Green Chemistry, 2016, 18(5), 1175–1200.

⁵⁹ Ruwoldt, J., Surfaces, 2020, 3, 622–648.

⁶⁰ Lugovitskaya, T. N., & Naboychenko, S. S., Colloids and Surfaces A, 2020, 602, 125127.

sulfonada, a su menor estabilidad térmica. En la *Tabla I.3* se observa que estos materiales poseen los rangos más amplios de masa molecular y los mayores valores de \bar{M}_w , lo que evidencia una marcada heterogeneidad estructural. El contenido de grupos $-phOH$ es menor que en las ligninas kraft, mientras que el contenido de grupos $-OCH_3$ resulta menor ($\sim 9\%$). Desde el punto de vista térmico, presentan valores de T_g cercanos a $130\text{ }^\circ\text{C}$ y una estabilidad térmica inferior ($T_d \approx 300\text{ }^\circ\text{C}$), consistente con una estructura menos condensada. Estas características limitan su aplicación en sistemas termoestables de alta exigencia, pero favorecen su uso como dispersantes o aditivos hidrosolubles.

La lignina soda se caracteriza por un bajo contenido de azufre ($0-1\%$) y por un contenido relativamente elevado de grupos $-phOH$ y $-OCH_3$. El contenido moderado de cenizas ($2-5\%$) se atribuye a la presencia residual de sales inorgánicas provenientes del proceso alcalino, lo que se traduce en una pureza moderada-alta, superior a la de los lignosulfonatos, pero inferior a la observada en las ligninas kraft. Desde el punto de vista macromolecular, sus masas moleculares se ubican en un rango intermedio, con valores \bar{M}_w moderados ($\approx 2,4-3,6$). Los valores de T_g ($140\text{ }^\circ\text{C}-185\text{ }^\circ\text{C}$) y T_d ($200\text{ }^\circ\text{C}-300\text{ }^\circ\text{C}$) indican una estabilidad térmica moderada, inferior a la de las ligninas kraft, pero comparable o superior a la de los lignosulfonatos. La ausencia de grupos sulfonato explica su insolubilidad en agua, aunque mantiene buena solubilidad en medio alcalino, en concordancia con el carácter del proceso de extracción.

Finalmente, las ligninas organosolv se distinguen por su elevada pureza, asociada a la ausencia de azufre y a su bajo contenido de cenizas ($\leq 2\%$), así como por contenidos relativamente altos de grupos $-phOH$ y $-OCH_3$, lo que favorece su desempeño en aplicaciones químicas de mayor valor agregado. Desde el punto de vista macromolecular, presentan los menores pesos moleculares y distribuciones más estrechas ($\bar{M}_w \approx 2,5$), en concordancia con procesos de extracción menos severos que preservan en mayor medida los enlaces éter de la lignina nativa y limitan las reacciones de condensación. Estas características se reflejan en valores de T_g más bajos ($97\text{ }^\circ\text{C}-130\text{ }^\circ\text{C}$) y en una buena estabilidad térmica ($T_d \approx 350\text{ }^\circ\text{C}-370\text{ }^\circ\text{C}$). Su elevada solubilidad en solventes orgánicos y en medio alcalino, junto con su similitud estructural con la lignina original, las convierte en candidatas atractivas para aplicaciones químicas de alto valor agregado⁶¹.

I.2.4 Ligninas técnicas según la industria

La producción mundial de lignina kraft, soda, lignosulfonato y organosolv varía significativamente, con aplicaciones específicas en distintas industrias. El proceso kraft domina ampliamente el sector, representando alrededor del 85% de la producción mundial de pasta⁶², y, según ICIS Chemical Business (2017), se estima que la producción de lignina kraft alcanzará 1,7 millones de toneladas para 2025⁶³. Los lignosulfonatos, también presentan una considerable participación en el mercado, principalmente en aplicaciones de construcción como aditivos en concreto⁶⁴ y como adhesivo, dispersante y material de refuerzo en polímeros⁶⁵. En contraste, la producción de ligninas soda y organosolv es menor en comparación, destinándose mayormente a aplicaciones especializadas de mayor valor agregado, favorecidas por su bajo contenido de azufre y mayor pureza, como en el desarrollo de biomateriales termoplásticos y productos químicos avanzados⁶⁶.

En este contexto, la *Tabla I.4* presenta ejemplos representativos de ligninas técnicas actualmente disponibles o reportadas a escala industrial abarcando distintos procesos de extracción junto con sus principales aplicaciones industriales.

Si bien la tabla incluye una amplia variedad de productores y marcas comerciales, esta Tesis se focaliza en ligninas kraft de origen industrial, en función de su mayor disponibilidad a escala real, relevancia tecnológica y potencial de aplicación en formulaciones fenólicas para laminados de alta presión.

⁶¹ Mastrolitti, S., et al., Sustainable Lignin Valorization: Technical Lignin, Processes and Market Development, 2021.

⁶² Tribot, A., et al., Eur. Polym. J., 2019, 112, 228-240.

⁶³ Lourençon, T. V., et al., Holzforschung, 2020, 74, 175-183.

⁶⁴ Demuner, I. F., et al., BioResources, 2019, 14, 7543-7581.

⁶⁵ Hemmilä, V., et al., Waste Biomass Valor., 2020, 11, 835-845.

⁶⁶ Bhattacharyya, S., Matsakas, L., & Rova, U., J. Appl. Polym. Sci., 2020, 1-15.; Yuan, Z., Tymchyshyn, M., & Charles, C., ChemCatChem, 2016, 8, 1968-1976.; Inwood, J. P., Pakzad, L., & Fatehi, P., Ind. Crops Prod., 2018, 113, 53-70.

Desarrollo de un laminado biobasado de alta presión mediante el reemplazo parcial del fenol con lignina kraft de madera dura: Diseño, optimización y escalado

Tabla I.4. Ligninas técnicas presentes en el mercado.

| Tipo de extracción | Empresa | Nombre comercial | Aplicaciones principales |
|---------------------------|---|--|---|
| Kraft | Ingevity (USA) | Indulin AT / Reax | Dispersante (agroquímicos, tintas, limpieza); adhesivos; caucho y plásticos. |
| | Borregaard (Noruega) | BioLignin™ / Arbo™ | Compuestos, polímeros; limpieza; dispersantes (agroquímicos, textil). |
| | Suzano (Brasil) | Ecolig™ / Kraftlig™ | Adhesivos, resinas, concreto, polímeros, plásticos, agricultura. |
| | Domtar (USA) | Polybind / BioChoice™ | Adhesivos, recubrimientos, paneles de madera, carbón activado, resinas fenólicas. |
| | Stora Enso (Finlandia) | Lineo® / Lignode® | Bio-asfalto, baterías, resinas fenólicas, materiales compuestos, fibras de carbono. |
| | Westfraser (Canadá) | LignoForce™ | Contrachapados (madera terciada). |
| | Valmet (Finlandia) | LignoBoost® lignin | Polímeros, plásticos, concreto, agroquímicos. |
| | Sarkanda (USA) | Protobind™ 1000 | I+D de biopolímeros, plásticos, recubrimientos. |
| Lignosulfonato | Borregaard (Noruega) | Borresperse™ / Dustex™ / Vixilex MG / Vixilex CA | Concreto, alimentación animal, minería, morteros, textiles, limpieza. |
| | Shenyang Xingzhenghe Chemical Co. (China) | Wanhao® | Concreto, cuero, minería. |
| | RAYONIER advanced materiales (Francia, USA, Canadá) | Rayonier™ Lignosulfonates | Fibras de alto desempeño y alta pureza; biopolímeros. |
| | La rochette venizel (Francia) | Lignosulfonates LV® | Fibras de alto desempeño y alta pureza; biopolímeros. |
| | Cartier burgo (Italia) | Burgo Lignosulfonates | Mezclas cementicias, agentes tensioactivos, negro de humo, emulsiones, colorantes, aglutinantes y resinas, estabilización de suelos, curtido, cerámicos y ladrillos refractarios, detergentes industriales, productos antiparasitarios, acondicionamiento de barros, tratamiento de aguas y flotación de minerales. |
| | Nippon paper chemicals (Japón) | Vanillex® / Pearllex® | Aglutinantes, adhesivos para madera, promotores para pinturas, recubrimientos, tintas y adhesivos, paragolpes, piezas interiores, films de embalaje y tintas adhesivas y de impresión. |
| | LignoTech (USA) | Marasperse® | Agroquímicos, perforación de pozos, cerámica. |
| | Green Agrochem (China) | Lignex™ | Agricultura, cemento, alimentos. |

Tabla I.4. Ligninas técnicas presentes en el mercado (continuación).

| Tipo de extracción | Empresa | Nombre comercial | Aplicaciones principales |
|--------------------|--|------------------|---|
| Soda | Advanced Lignin Manufacturing Pvt. Ltd (India) | Protobind™ | Resinas fenólicas, dispersantes. |
| | Greenvalue SA (China-India) | Protobind™ | Madera, adhesivos, resinas para laminados de alta presión (HPL), aglutinantes para arena y materiales refractarios. |
| | Borregaard (Noruega) | PuroLigno® | Resinas adhesivas, químicos especiales. |
| | Lignostar (Países Bajos) | PuroVita™ | Agroquímicos, alimentos, cosméticos, fármacos. |
| Organosolv | Repap Enterprises Inc. (Canadá) | Alcell® | Resinas, adhesivos. |
| | CIMV (Francia) | Biolignin® | Adhesivos, elastómeros, fibras de carbono, poliuretanos, poliésteres |
| | Lignol Innovations (Canadá) | LIGNOL® | Biopolímeros, aditivos. |

En Sudamérica, las especies de *Eucalyptus spp.* constituyen la principal fuente de fibra para la industria de pulpa y papel, especialmente en Argentina, Chile y Uruguay⁶⁷. En este contexto, en 2019 Suzano inauguró la primera planta a escala mundial dedicada a la extracción de lignina kraft de eucalipto, con una capacidad de producción de 20 mil toneladas anuales. En línea con esta relevancia regional, Suzano S.A. se destaca como el proveedor de la lignina kraft técnica empleada en esta Tesis, suministrando lignina de eucalipto de calidad industrial que constituye la base de las formulaciones estudiadas.

En Argentina, la producción anual de pulpa de celulosa alcanza aproximadamente 900 mil toneladas. Sin embargo, el licor negro generado durante la cocción de la madera se quema íntegramente en calderas de recuperación, destinándose a la producción de vapor y energía eléctrica, sin recuperar lignina como coproducto. Actualmente no existe producción local de ligninas comerciales, aunque la empresa Celulosa Argentina evaluó la posibilidad de implementar el proceso LignoBoost® de Metso, cuya viabilidad se estimó con un precio de venta de lignina cercano a 500 USD por tonelada. En este contexto, el desarrollo de metodologías para la obtención y aplicación de ligninas permitiría sentar las bases para una futura producción nacional, promoviendo esquemas de biorrefinería basados en el aprovechamiento de biomasa lignocelulósica residual, reduciendo la dependencia de materias primas fósiles y fortaleciendo la integración industrial entre los sectores papelerero, agrícola y químico.

I.3 Síntesis de resinas de Lignina-Fenol-Formaldehído y proceso de curado

Si bien los principales estudios sobre la sustitución de P por lignina están asociados a la síntesis de adhesivos para madera, contrachapados y tableros de partículas orientadas (OSB)⁶⁸, los antecedentes vinculados a su aplicación en laminados son escasos y se resumen en la Tabla I.5⁶⁹. Esta limitación responde en gran medida a la menor reactividad intrínseca de la lignina en comparación con el P, así como a las exigencias más severas asociadas al proceso de curado en la fabricación de laminados de alta presión.

⁶⁷ Vallejos, M. E., Kruiyanski, J., & Area, M. C., *Biofuel Res. J.*, 2017, 15, 654–667.

⁶⁸ Campbell, A. G., & Walsh, A. R., *J. Adhes.*, 1985, 18(4), 301–314.; Abdelwahab, N. A., & Nassar, M. A., *Pigment Resin Technol.*, 2011, 40(3), 169–174.; Galdino, D. S. et al., *Polymers*, 2023, 15(2); Ghorbani, M., Liebner, F. et al., *BioResources*, 2016, 11, 6727–6741.; Kalami, S. et al., *Ind. Crops Prod.*, 2018, 125, 520–528.; Govender, P. et al., *For. Prod. J.*, 2020, 70(20), 503–511; Luo, B. et al., *Polymers*, 2020, 12(8).

⁶⁹ Nemeč, M., Hájková, K., & Hýsek, S., *Materials*, 2023, 16, 2669; Taverna, M. E., Tassara, O., et al., *Waste Biomass Valor.*, 2017, 10(3), 585–597; Taverna, M. E., Ollearo, R., et al., *Bioresources*, 2015, 10(4), 8325–8338.; Mahendran, A. R., et al., *J. Adhes. Sci. Technol.*, 2010, 24, 1553–1565.; Ghorbani, M. et al., *Eur. J. Wood Prod.*, 2018, 76(2), 481–48; Thébault, M., Li, Y., et al., *Journal of Renewable Materials*, 2020, 8(10), 1181–1198.

Tabla I.5. Aplicaciones en laminados de resinas de Lignina-Fenol-Formaldehído.

| Autores | Tipo de lignina | Reemplazo de P, % m/m | Modificación |
|------------------------|---|-----------------------|-------------------|
| Nemec et al., 2023 | Kraft ^a | ≤5 | – |
| Taverna et al., 2015 | Lignosulfonato de sodio ^a , kraft ^a | 10 | Hidroximetilación |
| Mahendran et al., 2010 | Kraft | 20 | Hidroximetilación |
| Taverna et al., 2017 | Kraft ^a | ≤30 | Hidroximetilación |
| Ghorbani et al., 2018 | Kraft ^b | ≤40 | Hidroximetilación |
| Thébault, 2020 | Lignosulfonato de sodio ^b , kraft ^b | ≤50 | Fenolación |

^a Madera dura, ^b Madera blanda

Como se mencionó con anterioridad, la reactividad química de la lignina se encuentra limitada por su estructura macromolecular, el elevado impedimento estérico y la menor disponibilidad de sitios reactivos en el anillo aromático. A diferencia del P, la posición C1 está ocupada por la cadena lateral alquílica, restringiendo las reacciones principalmente a las posiciones C3 y C5 en las unidades H y G. Como consecuencia, el empleo de lignina no modificada en la síntesis de resinas de lignina–fenol–formaldehído (LPF)⁷⁰ suele requerir tiempos prolongados y temperaturas de prensado elevadas, lo que impacta negativamente tanto en la eficiencia del proceso como en la calidad final de la resina y de los productos obtenidos⁷¹.

En este contexto, se han desarrollado diversas estrategias de modificación de la lignina —de naturaleza química, mecánica o biológica— orientadas a aumentar su reactividad y solubilidad⁷². Entre las más utilizadas se encuentran la hidroximetilación⁷³, la desmetilación⁷⁴, y la fenolación⁷⁵. Dentro de este conjunto, la hidroximetilación se destaca por su bajo costo, simplicidad operativa y compatibilidad con los procesos industriales convencionales de síntesis de resinas fenólicas⁷⁶. Diversos estudios han demostrado que esta modificación constituye una estrategia eficiente para incrementar la reactividad de la lignina en formulaciones LPF, particularmente a bajos niveles de sustitución de P, donde se logra un equilibrio adecuado entre desempeño técnico y viabilidad industrial⁷⁷.

La hidroximetilación de la lignina es análoga a la descrita para los mecanismos de formación de resoles de PF (Sección I.1.1) y ocurre principalmente a través de la reacción de Lederer–Manasse (*Ecuación I.12*)⁷⁸, mediante la cual se incorporan grupos —CH₂OH en el anillo aromático por sustitución electrofílica en condiciones alcalinas. Esta reacción tiene lugar preferentemente en el carbono C5 de las posiciones *orto*- libres de los anillos aromáticos, particularmente en las unidades G y H⁷⁹, incrementando la densidad de sitios capaces de participar en reacciones de condensación.

⁷⁰ Chen, Y. et al., *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020, 152, 775–785.

⁷¹ Matsushita, Y., *J. Wood Sci.*, 2015, 61, 230–250.

⁷² Olivares, M. et al., *Wood Sci. Technol.*, 1988, 22(2), 157–165.; Çetin, N. S., & Özmen, N., *Int. J. Adhes. Adhesives*, 2002, 22(6), 481–486.; Vázquez, G. et al., *Bioresour. Technol.*, 1997, 60(3), 191–198.; Lewis, N. G., & Lantzy, T. R., *ACS Symp. Ser.*, 1989, 385, 13–26.; Matsushita, Y., *J. Wood Sci.*, 2015, 61, 230–250.

⁷³ Taverna, M. E., et al., *BioResources*, 2015, 10, 8325–8338; Taverna, M. E., Tassara, O., et al., *Waste Biomass Valor.*, 2017, 10(3), 585–597; Ghorbani, M. et al., *BioResources*, 2016, 11, 6727–6741.

⁷⁴ Li, J. et al., *RSC Adv.*, 2016, 6(71), 67435–67443.; Venkatesagowda, B., *Fungal Biol. Rev.*, 2019, 33(3–4), 190–224.; Hu, L. et al., *BioResources*, 2011, 6(3), 3515–3525.; Ibrahim, M. M., Agblevor, F. A., & El-Zawawy, W. K., *BioResources*, 2010, 5(1), 397–418.; Zou, L. et al., *Enzyme Microb. Technol.*, 2015, 73–74, 44–50.; Li, J. et al., *Polymers*, 2017, 9, 428–445.

⁷⁵ Galdino, D. S. et al., *Polymers*, 2023, 15(2); Luo, B. et al., *Polymers*, 2020, 12(8); Thébault, M., Li, Y., et al., *J. Renew. Mater.*, 2020, 8(10), 1181–1198.

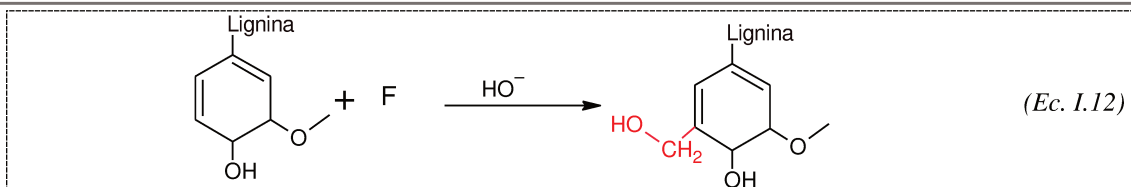
⁷⁶ Khan, T. A., Lee, J. H., & Kim, H. J., *Lignin-Based Adhesives and Coatings*, Elsevier, 2019.; Alonso, M. V. et al., *Bioresour. Technol.*, 2005, 96(9), 1013–1018.; El Mansouri, N., Qiaolong, Y., & Farong, H., *BioResources*, 2018, 13(4), 8061–8075.

⁷⁷ Kaur, R., Uppal, S. K., & Sharma, P., *Sugar Tech*, 2017, 19, 675–680.; Ghorbani, M. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, 134, 45893–45904; Taverna, M. E., et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2019, 136, 47712–47724.

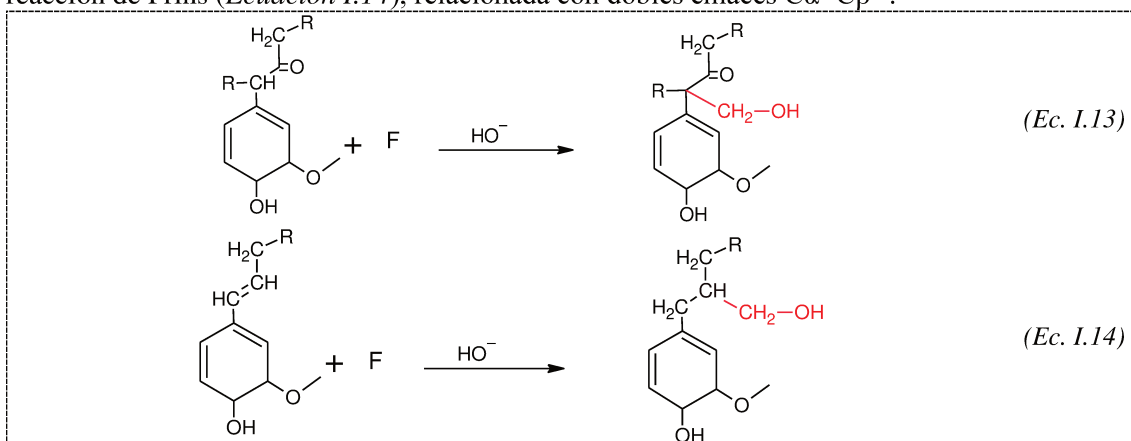
⁷⁸ Chen, Y. et al., *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020, 152, 775–785; Huang, J., Fu, S., & Gan, L., in *Lignin Chemistry and Applications*, Elsevier, 2019, 51–78.

⁷⁹ Maree, C., 2021; Matsushita, Y., *J. Wood Sci.*, 2015, 61, 230–250.

Desarrollo de un laminado biobasado de alta presión mediante el reemplazo parcial del fenol con lignina kraft de madera dura: Diseño, optimización y escalado



Además de esta vía principal, durante la hidroximetilación pueden presentarse reacciones secundarias asociadas a la cadena lateral propanoica de la lignina, tales como la reacción de Tollens (*Ecuación I.13*), vinculada a la presencia de grupos carbonilo en posición C β , o la reacción de Prins (*Ecuación I.14*), relacionada con dobles enlaces C α =C β ⁸⁰.



Asimismo, bajo condiciones alcalinas severas, puede producirse la reacción indeseable de Cannizzaro, que conduce al consumo del F disponible (*Ecuación I.8*), reduciendo su eficiencia como agente hidroximetilante y afectando la cinética global del proceso.

Como consecuencia directa de los mecanismos descriptos, los grupos —CH₂OH introducidos durante la hidroximetilación incrementan la densidad de sitios reactivos de la lignina, favoreciendo las reacciones posteriores de condensación y reticulación. Esto permite que la lignina activada se integre de manera efectiva en la red polimérica de las resinas de PF y participe activamente en el proceso de curado. En este sentido, la hidroximetilación ha demostrado no solo su eficacia a nivel de laboratorio, sino también su viabilidad a escala industrial, alcanzándose niveles de sustitución de P de hasta un 30 % en la producción de contrachapados en plantas norteamericanas⁸¹.

I.4 Objetivos

El principal objetivo de esta Tesis es Desarrollar un sistema integrado para la valorización de lignina kraft (KL) comercial —particularmente lignina kraft de eucalipto provista por Suzano S.A. (Brasil)— en formulaciones fenólicas tipo resol destinadas a la fabricación de laminados de alta presión (HPL/HPDL), abarcando todo el proceso desde la optimización a escala de laboratorio hasta la obtención y validación de un prototipo industrial.

Este trabajo se enmarca en la colaboración entre el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional San Francisco (UTN FRSFco) y la empresa Centro S.A., dando continuidad a desarrollos previos realizados en el grupo, incluida una Tesis doctoral antecedente⁸². En este contexto, la presente Tesis aporta avances originales en la activación química de la KL, la síntesis de resoles modificados y su escalabilidad industrial.

I.4.1 Objetivos específicos

⁸⁰ Alonso, M. V., et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, 82, 2661–2668; Campbell, A. G., & Walsh, A. R., *J. Adhesion*, 1985, 18, 301–314.

⁸¹ Pizzi, A., *J. Adhes. Sci. Technol.*, 2006, 20(8), 829–846.

⁸² Taverna, M. E., *Resinas de fenol-formaldehído modificadas con ligninas: síntesis, caracterización y modelado matemático*, 2015.

Desarrollo de un laminado biobasado de alta presión mediante el reemplazo parcial del fenol con lignina kraft de madera dura: Diseño, optimización y escalado

En concordancia con el objetivo general, los objetivos específicos de esta Tesis se estructuran de acuerdo con los distintos capítulos y se detallan a continuación.

A. Optimización de la hidroximetilación de la KL: Caracterizar y funcionalizar la KL de eucalipto mediante hidroximetilación, identificando condiciones óptimas de temperatura (50 y 70 °C) y pH (9 y 11) que incrementen su solubilidad y reactividad con el F (*Capítulo II*).

B. Selección de la ruta de síntesis de la resina de LPF: Evaluar distintas rutas de síntesis (una y dos etapas) de resoles de LPF con un 30 % de reemplazo de P a fin de identificar la estrategia sintética más adecuada. Para ello, se analizan los efectos de cada ruta sobre las propiedades físico-químicas y estructurales de las resinas, y la manufactura de laminados a escala de laboratorio (*Capítulo III*).

C. Validación industrial: Ejecutar el escalado de resinas de LPF con un 30 % de reemplazo de P, la obtención de prepregs y laminados biobasados, validando su procesabilidad y desempeño a nivel industrial (*Capítulo IV*).

D. Investigar formulaciones con mayores niveles de reemplazo de P por KL hidroximetilada (0-80%) y analizar su impacto en el curado, la procesabilidad y las propiedades finales de los laminados (*Capítulo V*).



CAPÍTULO II

Hidroximetilación de
la lignina kraft de
eucalipto: Mecanismos
y optimización

MICAELA B. PERALTA

CAPÍTULO II: Hidroximetilación de la lignina kraft de eucalipto: Mecanismos y optimización

II.1 Introducción

La hidroximetilación, tal como se describe en el Capítulo I (*Sección I.3*), representa la estrategia más frecuentemente empleada para activar la KL. Bajo condiciones térmicas y alcalinas, el tratamiento de la KL con F permite incorporar grupos $\text{—CH}_2\text{OH}$ capaces de participar luego en reacciones de condensación adecuadas para la producción de adhesivos, poliuretanos y resinas⁸³. Esta reacción se ha estudiado extensamente a temperaturas entre 40 y 150 °C⁸⁴, siendo 50⁸⁵ y 70 °C⁸⁶ las condiciones más estudiadas.

En condiciones alcalinas, el F ataca predominantemente la posición C5 del anillo aromático de la KL a través de la reacción de Lederer-Manasse (*Ecuación I.12*) y, en menor medida, la cadena lateral propanoica, típicamente adyacente a un grupo carbonilo en C β o en el C β de un doble enlace C α C β (*Ecuaciones I.13 y I.14*)⁸⁷. No obstante, condiciones demasiado severas, como una fuerte alcalinidad (pH > 10) o una temperatura elevada (T > 90 °C), favorecen la indeseable reacción lateral de Cannizzaro, en la que el F se desprotona generando metanol y formiato, lo que resulta en el consumo del reactivo (*Ecuación I.9*)⁸⁸.

La reacción deseable depende del producto final: en la síntesis de resoles, esenciales para adhesivos y composites, el objetivo es incorporar grupos $\text{—CH}_2\text{OH}$ únicamente en el anillo aromático; mientras que, para la obtención de polioles destinados a poliuretanos, también resulta valiosa su introducción en dominios alifáticos. A temperaturas más elevadas, puede producirse además la formación de puentes metileno entre unidades aromáticas: los grupos $\text{—CH}_2\text{OH}$ reaccionan con posiciones libres C5 vecinas, lo que reduce el contenido de $\text{—CH}_2\text{OH}$, aumenta el grado de condensación de la KL y eleva el peso molecular global⁸⁹.

En aplicaciones de impregnación como la producción de laminados de alta presión, la síntesis de resoles suele llevarse a cabo en condiciones ligeramente alcalinas (pH \approx 9) hasta que los oligómeros se vuelven inmiscibles en agua. Luego se elimina el agua al vacío y se incorpora un alcohol como diluyente⁹⁰. Dado lo anterior, la identificación de las condiciones óptimas de hidroximetilación es crucial para desarrollar formulaciones a medida basadas en KL de frondosas, un recurso aún poco explotado.

Hasta la fecha, se han desarrollado muchos procedimientos físicos y químicos para estimar el total de grupos —phOH presentes en la KL y se han comparado entre ellos en varias publicaciones⁹¹. Entre las distintas determinaciones se encuentran métodos semi-cuantitativos (como los pirolíticos)⁹² y cuantitativos, como los potenciométricos, espectroscópicos y cromatográficos. La elección depende de la sensibilidad requerida, la rapidez y el equipamiento disponible.

Las características estructurales de las ligninas hidroximetiladas (HKL) y sus derivados pueden investigarse convenientemente mediante técnicas de resonancia magnética nuclear de carbono y de fósforo (RMN de ¹³C y ³¹P), que proporcionan resultados fiables desde una perspectiva académica; sin embargo, estos enfoques implican el uso de equipos costosos,

⁸³ Chen, Y. et al., *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020, 152, 775–785.; El Mansouri, N., Qiaolong, Y., & Farong, H., *BioResources*, 2018, 13(4), 8061–8075.

⁸⁴ Paananen, H., & Pakkanen, T. T., *Holzforschung*, 2020, 74(7), 663–672.

⁸⁵ Peng, W., Riedl, B., & Barry, A. O., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, 48(10), 1757–1763.; Zhao, L. W. et al., *J. Wood Chem. Technol.*, 1994, 14(1), 127–145.; Vázquez, G., González, J., et al., *Bioresour. Technol.*, 1997, 60(3), 191–198.; Vázquez, G., Rodríguez-Bona, C., et al., *Bioresour. Technol.*, 1999, 70(2), 209–214.; Alonso, M. V., Rodríguez, J. J., et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, 82(11), 2661–2668.; Malutan, T., Nicu, R., & Popa, V. I., *BioResources*, 2008, 3(1), 13–20.; El Mansouri, N. E., Yuan, Q., & Huang, F., *BioResources*, 2011, 6(3), 2492–2503.; Taverna, M. E. et al., *BioResources*, 2015, 10(4), 8325–8338.; Taverna, M. E., Tassara, O., et al., *Waste Biomass Valor.*, 2017, 10(3), 585–597.

⁸⁶ Muller, P. C., & Glasser, W. G., *J. Adhes.*, 1984, 17(2), 157–173.; Dilling, P., U.S. Patent 4,764,597, 1987, 1–5.; Kuo, M., Hse, C.-Y., & Huang, D.-H., *Holzforschung*, 1991, 45(1), 47–54.; Taverna, M. E., Felissia, F., et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2019, 136(26), 47712–47724.

⁸⁷ Alonso, M. V., et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, 82(11), 2661–2668.

⁸⁸ Campbell, A. G., & Walsh, A. R., *J. Adhes.*, 1985, 18(4), 301–314.; Malutan, T., Nicu, R., & Popa, V. I., *BioResources*, 2008, 3(1), 13–20.

⁸⁹ Aini, N. A. M. et al., *Processes*, 2019, 7, 315.; Malutan, T., Nicu, R., & Popa, V. I., *BioResources*, 2008, 3(1), 13–20.; Taverna, M. E. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2019, 136(26), 47712–47724.

⁹⁰ Nicolau, V. V., Estenez, D. A., & Meira, G. R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52, 18140–18152.

⁹¹ Faix, O., Andersons, B., & Zakis, G., *Holzforschung*, 1998, 52(3), 268–274.; Gosselink, R. J. A. et al., *Ind. Crops Prod.*, 2004, 19(3), 271–281.

⁹² Serrano, L. et al., *Energy Fuels*, 2018, 32(5), 5969–5977.

especialmente durante el seguimiento de las reacciones en la industria⁹³. El método espectroscópico UV diferencial, basado en el cambio de absorbancia cuando los grupos $-p\text{H}\text{OH}$ se ionizan en condiciones alcalinas⁹⁴, es una estrategia mucho más conveniente para la monitorización en línea de una mezcla de reacción. El principal inconveniente del método UV reside en la necesidad de preparaciones de KL soluble a $\text{pH} = 6$ o $\text{pH} = 12-13$ ⁹⁵. Sin embargo, como la incorporación de grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ en la KL mejora su solubilidad en un amplio rango de pH , esta limitación se supera fácilmente para las muestras hidroximetiladas.

OBJETIVOS DEL CAPÍTULO

Este capítulo aborda la hidroximetilación de KL de madera dura con el doble objetivo de optimizar las condiciones de reacción y comprender la selectividad de funcionalización en C5 de unidades guaiacílicas terminales e internas. Para ello, se estudia la cinética bajo distintas combinaciones de pH (9 y 11) y temperatura (50 y 70 °C), y se valida el método UV diferencial como herramienta para estimar el grado de hidroximetilación y el consumo de F. Además, se analiza cómo estas condiciones afectan la estructura y distribución de masa molar mediante SEC y RMN (³¹P y HSQC), con el fin de establecer relaciones claras entre mecanismo, condiciones operativas y propiedades finales de las HKL, orientadas a su valorización en formulaciones fenólicas.

II.2 Procedimiento experimental

II.2.1 Materiales

En la síntesis de HKL se utilizó KL de eucalipto (Ligseal101, Suzano S.A.), solución de F 37 % m/m (Arauco Argentina S.A.), y perlas de NaOH (Cicarelli) para la preparación de solución NaOH 34 % m/m.

Los reactivos químicos utilizados en la caracterización y seguimiento de las reacciones fueron: NaOH 0,1 N y 1 N (Anedra), solución de HCl 0,1 N (Cicarelli), dioxano (Cicarelli), solución de ácido fórmico 1 M preparada a partir de ácido fórmico 98% (Cicarelli), metanol 99,8 % (Anedra), tetraborato decahidrato de sodio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Anedra) y fosfato de potasio monobásico (KH_2PO_4 , Anedra).

Además, se prepararon soluciones tampón $\text{pH} 6$, mezclando 495 mL de una solución de KH_2PO_4 0,2 N y 113 mL de NaOH 0,1 N y completando con agua destilada hasta 2 L; solución tampón $\text{pH} 12$, preparada mezclando 40 mL de una solución de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0,1 N con 60 mL de NaOH 0,1 N; y solución de NaOH 0,2 N preparada a partir de NaOH en perlas. Para el seguimiento del F se empleó una solución de clorhidrato de hidroxilamina 10 % m/m preparada a partir de clorhidrato de hidroxilamina (Cicarelli).

II.2.2 Caracterización de la KL

La KL se caracterizó siguiendo la metodología propuesta por Zakis (1994)⁹⁶. El contenido de humedad se determinó pesando entre 1 y 1,5 g de muestra, que se secaron en estufa a 105 °C hasta alcanzar peso constante. El porcentaje de humedad se calculó por diferencia de masa según la *Ecuación II.1*, donde m_1 corresponde a la masa del recipiente vacío, m_2 al recipiente con la muestra húmeda y m_3 al recipiente con la muestra seca.

$$\text{Humedad (\%)} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (\text{Ec. II.1})$$

El contenido de cenizas se evaluó a partir de muestras de 2 a 5 g de KL de humedad conocida, colocadas en cápsulas de porcelana previamente calcinadas en mufla durante 1 h y enfriadas en desecador. Posteriormente, se incineraron a 575 °C durante 3 h, retirándose las cápsulas una vez

⁹³ Paananen, H., Alvila, L., & Pakkanen, T. T., *Sustain. Chem. Pharm.*, 2021, 20, 100376.

⁹⁴ Gärtner, A., Gellerstedt, G., & Tamminen, T., *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 1999, 14(2), 163–170.; Ruwoldt, J., Tanase-Opedal, M., & Syverud, K., *ACS Omega*, 2022, 7(50), 46371–46383.

⁹⁵ Ruwoldt, J., Tanase-Opedal, M., & Syverud, K., *ACS Omega*, 2022, 7(50), 46371–46383.

⁹⁶ Zakis, G., *Tappi*, 1994, 94.

Desarrollo de un laminado biobasado de alta presión mediante el reemplazo parcial del fenol con lignina kraft de madera dura: Diseño, optimización y escalado

que la mufla alcanzó los 200 °C, y se dejaron enfriar en desecador. El porcentaje de cenizas, expresado en base seca, se calculó mediante la *Ecuación II.2*, donde m_1 corresponde a la masa de la cápsula vacía, m_2 a la cápsula con muestra húmeda y m_3 a la cápsula con cenizas.

$$\text{Cenizas (\%, en base seca)} = \frac{m_3 - m_1}{(m_2 - m_1) \times \frac{\text{Humedad (\%)}}{100}} \times 100 \quad (\text{Ec. II.2})$$

Finalmente, el pH se midió en una disolución acuosa de KL al 10 % m/v a 25 °C utilizando un pH-metro HANNA, modelo 8424.

II.2.3 Reacciones de hidroximetilación

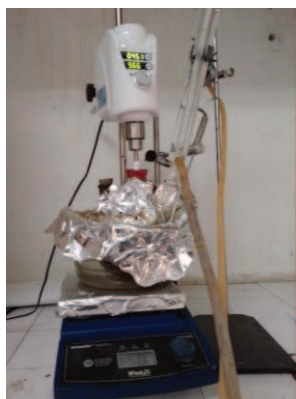


Figura II.1. Reactor empleado en las síntesis.

Los experimentos de hidroximetilación se realizaron a 50 °C y 70 °C, a pH 9 y 11, con una relación de peso constante F/KL = 1. Las condiciones de reacción se resumen en la *Tabla II.1*. Las reacciones se realizaron por triplicado, en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 mL equipado con agitación mecánica (*Figura II.1*).

El matraz se cargó con una solución acuosa de F al 37 % m/m y el pH se ajustó añadiendo una solución acuosa de NaOH al 34 % m/m. A continuación, se añadió KL en forma de polvo bajo agitación mecánica, y se volvió a ajustar el pH. La temperatura se elevó gradualmente a 1,6 °C min⁻¹ hasta el valor deseado (tiempo cero); a continuación, la mezcla se mantuvo en calentamiento y agitación durante 4 h. Para estimar el consumo de F derivado de la reacción de Cannizzaro o las posibles pérdidas derivadas de la falta de estanqueidad del equipo, todos los experimentos se repitieron por triplicado sin la adición de KL (reacciones de control).

Durante la reacción de hidroximetilación y los ensayos de control, el F libre total se midió por el método de oximación volumétrica basado en la reacción del F con el clorhidrato de hidroxilamina. Además, se puso a punto un método espectroscópico de absorción UV diferencial (método $\Delta\epsilon$) para medir la relación entre OH/G-OH condensadas durante los experimentos de hidroximetilación. La KL y la HKL final se secaron al vacío a 40 °C y se analizaron mediante SEC, ³¹P NMR y HSQC.

Tabla II.1. Hidroximetilación: Recetas y condiciones de reacción. F/KL= 1 (desvíos entre paréntesis).

| | Exp. 1 | Exp. 2 | Exp. 3 | Exp. 4 |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <i>Condiciones de reacción:</i> | | | | |
| | 50 °C | 70 °C | 50 °C | 70 °C |
| | pH 9 (0,5) | pH 9 (0,5) | pH 11 (0,5) | pH 11 (0,5) |
| <i>Concentraciones iniciales en hidroximetilación:</i> | | | | |
| [F] ^o , mol L ⁻¹ | 9,43 (0,00) | 9,39 (0,01) | 9,06 (0,02) | 9,04 (0,02) |
| KL ^o , g L ⁻¹ | 283 (0,01) | 283 (0,01) | 273 (0,01) | 271 (0,01) |
| [NaOH] ^o , mol L ⁻¹ | 0,29 (0,00) | 0,33 (0,02) | 0,64 (0,03) | 0,67 (0,03) |
| [H ₂ O] ^o , mol L ⁻¹ | 28,02 (0,01) | 28,05 (0,05) | 28,49 (0,07) | 28,52 (0,04) |

II.2.4 Seguimiento y caracterización de la hidroximetilación

II.2.4.1 Estimación del F libre (ISO 11402:2004)

Se realizó el procedimiento siguiendo la norma ISO 11402:2004⁹⁷. Se pesó aproximadamente 1,5-2 g de muestra, la cual se disolvió en 50 mL de agua destilada. Luego, el pH se ajustó a pH = 4 con una solución de HCl 0,1 M y se añadieron 15 mL de una solución de clorhidrato de

⁹⁷ ISO 11402, Free formaldehyde content, ISO, 2004.

hidroxilamina 10 % m/m bajo agitación durante 10 min. La valoración por retroceso del HCl formado en esta reacción con NaOH 1 N hasta pH= 4 proporcionó una medida de la cantidad de F libre existente en la muestra.

El porcentaje en peso de F libre viene dado por la *Ecuación II.3*, donde N y f son la normalidad y el factor de corrección de la solución de NaOH, respectivamente, V es el volumen gastado en mL de NaOH para la muestra y m es la masa en g de la muestra.

$$F \left(\% \frac{m}{m} \right) = \frac{3 \times N \times f \times V}{m} \quad (\text{Ec. II.3})$$

II.2.4.2 Contenido de hidroxilos fenólicos mediante diferencia de ionización UV

El contenido de $-p\text{H}\text{OH}$ total se determinó mediante espectrofotometría diferencial de ionización ultravioleta (método $\Delta\epsilon$) utilizando un espectrofotómetro de doble haz UV-Vis Perkin Elmer modelo Lambda 360. Se disolvieron 10 mg de la muestra de KL, después de secarse a fondo al vacío a 40 °C hasta peso constante, en un matraz aforado de 10 mL con dioxano. En el caso de los HKL, se preparó una solución de 10 mg (base seca) en un matraz de 10 mL con agua. A continuación, se colocó 1 mL de las soluciones resultantes en un matraz aforado de 25 mL y se diluyó con NaOH 0,2 N, solución tampón de pH 6 y solución tampón de pH 12.

A continuación, se adoptó el método de Gärtner-Gellerstedt⁹⁸. La absorbancia de las soluciones alcalinas frente a la solución de pH 6 (niveles de ionización I y II, respectivamente) se midió por quintuplicado a 290-300 nm (Δa_{300}^I ; Δa_{300}^{II}). Además, la absorbancia de ambas soluciones se midió a 370 nm para la KL, y a 358-365 nm para las muestras de HKL (Δa_{360}^I ; Δa_{360}^{II}). La cantidad de $-p\text{H}\text{OH}$ total, las estructuras C5 débilmente ácidas sustituidas denominadas estructuras fenólicas «OH condensadas» y la cantidad de estructuras C5 libres denominadas estructuras «G-OH» se estimaron del siguiente modo:

$$[-p\text{H}\text{OH}](\text{mmol g}^{-1}) = 0.250 (\Delta a_{300}^{II}) + 0,107(\Delta a_{360}^{II}) \quad (\text{Ec. II.4})$$

$$[\text{OH Condensadas}](\text{mmol g}^{-1}) = 0.250 (\Delta a_{300}^{II} - \Delta a_{300}^I) + 0,107(\Delta a_{360}^{II} - \Delta a_{360}^I) \quad (\text{Ec. II.5})$$

$$[\text{G-OH}](\text{mmol g}^{-1}) = 0.250 (\Delta a_{300}^I) + 0,107(\Delta a_{360}^I) \quad (\text{Ec. II.6})$$

Para descartar una interferencia de la matriz debida a la presencia de reactivos sin reaccionar y posibles productos indeseables de la reacción de Cannizzaro, se analizaron los espectros de absorbancia de soluciones de NaOH 0,1 N, F 1 M, ácido fórmico 1 M y metanol 99,8 % en peso en el intervalo espectral comprendido entre 200 y 400 nm. La *figura II.2* muestra el solapamiento de los espectros de los componentes, lo que confirma la ausencia de interferencias de absorción de la matriz en el intervalo de absorción del $-p\text{H}\text{OH}$ (300 y 360 nm).

La hidroximetilación aumenta la polaridad de la KL, favoreciendo posiblemente los procesos de autoagregación. Para evaluar el impacto del proceso de agregación/desagregación en la fiabilidad del método UV diferencial que emplea muestras licuadas no tratadas (UL), se compararon los siguientes pretratamientos de la muestra: secado al vacío (VD), ultrasonificación de las muestras licuadas no tratadas (UL-US) y secado al vacío seguido de ultrasonificación de la preparación de la solución acuosa (VD-US). El secado se realizó al vacío a 40 °C; la ultrasonificación se realizó a temperatura ambiente a 40 kHz durante 10 min.

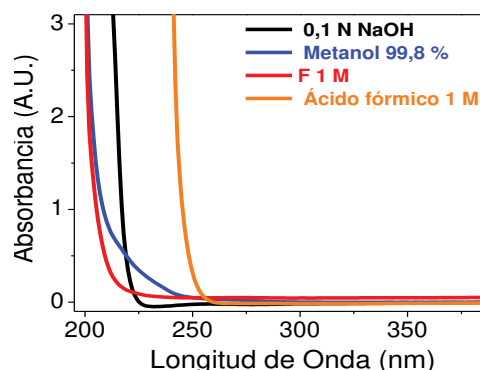


Figura II.2. Espectros de absorción de metanol 99,8 % en peso, y soluciones de NaOH 0,1 N, F 1 M y ácido fórmico 1 M.

⁹⁸ Jablonsky, M. et al., Cellulose Chem. Technol., 2015, 49(3-4), 803-801.; Gärtner, A., Gellerstedt, G., & Tamminen, T., Nord. Pulp Pap. Res. J., 1999, 14(2), 163-170.

El ANOVA de la variable de respuesta —*phOH* con un nivel de confianza del 95 % se realizó utilizando una versión gratuita del software RStudio, 2024.09.0 Build 375 para Windows.

II.2.4.3 Grupos funcionales en muestras finales

a. *Correlación cuántica simple heteronuclear (HSQC)*

Se disolvieron 200 mg de muestra en 600 μL de una mezcla 1:1 (v/v) de d5-piridina/ d6-dimetilsulfóxido bajo agitación durante la noche a temperatura ambiente; la solución resultante se analizó en un espectrómetro de RMN Avance 400 MHz Bruker; se adquirieron 16 barridos obteniendo una matriz formada por 2048 \times 2048 puntos. El ajuste de fase de los espectros resultantes se realizó con MestReNova⁹⁹.

b. *RMN ³¹P*

Los análisis de RMN ³¹P se realizaron según el protocolo estándar descrito por Granata y modificaciones posteriores¹⁰⁰. Se disolvieron 30 mg de muestra pesada con precisión y secada (40 °C, al vacío, durante la noche) en 500 μL de una mezcla de piridina/d-cloroformo 1,6:1 (v/v) más 100 μL de solución de patrón interno (colesterol) y agente de relajación (acetilacetato de cromo (III)) (en mezcla de piridina/d-cloroformo 1,6:1 (v/v)). Tras la disolución, la muestra se fosfitó con 100 μl de 1-cloro-4,4',5,5'-tetrametil-1,3,2-dioxafosfolano; repentinamente después, se adquirió el espectro de la solución clara resultante utilizando un espectrómetro de RMN Bruker de 300 MHz. El ajuste de fase de los espectros resultantes, así como las integraciones, se realizaron utilizando MestReNova.

II.2.4.4 Determinación de pesos moleculares por SEC en muestras finales

a. *Método 1*

Se preparó una solución de muestra de 1 mg mL⁻¹ en DMSO de grado HPLC mediante agitación durante la noche seguida de filtración en membrana PFTE de 0,45 μm . El filtrado se analizó mediante un sistema HPLC Shimadzu equipado con un detector UV-Vis y una columna PKLel 5 μm MiniMIX-C, 250 \times 4,6 mm; la elución se realizó con una solución de cloruro de litio al 0,1 % m/m en dimetilsulfóxido de grado HPLC. El flujo se fijó en 0,2 mL min⁻¹ con una temperatura de horno de 70 °C. Los pesos moleculares se determinaron comparando los cromatogramas con una curva de calibración obtenida con poliestireno sulfonado (246 - 2000000 g mol⁻¹) y modelos de KL de bajo peso molecular.

b. *Método 2*

La distribución de masas molares y los promedios se estimaron utilizando un cromatógrafo de líquidos Waters-Breeze. El cromatógrafo estaba equipado con una bomba binaria modelo 1525 con un inyector automático Waters 717plus. Se empleó un juego de columnas Shodex KD-802.5 (8 \times 300 mm) con un detector de índice de refracción diferencial Waters 2414 modelo 410. Las muestras secas se disolvieron en 50 μL de DMF con una concentración nominal final de 2 mg mL⁻¹. Antes de la inyección, las soluciones se filtraron a través de filtros de PTFE de 0,45 μm . Se utilizó DMF como eluyente con un caudal de 1 mL min⁻¹; la estufa del cromatógrafo se ajustó a 40 °C. Se utilizaron estándares de polietilenglicol (PEG. Polymer Standards Service GmbH (PSS). Lote: 10022015) para obtener una curva de calibración utilizada posteriormente para los análisis de los pesos moleculares.

II.3 Resultados y Discusión

II.3.1 Caracterización de KL

La KL presentó un bajo contenido de humedad de 3,58 % ($\pm 0,25$), dentro del rango esperado para evitar problemas de almacenamiento y manipulación, y un contenido de cenizas estable de 2,37 % ($\pm 0,004$), representativo de la fracción inorgánica característica de este tipo de ligninas

⁹⁹ Crestini, C. et al., *Biomacromolecules*, 2011, 12(11), 3928–3935.

¹⁰⁰ Argyropoulos, D. S., Pájer, N., & Crestini, C., *J. Vis. Exp.*, 2021, 174, 1–21.; Granata, A., & Argyropoulos, D. S., *J. Agric. Food Chem.*, 1995, 43(6), 1538–1544.; Meng, X. et al., *Nat. Protoc.*, 2019, 14(9), 2627–2647.

(Tabla I.3). El pH de la solución acuosa al 10 % m/v fue de 3,90 ($\pm 0,13$), confirmando su naturaleza ácida y consistente con valores típicos de KL de eucalipto.

II.3.2 Análisis de F libre, espectrofotometría diferencial de ionización UV (método $\Delta\epsilon$)

El consumo de F al final de las reacciones de control se situó entre el 1-2 %. La figura II.3 muestra la variación de la concentración de F durante el tiempo, corregida por el consumo de F de las reacciones de control, y la relación OH condensadas/ G-OH de las muestras de UL en la hidroximetilación de la KL en diferentes condiciones de pH y temperatura.

La tasa de consumo de F aumentó con la temperatura y el pH. El consumo de F fue respectivamente del 4,17 %, 6,23 %, 7,04 % y 10,35 % al final de las hidroximetilaciones; las concentraciones de equilibrio se alcanzaron después de 180, 150, 60 y 150 min para los Exp. 1-4, respectivamente. Un aumento adicional del tiempo de reacción no produjo un aumento del consumo de F, lo que sugiere que las reacciones en el tiempo óptimo se encontraban en el equilibrio.

La relación OH Condensadas/G-OH permaneció casi constante para el Exp. 1 (pH 9 y T = 50 °C), mientras que se observó un ligero aumento solo después de 120 min cuando la hidroximetilación se realizó a 70 °C. Se observó un marcado incremento de la relación OH Condensadas/G-OH cuando la reacción se realizó a pH 11; se alcanzó un rápido incremento del consumo cuando la reacción se realizó a 70 °C. Asimismo, la relación OH condensadas/G-OH final fue mayor en el caso de la reacción a pH 11 ($\approx 0,6$) que en el caso de la reacción realizada a pH 9 a la misma temperatura ($\approx 0,4$). Estos resultados experimentales sugieren la formación de nuevas estructuras condensadas a partir de unidades de G no condensadas¹⁰¹.

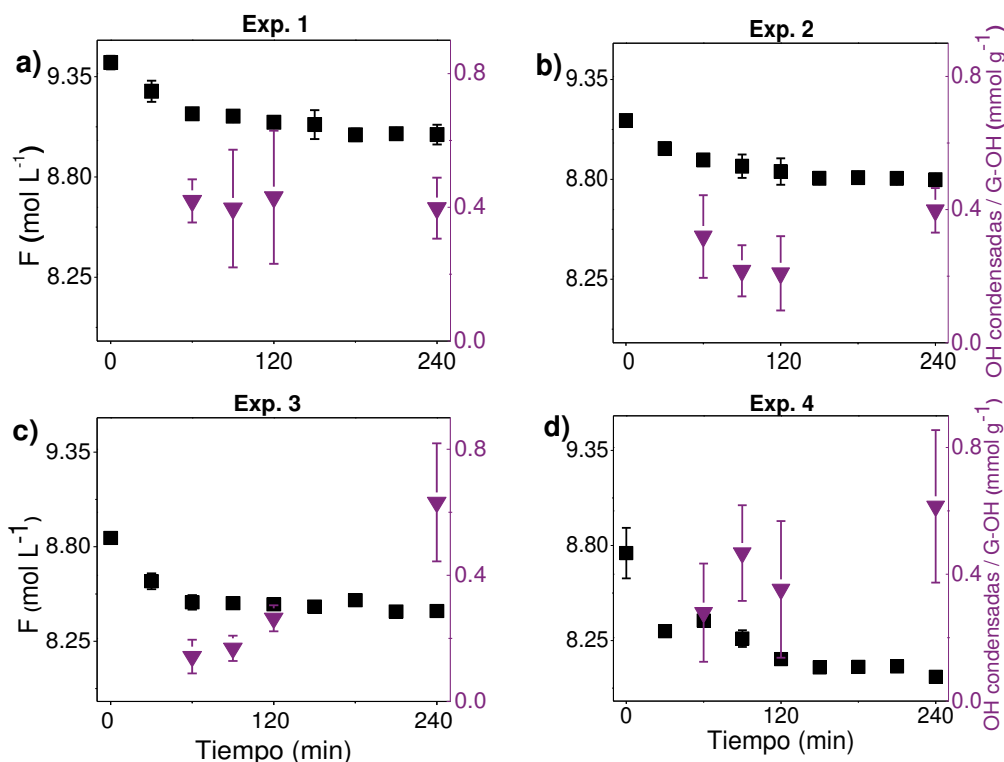


Figura II.3. Variación de [F] durante el tiempo de reacción (corregido por la reacción de control, mol g⁻¹) y la relación OH condensadas/G-OH (mmol g⁻¹). a) **Exp. 1:** pH 9 y 50 °C, b) **Exp. 2:** pH 9 y 70 °C, c) **Exp. 3:** pH 11 y 50 °C, y d) **Exp. 4:** pH 11 y 70 °C.

Las mediciones UV de diferencia (G-OH y OH condensadas) obtenidas a partir de los diferentes pretratamientos de las muestras (UL, UL-US, VD y VD-US) se comparan en la Figura II.4, mientras que el análisis estadístico se realizó para las mediciones finales de $-pH_{OH}$ (Tabla II.2).

¹⁰¹ Aini, N. A. M. et al., Processes, 2019, 7, 315; Malutan, T., Nicu, R., & Popa, V. I., BioResources, 2008,3, 13-20.

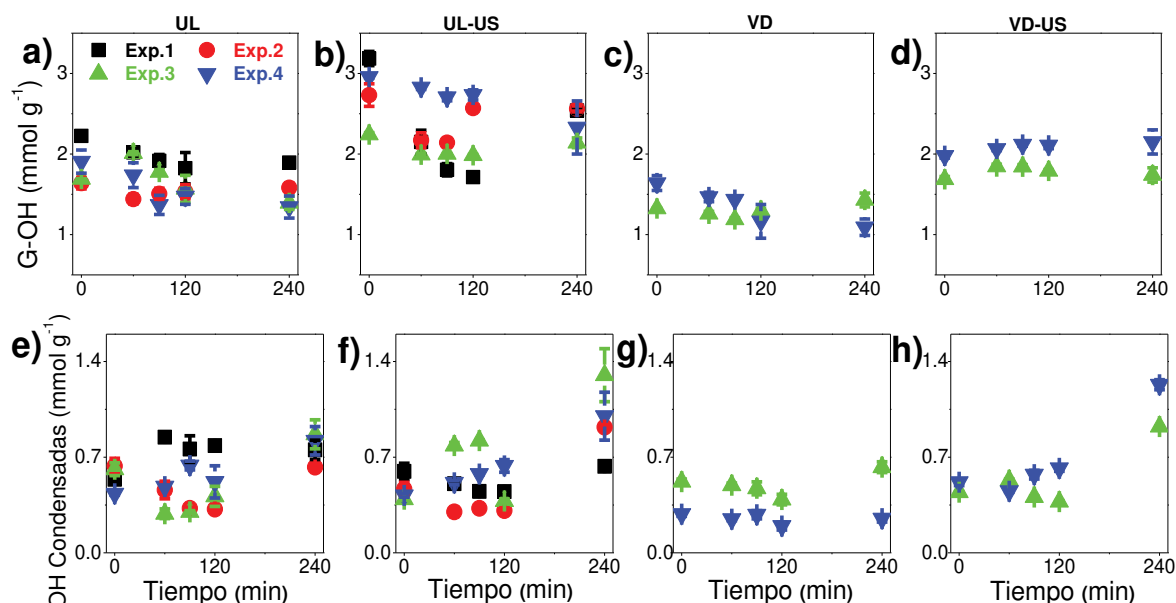


Figura II.4. Evolución temporal de G-OH y OH condensadas (mmol g^{-1}) para Exps. 1-4.

A pesar de que todas las muestras licuadas se disolvieron completamente en agua, las muestras secadas al vacío sintetizadas a pH 9 (Exp. 1 y Exp. 2) resultaron insolubles en condiciones de análisis UV, por lo que el método no pudo aplicarse en esos casos. Este resultado sugiere que el pH 9 no es suficientemente alcalino para inducir la ionización —phOH , la repulsión y la disolución de las moléculas HKL. Esta hipótesis se corrobora al considerar que los valores pKa de las unidades G y S son ligeramente superiores a 9,45. En cambio, la propensión a la agregación aumenta debido a las fuertes fuerzas de Van der Waals, el apilamiento π,π y los enlaces de hidrógeno¹⁰². La alcalinización del UL final preparado a pH 9 a pH 11 antes del proceso de secado al vacío permitió la disolución completa de las muestras correspondientes, denominadas HKL1' y HKL2', debido a la desprotonación de —phOH .

Tabla II.2. Medición de —phOH (mmol g^{-1}) de las muestras finales HKL según UL, UL-US, VD y VD-US, mediante espectroscopia UV diferencial (desvíos entre paréntesis).

| | HKL1 | HKL2 | HKL3 | HKL4 | HKL1' | HKL2' |
|-------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| UL | 2,64 (0,06 ^a) | 2,26 (0,04 ^a) | 2,27 (0,05 ^a) | 2,16 (0,03 ^a) | 2,90 (0,04 ^a) | 2,35 (0,05 ^a) |
| UL-US | 3,21 (0,18 ^a) | 2,60 (0,07 ^a) | 3,51 (0,63 ^a) | 3,32 (0,26 ^a) | 3,29 (0,05 ^a) | 2,83 (0,06 ^a) |
| VD | — ^b | — ^b | 2,04 (0,04) | 1,34 (0,14) | 2,76 (0,06) | 2,56 (0,04) |
| VD-US | — ^b | — ^b | 2,65 (0,06) | 3,39 (0,37) | 2,72 (0,02) | 2,56 (0,05) |
| Comparación estadística | UL < UL-US | UL < UL-US | VD = UL UL < VD-US | VD < UL UL < VD-US | HKL1 = HKL1' | HKL2 = HKL2' |
| | | | VD-US = UL-US | VD-US = UL-US | | |

^a en base seca; ^b no se realizó la medición.

Como se indica en la Figura II.3, la ultrasonificación promovió un efecto de despolimerización que indujo una sobreestimación de los G-OH¹⁰³. Esta hipótesis fue apoyada además por los valores más altos de UL-US y VD-US en comparación con UL y VD, respectivamente. Además, se produjo una inversión en la tasa de consumo del G-OH del Exp. 1 al Exp. 4. La tasa de consumo de G-OH medida a partir de muestras UL (Fig. II.3a) y VD (Fig. II.3c) aumentó con la temperatura y el pH (tasa baja para Exp. 1 y alta para Exp. 4) en concordancia con los resultados de F libre (Fig. II.3).

Por el contrario, las muestras ultrasonificadas mostraron el efecto contrario, ya que la tasa de consumo aumentó de Exp. 4 a Exp. 1 (Fig. II.3b y d). Del mismo modo, se observó una inversión en la tasa de formación del OH condensado (Fig. II.3e y g frente a Fig. II.3f y h).

¹⁰² Mishra, P. K., & Ekielski, A., *Nanomaterials*, 2019, 9, 243.

¹⁰³ Gilca, I. A., Popa, V. I., & Crestini, C., *Ultrason. Sonochem.*, 2015, 23, 369–375.; Wells, T., Kosa, M., & Ragauskas, A. J., *Ultrason. Sonochem.*, 2013, 20(6), 1463–1469.

Las variables $\text{—}ph\text{OH}$ resultaron adecuadas para el modelo ANOVA, como se confirmó evaluando los supuestos de homocedasticidad (la varianza de los residuos es constante) y normalidad de los residuos (residuos independientes distribuidos normalmente con media cero y varianza para todos los niveles del factor). Para explorar diferencias significativas entre las muestras se empleó una prueba de Tukey.

Como era de esperar, la ultrasonificación condujo a una sobreestimación del $\text{—}ph\text{OH}$ total. En cuanto al pretratamiento de secado al vacío, no se observaron diferencias estadísticamente significativas entre VD y UL en HKL3. Sin embargo, $\text{VD} < \text{UL}$ para HKL4. Estos resultados sugieren que el proceso de secado de muestras altamente condensadas podría inducir la agregación, haciendo que las muestras sean recalitrantes a la desintegración, lo que conduce a subestimaciones¹⁰⁴.

II.3.3 Análisis de pesos moleculares obtenidos mediante SEC

II.3.3.1 Método 1

Los análisis SEC revelaron variaciones en los pesos moleculares de la KL derivadas de la hidroximetilación en diferentes condiciones. Los datos de caracterización se resumen en la *Tabla II.3* y el perfil de los cromatogramas se muestra en la *figura II.5*.

El \overline{M}_w del KL se estimó en 1600 g mol^{-1} . En todos los casos, la hidroximetilación dio lugar a un aumento del peso molecular del material de partida. Esto se evidenció en el perfil de los cromatogramas de las HKL (*Figura II.5*), que revela claramente la polimerización por la intensificación del pico que aparece a los 15,7 min; este último apareció como un hombro menor del pico mayor en el cromatograma del KL (máximo 16,7 min, *Figura II.5*). En todas las muestras hidroximetiladas, el pico principal de KL a 16,7 min, disminuyó en intensidad convirtiéndose cada vez más en un hombro; esta tendencia fue especialmente evidente para los perfiles de HKL3 y HKL4, lo que evidencia su condensación.

Para determinar cuantitativamente el efecto polimerizante derivado de la hidroximetilación de sobre la KL, se analizaron los cromatogramas utilizando una curva de calibración obtenida con estándares de poliestireno sulfonado y compuestos modelo de KL de bajo peso molecular. En el caso de la HKL1, el \overline{M}_w se estimó en 2600 g mol^{-1} , correspondiente a casi el doble del material de partida.

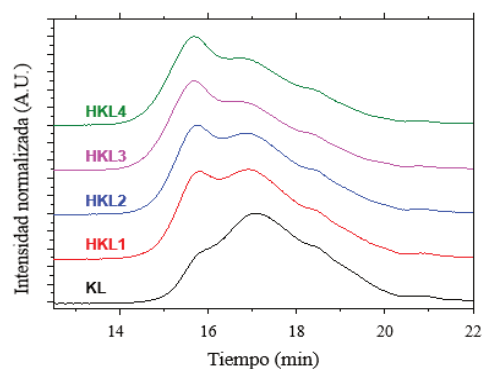


Figura II.5. Cromatogramas de la KL y de las HKL.

Tabla II.3. \overline{M}_n y \overline{M}_w con sus correspondientes \overline{D} de la KL y las HKL.

| | Método 1 | | | Método 2 | | |
|------|------------------|------------------|----------------|------------------|------------------|----------------|
| | \overline{M}_n | \overline{M}_w | \overline{D} | \overline{M}_n | \overline{M}_w | \overline{D} |
| KL | 700 | 1600 | 2,29 | 1865 | 22925 | 12,3 |
| HKL1 | 800 | 2600 | 3,25 | 2900 | 26100 | 8,88 |
| HKL2 | 900 | 2900 | 3,22 | 3000 | 27400 | 9,19 |
| HKL3 | 1000 | 3800 | 3,80 | 4900 | 33000 | 6,73 |
| HKL4 | 1000 | 4000 | 4,00 | 6000 | 34700 | 5,83 |

La variación de los parámetros de reacción, como la temperatura y el pH, afectó en distinta medida al \overline{M}_w de la muestra hidroximetilada. Por un lado, el aumento de la temperatura, HKL2, dio lugar a un aumento de la \overline{M}_w , que pasó a ser de 2900 g mol^{-1} . Por otro lado, se consiguió un efecto más eficaz sobre la \overline{M}_w bajo condiciones alcalinas más fuertes. Por otro lado, se consiguió un efecto más eficaz sobre el \overline{M}_w en condiciones de reacción alcalina más fuertes; de hecho, la

¹⁰⁴ Agustín, M. B. et al., ACS Sustain. Chem. Eng., 2019, 7(24), 19925–19934.

reacción realizada a pH 11, HKL3, mostró un aumento de más del doble en el \overline{M}_w (3800 g mol⁻¹).

El efecto sinérgico beneficioso de ambos parámetros sobre el \overline{M}_w se puso de manifiesto en el caso del HKL4; de hecho, al realizar la reacción a 70 °C y pH 11, se obtuvo el \overline{M}_w más elevado de la serie, correspondiente a 4000 g mol⁻¹.

II.3.3.2 Método 2

La Figura II.6 muestra los cromatogramas de la KL (Figura II.6a) y de las HKL (Figura II.6b-f), mientras que los datos medios figuran en la Tabla II.3. Los resultados se ajustan al protocolo estándar. Los perfiles están mucho mejor resueltos, pero mostraron un peso molecular ligeramente superior debido a las diferentes calibraciones.

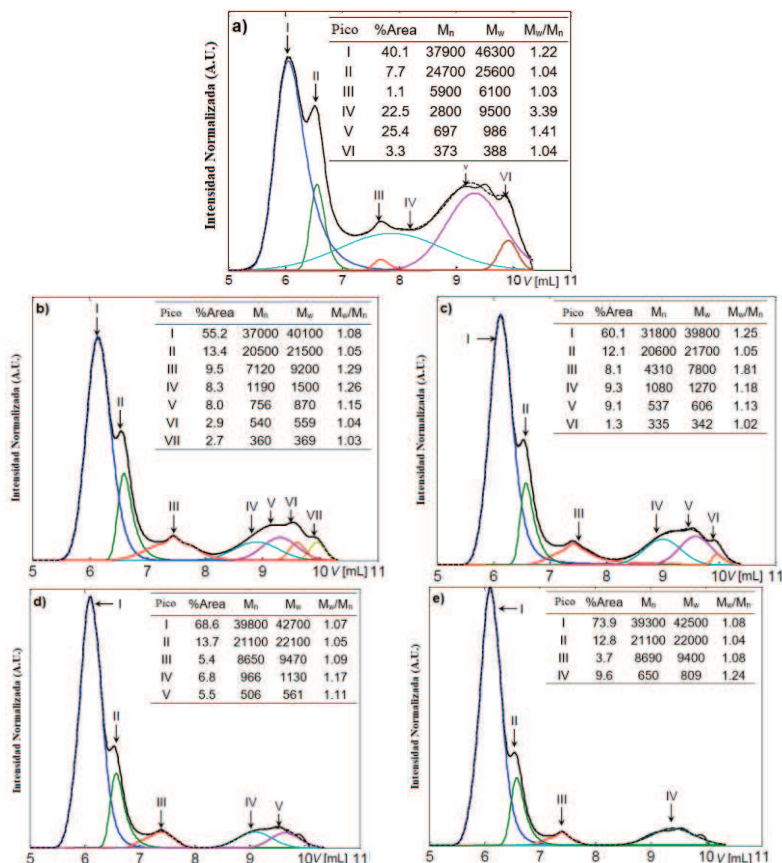


Figura II.6. Deconvolución de cromatogramas para: (a) KL, y HKL finales: (b) HKL1 (pH 9 - 50 °C), (c) HKL2 (pH 9 - 70 °C), (d) HKL3 (pH 11 - 50 °C), y (e) HKL4 (pH 11 - 70 °C).

A diferencia del método 1, el método 2 permitió determinar la composición porcentual de las distintas fracciones que caracterizan las muestras hidroximetiladas, tras la deconvolución de los cromatogramas con una rutina implementada en Matlab. Esta rutina empleó una función gaussiana modificada exponencialmente para ajustar cada pico individualmente¹⁰⁵. La curva derivada de la suma de los picos individuales reproduce fielmente los cromatogramas observados para las muestras examinadas. La proporción porcentual de oligómeros presentes en cada muestra se calculó basándose en el área de cada pico distinto y el área global del cromatograma correspondiente. Además, para cada pico se estimó la masa molar asociada utilizando el método de calibración directa.

Los resultados, resumidos en la Tabla II.3, confirman la polimerización de KL por hidroximetilación. Las fracciones de mayor peso molecular aumentaron con la temperatura y el pH, a expensas de las fracciones de menor peso molecular; sin embargo, el impacto del pH fue

¹⁰⁵ Clementi, L. A. et al., Polym. Test., 2015, 43, 58–67.

mayor a la misma temperatura. Estos resultados coincidieron con los obtenidos con el método 1. La aplicación de la rutina de deconvolución permitió discernir las diversas contribuciones de cada fracción al material polimérico global, que fue considerado como un material «entero» por el Método 1.

Considerando los resultados para el consumo de tiempo F en el tiempo (*Figura II.3*) se puede escribir el siguiente balance de masas:

$$[F]^0 = [F] + [-CH_2OH] + [-CH_2-] \quad (Ec. II.7)$$

donde $[F]^0$ es la concentración de F total inicial (*Tabla II.1*). En ausencia de condensación, la *Ecuación II.7* se reduce a: $[F]^0 = [F] + [-CH_2OH]$; y se alcanza el equilibrio debido a la reversibilidad de las reacciones de metilación. En presencia de condensación, $[-CH_2-]$ aumenta a expensas de $[-CH_2OH]$.

Asumiendo que los procesos de condensación son despreciables, se puede obtener una estimación bruta e indirecta de la masa molar media del HKL según la *Ecuación II.8*, donde KL^0 es la concentración inicial de KL en $g L^{-1}$ (*Tabla II.1*) y $([F]^0 - [F])$ representa la concentración de F consumido. M_{KL} y M_F ($= 30 g mol^{-1}$) representan las masas molares de la KL y F, respectivamente.

$$\overline{M}_n = \frac{M_{KL}[KL^0] + M_F([F]^0 - [F])}{KL^0} \quad (Ec. II.8)$$

Según los resultados de SEC, M_{KL} es $700 g mol^{-1}$ para el Método 1 y $1865 g mol^{-1}$ para el Método 2. Así, la \overline{M}_n para HKL1, la HKL menos condensada, es de $729 g mol^{-1}$ y $1942 g mol^{-1}$ a partir de la *Ecuación II.8*, respectivamente. A pesar de la burda suposición de la falta de condensación, el error correspondiente para el Método 1 y el Método 2 es de 8,9 % y 33 %. Podemos concluir que el Método 1 muestra una mayor precisión para los derivados de la KL, mientras que el Método 2 puede ser más adecuado para separar aductos KL-P más elevados en la síntesis de resol.

II.3.4 Análisis de grupos funcionales por HSQC

Para entender cómo se hidroximetila la KL, se adquirieron los espectros HSQC de la KL y de los hidroximetilados (HKL1, HKL2, HKL3 y HKL4) en la mezcla d5-piridina/d6-DMSO descrita por Kim¹⁰⁶. Los espectros completos se muestran en la *Figura II.7*.

De las *Figuras II.7b-e*) es evidente que en ningún caso se revelaron señales derivadas de los productos de degradación del F por la reacción de Cannizzaro (ácido fórmico o su sal de sodio, formiato de sodio, señales alrededor de 170 ppm en los espectros de ¹³C); este hecho está de acuerdo con la formación de ácido fórmico reportada obtenida sólo cuando la alta alcalinidad se combina con temperaturas elevadas¹⁰⁷.

Se compararon las regiones características de los espectros HSQC de las muestras de KL e hidroximetiladas con el fin de dilucidar los sitios, así como el grado de funcionalización de los materiales de partida. Las señales que aparecen en las zonas oxigenadas y aromáticas fueron, desde esta perspectiva, especialmente útiles. Se realizaron análisis semicuantitativos de las señales más relevantes que aparecían en estos rangos de acuerdo con procedimientos estándar¹⁰⁸. Los datos se presentan en las *Tablas II.4 y II.5*.

II.3.4.1 Región alifática

La región alifática de los espectros muestra diversas señales caracterizadas por picos de correlación similares. En particular, no solo aparecieron los picos de correlación cruzada C/H de las impurezas KL (como los extractos de madera, los ácidos grasos, la trementina y los exudados)

¹⁰⁶ Kim, H., & Ralph, J., *Org. Biomol. Chem.*, 2010, 8(3), 576–591.

¹⁰⁷ Yang, S. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2015, 132(36), 42493–42501.

¹⁰⁸ Crestini, C. et al., *Biomacromolecules*, 2011, 12(11), 3928–3935; Sette, M., Wechselberger, R., & Crestini, C., *Chem. – Eur. J.*, 2011, 17(34), 9529–9535.

y las señales de estilbena¹⁰⁹, sino también las correspondientes a los puentes de metileno formados durante la condensación anular inducida por hidroximetilación.

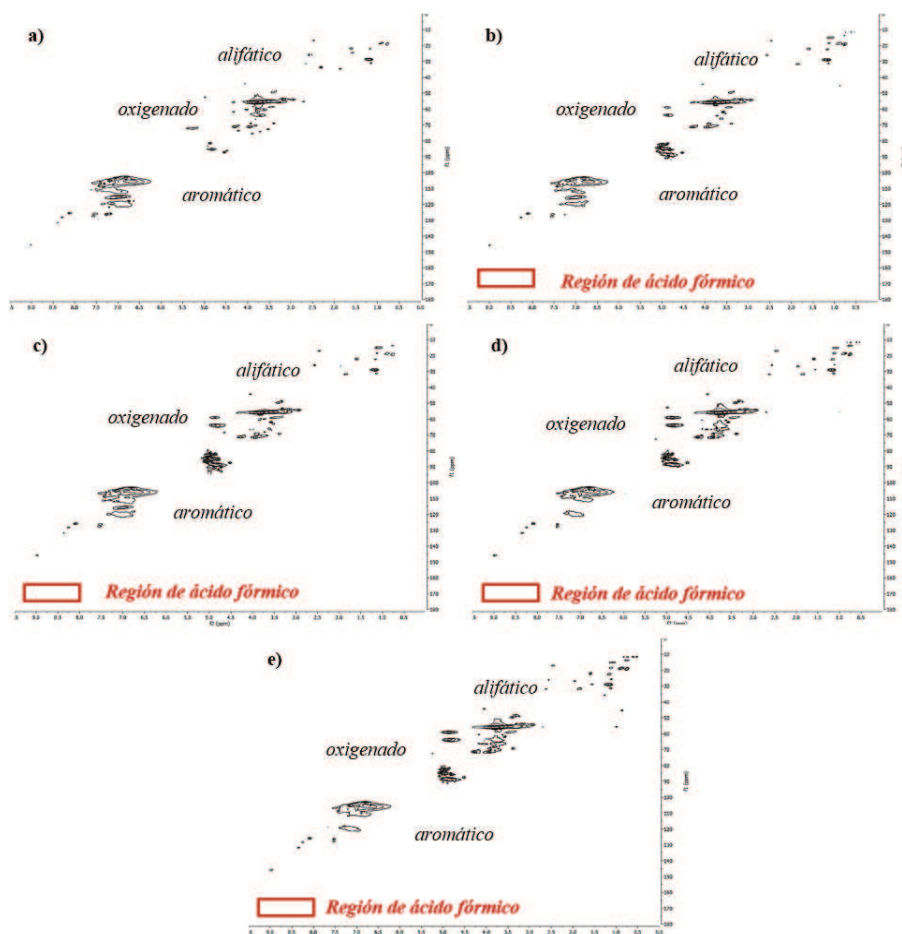


Figura II.7. Espectro completo de HSQC 2D, $\delta C/\delta H$ 0-185/0.0-9.5 ppm: a) KL, b) HKL1, c) HKL2, d) HKL3, y e) HKL4.

* Se resalta la región característica de la señal cruzada del ácido fórmico.

II.3.4.2 Región oxigenada

El área oxigenada del espectro HSQC de KL (*Figura II.8a*) revela las típicas señales cruzadas para los acoplamientos C-H alifáticos de KL; metoxi ((-OMe)55,8/3,80 ppm), aril-glicerol- β -arilo ((Estructura **A**)72,3/5,29, 87,7/4,33, y 58,7/3,44 ppm), y resinol ((Estructura **B**)85,4/4,84, 54,1/3,20, y 71,2/4,30-71,2/3,95 ppm)¹¹⁰. Estas señales también fueron prominentes en las muestras HKL (*Figura II.8b-e*).

La comparación del área oxigenada del espectro HSQC de la KL prístina y de las muestras HKL permitió especular sobre el mecanismo de hidroximetilación de la KL. En concreto, se concluyó que, en las condiciones de reacción, la hidroximetilación seguía el mecanismo de Lederer-Manasse, introduciendo grupos metilol en el anillo aromático. Esto se vio apoyado por la aparición de dos fuertes señales en 59,1/4,87 y 63,8/4,86 ppm (estructura **M** en *Figura II.8b-e*), no detectadas en el KL de partida, que se asignaron a los grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ en la posición C5 de las unidades de guayacil¹¹¹. La duplicación de la señal se atribuyó a la hidroximetilación respectivamente de los patrones guayacil-glicerol- β -aril éter (**A**) y pinoresinol (**B**).

¹⁰⁹ Crestini, C. et al., *Green Chem.*, 2017, 19(17), 4104–4121.

¹¹⁰ Ibarra, D. et al., *J. Agric. Food Chem.*, 2007, 55(9), 3477–3490.

¹¹¹ Paananen, H., & Pakkanen, T. T., *Holzforschung*, 2020, 74(7), 663–672.; Zhao, L. W. et al., *J. Wood Chem. Technol.*, 1994, 14(1), 127–145.

Desarrollo de un laminado biobasado de alta presión mediante el reemplazo parcial del fenol con lignina kraft de madera dura: Diseño, optimización y escalado

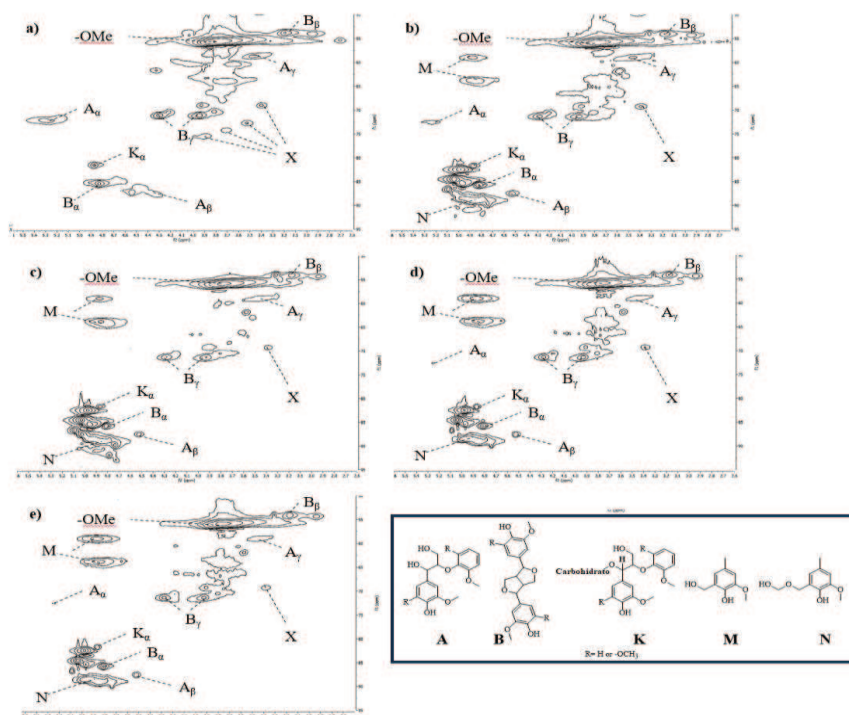


Figura II.8. Área oxigenada de los espectros HSQC 2D, $\delta C/\delta H$ 50-95/2,5-5,6 ppm: a) KL, b) HKL1, c) HKL2, d) HKL3, y e) HKL4.

* Se resalta la región característica de la señal cruzada de los ácidos fórmicos.

La presencia de carbonilos $C\alpha$ en la KL en ciertas unidades siringílicas ($S_{2,6}$, *Figura II.8*) sugirió la posible adición de metiloles en la posición β de la cadena propanoídica, según el mecanismo de Tollens. Sin embargo, esta hipótesis fue excluida debido a la ausencia de las señales correspondientes alrededor de 70-72 ppm observadas por Paananen¹¹².

No sólo se añadieron grupos metilol a la KL durante la hidroximetilación. De hecho, la señal a 88,8/4,86 ppm se atribuyó al producto de adición de dimetilenglicol a la KL (estructura **N**, que aparece en *Figura II.8b-e*)¹¹³.

Los otros picos cruzados a 82,5/4,90 y 86,6/5,10 ppm se asignaron a subproductos derivados de la acetalización del F en condiciones alcalinas y a su producto de dimerización¹¹⁴, metilenglicol y dietilenglicol libre, respectivamente.

Los análisis HSQC semicuantitativos de los espectros (*Tabla II.4*) permitieron cuantificar la transformación anteriormente descrita. En concreto, el contenido de grupos $-CH_2OH$ en las unidades de G (**M**) aumentó de HKL1 a HKL4, apoyando los resultados obtenidos mediante la estimación del consumo de F, que reveló el efecto beneficioso del pH y la temperatura sobre la reacción (*Tabla II.2*). De hecho, al realizar la hidroximetilación a 50 °C se observó que un aumento del pH (HKL1, pH 9 y HKL3, pH 11) producía un incremento relevante en la adición de grupos $-CH_2OH$ sobre las unidades de G; de hecho, la cantidad de **M** fue la más alta de la serie en estas condiciones. El aumento simultáneo de **N** se atribuyó al efecto de la alcalinidad sobre la dimerización del F; a medida que aumenta el pH, se favorece la formación de dimetilenglicol, lo que conduce a un mayor grado de funcionalización con esta especie.

¹¹² Paananen, H., & Pakkanen, T. T., *Holzforchung*, 2020, 74(7), 663–672

¹¹³ Peng, W., Barry, A. O., & Riedl, B., *J. Wood Chem. Technol.*, 1992, 12(3), 299–312.

¹¹⁴ Rivlin, M., Eliav, U., & Navon, G., *J. Phys. Chem. B*, 2015, 119(12), 4479–4487.

Tabla II.4. Contenido de los carbonos alifáticos que constituyen los dominios alifáticos en los patrones de enlace más abundantes de KL y los productos HKL.

| | A_{α} | A_{β} | A_{γ} | B_{α} | B_{β} | B_{γ} | M_1 | M_2 | N | K_{α} |
|------|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------|-------|-------|------|--------------|
| KL | 2,50 | 0,90 | 0,80 | 3,30 | 4,20 | 1,70 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,90 |
| HKL1 | 0,90 | 0,90 | 1,80 | 1,80 | 6,30 | 3,60 | 0,90 | 1,80 | 2,70 | 0,00 |
| HKL2 | 0 | 0,90 | 2,70 | 1,80 | 6,30 | 2,70 | 0,90 | 3,60 | 3,60 | 0,90 |
| HKL3 | 0 | 1,00 | 1,90 | 3,80 | 8,680 | 3,80 | 4,30 | 4,80 | 4,30 | 1,00 |
| HKL4 | 0 | 0,90 | 1,80 | 3,50 | 7,00 | 3,50 | 4,00 | 4,40 | 4,60 | 0,90 |

* Basado en 100 unidades fenil-propanoides

Un efecto relativamente beneficioso de la temperatura sobre el grado de hidroximetilación se reveló al aumentar la temperatura a 70 °C, como se informó en el caso del HKL2; en estas condiciones, se observó un aumento de la cantidad de **M**, si se compara con el HKL1. Por el contrario, aunque el aumento del pH y la temperatura (HKL4, pH 11 y 70°C) dio lugar a un aumento del consumo de F, tuvo un efecto negativo sobre la hidroximetilación. El HKL4 reveló un menor contenido en **M** y un mayor contenido en **N** (el producto secundario derivado del glicol) que el HKL3; este hecho está en consonancia con el efecto de la alcalinidad sobre la formación de productos de dimerización del F.

Junto con el aumento de la hidroximetilación, se observó una disminución del contenido de A_{α} , lo que sugiere la participación del carbono bencílico del aril-glicerol- β -arilo en la hidroximetilación. Este fenómeno, previamente observado e informado por Paananen¹¹⁵ se contemplará en futuras investigaciones.

II.3.4.3 Región Aromática

El área aromática del espectro HSQC de KL (*Figura II.9a*) no sólo reveló la presencia de unidades de S ($S_{2,6}$ 104,7/6,91) y G (G_2 111,9/6,91, G_5 115,6/6,98 y G_6 119,4/6,95 ppm), sino que también demostró la presencia de unidades de S con un carbonilo en posición α en la cadena lateral propanoídica, indicada por el débil pico de correlación a 106,2/7,38 ppm. El mismo tipo de señales se observó también en el caso de las muestras hidroximetiladas (*Figura II.9b-e*). La comparación de los espectros demostró la selectividad de la adición de $-\text{CH}_2\text{OH}$ a la posición C_5 de las unidades de guayacil, como lo demuestra la desaparición progresiva de la señal de correlación C/H desde la *Figura II.9b* a *II.9e*. La semicuantificación de estos grupos funcionales confirmó esta hipótesis (*Tabla II.5*). Estos resultados concuerdan con las señales de $-\text{CH}_2\text{OH}$ en la región oxigenada.

Tabla II.5. Relación Siringilo ($S_{2,6}$)/Guayacilo (G_2) (S/G) y contenido de unidades G_2 , G_5 y G_6 de la KL y las muestras HKL.

| | S/G | $S_{2,6}$ | G_2 | G_5 | G_6 |
|------|------|-----------|-------|-------|-------|
| KL | 3,30 | 86,7 | 13,3 | 15,0 | 13,3 |
| HKL1 | 4,10 | 89,2 | 10,8 | 9,90 | 10,8 |
| HKL2 | 4,20 | 89,3 | 10,7 | 6,30 | 10,7 |
| HKL3 | 5,30 | 91,4 | 8,60 | 0,00 | 7,60 |
| HKL4 | 5,20 | 91,2 | 8,80 | 0,00 | 7,90 |

* Basado en 100 unidades fenil-propanoides

No sólo las señales G_5 variaron en intensidad; el contenido de G_2 y G_6 también disminuyó en las muestras hidroximetiladas en comparación con la KL prístina de partida. Esta variación se atribuyó a la generación de nuevas estructuras condensadas, en las que las unidades de G se unían mediante un sustituyente de metileno en G_5 . Por lo tanto, se planteó la hipótesis de que la condensación de las unidades de G afectaba a los desplazamientos químicos de G_2 y G_6 , desplazándolos a valores similares a los de S_2 y S_6 debido a su similitud estructural. Esta hipótesis fue confirmada por el evidente incremento de la relación S/G observado en la *Tabla II.5* (de 3,30 en KL a 5,20 en HKL4) derivado de la intensificación de las señales de $S_{2,6}$. La falta de reactividad

¹¹⁵ Paananen, H., & Pakkanen, T. T., *Holzforschung*, 2020, 74(7), 663–672.

Desarrollo de un laminado biobasado de alta presión mediante el reemplazo parcial del fenol con lignina kraft de madera dura: Diseño, optimización y escalado

observada de las unidades de S fue corroborada por los primeros estudios de Marton en los que se describía la mayor reactividad de las unidades de G¹¹⁶.

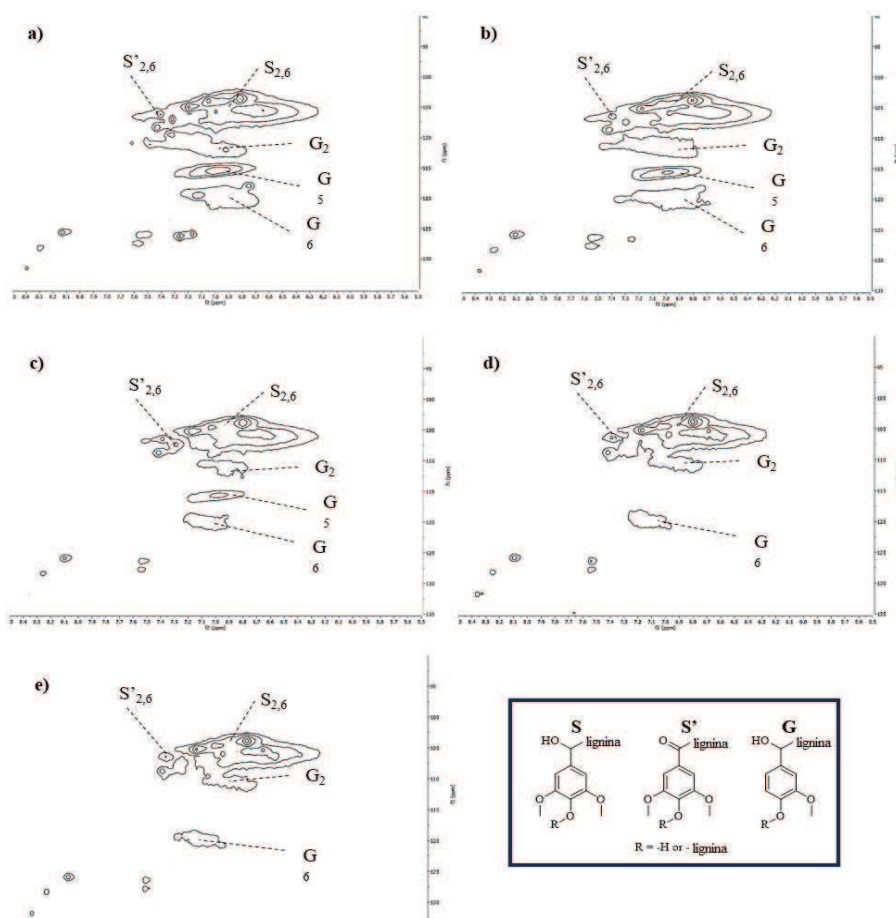


Figura II.9. Área aromática de los espectros HSQC 2D, $\delta C/\delta H$ 90-135/5.5-8.5 ppm: a) KL, b) HKL1, c) HKL2, d) HKL3, y e) HKL4.

* Se resalta la región característica de la señal cruzada de los ácidos fórmicos.

II.3.5 Análisis de grupos funcionales por ³¹P RMN

Los análisis de ³¹P RMN permitieron cuantificar los grupos hidroxilados y diferenciarlos en alifáticos, fenólicos terminales y carboxílicos. La comparación de los espectros de KL marcados con P con los productos de hidroximetilación (HKL) se muestra en la *figura II.10*; la cuantificación de los grupos funcionales se resume en la *Tabla II.6*.

No fue posible una cuantificación precisa de los grupos R—OH debido a las trazas residuales de productos de acetalización y dimerización del F; esto se reveló por la presencia de fuertes picos en el rango entre 149-146 ppm, que no aparecieron en KL. En particular, las impurezas metilenglicol y dietilenglicol ya reveladas en los espectros HSQC, exhibieron fuertes señales alrededor de 149 ppm, cuando se marcaron con P, según Li et al.¹¹⁷. En el mismo intervalo de desplazamiento químico,

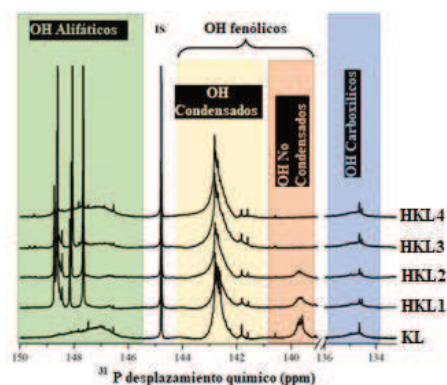


Figura II.10. Espectros ³¹P RMN de la KL y las HKL tras fosfitilación con 1-cloro-4,4',5,5'-tetrametil-1,3,2-dioxafosfolano.

*La señal IS corresponde al patrón interno derivado utilizado para los análisis cuantitativos.

¹¹⁶ Marton, J. et al., Lignin Struct. React., 1966, 125–144.

¹¹⁷ Li, M. et al., ACS Sustain. Chem. Eng., 2018, 6(1), 1265–1270.

también aparecieron dos picos intensos a 148,2 y 147,8 ppm; estos últimos se atribuyeron al $\text{—CH}_2\text{OH}$ y al di-metilenglicol libre unidos al C5 en unidades de G. Su contenido no se cuantificó para evitar sobreestimaciones o subestimaciones debidas al solapamiento insignificante con otros grupos R—OH ya presentes en el KL.

Si los espectros HSQC revelaron que los productos favorecidos de la hidroximetilación de KL son los que están a cargo de las unidades de G según el mecanismo de Lederer-Manasse, la cuantificación por ^{31}P RMN de los restos fenólicos permitió identificar inequívocamente las condiciones óptimas para la hidroximetilación completa del G₅ terminal. A este respecto, el contenido de unidades condensadas (unidades siringílicas, 4-O-5' y 5,5') y guayacílicas desempeñó un papel fundamental.

Tabla II.6. Contenido de las moléculas hidroxiladas implicados en la hidroximetilación de KL estimada *via* ^{31}P RMN.

| | OH Alifáticos (mmol g ⁻¹) | OH Condensadas (mmol g ⁻¹) | OH Guayacilo (mmol g ⁻¹) |
|------|--|---|---|
| KL | 0,89 | 0,48 | 0,33 |
| HKL1 | 1,61 | 0,49 | 0,31 |
| HKL2 | 1,21 | 0,59 | 0,09 |
| HKL3 | 0,85 | 0,60 | 0 |
| HKL4 | 1,00 | 0,62 | 0 |

En la *Figura II.11* se presenta el contenido de unidades OH condensadas y G-OH en KL y en los productos de hidroximetilación obtenidos en diferentes condiciones.

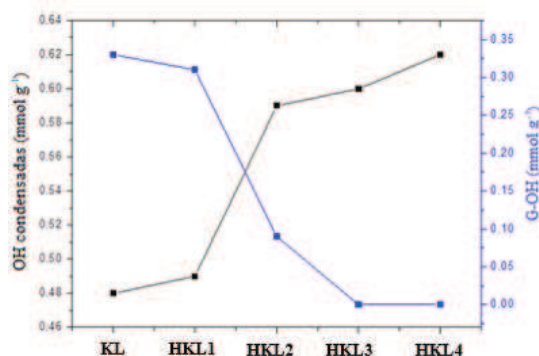
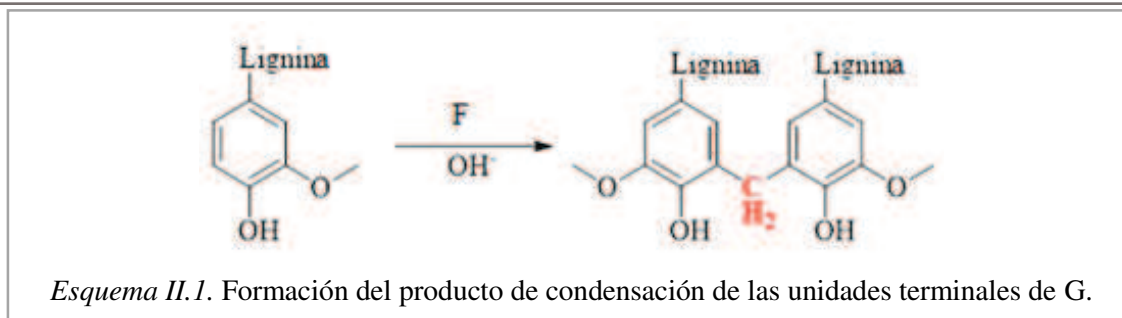


Figura II.11. Contenido de unidades condensadas (siringilo, 4-O-5' y 5,5') y guayacilo en KL y sus productos de hidroximetilación HKL.

Los resultados indican una evidente tendencia decreciente en las unidades de guayacil yendo de HKL1 a HKL4, donde desaparecen por completo en HKL3 y HKL4. Por el contrario, el contenido de unidades condensadas aumenta proporcionalmente. Estos resultados experimentales se atribuyeron a la formación de patrones de diarilmetano ($5\text{-CH}_2\text{-5}'$, *Esquema II.1*); de hecho, el desplazamiento químico de las unidades de G enlazadas con uniones metileno (MB) coincide con las estructuras condensadas, que se caracterizan por un desplazamiento químico diferente del G terminal no modificado (140,2-138,8 ppm).

Este esquema de condensación es análogo al mecanismo propuesto para la síntesis de resinas de PF en el Capítulo I (*Ecuación I.2*). En este contexto, la desaparición progresiva de las unidades G y la aparición de estructuras diarilmetano en las ligninas HKL constituyen una evidencia directa de que los mecanismos de condensación de la HKL reproducen, al menos en parte, las rutas reactivas características de los sistemas PF convencionales.

Las simulaciones espectrales permitieron estimar los desplazamientos químicos del pico de correlación del puente de metileno entre anillos aromáticos; de hecho, debería aparecer en la región alifática de los espectros HSQC ($\delta\text{C} \sim 29,6$ ppm y $\delta\text{H} \sim 4,98$ ppm). Sin embargo, debido a la complejidad de esta región espectral, no fue posible asignar inequívocamente la señal presente en los espectros de HKL1, HKL2, HKL3 y HKL4.



Estos resultados confirmaron los obtenidos previamente mediante el método UV, sugiriendo una mejora en el grado de condensación de las muestras de KL durante la hidroximetilación, especialmente cuando se realiza la reacción a pH 11 (*Tabla II.2*). De hecho, se concluyó que la hidroximetilación completa de KL puede obtenerse a pH 11, ya sea a 50 °C (HKL3) o a 70 °C (HKL4).

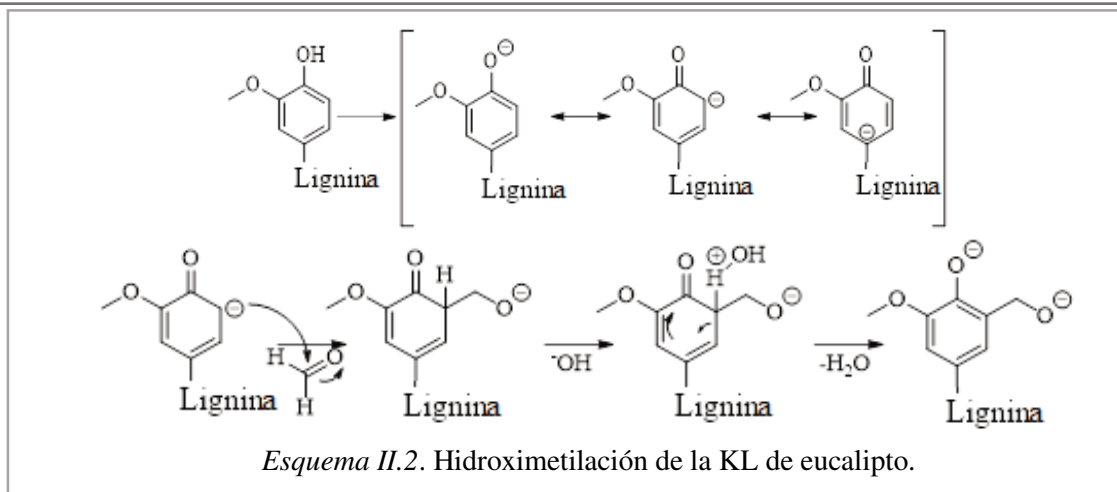
Debido al error intrínseco en los análisis de ^{31}P RMN, estimado en los presentes análisis en torno al 8 %, el diferente contenido en unidades condensadas entre HKL3 y HKL4 (0,02 mmol g $^{-1}$) puede considerarse despreciable. El acoplamiento de los datos de HSQC (que demuestran la desaparición completa de G5 en HKL3 y HKL4 con el aumento simultáneo de la intensidad de la señal **M**) con los datos cuantitativos (que revelan la desaparición completa de las unidades terminales de guayacil en HKL3 y HKL4) permitió concluir que, si se excluyen las reacciones secundarias que dan lugar a la formación de productos de adición de dimetilenglicol, las condiciones de reacción óptimas para la hidroximetilación de la KL deberían ser pH 11 y 50 °C (HKL3). Estos resultados se alinean con la temperatura previamente identificada por Zhao para la KL de madera blanda¹¹⁸; además, la menor alcalinidad (pH 11, presente trabajo; pH 12, Zhao et al. 1994) y el menor tiempo de reacción (1 h, presente trabajo; 2 h, Zhao et al. 1994) identificados en el presente trabajo como la condición óptima sugieren una reactividad diferente. Estas diferencias se atribuyeron a la presencia de unidades siringílicas, que confieren un comportamiento diferente al material. Además, la estimación de la relación S/G en función de la relación de moléculas fenoladas terminales, los datos de ^{31}P RMN revelaron un aumento con la intensificación de las condiciones de reacción, como ya se había demostrado en los análisis de HSQC.

Por último, los análisis del intervalo espectral de 136-134 ppm, correspondiente a las moléculas carboxílicas marcadas con P, revelaron que no se formaron nuevos centros ácidos durante la hidroximetilación, ya que su contenido sigue siendo prácticamente el mismo en las muestras KL y HKL. Además, este hallazgo apoya la ausencia de trazas residuales de subproductos de F (ácido fórmico), formados a través de la reacción de Cannizzaro, ya postulada al evaluar los espectros HSQC.

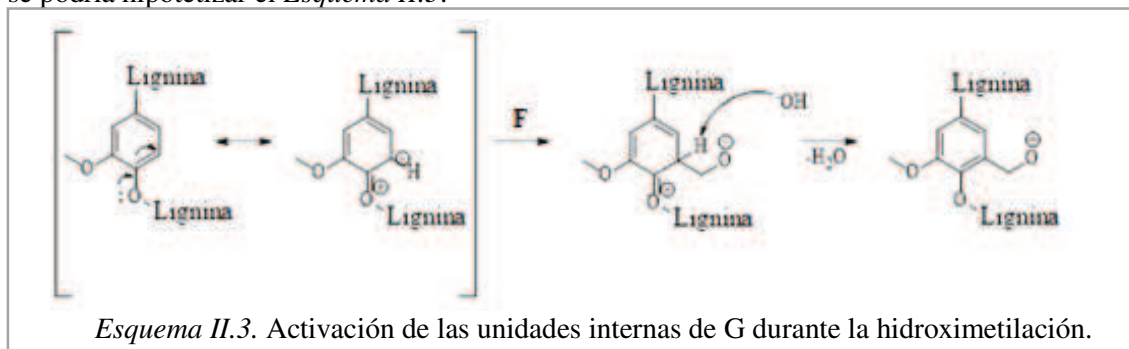
II.3.6 Análisis sobre el mecanismo de hidroximetilación de la KL de eucalipto

Los enlaces fenólicos terminales de KL se comportan de la misma manera que el P en la hidroximetilación alcalina (*Esquema II.2*), generando diarilmetano o los aductos **M** y **N** representados en la Fig. II.7. La única diferencia con el P es la posición *p*-bloqueada con respecto al grupo hidroxilo de la cadena alifática de la KL.

¹¹⁸ Zhao, L. W. et al., J. Wood Chem. Technol., 1994, 14(1), 127-145.



Los análisis de ^{31}P RMN apoyaron los resultados de los análisis de UV-vis para identificar las condiciones óptimas para la funcionalización completa de los enlaces fenólicos terminales. Además, ambas técnicas no pudieron proporcionar información cuantitativa sobre las transformaciones ocurridas en las moléculas aromáticas internas durante la hidroximetilación, ya que ambas se basan en mediciones de fenoles libres. Por el contrario, los análisis HSQC revelaron la desaparición completa de las señales G5 (tanto internas como terminales) a medida que la reacción procedía bajo diferentes condiciones. Este hecho, junto con el incremento observado en la relación S/G, sugiere la participación de unidades internas de guayacil en la hidroximetilación. Considerando la naturaleza activadora de los sustituyentes alcoxi sobre las unidades internas de G, que resulta en el suministro de electrones vía M + efecto mesomérico sobre el anillo aromático, se podría hipotetizar el *Esquema II.3*.



La dislocación de los electrones de valencia del oxígeno etéreo forma una especie de oxonio y un carbanión en G5. Este último puede sufrir fácilmente una adición de F según el mecanismo descrito en Mecanismo de reacción 2. Una vez formado el producto de condensación, la eliminación del protón G5 mediada por el medio alcalino regenera una carga negativa que se desplaza sobre el anillo favoreciendo la rearomatización del sistema. Al mismo tiempo, el doble enlace en la base del catión oxonio se neutraliza generando el enlace simple. Según este mecanismo, fue posible racionalizar completamente las transformaciones ocurridas bajo las diferentes condiciones de reacción.

II.4 Conclusiones

En el presente capítulo, se investigó la hidroximetilación de la KL de eucalipto bajo diferentes condiciones de temperatura y pH, demostrándose la completa hidroximetilación bajo condición de pH 11 y a temperaturas de 50 °C y 70 °C. La alcalinidad fuerte promovió un aumento de los pesos moleculares medios, de la captación de F y de la relación OH condensados/G-OH, que se atribuyó a la condensación de las unidades de guayacil C5 mediante MB. Además, la formación de productos de adición de dimetilenglicol se vio favorecida en estas condiciones, especialmente a 70 °C.

Los perfiles de peso molecular obtenidos por SEC utilizando una columna Shodex KD 802.5 con DMF como eluyente mostraron una mayor resolución si se comparan con los obtenidos utilizando la columna PLGel MiniMIX-C con DMSO. Esta estrategia, unida a un riguroso enfoque de deconvolución, permitió identificar mejor las especies oligoméricas derivadas de la hidroximetilación de la KL. Sin embargo, el papel de la calibración resultó ser crucial; de hecho, el uso de estándares de poliestireno sulfonado y modelos de KL proporcionó una estimación más precisa de los pesos moleculares medios para la HKL que los estándares de PEG.

El aumento de la relación OH condensados/G-OH se confirmó mediante el método espectroscópico UV de diferencia, así como mediante las técnicas de ^{31}P RMN y ^1H - ^{13}C RMN HSQC.

De las tres técnicas analíticas empleadas, el método de espectroscopía UV de diferencia acuosa permitió un seguimiento en flujo de la relación OH condensados /G-OH, permitiendo estudiar la cinética de la reacción. Esto es especialmente pertinente, ya que la ultrasonicación y el secado al vacío favorecen la despolimerización y el autoensamblaje de las muestras de KL, lo que puede dar lugar a sobreestimaciones e subestimaciones, respectivamente.

Las condiciones óptimas de reacción para la hidroximetilación de la KL, excluyendo las reacciones secundarias que conducen a la formación de productos de adición de dimetilenglicol, son pH 11 y 50 °C durante un periodo de tiempo de una hora, alcanzando el equilibrio.

La selectividad de la reacción Lederer-Manasse, destacada por la ausencia de productos Cannizzaro indeseables y la falta de formación de grupos hidroximetilo en la cadena alifática, hace de la KL de eucalipto una fuente alentadora para la síntesis de resoles.



CAPÍTULO III

Resinas de lignina-fenol-formaldehído: rutas de síntesis y desempeño en laminados de alta presión

MICAELA B. PERALTA

CAPÍTULO III: Resinas de lignina-fenol-formaldehído: rutas de síntesis y desempeño en laminados de alta presión

III.1 Introducción

A pesar de que la incorporación de KL en adhesivos fenólicos ha sido extensamente estudiada en contrachapados, OSB y adhesivos para madera¹¹⁹, con reemplazos que incluso alcanzan el 100 %¹²⁰, su uso en sistemas para impregnación de papeles y fabricación de laminados HPL y HPDL se mantiene limitado y disperso, tal como se resume en la *Tabla I.5*¹²¹. La literatura reportada presenta una fuerte heterogeneidad en cuanto al origen de la lignina (maderas blandas¹²², maderas duras¹²³ o fuentes no leñosas¹²⁴) y el enfoque sintético empleado, lo que dificulta establecer relaciones generales entre la estructura de la KL, su reactividad y el desempeño final de los laminados.

La literatura disponible presenta abordajes heterogéneos respecto al rol de la lignina en los HPL y HPDL. Históricamente, su incorporación se ha realizado principalmente como relleno inerte añadido a resinas de PF comerciales, tal como se evidencia en las primeras patentes y reportes técnicos del sector, donde la lignina se emplea como aditivo particulado¹²⁵. Este enfoque también caracteriza el trabajo reciente de Nemeč¹²⁶, quien evaluó la adición de KL precipitada de licor negro en niveles de 1–5 % m/m, observándose que el mejor desempeño se alcanzó con solo 1 %, mientras que incrementos superiores generaron un deterioro marcado de las propiedades. En estos casos, la KL actúa exclusivamente como relleno y no como sustituto reactivo del P.

El diseño de resinas de LPF está condicionado por la reactividad, solubilidad y compatibilidad de la lignina, lo que define dos estrategias principales de síntesis. Por un lado, los procesos de una etapa¹²⁷ incorporan la lignina directamente para priorizar la simplicidad operativa. Por otro lado, los procesos de dos etapas —enfocados en la modificación previa mediante hidroximetilación¹²⁸ o fenolación¹²⁹— han ganado relevancia por mejorar la solubilidad y permitir niveles de sustitución de P significativamente superiores. Bajo este segundo enfoque, se han reportado reemplazos de hasta un 40 % en KL hidroximetiladas de maderas blandas (como Indulin AT)¹³⁰ y hasta un 50 % en ligninas alcalinas fenoladas¹³¹. En contraste, para KL de maderas duras hidroximetiladas, los valores máximos de sustitución de P documentados se mantienen en un rango más conservador, entre el 10 % y el 30 %¹³².

A pesar de estos avances, no existen estudios que comparen de manera sistemática y en condiciones equivalentes el desempeño de resinas de una etapa y resinas de dos etapas, lo que evidencia una brecha significativa en la literatura y justifica la necesidad de estudios comparativos más rigurosos.

¹¹⁹ Campbell, A. G., & Walsh, A. R., *J. Adhes.*, 1985, 18(4), 301–314.; Abdelwahab, N. A., & Nassar, M. A., *Pigment Resin Technol.*, 2011, 40(3), 169–174.; Galdino, D. S. et al., *Polymers*, 2023, 15(2); Ghorbani, M., Liebner, F. et al., *BioResources*, 2016, 11, 6727–6741.; Kalami, S. et al., *Ind. Crops Prod.*, 2018, 125, 520–528.; Govender, P. et al., *For. Prod. J.*, 2020, 70(20), 503–511.; Luo, B. et al., *Polymers*, 2020, 12(8).

¹²⁰ Abdelwahab, N. A., & Nassar, M. A., *Pigment Resin Technol.*, 2011, 40(3), 169–174.; Govender, P. et al., *For. Prod. J.*, 2020, 70(20), 503–511.

¹²¹ Taverna, M. E., Ollearo, R., Morán, J., Nicolau, V., Estenoz, D., Frontini, P., *BioResources*, 2015, 10(4), 8325–8338.; Ghorbani, M. et al., *BioResources*, 2016, 11, 6727–6741.; María Eugenia Taverna, M. E., Tassara, O., Morán, J., Sponton, M., Frontini, P., Nicolau, V., *Waste Biomass Valorization*, 2017, 10(3), 585–597.; Thébault, M., Li, Y., et al., *J. Renew. Mater.*, 2020, 8(10), 1181–1198.; Nemeč, M., Hájková, K., Hýsek, S., *Materials*, 2023, 16, 2669.

¹²² Ghorbani, M. et al., *Eur. J. Wood Prod.*, 2018, 76(2), 481–487.; Kalami, S., Chen, N., Borazjani, H., & Nejad, M., *Ind. Crops Prod.*, 2018, 125, 520–528.; Sameni, J., et al., *BioResources*, 2014, 9, 725–737.; Govender, P. et al., *For. Prod. J.*, 2020, 70(20), 503–511.; Ghorbani, M. et al., *BioResources*, 2016, 11, 6727–6741.; Thébault, M., Li, Y., et al., *J. Renew. Mater.*, 2020, 8(10), 1181–1198.

¹²³ Galdino, D. S. et al., *Polymers*, 2023, 15(2); Kalami, S., Chen, N., Borazjani, H., & Nejad, M., *Ind. Crops Prod.*, 2018, 125, 520–528.; Sameni, J., et al., *BioResources*, 2014, 9, 725–737.; Govender, P. et al., *For. Prod. J.*, 2020, 70(20), 503–511.; Taverna, M. E., et al., *BioResources*, 2015, 10, 8325–8338.; Taverna, M. E., Tassara, O., et al., *Waste Biomass Valor.*, 2017, 10(3), 585–597.; Nemeč, M., Hájková, K., Hýsek, S., *Materials*, 2023, 16, 2669.

¹²⁴ Abdelwahab, N. A., & Nassar, M. A., *Pigment Resin Technol.*, 2011, 40(3), 169–174.; Govender, P. et al., *For. Prod. J.*, 2020, 70(20), 503–511.; Luo, B. et al., *Polymers*, 2020, 12(8).

¹²⁵ Seidl, R.J., et al., 1944.; Sibalis, J., 1979.; Seidel, M.P., Fuller, T.J., 1984.

¹²⁶ Nemeč, M., Hájková, K., Hýsek, S., *Materials*, 2023, 16, 2669.

¹²⁷ Nemeč, M., Hájková, K., Hýsek, S., *Materials*, 2023, 16, 2669.; Ghorbani, M., Liebner, F. et al., *BioResources*, 2016, 11, 6727–6741.; Tachon, B.M., Benjelloun-Mlayah, M., Delmas, *BioResources*, 2016, 11, 5797–5815.; Paananen, H., Alvila, L., & Pakkanen, T. T., *Sustain. Chem. Pharm.*, 2021, 20, 100376.

¹²⁸ Taverna, M. E., et al., *BioResources*, 2015, 10, 8325–8338.; Taverna, M. E., Tassara, O., et al., *Waste Biomass Valor.*, 2017, 10(3), 585–597.; Ghorbani, M. et al., *BioResources*, 2016, 11, 6727–6741.

¹²⁹ Galdino, D. S. et al., *Polymers*, 2023, 15(2); Luo, B. et al., *Polymers*, 2020, 12(8); Thébault, M., Li, Y., et al., *J. Renew. Mater.*, 2020, 8(10), 1181–1198.

¹³⁰ Ghorbani, M. et al., *BioResources*, 2016, 11, 6727–6741.

¹³¹ Thébault, M., Li, Y., et al., *J. Renew. Mater.*, 2020, 8(10), 1181–1198.

¹³² Taverna, M. E., Tassara, O., et al., *Waste Biomass Valor.*, 2017, 10(3), 585–597.; Taverna, M. E., et al., *BioResources*, 2015, 10, 8325–8338.

OBJETIVOS DEL CAPÍTULO

El objetivo del capítulo es optimizar el desempeño termomecánico y final de los HPL y HPDL fabricados con resinas de LPF que incorporan un 30 % en peso de KL, evaluando la influencia de la ruta de síntesis de los resoles sobre su estructura molecular, su reactividad y el comportamiento final del laminado. Para ello se comparan la síntesis de resoles de LPF en una etapa y en dos etapas (con pre-hidroximetilación a pH 11 y 50 °C o 70 °C) con un resol convencional de PF. A partir de un diseño experimental y del análisis estadístico (ANOVA), se establece cómo la ruta de síntesis modula la estructura molecular de los resoles (ATR-FTIR), la extensión de curado (DMTA) y la resistencia al agua hirviendo (EN 438-2:1991), con el fin de identificar las combinaciones de variables que maximizan el desempeño técnico y minimizar la susceptibilidad a la humedad, manteniendo la procesabilidad y la viabilidad de escalado. Este análisis permite abordar directamente los vacíos identificados en la literatura y clarificar el rol específico de las rutas de una y dos etapas en sistemas HPDL.

III.2 Procedimiento experimental

III.2.1 Materiales

En la síntesis de las resinas se empleó KL de eucalipto provista por Suzano S.A. (Brasil), previamente caracterizada en el Capítulo II. Como materias primas industriales se utilizaron solución acuosa de F al 37 % m/m (Arauco Argentina S.A.), solución de P al 91 % m/m (Atanor S.A.) y perlas de NaOH (Cicarelli) para la preparación de soluciones de NaOH al 34 % m/m. Se empleó etanol 96 % (Arcor S.A.I.C.) como diluyente para el ajuste del contenido de sólidos de las formulaciones.

Los reactivos químicos utilizados para la caracterización y seguimiento de las reacciones se detallaron en la *sección II.2.1*.

Para la formación de prepreps y la fabricación de HPL y HPDL se emplearon papeles industriales provistos por Centro S.A. (Argentina). Se utilizó papel kraft con un gramaje de 140 g m⁻² y una porosidad Gurley de 12,16 s/100 mL (MM Kotkamills, Finlandia), así como papel decorativo blanco impregnado con resina de MF, con un gramaje de 105 g m⁻², una carga de resina de 53–63 %m/m y un contenido de volátiles de 6 ± 2 %m/m según los datos del proveedor.

III.2.2 Síntesis y caracterización de resoles

III.2.2.1 Resinas tipo resol base

Se sintetizaron cuatro resinas tipo resol bajo condiciones alcalinas y a temperatura de reflujo, empleando un contenido total fijo de F de 1,85 mol. Se preparó una resina de PF convencional y una resina de LPF con un 30 % en peso de sustitución de P mediante un proceso de una sola etapa (30LPF), mientras que dos resinas a base de KL se obtuvieron mediante un proceso en dos etapas (30HLPF₁ y 30HLPF₂) que incluyó la hidroximetilación de KL seguida de condensación con P (*Tabla III.1*).

Para la resina de PF, se cargaron en un matraz esférico de 500 mL (*Figura II.1*) P acuoso (91 % m/m, 1,72 mol) y F acuoso (37 % m/m, 1,85 mol), ajustando el pH en el rango 8,5–9,0 mediante la adición de una solución acuosa de NaOH al 34 % m/m. La mezcla se agitó mecánicamente a 500 rpm, se calentó a una velocidad de 1,95 °C min⁻¹ hasta alcanzar el reflujo (≈95 °C) y se mantuvo en esas condiciones hasta alcanzar el denominado punto de turbidez. Esta prueba cualitativa consiste en observar la formación de turbidez o un “hilo” de resina en agua a temperatura ambiente (*Figura III.1*). El punto de turbidez actúa como un indicador indirecto del grado de polimerización: a medida que aumenta el grado de

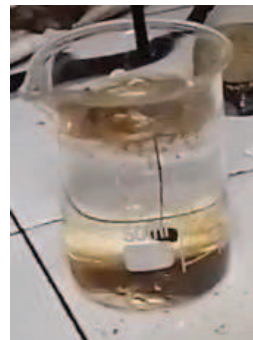


Figura III.1. Ensayo cualitativo de punto de turbidez: formación de hilo.

Desarrollo de un laminado biobasado de alta presión mediante el reemplazo parcial del fenol con lignina kraft de madera dura: Diseño, optimización y escalado

condensación, disminuye la solubilidad de la resina en agua, lo que se manifiesta como un incremento de la turbidez de la solución.

Tabla III.1. Composiciones y condiciones de síntesis de resinas base tipo resol.

| | PF | 30LPF | 30HLPF ₁ | 30HLPF ₂ |
|--------------------------------------|----------------|----------------|---------------------|---------------------|
| 1) Hidroximetilación de la KL | | | | |
| <i>Condiciones de reacción</i> | | | | |
| T, °C | – ^a | – ^a | 50 ± 2 | 70 ± 2 |
| pH | – ^a | – ^a | 10,5-11,0 | 10,5-11,0 |
| t, min | – ^a | – ^a | 60 | 60 |
| <i>Formulación:</i> | | | | |
| F ₁ ^o , mol | – ^a | – ^a | 1,70 | 1,70 |
| KL, g | – ^a | – ^a | 52,4 | 52,2 |
| F/KL, m/m | – ^a | – ^a | 0,971 | 0,976 |
| V ₁ , mL | – ^a | – ^a | 190 | 190 |
| 2) Condensación: | | | | |
| <i>Condiciones de reacción:</i> | | | | |
| T, °C | 95 ± 2 | 95 ± 2 | 95 ± 2 | 95 ± 2 |
| pH | 8,5-9,0 | 8,5-9,0 | 8,5-9,0 | 8,5-9,0 |
| t, min | 120 | 50 | 45 | 45 |
| <i>Formulación:</i> | | | | |
| F ₂ ^o , mol | 1,85 | 1,86 | 0,154 | 0,154 |
| P ^o , mol | 1,72 | 1,21 | 1,21 | 1,21 |
| KL, g | – ^b | 51,7 | – ^c | – ^c |
| F/P, mol/mol | 1,07 | 1,54 | 1,54 | 1,53 |
| F/KL, m/m | – ^b | 1,08 | – ^c | – ^c |
| V ₂ , mL | 300 | 308 | 315 | 314 |

^a La hidroximetilación de KL no aplica para resinas de una etapa (PF y 30LPF), ^b No hay agregado de KL en PF, ^c KL se agrega completamente en etapa 1.

Para la resina 30LPF, se adicionó KL (51,7 g) junto con P acuoso (91 % m/m, 1,21 mol) y F acuoso (37 % m/m, F^o = 1,86 mol), empleando una relación de masas inicial F/KL = 1,08. El pH se ajustó en el rango 8,5–9,0 antes del calentamiento, siguiendo el procedimiento previamente descrito.

Para las resinas 30HLPF₁ y 30HLPF₂, la KL (52 g) fue primero hidroximetilada a pH = 11 y 50 °C (HLPF₁) o 70 °C (HLPF₂) durante 60 min, utilizando 1,70 mol de F y una relación inicial en peso F/KL = 1. Posteriormente, la HKL se condensó con P (1,21 mol) y una fracción adicional de F (0,154 mol), completando un total de 1,85 mol. El pH se ajustó a 8,5–9,0 y la mezcla se calentó a una velocidad de 1,28 °C min⁻¹ hasta alcanzar el reflujo, manteniéndose bajo esas condiciones hasta alcanzar el punto de turbidez.

Durante las síntesis, el contenido de F libre se cuantificó mediante el método volumétrico de oximación con clorhidrato de hidroxilamina (ISO 11402:2004)¹³³, cuya técnica operatoria se encuentra detalladamente explicada en el *Capítulo II, sección II.2.4.1*, y por espectroscopía ATR-FTIR. Las resinas base finales fueron caracterizadas por pH a 25 °C, contenido de sólidos (105 °C, 2 h) y tiempo de flujo a 30 °C (Copa Ford N° 4). Los espectros ATR-FTIR se obtuvieron tanto de los resoles líquidos como de las muestras de HKL VD a 40 °C.

a. Espectroscopía FTIR-ATR

Los espectros FTIR se adquirieron en un espectrofotómetro PerkinElmer Spectrum Two FTIR-ATR, en el rango de 4000–450 cm⁻¹, registrando 4 barridos con una resolución espectral de 4 cm⁻¹. El análisis de los espectros se realizó utilizando el software PerkinElmer Spectrum 10.

¹³³ ISO 11402, Free formaldehyde content, ISO, 2004.

b. Medición directa de pH

Se realizó medición directa de pH a 25 °C utilizando un pHmetro marca HANNA HI 8424, calibrado previamente con soluciones tampón de pH 4, 7 y 10. La medición se realizó sumergiendo el electrodo del pHmetro en la muestra, asegurándose de que el bulbo del electrodo estuviera completamente cubierto, se agitó suavemente la muestra para asegurar una lectura homogénea y se dejó estabilizar la lectura en el pHmetro. Se registró el valor del pH una vez que la lectura se estabilizó.

c. Tiempo de flujo en copa Ford

La medición del tiempo de flujo se realizó mediante el método de la Copa Ford a 30 °C empleando una copa de orificio N° 4. El método consistió en medir el tiempo en s de vaciado de la copa. Antes de realizar el ensayo, se debe asegurar que el soporte de la copa se encuentre nivelado y que la resina se encuentre homogeneizada para asegurar que no haya sedimentación ni separación de fases.

El procedimiento consistió en tapar el orificio de la parte inferior de la copa y llenar con resina hasta alcanzar el borde superior, enrasando con cuidado para evitar burbujas de aire. Posteriormente, se liberó el orificio y, simultáneamente, se cronometró el tiempo de vaciado de la copa hasta que el flujo continuo del líquido se interrumpe. Se registró el tiempo transcurrido en s. La medición se realizó por duplicado por muestra para asegurar la reproducibilidad.

d. Determinación del contenido de sólidos

El contenido de sólidos en las resinas se determinó gravimétricamente pesando la muestra antes y después de la eliminación de volátiles (agua, F, entre otros). La medición se realizó por duplicado en muestras finales de resina.

Se pesaron entre 1 y 1,5 g de resina y se secaron en estufa a 105 °C durante 2 h. El porcentaje de sólidos se determinó por diferencia de peso a partir de la *Ecuación III.1*, donde m_1 , m_2 y m_3 corresponden a los pesos (en g) del recipiente, del recipiente conteniendo la muestra húmeda, y del recipiente conteniendo la muestra seca respectivamente.

$$\text{Sólidos, \%} \frac{m}{m} = \left(\frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \right) \times 100 \quad (\text{Ec. III.1})$$

III.2.2 Resinas tipo resol de impregnación

Antes de la etapa de impregnación, se evaluaron las resinas base. Las resinas tipo resol modificadas formaron emulsiones estables, mientras que la resina de PF no modificada presentó separación de fases. En este último caso, la fase acuosa se descartó antes de continuar.

Posteriormente, para asegurar un procesamiento consistente durante la impregnación, el contenido de sólidos de todas las resinas base se ajustó al 40–45 % mediante dilución con alcohol, y su tiempo de flujo se fijó en $13 \pm 0,5$ s. Las hojas resultantes —denominadas prepregs— consistieron en sustratos de papel impregnados con resina parcialmente curada, lo que facilitó su manipulación y almacenamiento previo al laminado y curado final.

Todas las resinas de impregnación fueron caracterizadas mediante pH, contenido de sólidos, tiempo de flujo en copa Ford N.º 4, contenido de F libre (ISO 11402:2004)¹³⁴, cuya explicación se encuentra detallada en la sección anterior, y tiempo de gelificación a 150 °C (ISO 9396 Método B:1997).

a. Tiempo de gelificación

El tiempo de gelificación es el lapso que tarda una resina líquida en convertirse en un gel sólido a una temperatura determinada. En esta prueba, se colocaron 5 g de resina en un tubo de ensayo y se calentaron en un baño de silicona a 150 °C, registrándose el tiempo de gelificación en minutos. Durante el ensayo, el tubo se agitó periódicamente con una varilla de vidrio para evaluar el aumento de la viscosidad.

¹³⁴ ISO 11402, Free formaldehyde content, ISO, 2004.

III.2.3 Manufactura de preregs y caracterización

El proceso de impregnación se llevó a cabo manualmente, sumergiendo las hojas —alineadas con la dirección longitudinal de la fibra— en la solución de resina, asegurando un completo humedecimiento. Inmediatamente después de la inmersión, las hojas impregnadas se prensaron entre dos varillas de vidrio para eliminar el exceso de resina y favorecer una distribución uniforme sobre la superficie (*Figura III.2*). Luego, los papeles impregnados se secaron en estufa a 105 °C durante 10 minutos. Las hojas resultantes —denominadas preregs— consistieron en sustratos de papel impregnados con resina parcialmente curada, lo que facilitó su manipulación y almacenamiento previo al laminado y curado final.

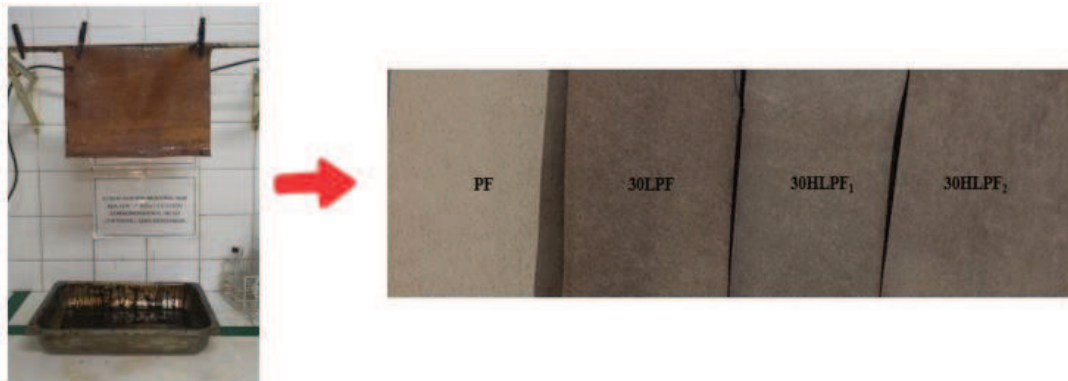


Figura III.2. Manufactura de preregs.

Los preregs se dejaron enfriar a temperatura ambiente antes de someterse a las etapas posteriores de laminación y prensado en caliente. Posteriormente, fueron analizados en cuanto a la carga de resina y el contenido de volátiles. Además, se determinó la cantidad de materia soluble en acetona.

III.2.3.1 Carga de resina y contenido de volátiles

Para determinar la carga de resina, se pesaron primero muestras de papel kraft sin tratar (5×5 cm) antes de la impregnación. A continuación, se cortaron y pesaron preregs de las mismas dimensiones. La carga de resina se calculó a partir de la diferencia de peso entre el prereg y el papel kraft sin tratar, expresándose como porcentaje del peso del prereg.

Para la determinación del contenido volátil, las mismas muestras de prereg se secaron a 105 ± 5 °C durante 5 minutos, se enfriaron en un desecador y se pesaron nuevamente. El contenido volátil se estimó a partir de la pérdida de peso durante el secado, atribuida a la evaporación de los componentes volátiles presentes en la resina.

III.2.3.2 Análisis de materia soluble en acetona

El grado de curado de los preregs se evaluó mediante el análisis de su materia soluble en acetona, un método que cuantifica de manera indirecta el contenido de gel de las resinas base. Se cortaron cinco cuadrados de prereg (5×5 cm) para el análisis. Uno de ellos (Muestra 0) se utilizó para determinar el contenido inicial de materia soluble, mientras que los cuatro restantes se sometieron a distintos tiempos de curado (5, 15, 30 y 45 minutos).

La Muestra 0 se pesó (A), se sumergió en acetona durante 10 minutos, se secó, se enfrió y se volvió a pesar (B). La materia soluble inicial en acetona (MS₀) se calculó utilizando la *Ecuación III.2*:

$$MS_0 (\%m/m) = \left(\frac{A - B}{A} \right) \times 100 \quad (\text{Ec. III.2})$$

Las muestras restantes se curaron en un horno a 105 °C durante los tiempos especificados. Tras el curado, cada muestra se pesó (m_b), se sumergió en acetona durante 10 minutos, se secó nuevamente, se enfrió y se volvió a pesar (m_c). La materia soluble en acetona después del curado (MS) se calculó usando la *Ecuación III.3*, donde m_a es la masa inicial del prereg sin curar:

$$MS (\%m/m) = \left[\frac{m_b - m_c}{MS_o \times m_a - (m_a - m_b)} \right] \times 100 \quad (\text{Ec. III.3})$$

III.2.4 Manufactura de HPL/HPDL y caracterización

Para la fabricación de los laminados, se prepararon dos tipos de ensambles (*Figura III.3*). Las muestras de HPL consistieron en tres prepregs fenólicos (papel kraft impregnado con resina tipo resol), mientras que los ensambles de HPDL incluyeron tres prepregs fenólicos recubiertos con un papel decorativo blanco (papel de α -celulosa impregnado con resina de MF). Todos los ensambles se prensaron en caliente a 6,86 MPa y 150 °C durante 10 minutos (*Figura III.4*), utilizando vapor como medio de calentamiento y agua para enfriamiento. El ciclo de curado consistió en calentar desde temperatura ambiente hasta 150 °C, mantener esta temperatura durante 10 minutos y luego enfriar nuevamente hasta temperatura ambiente durante 10 minutos.



Figura III.3. Ensamble de laminados.

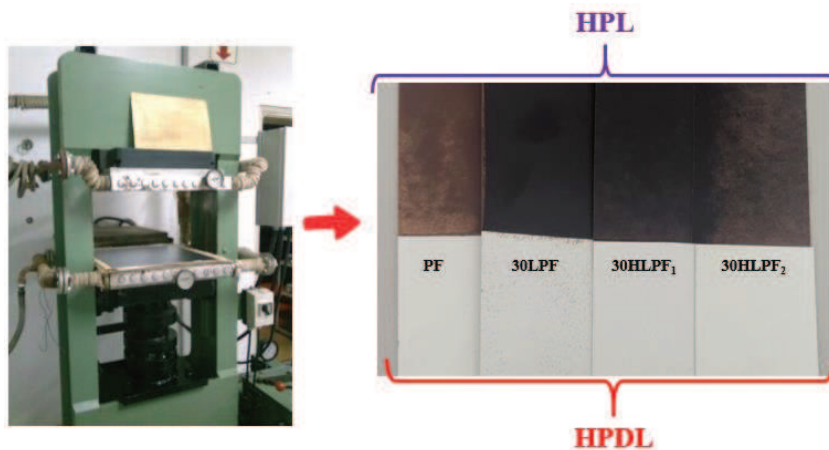


Figura III.4. Prensa de laboratorio (Centro S.A.) y laminados obtenidos.

Una vez obtenidos los laminados correspondientes, se evaluó su resistencia a la inmersión en agua hirviendo según la norma EN 438-2(1991). Además, se analizaron la densidad y las propiedades termomecánicas dinámicas de los HPL mediante DMTA.

III.2.4.1 Resistencia a la inmersión en agua hirviendo (EN 438-2:1991)

La prueba se realizó de acuerdo con la norma EN 438-2¹³⁵. Se prepararon tres especímenes (50×50 mm), lijando los bordes para eliminar irregularidades superficiales. Se registraron el espesor (medido en los cuatro bordes con un micrómetro) y el peso antes y después de la inmersión en agua hirviendo durante 2 h, seguida de enfriamiento en agua a temperatura ambiente. Posteriormente, los especímenes se secaron y se volvieron a pesar. Las ganancias de masa y espesor se calcularon como la diferencia relativa entre los valores post- y pre-inmersión, dividida por el valor pre-inmersión, expresándose en porcentaje.

III.2.4.2 Densidad de los laminados

La densidad de los laminados se determinó a partir de especímenes cuadrados de 50 mm de lado, dividiendo la masa de cada muestra (en g) por su volumen (en cm³). La masa se midió con una balanza analítica con precisión de 0,1 mg, mientras que las dimensiones se obtuvieron con un micrómetro.

¹³⁵ EN 438-2, Eur. Comm. Stand., 1991.

III.2.4.3 Análisis dinámico mecánico térmico (DMTA)

El análisis dinámico mecánico térmico (DMTA) se realizó con un instrumento TA Q800 en modo de flexión de doble voladizo. Los especímenes tenían dimensiones nominales de 35×15×0,5 mm, con orientación longitudinal de las fibras, y la distancia entre mordazas se fijó en 17,5 mm. El módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida se midieron en el rango de temperatura de 25 a 260 °C, con una velocidad de calentamiento de 4 °C min⁻¹. Se aplicó una deformación del 0,05 % a una frecuencia de 1 Hz. La calibración se realizó con el accesorio de deformación, con un valor de cumplimiento de 0,199 N m⁻¹.

III.2.5 Análisis estadístico de resinas y laminados

Para la caracterización de las resinas base y de impregnación, todas las variables de respuesta se analizaron mediante un diseño de un factor (tipo de resina) con cinco niveles. Para la caracterización de los prepregs, todas las variables de respuesta se analizaron mediante un diseño de un factor (tipo de resina) con siete niveles. Para los laminados, las variables de respuesta relacionadas con el desempeño físico —incluyendo densidad y ganancias de masa y espesor— se analizaron mediante un diseño de dos factores, considerando como factores el tipo de resina y el tipo de laminado. Todos los experimentos se realizaron con tres réplicas.

En todos los casos, se evaluaron las suposiciones de homocedasticidad (varianza residual constante) y normalidad (residuos normalmente distribuidos con media cero y varianza constante). Cuando ambas condiciones se cumplieron, se realizó un análisis de varianza unidireccional (ANOVA), seguido de la prueba de Tukey para comparaciones post hoc. Cuando no se cumplió la homocedasticidad, se aplicó la prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis, seguida de la prueba de Dunn para comparaciones por pares. Todas las variables de respuesta se analizaron estadísticamente utilizando la versión gratuita del software RStudio (versión 2025.05.0 Build 496 para Windows).

III.3 Resultados

III.3.1 Caracterización de materiales mediante espectroscopía ATR-FTIR

Se utilizó espectroscopía ATR-FTIR para caracterizar los grupos funcionales presentes en los principales reactivos involucrados en la síntesis de resoles de LPF, a saber, P, F y KL. Sus espectros, mostrados en la *Figura III.5*, proporcionan una referencia para interpretar los cambios estructurales que ocurren durante las reacciones de condensación.

La solución de P al 91 % m/m muestra vibraciones esqueléticas aromáticas intensas y nítidas a 1600, 1496 y 1468 cm⁻¹, junto con fuertes estiramientos del grupo fenólico C–O a 1222, 1164 y 1023 cm⁻¹ (*Figura III.5a*). La banda ancha de O–H centrada en 3308 cm⁻¹ confirma la presencia de grupos hidroxilo libres y enlaces de hidrógeno intermoleculares. Estas características coinciden con lo reportado por Poljanšek y Krajnc (2005), quienes demostraron que estas bandas disminuyen en intensidad durante la prepolimerización debido a la hidroximetilación y la posterior condensación.

La solución acuosa de F (37 % m/m) presenta una banda ancha de estiramiento –OH a 3332 cm⁻¹, atribuida al equilibrio con formas hidratadas (*Ecuaciones I.5 a I.8*), mientras que débiles estiramientos C=O aparecen en la región 1720–1660 cm⁻¹ (*Figura III.5a*). Se observan bandas de estiramiento C–H a 2983 y 2906 cm⁻¹. Destaca la banda a 1023 cm⁻¹, correspondiente al estiramiento –CH₂–OH, un marcador clave de los intermediarios hidroximetilados que se hace más prominente al reaccionar con P¹³⁶.

El espectro de la KL prístina muestra una banda –OH más ancha (3381 cm⁻¹), indicativa de la presencia tanto de grupos R–OH como –*ph*OH (*Figura III.5b*). Las vibraciones aromáticas aparecen en 1604, 1508, 1456 y 1419 cm⁻¹, correspondientes a las vibraciones de estiramiento del

¹³⁶ Poljanšek, I., & Krajnc, M., *Acta Chim. Slov.*, 2005, 52(3), 238–244.

esqueleto aromático. Las unidades características de G se observan en el espectro a 1270, 1210 y 1034 cm^{-1} , mientras que las unidades de S aparecen en 1324, 1110 y 832 cm^{-1} ¹³⁷.

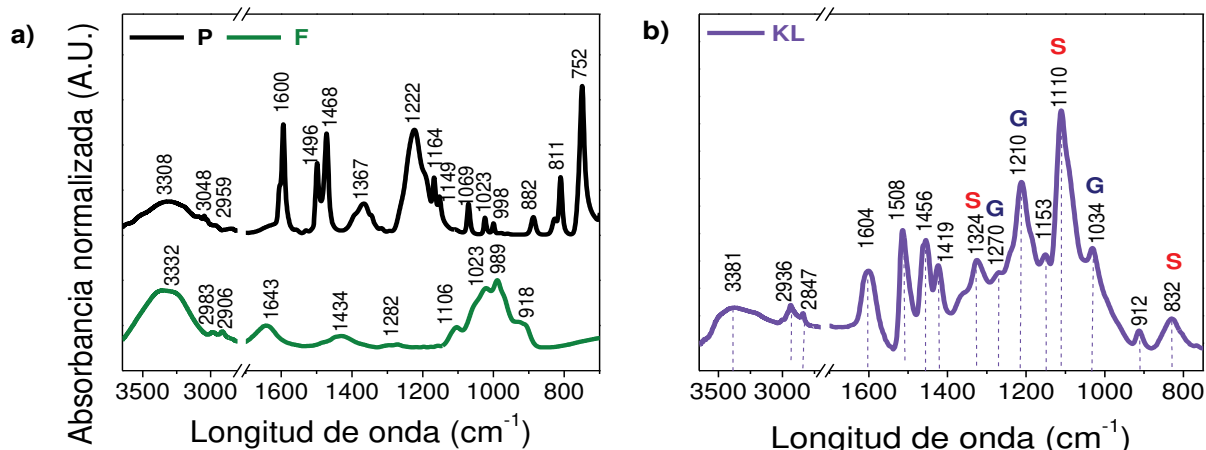


Figura III.5. Análisis ATR-FTIR de a) soluciones de F 37 % m/m y P 91 % m/m, y b) KL prístina.

III.3.2 Monitoreo cinético de la síntesis de resoles mediante método de oximación y ATR-FTIR y su caracterización

La Figura III.6 muestra la variación de la concentración de F a lo largo del tiempo en muestras líquidas de resoles de una y dos etapas.

En la etapa de hidroximetilación (Figura III.6a), se monitoreó la concentración de F ($[F_1]$) a lo largo del tiempo. Se realizaron mediciones a 0, 15, 30, 45 y 60 min mediante el método de oximación¹³⁸, donde el tiempo cero corresponde al momento en que se alcanzó la temperatura objetivo. Las concentraciones finales de F y la conversión para la etapa de hidroximetilación (X_1) se presentan en la Tabla III.2 y su respectivo análisis estadísticos en la Tabla A.1.

En la etapa de condensación, la concentración de F ($[F_2]$) fue monitoreada de manera similar. Como antes, las mediciones se obtuvieron mediante el método de oximación, y el tiempo cero corresponde al momento en que se alcanzó la temperatura de reflujo. La concentración final de F, así como los valores de conversión global en dos etapas (X_T), se resumen en la Tabla III.2.

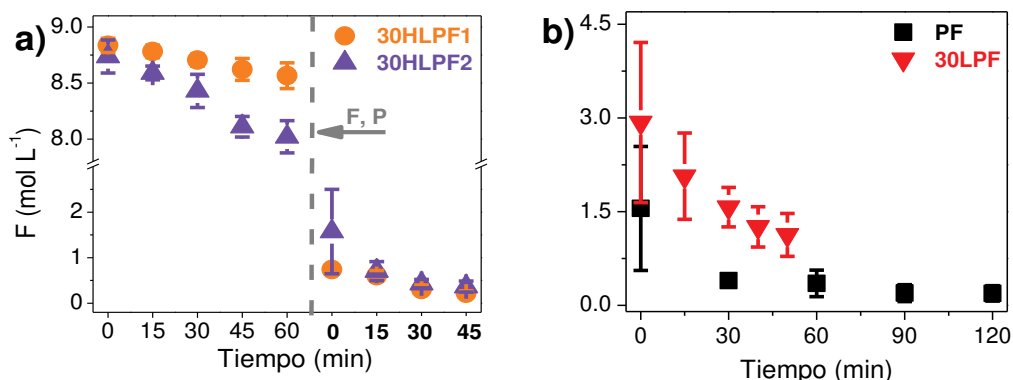


Figura III.6. Evolución de $[F]$ durante el tiempo de reacción (mol L^{-1}) en a) resinas de dos etapas (30HLPF₁ y 30HLPF₂), y b) resinas de una etapa (PF y 30LPF).

¹³⁷ Cherif, M. F. et al., Waste Biomass Valor., 2020, 11(12), 6541–6553.; Adeosun, S. O., & Gbenedor, O. P., Sustainable Lignin for Carbon Fibers: Principles, Techniques, and Applications, Springer, 2019.

¹³⁸ ISO 11402, Free formaldehyde content, ISO, 2004.

Tabla III.2 Caracterización de las resinas base finales tras hidroximetilación y condensación (desvíos estándar entre paréntesis).

| | PF | 30LPF | 30HLPF ₁ | 30HLPF ₂ |
|--|----------------|----------------|---------------------|---------------------|
| 1) Hidroximetilación de la KL | | | | |
| [F ₁], mol L ⁻¹ | — ^a | — ^a | 8,57 (0,052) | 7,96 (0,140) |
| 2) Condensación | | | | |
| [F ₂], mol L ⁻¹ | 0,034 (0,022) | 0,916 (0,280) | 0,370 (0,092) | 0,197 (0,065) |
| pH | 7,98 (0,27) | 8,16 (0,52) | 9,08 (0,25) | 8,59 (0,37) |
| Contenido de sólidos, % | 62,8 (5,05) | 60,6 (2,40) | 66,9 (1,66) | 62,0 (1,69) |
| Tiempo de flujo, s | 25,6 (10,9) | 27,8 (9,45) | 33,9 (1,57) | 27,1 (3,09) |
| Conversion de F: | | | | |
| X ₁ , % | — ^a | — ^a | 3,90 (0,948) | 11,0 (2,06) |
| X ₂ , % | — ^a | — ^a | 93,5 (0,488) | 96,3 (1,21) |
| X _T , % | 99,5 (2,29) | 84,8 (4,45) | 93,7 (0,489) | 96,7 (1,22) |

^a La hidroximetilación de KL no aplica para PF ni para 30LPF. $X_1 = [(F_1^{\circ} - [F_1] \times V_1) / F_1^{\circ}] \times 100$; $X_2 = [(F_2^{\circ} + [F_1] \times V_1) - [F_2] \times V_2] / (F_2^{\circ} + [F_1] \times V_1) \times 100$; y $X_T = [(F_1^{\circ} + F_2^{\circ}) - F_2^{\circ} \times V_2] / (F_1^{\circ} + F_2^{\circ}) \times 100$. Valores de F₁^o, F₂^o, V₁ y V₂ en la Tabla III.1.

Durante la hidroximetilación, el consumo de F (*Figura III.6a*) y la conversión X₁ aumentaron con la temperatura de reacción, pasando de un 3,90 % de conversión en 30HLPF₁ a un 11,0 % en 30HLPF₂. De hecho, en todos los tiempos de reacción, el sistema a 70 °C (30HLPF₂) mostró conversiones consistentemente más altas que a 50 °C (30HLPF₁), lo cual se evidencia en la disminución más rápida y marcada de F libre. Esta tendencia es consistente con nuestros hallazgos previos (*Capítulo II, sección II.4*)¹³⁹.

En la etapa de condensación, las concentraciones finales de F y las conversiones totales (X_T) se resumen en la *Tabla III.2*. La resina de PF alcanzó la conversión final más alta (99,5 %), en concordancia con la mayor reactividad intrínseca del P hacia el F. Entre las resinas de HKL, 30HLPF₁ mostró la velocidad de consumo de F más rápida durante los primeros 15 min, tras lo cual su tasa se igualó a la de 30HLPF₂, que finalmente alcanzó un X_T ligeramente superior (*Fig. III.6a*). En contraste, 30LPF (KL sin modificar) presentó tanto una conversión más baja como un consumo de F más lento, lo que resalta la reacción preferencial del F con el P y el papel de la hidroximetilación en incrementar la reactividad de la KL (*Anexo, Tabla A.1*).

La *Figura III.7* muestra los espectros ATR-FTIR de las muestras de HKL a lo largo del tiempo secadas al vacío, normalizados con respecto a la intensidad del anillo aromático a 1595 cm⁻¹.

El análisis ATR-FTIR dependiente del tiempo y la temperatura mostró un comportamiento distinto para la banda ancha de absorción de OH cercana a ~3300 cm⁻¹. A 50 °C (30HLPF₁), la banda de OH (3312 cm⁻¹) aumentó de manera continua entre 0–30 min, reflejando la incorporación progresiva de grupos —CH₂OH (HM) con una condensación limitada. A 70 °C (30HLPF₂), la banda de OH (3334 cm⁻¹) creció durante 0–30 min, pero se estabilizó o disminuyó levemente entre 45–60 min, lo que indica un consumo acelerado de los grupos HM mediante condensación/entrecruzamiento o reacciones secundarias.

Un análisis adicional reveló que la HKL presenta bandas características de las unidades G en 1215, 1154–1148 y 1025–1023 cm⁻¹, mientras que la señal típica en 1270 cm⁻¹ estuvo ausente. La banda en 1025–1023 cm⁻¹ probablemente se superpone con el estiramiento C–O de los grupos HM incorporados. Las unidades S fueron identificadas por las bandas en 1113–1112 y 831 cm⁻¹. Además, las bandas adicionales en 1498–1496 y 988–986 cm⁻¹ indican la formación de MB a través de reacciones de condensación y la presencia de F residual (*Fig. III.5a*).

¹³⁹ Peralta, M. B., et al., *Wood Sci. Technol.*, 2024, 58, 2047–2072.

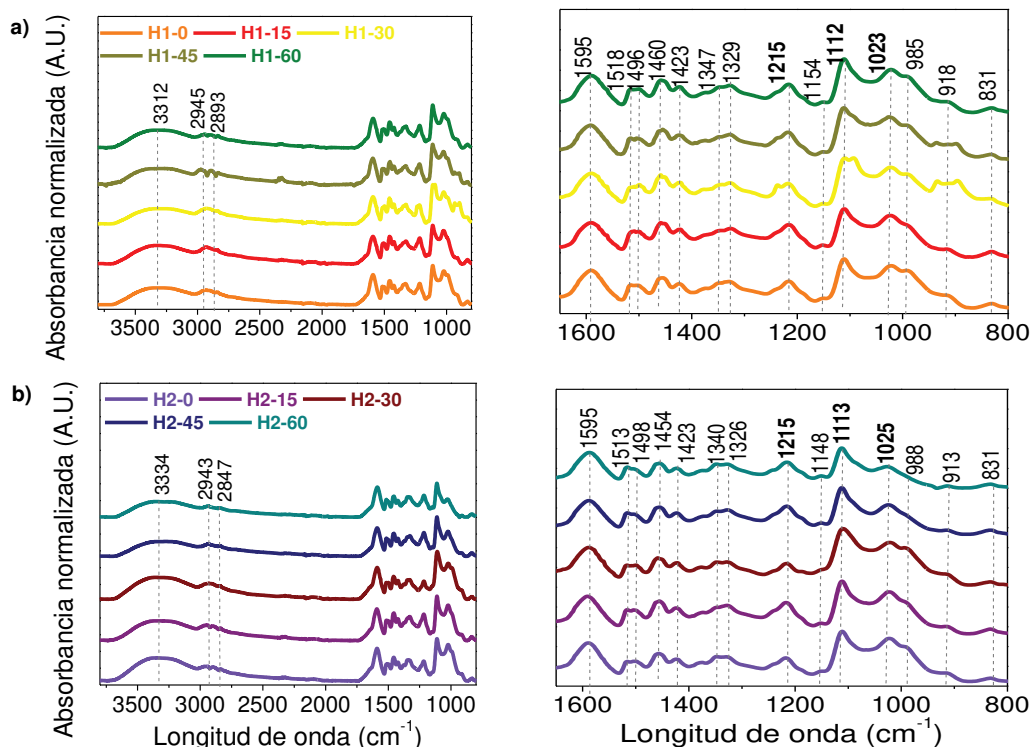


Figura III.7. Espectros ATR-FTIR en función del tiempo de la hidroximetilación de KL a: a) 50 °C (30HLPF₁), y b) 70 °C (30HLPF₂), normalizados con respecto a la banda aromática en 1595 cm⁻¹.

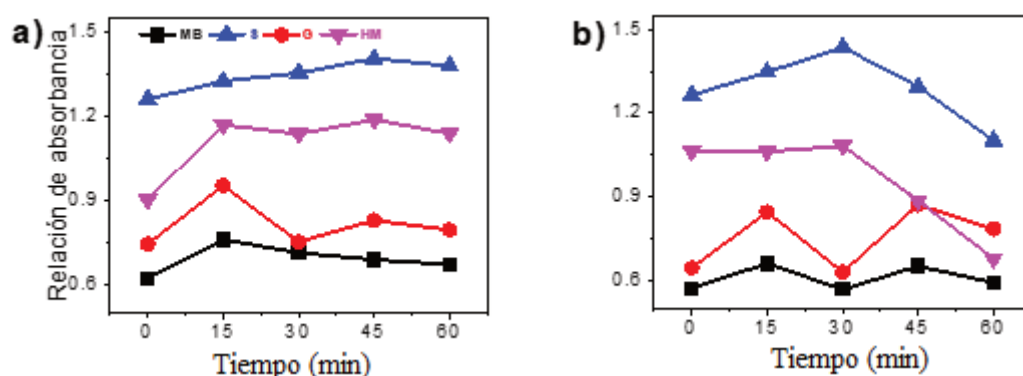


Figura III.8. Relación de absorbancia ATR-FTIR de las muestras HKL VD de a) 30HLPF₁ y b) 30HLPF₂. MB: Puentes metileno, S: Unidades S, G: G condensados>G eterificados, y HM: —CH₂OH.

La Figura III.8 ilustra la evolución temporal de los grupos funcionales durante la hidroximetilación. A 50 °C (30HLPF₁, Figura III.8a), la intensidad de HM aumentó y luego se estabilizó, mientras que las bandas de G condensadas y de MB permanecieron bajas, lo que indica que la hidroximetilación predominó sobre la condensación. En contraste, a 70 °C (30HLPF₂, Figura III.8b), las señales de HM disminuyeron bruscamente después de 30 min, coincidiendo con un marcado incremento en la condensación de G.

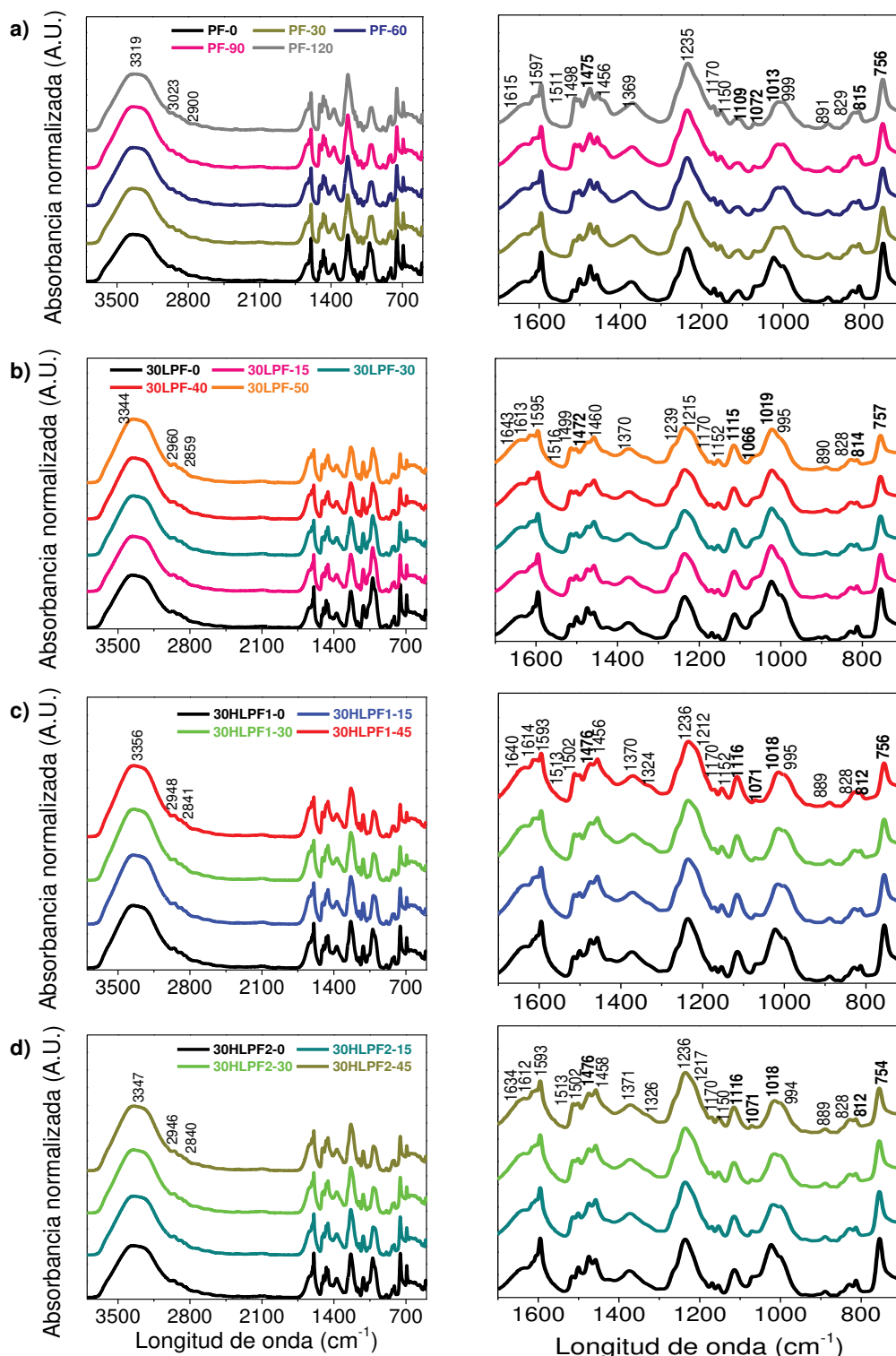


Figura III.9. Variación de los espectros ATR-FTIR durante el tiempo de reacción de la etapa de condensación de las muestras líquidas de a) PF, b) 30LPF, c) 30HLPF₁ y d) 30HLPF₂.

Las intensidades de las bandas FTIR se normalizaron respecto a la banda aromática a 1595 cm⁻¹.

El análisis ATR-FTIR dependiente del tiempo y la temperatura mostró un comportamiento distinto para la amplia absorción de OH cerca de ~3300 cm⁻¹. En PF, la banda de OH a 3319 cm⁻¹ aumentó de manera constante entre 0 y 90 min, seguida de una ligera disminución a los 120 min, reflejando la incorporación inicial de HM y su posterior consumo durante la condensación. En 30LPF, la banda de OH a 3344 cm⁻¹ aumentó de forma monótona, indicando que la

formación/acumulación neta de especies que contienen OH superó su consumo por condensación. Este comportamiento es consistente con la menor reactividad de las unidades aromáticas derivadas de KL, lo que ralentiza el entrecruzamiento en comparación con PF y desplaza el balance hacia la acumulación de OH en las etapas iniciales.

En contraste, los sistemas hidroximetilados mostraron una evolución de la banda de OH más similar a la de PF. En 30HLPF₁ (3356 cm⁻¹), la señal aumentó rápidamente y luego se estabilizó, indicando que la mayoría de las reacciones de hidroximetilación se completaron temprano y que la condensación aún no predominaba bajo las condiciones más suaves de modificación (50 °C). Por su parte, 30HLPF₂ (3347 cm⁻¹) mostró un aumento más gradual pero continuo, reflejando un equilibrio entre hidroximetilación y condensación promovido por la mayor temperatura de reacción (70 °C).

Además, la intensidad de la banda 1019–1013 cm⁻¹ en PF y en las resinas hidroximetiladas disminuye con el tiempo, reflejando la incorporación de F en la red de resina en crecimiento. En 30HLPF, esta banda permanece mayormente constante, lo que sugiere un menor grado de condensación.

Cabe señalar que la banda comúnmente utilizada para monitorear los MEB (≈1116 cm⁻¹) se superpone con una vibración relacionada con S proveniente de KL, por lo que los cambios aparentes en la señal MEB en 30LPF pueden reflejar en parte alteraciones en la contribución de S y no exclusivamente la dinámica de éteres.

La *Figura III.10* compara la evolución temporal de los grupos HM, los MB, los MEB y las relaciones de sustitución *orto/para* durante la etapa de condensación para los sistemas PF, 30LPF, 30HLPF₁ y 30HLPF₂.

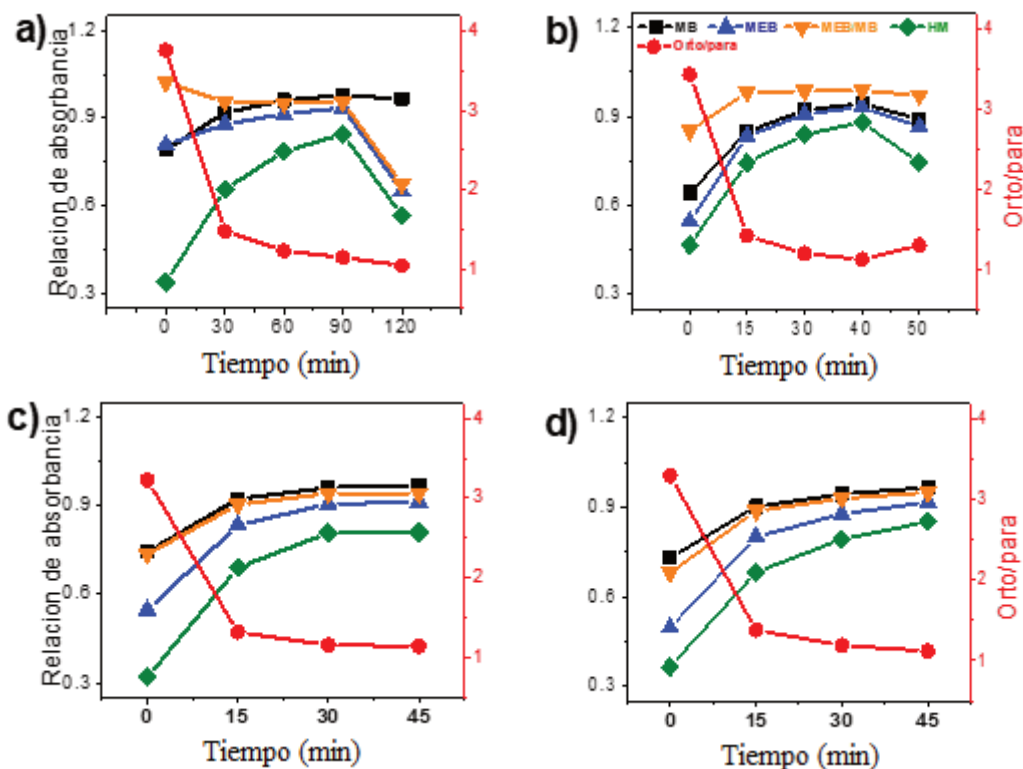


Figura III.10. Relación de absorbancia ATR-FTIR de las muestras líquidas de resina base tipo resol: a) PF, b) 30LPF, c) 30HLPF₁ y d) 30HLPF₂. MB: Puentes metileno, MEB: Puentes metilener, y HM: —CH₂OH.

En la resina de PF convencional (*Figura III.10a*), las señales de HM aumentaron inicialmente, reflejando la rápida formación de intermediarios HM, y luego disminuyeron abruptamente después de 90 min a medida que predominaba la condensación. Las intensidades de MB se incrementaron y luego alcanzaron una meseta, mientras que las bandas de MEB aumentaron hasta 60–90 min y posteriormente disminuyeron. Esta divergencia es consistente con la mayor labilidad de los MEB bajo condiciones alcalinas y de alta temperatura: los MEB pueden hidrolizarse (retro-

eterificación) o experimentar un reordenamiento de éter a metileno a través de intermediarios quinono-métido, reduciendo así la población de MEB mientras se estabiliza la red mediante la formación de MB (*Ecuación I.4*). La relación *-orto/-para* disminuyó bruscamente en los primeros 15 min, indicando una sustitución preferencial en posición *-orto*, típica de la química de resinas fenólicas.

En el sistema basado en KL, las evoluciones observadas por FTIR se asemejan a las de la resina de PF convencional, pero ocurren en una escala de tiempo comprimida. Al alcanzar la temperatura de reflujo (tiempo cero), la cantidad total de MEB en 30LPF es menor que en PF (*Figura III.10b*), probablemente debido a la menor reactividad y al impedimento estérico de los sitios fenólicos de KL en comparación con el P libre, lo que limita la eficiencia del entrecruzamiento bajo condiciones de reacción idénticas.

Los sistemas de dos etapas, 30HLPF₁ (50 °C) y 30HLPF₂ (70 °C), muestran evoluciones de FTIR en HM, MB y MEB generalmente similares (*Figura III.10c y d*), con solo diferencias menores a tiempos de reacción más largos. En 30HLPF₁, las intensidades de estas señales tienden a estabilizarse a medida que la reacción se aproxima al equilibrio, sugiriendo un balance entre hidroximetilación, condensación y posibles reacciones secundarias bajo condiciones más suaves. En contraste, 30HLPF₂ muestra un incremento continuo en MEB, indicando que la mayor temperatura de hidroximetilación acelera las reacciones de entrecruzamiento y retrasa el inicio del equilibrio.

III.3.3 Caracterización fisicoquímica y estructural de resoles de impregnación y prepregs

La *Tabla III.3* presenta las propiedades fisicoquímicas finales de las resinas de impregnación, mientras que el análisis estadístico se encuentra en la *Tabla A.1*.

Tabla III.3 Caracterización de las resinas de impregnación y prepregs (desvíos estándar entre paréntesis).

| | PF | 30LPF | 30HLPF ₁ | 30HLPF ₂ |
|---------------------------------|---------------|---------------|---------------------|---------------------|
| <i>Resinas de impregnación:</i> | | | | |
| Alcohol, % | 34,1 (2,85) | 27,5 (5,52) | 32,5 (1,78) | 37,0 (3,55) |
| pH | 8,40 (0,32) | 8,29 (0,41) | 8,99 (0,22) | 8,84 (0,24) |
| Contenido de sólidos, % | 44,9 (1,92) | 46,3 (2,04) | 45,6 (2,06) | 45,8 (2,11) |
| Tiempo de flujo, s | 13,8 (0,55) | 13,5 (0,32) | 13,1 (0,89) | 13,8 (0,72) |
| Gel time, min | 18,9 (1,99) | 18,1 (1,70) | 19,0 (1,69) | 20,9 (3,57) |
| [F], mol L ⁻¹ | 0,187 (0,139) | 1,008 (0,367) | 0,139 (0,029) | 0,290 (0,077) |
| <i>Prepregs:</i> | | | | |
| Carga de resina, % | 25,8 (1,77) | 27,6 (4,95) | 23,7 (3,16) | 24,7 (1,54) |
| Contenido de volátiles, % | 5,27 (0,06) | 4,65 (0,07) | 5,70 (0,17) | 5,74 (0,01) |
| MS _{0 min} , % | 26,5 (2,89) | 16,7 (1,67) | 16,6 (1,00) | 17,8 (1,12) |
| MS _{5 min} , % | 0,777 (0,088) | 0,291 (0,050) | 0,203 (0,046) | 0,407 (0,052) |
| MS _{15 min} , % | 0,643 (0,078) | 0,218 (0,013) | 0,140 (0,015) | 0,269 (0,088) |
| MS _{30 min} , % | 0,604 (0,088) | 0,204 (0,017) | 0,062 (0,021) | 0,155 (0,014) |
| MS _{45 min} , % | 0,462 (0,120) | 0,057 (0,005) | 0,036 (0,017) | 0,015 (0,012) |

Tras la adición de etanol, el pH (~8,6), el contenido de sólidos (~46 % en peso), el tiempo de flujo (~15 s) y el tiempo de gel (~19 min) se volvieron estadísticamente comparables entre todas las formulaciones (*Tabla A.1*). En contraste, el F libre residual permaneció estadísticamente por debajo de 0,14 mol L⁻¹ para las formulaciones PF y las resinas de dos etapas, mientras que aumentó hasta aproximadamente 1 mol L⁻¹ para el sistema formulado con KL de una etapa (30LPF). Este comportamiento sugiere una menor eficiencia de condensación en 30LPF, atribuible a la limitada disponibilidad y accesibilidad de sitios fenólicos reactivos capaces de incorporar el F durante la síntesis. Esta interpretación es coherente con las observaciones por ATR-FTIR previas.

La *Tabla III.3* presenta, además, la caracterización de los preregs y los resultados de los ensayos de materia soluble en acetona a 105 °C se muestran en la *Figura III.11*. El análisis estadístico de los preregs se encuentra en la *Tabla A.1*.

La impregnación de papel con resina fue similar en todos los preregs, con cargas de aproximadamente 25,4 %, mientras que el contenido de volátiles mostró diferencias significativas: 30LPF presentó valores más bajos (4,65 %) en comparación con PF y con ambas resinas hidroximetiladas (~5,6 %).

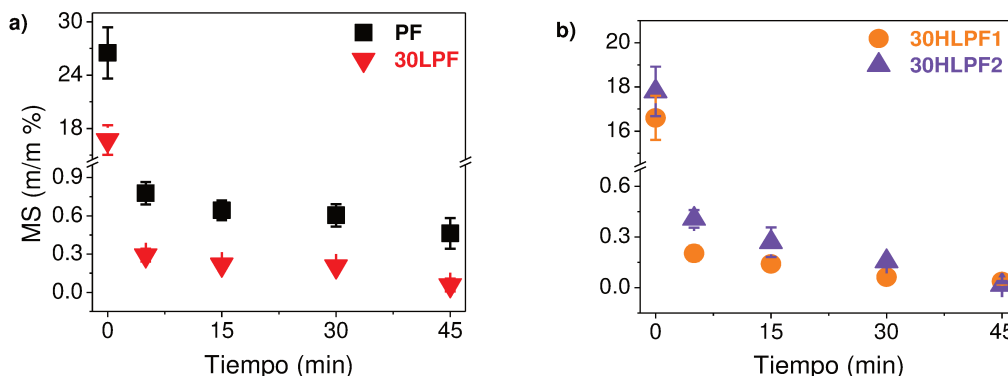


Figura III.11. Prueba de materia soluble en acetona en preregs de resinas de impregnación sintetizadas en a) una etapa y b) dos etapas.

La cantidad de materia soluble disminuyó de forma marcada con el aumento del tiempo de curado en estufa, siguiendo la misma tendencia en todos los sistemas que contienen KL. En la muestra inicial (muestras sin curado), PF mostró una fracción soluble significativamente mayor (26,5 %, *Figura III.11a*) que las formulaciones con KL ($\approx 16\text{--}18$ %, *Figura III.11.a y b*), lo que confirma que la incorporación de KL reduce notablemente la solubilidad. Este comportamiento se mantuvo durante todo el curado: después de 5 a 45 minutos de curado, PF conservó consistentemente la fracción soluble más alta, mientras que 30LPF y ambas resinas de 30HLPF presentaron valores comparativamente más bajos.

III.3.4 Caracterización de HPL y HPDL

No se observaron defectos superficiales por migración de la resina del núcleo en ningún HPDL de superficie blanca, excepto en 30LPF (*Figura III.12*), que presentó manchas marrones que afectaron la calidad estética del laminado. Esto sugiere que 30LPF se encuentra en una etapa más temprana de condensación, consistente con su menor contenido de volátiles.

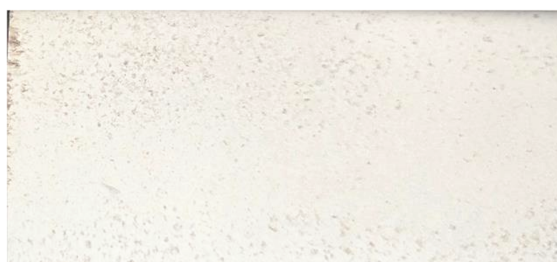


Figura III.12. Prueba de migración en HPDL hacia la capa decorativa blanca en 30LPF.

Las *Tablas III.4 y III.5* presenta la caracterización de HPDL y HPL, respectivamente, mientras que el análisis estadístico se muestra en la *Tabla A.2*.

Tabla III.4 Caracterización de HPDL (desvíos estándar entre paréntesis).

| | PF | 30LPF | 30HLPF ₁ | 30HLPF ₂ |
|--|-------------|-------------|---------------------|---------------------|
| Densidad, g cm ⁻³ | 1,56 (0,10) | 1,48 (0,04) | 1,52 (0,04) | 1,34 (0,34) |
| Resistencia a la inmersión en agua hirviendo | | | | |
| Δmasa, % | 8,55 (2,43) | 9,30 (1,50) | 8,95 (2,93) | 8,22 (3,21) |
| Δespesor, % | 12,9 (4,12) | 14,8 (2,47) | 13,8 (3,57) | 11,1 (5,48) |

Tabla III.5 Caracterización de HPL (desvíos estándar entre paréntesis).

| | PF | 30LPF | 30HLPF ₁ | 30HLPF ₂ |
|--|-------------|-------------|---------------------|---------------------|
| Densidad, g cm ⁻³ | 1,41 (0,12) | 1,40 (0,09) | 1,41 (0,11) | 1,34 (0,09) |
| Resistencia a la inmersión en agua hirviendo | | | | |
| Δmasa, % | 13,3 (6,83) | 13,8 (5,28) | 13,03 (6,87) | 14,7 (4,16) |
| Δespesor, % | 17,5 (7,20) | 18,7 (4,04) | 14,9 (4,63) | 15,8 (5,31) |
| DMTA | | | | |
| T _g , °C | 81,3 | 108 | 140 | 129 |
| E', GPa | 9,84 | 9,48 | 17,3 | 12,0 |
| Tan δ _{max} | 0,102 | 0,089 | 0,048 | 0,078 |

La resistencia a la inmersión en agua hirviendo se evaluó de acuerdo con la norma EN 438-2. Si bien la norma solo especifica calificaciones cualitativas de superficie (Grado 1 a 5), el tratamiento estadístico (*Anexo, Tabla A.2*) reveló efectos significativos tanto de la formulación de la resina como del tipo de laminado sobre las ganancias de masa y espesor. El HPDL mostró consistentemente menores ganancias de masa y espesor que el HPL, lo que indica una contribución estabilizadora de la capa decorativa a base de MF. Todos los laminados se mantuvieron en Grado 5, sin presentar ampollas ni delaminación.

El análisis DMTA se realizó en laminados HPL para evaluar el desempeño termomecánico de las resinas de una y dos etapas dentro del sustrato y sus resultados se muestran en la *Tabla III.6* y la *Figura III.13*.

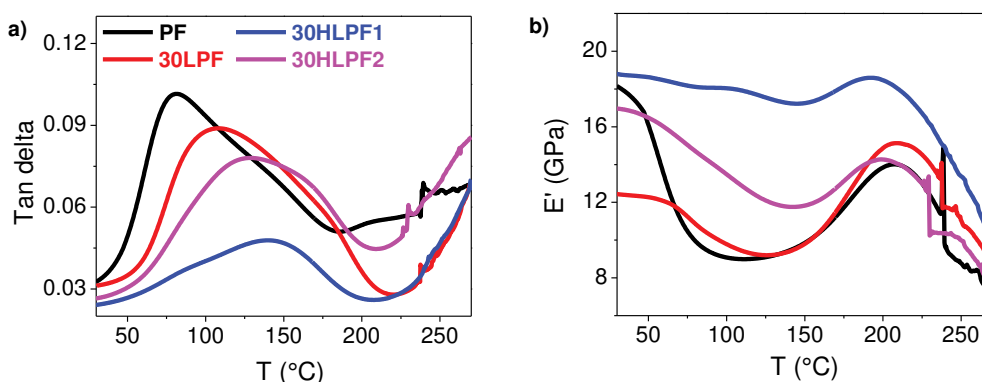


Figura III.13. Ensayo DMTA en HPL: a) tan δ y b) módulo de almacenamiento (E').

En los análisis de DMTA, la resina de PF pura presenta un pico de tan δ alrededor de 81 °C, característico de su transición vítrea, con una forma estrecha y pronunciada que refleja una red homogénea y rígida. La resina LPF de una etapa (30LPF) reduce ligeramente la temperatura y ensancha el pico, lo que indica una menor rigidez y una mayor heterogeneidad debido a interacciones más débiles con la matriz fenólica. Las resinas de dos etapas con KL prehidroximetiladas muestran un comportamiento diferente: 30HLPF₁ presenta una T_g más alta (~140 °C), reflejando una mayor estabilidad de red y rigidez a bajas temperaturas de reacción gracias a una mejor integración de la KL, mientras que 30HLPF₂ exhibe una T_g más baja (~129 °C), consistente con una mayor heterogeneidad de red a pesar del entrecruzamiento adicional. Los datos del módulo de almacenamiento respaldan estas tendencias: PF presenta un E' inicial alto (~18 GPa) con una caída abrupta tras la T_g, 30LPF muestra una rigidez inicial menor (~12 GPa), 30HLPF₁ mantiene el mayor E' en todo el rango de temperatura, y 30HLPF₂ muestra un comportamiento intermedio, indicando heterogeneidad parcial.

III.4 Discusión

La comparación entre las resinas de PF y LPF reveló que la incorporación de KL, en particular tras la hidroximetilación, influyó fuertemente en la cinética de reacción, la estructura de red y el desempeño de los laminados. El monitoreo de la conversión de F y de la evolución de los grupos funcionales mediante FTIR-ATR mostró que la resina LPF en una etapa (30LPF) presentó una reactividad limitada, con un menor consumo de F y un mayor contenido residual de F libre,

reflejando la accesibilidad restringida de los sitios fenólicos. En contraste, la prehidroximetilación incrementó significativamente la reactividad de la KL, conduciendo a conversiones finales de las resinas de 30HLPF superiores al 93 % y a redes con puentes MB y MEB comparables a las de PF. Sin embargo, la temperatura de hidroximetilación influyó en este comportamiento. A 70 °C, el consumo más rápido de grupos HM promovió una condensación temprana, pero aumentó el riesgo de formar redes más heterogéneas, mientras que a 50 °C una reacción más lenta y gradual favoreció una mejor preservación de los grupos HM y un proceso de entrecruzamiento más controlado. Tras la dilución con etanol, el pH, los sólidos y el tiempo de gel se volvieron estadísticamente similares en todas las resinas, pero el F libre residual permaneció mucho más alto en 30LPF, confirmando su menor reactividad durante la síntesis. Por otra parte, los ensayos de solubilidad en acetona revelaron que la incorporación de KL —independientemente de si era en una o dos etapas, donde las diferencias entre sistemas fueron menores— redujo consistentemente la fracción soluble en comparación con PF, indicando la formación de redes más entrecruzadas e insolubles.

El desempeño de los laminados respaldó estos hallazgos. Las ganancias de masa y espesor tras la inmersión en agua hirviendo fueron siempre menores en HPDL que en HPL debido al efecto barrera de la capa melamínica. Sin embargo, solo 30LPF presentó migración hacia la superficie decorativa, afectando su aspecto, aunque no su integridad mecánica.

El análisis DMTA destacó el papel decisivo de la prehidroximetilación. Los HPL de PF mostraron la Tg y la rigidez más bajas, mientras que 30LPF aportó solo un refuerzo parcial con una modesta mejora en la Tg. En contraste, los sistemas prehidroximetilados alcanzaron un desempeño térmico y mecánico notablemente superior. La resina modificada a 50 °C (30HLPF₁) presentó la Tg más alta, el mayor módulo de almacenamiento y la menor amortiguación, reflejando una red rígida y homogénea. El sistema a 70 °C (30HLPF₂) mostró propiedades intermedias, consistentes con un consumo más rápido de grupos HM y una heterogeneidad estructural ligeramente mayor.

En conjunto, estos resultados demuestran que la hidroximetilación no solo mejora la reactividad de la KL y la eficiencia de condensación, sino que también permite obtener laminados biobasados con propiedades térmicas y mecánicas comparables o superiores a las de los sistemas convencionales de PF, siempre que las condiciones de funcionalización sean controladas adecuadamente.

III.5 Conclusiones

La incorporación de KL en resinas de tipo resol modificó significativamente su comportamiento reactivo y el desempeño de los laminados, evidenciando la necesidad de una etapa de activación química para su aprovechamiento efectivo. La resina de una etapa (30LPF) presentó una reactividad limitada, con mayor retención de F libre y defectos superficiales en los laminados. En contraste, la prehidroximetilación de la KL permitió incrementar la conversión de F y obtener redes poliméricas comparables a las de las resinas de PF convencionales. La temperatura de funcionalización resultó determinante: mientras que a 70 °C se favoreció una condensación más rápida pero estructuralmente más heterogénea, la prehidroximetilación a 50 °C condujo a un entrecruzamiento más controlado y homogéneo.

Los laminados obtenidos con resinas de dos etapas mostraron buena calidad superficial y un desempeño térmico y mecánico claramente superior al de 30LPF, destacándose 30HLPF₁ por su mayor Tg, rigidez y menor amortiguación. En conjunto, estos resultados demuestran que la prehidroximetilación, particularmente a 50 °C, es una estrategia clave para viabilizar la síntesis de resinas LPF con propiedades comparables o superiores a las de los sistemas de PF, estableciendo las bases para su escalado industrial abordado en el capítulo siguiente.



CAPÍTULO IV

Escalado industrial de la síntesis de resinas de lignina-fenol-formaldehído y su aplicación en laminados de alta presión

MICAELA B. PERALTA

CAPÍTULO IV: Escalado industrial de la síntesis de resinas de lignina-fenol-formaldehído y su aplicación en laminados de alta presión

IV.1 Introducción

El tránsito desde la escala de laboratorio hacia la validación industrial constituye uno de los mayores desafíos en el desarrollo de materiales innovadores. Procesos que resultan prometedores en condiciones controladas suelen enfrentarse a nuevas restricciones técnicas, operativas y regulatorias al ser trasladados al ámbito industrial. En este contexto, el uso del marco de los *Technology Readiness Levels* (TRL) se ha consolidado como una herramienta de referencia para evaluar la madurez tecnológica y guiar las etapas de investigación, desarrollo e innovación. En particular, el TRL 7 corresponde a la demostración del sistema en un entorno industrial relevante.

Si bien los objetivos de la presente Tesis son principalmente académicos, también se desarrollaron acciones de vinculación tecnológica con la empresa regional Centro S.A. (San Francisco, Córdoba, Argentina), dedicada a la producción de HPDL. En el marco de esta colaboración, el grupo de investigación llevó adelante trabajos previos y Tesis asociadas que abordaron el escalado industrial de resinas de LPF formuladas con lignosulfonato de sodio y con KL de eucalipto obtenida en planta piloto suministrada por Suzano¹⁴⁰. En esos estudios se logró sintetizar resinas en planta industrial y realizar la impregnación industrial de papeles kraft, alcanzando un nivel de madurez tecnológica correspondiente a la validación de componentes del sistema. Sin embargo, en dicha instancia no se fabricaron laminados a escala industrial: los únicos laminados obtenidos fueron de laboratorio, elaborados a partir de esos papeles industrialmente impregnados.

Los resultados del Capítulo III mostraron que los laminados con 30 % de reemplazo de P por KL obtenidos mediante la ruta en dos etapas presentan un desempeño notablemente superior al de las resinas de LPF sintetizadas en una sola etapa, siendo las condiciones óptimas de prehidroximetilación 50 °C y pH 11, en concordancia con lo establecido en el Capítulo II.

Sobre esta base, el presente capítulo se enfoca en la validación y el escalado del sistema LPF hacia condiciones industriales, avanzando desde los desarrollos previos con lignina obtenida a escala piloto hacia el uso de una KL comercial estandarizada de eucalipto. Esta transición resulta clave para la evaluación tecnológica, ya que garantiza un insumo de disponibilidad continua y calidad constante, reduce la variabilidad asociada a la lignina piloto y permite validar el desempeño del sistema bajo condiciones operativas reales. De este modo, se demuestra la integración efectiva de las condiciones optimizadas de laboratorio en las etapas industriales de síntesis, impregnación y prensado de HPDL, alcanzando un nivel de madurez tecnológica TRL 7.

La sostenibilidad de los HPDL no depende solo del reemplazo de recursos no renovables por lignina, sino también de su comportamiento ambiental tras la vida útil. Estos laminados presentan una alta durabilidad química, física y microbiológica, lo que dificulta su reciclado y limita su biodegradación. A ello se suman las emisiones de F, un compuesto clasificado como carcinógeno y asociado a efectos neurológicos, inmunológicos y hepáticos¹⁴¹, cuya liberación desde materiales de base madera constituye una fuente relevante de contaminación del aire interior. Por ello, se aplican categorías de emisión estrictas: E0 ($\leq 0,5$ ppm), E1 ($\leq 1,0$ ppm) y E2 ($> 1,0$ ppm)¹⁴².

OBJETIVOS DEL CAPÍTULO

El objetivo de este capítulo es validar el escalado industrial de una resina de LPF con 30 % de reemplazo de P por HKL, optimizada en el capítulo anterior, y compararla con una resina de PF convencional utilizada por la empresa Centro S.A., evaluando su desempeño en la producción

¹⁴⁰ Taverna, M. E., Olleiro, R., et al., *Bioresources*, 2015, 10(4), 8325–8338; Taverna, M. E., Tassara, O., et al., *Waste Biomass Valor.*, 2017, 10(3), 585–597; Taverna, M. E., Resinas de fenol-formaldehído modificadas con ligninas: síntesis, caracterización y modelado matemático, 2015.

¹⁴¹ Zhang, J., et al., *Int. J. Polym. Sci.*, 2018, Article ID 9349721.

¹⁴² Salem, M., Böhm, M., *BioResources*, 2013, 8(3), 4775–4790.

industrial de HPDL. Para ello, se caracterizan ambas resinas mediante SEC y a través de sus propiedades fisicoquímicas, con el fin de determinar cómo la incorporación de KL afecta su comportamiento durante la síntesis y la impregnación en condiciones industriales. El desempeño de los laminados se analiza mediante ensayos mecánicos de tracción (ASTM D638-14) y flexión (ASTM D790-17), así como a través de pruebas de comportamiento final, incluyendo resistencia al agua hirviendo (EN 438-2:1991), impacto por caída de bola (IRAM 13370) y emisiones de F (DIN EN 00717-3-1996), con el propósito de establecer la relación entre la estructura química de la HKL, la reactividad del sistema y las propiedades tecnológicas obtenidas. Finalmente, se evalúa la degradación de los materiales en suelo y agua como aproximación a su estabilidad y desempeño ambiental posuso.

IV.2 Procedimiento experimental

IV.2.1 Materiales

En la síntesis de las resinas se empleó como materia prima industrial KL de eucalipto provista por Suzano S.A. (Brasil), previamente caracterizada en el Capítulo II. Además, se utilizaron una solución de F 37% (Arauco Argentina S.A.), una solución de P 91 %m/m (Sasol, Sudáfrica), etanol 96% (Arcor S.A.I.C.), e hidróxido de sodio en perlas (Unipar SRL, Brasil) para la preparación de solución de hidróxido de sodio 34 % m/m.

Para la preparación de prepregs y la fabricación de HPL y HPDL se utilizó papel kraft con un gramaje de 180 g m⁻² (Stora Enso, Finlandia), así como papel decorativo blanco impregnado con resina de MF, con un gramaje de 105 g m⁻², una carga de resina de 53–63% m/m y un contenido de volátiles de 6 ± 2% m/m según especificaciones de Centro S.A.

Los reactivos utilizados en la caracterización se presentaron en los capítulos II y III. Además, se utilizaron acetato de amonio (Cicarelli) y acetilacetona (Merck) para la preparación de soluciones de acetato de amonio 20 % m/m y acetilacetona 0,4 % m/m, respectivamente, en el análisis de emisión de F.

IV.2.2 Síntesis y caracterización de resoles de impregnación industriales

La resina de 30HLPF, formulada con un 30 % en peso de sustitución de P, se obtuvo mediante un proceso en dos etapas: hidroximetilación de KL y posterior condensación con P, empleando las condiciones optimizadas en los capítulos previos. Es importante destacar que su síntesis se realizó en el mismo reactor industrial utilizado para la producción de los resoles convencionales. Tanto 30HLPF como el resol convencional (PF), empleado para la comparación y validación, fueron sintetizados en un reactor tanque agitado discontinuo de 3000 L equipado con agitador mecánico tipo turbina de discos con paletas múltiples y camisa externa para operaciones de calentamiento y enfriamiento, permitiendo controlar la temperatura del proceso mediante la circulación de agua corriente o vapor, perteneciente a la empresa Centro S.A. (Figura IV.1).

En la síntesis de 30HLPF, la KL fue primero hidroximetilada por reacción con F a pH 10,5–11,0 y temperatura de 50 °C durante 60 min, con una relación inicial en peso F/KL ≈ 1. El procedimiento consistió en adicionar la solución de F 37 % m/m, ajustar el pH con NaOH 34 % m/m, incorporar la KL bajo agitación mecánica y realizar un nuevo ajuste de pH. Luego, la mezcla se calentó a una razón de 1,5 °C min⁻¹ hasta alcanzar 50 °C, manteniéndose a dicha temperatura durante 60 min. Posteriormente, se adicionó la solución de P 91 %m/m y el resto de la solución de F 37 %m/m según formulación descrita en el Capítulo III. Durante la segunda etapa, el pH se ajustó entre 8,5–9,0 y se calentó a 1,2 °C min⁻¹ hasta alcanzar la temperatura de reflujo (≈92 °C)



Figura IV.1. Reactor tanque agitado discontinuo industrial de 3000 L (Centro S.A.).

manteniéndose bajo estas condiciones hasta obtener un tiempo de flujo comparable al de la resina de PF convencional (≈ 32 s). Finalmente, se procedió al enfriamiento de la mezcla y se ajustó el tiempo de flujo a $13 \pm 0,5$ s empleando etanol como diluyente.

Durante las síntesis se monitoreó el contenido de F libre mediante el método volumétrico de oximación con clorhidrato de hidroxilamina (ISO 11402:2004)¹⁴³, cuya técnica operatoria se detalla en el *Capítulo II, sección II.2.4.1*. Las resinas de impregnación finales fueron caracterizadas mediante pH a 25 °C, contenido de sólidos (105 °C, 2 h), tiempo de flujo a 30 °C (Copa Ford N° 4), y tiempo de gelificación a 150 °C siguiendo los procedimientos descritos en el *Capítulo III, sección III.2.2*. Además, se midieron propiedades como densidad a 20 °C y ángulo de contacto sobre papeles kraft. Por otra parte, la distribución de pesos moleculares y sus valores medios se determinaron por SEC utilizando el Método 2 de la *sección II.3.3.2* del *Capítulo II*. Todas las mediciones se realizaron por triplicado, con excepción del análisis SEC, efectuado por duplicado.

IV.2.2.1 Densidad de los resoles

La resina se acondicionó a la temperatura de calibración del densímetro (20 °C) y se vertió cuidadosamente en una probeta, evitando salpicaduras y la formación de burbujas. Posteriormente, se sumergió el densímetro en el líquido y, una vez estabilizado y apartado de las paredes de la probeta, se realizó la lectura directamente sobre la escala del instrumento.

IV.2.2.2 Ángulo de contacto en papeles kraft

Las mediciones del ángulo de contacto permitieron evaluar la penetración de la resina en el papel kraft, aspecto clave para la adhesión y la resistencia. Utilizando el método de la gota sobre superficie, se colocó una gota de resina de 500 μ L sobre cuadrados de papel de 2×2 cm y se fotografió utilizando un microscopio digital con aumento de 50X. Se analizaron cinco imágenes por muestra utilizando el software ImageJ 1.53k con el complemento Contact Angle Plug-in (*Figura IV.2*). Mediante un ajuste manual de puntos sobre el contorno de la gota, el software genera las curvas de mejor ajuste y calcula automáticamente el ángulo de contacto.

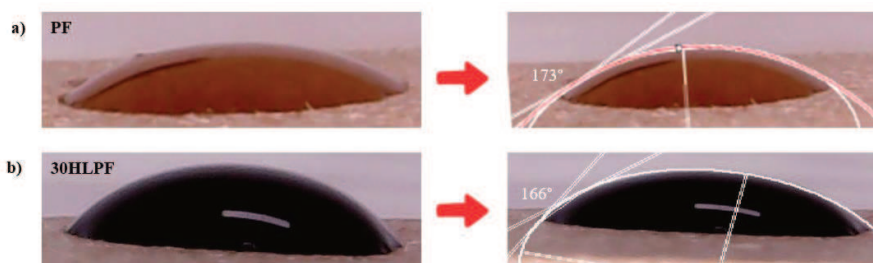


Figura IV.2. Medición del ángulo de contacto sobre papel kraft (software ImageJ): a) PF y b) 30HLPF.

IV.2.3 Formación y caracterización de preregs

La resina de 30HLPF se utilizó para la impregnación industrial de papeles tipo kraft. La impregnación se realizó de acuerdo a los procedimientos de planta empleados para el resol convencional en una máquina impregnadora GORDON de 3 cuerpos (*Figura IV.3*), compuesta por una batea de impregnación y rolos dosificadores, un túnel de secado y una guillotina. El tiempo de residencia del papel impregnado y la temperatura de secado en el túnel fueron ajustados para obtener una carga de resina final y un contenido de volátiles entre 33-38 % m/m y 4-6 % m/m, respectivamente.



Figura IV.3. Impregnadora GORDON (Centro S.A.).

¹⁴³ ISO 11402, Free formaldehyde content, ISO, 2004.

La caracterización de los prepregs involucró la medición de carga, volátiles y materia soluble en acetona a 105 °C, mediante técnicas descritas previamente en el *Capítulo III, sección III.2.3*.

IV.2.4 Ensamble de HPL/ HPDL y caracterización

Tanto los HPL como los HPDL se obtuvieron mediante el apilado tipo “sándwich” de los prepregs: tres papeles kraft saturados con la resina de 30HLPF o con el resol convencional para los HPL, y un papel decorativo superficial para los HPDL, según lo detallado en el capítulo anterior (*Figura III.3*). Luego del armado, los paneles se curaron en una prensa discontinua multiapertura marca Fjellmann (*Figura IV.4*). El proceso consta primero de un período de calentamiento con vapor a 152 °C, y luego un enfriamiento con agua a temperatura ambiente. El ciclo de prensado para un laminado recto es de aproximadamente 65 min a 6,86 MPa, y se distribuyen como sigue: 15 min de calentamiento, 35 min de mantenimiento, y 15 min de enfriamiento.



Figura IV.4. Prensa discontinua multiapertura Fjellmann (Centro S.A.).

Una vez obtenidos los HPDL y HPL correspondientes se evaluó su resistencia a la inmersión en agua hirviendo conforme a la norma EN 438-2 (1991)¹⁴⁴ y la densidad, como se detalló en el Capítulo III, *sección III.2.4*. Además, se evaluó el impacto por caída de bola (IRAM 13370¹⁴⁵) y la emisión de F mediante el método de la botella (DIN EN 00717-3-1996¹⁴⁶). En el caso de los HPL, se realizaron ensayos mecánicos de flexión (ASTM D790-17¹⁴⁷) y tracción (ASTM D638-14¹⁴⁸) teniendo en cuenta la orientación de las fibras del papel: paralela o longitudinal (L) y perpendicular o transversal (T) a la dirección de laminación.

IV.2.4.1 Impacto por caída de bola (IRAM 13370)

El ensayo de impacto por caída de bola se realizó siguiendo los lineamientos establecidos en la norma IRAM 13370. Se emplearon probetas rectangulares de 240×320 mm, sobre las cuales se dejó caer libremente una bola de acero inoxidable de 38,1 mm de diámetro y 226,8 g de masa desde una altura de 760 mm.

En cada probeta se efectuaron cuatro impactos, asegurando una distancia mínima de 60 mm entre los puntos de impacto y los bordes de la muestra. En todos los casos, la bola fue liberada de manera que impactara una única vez sobre la superficie del laminado.

Posteriormente, se inspeccionó visualmente la zona del impacto para identificar posibles daños, tales como roturas, fisuras, depresiones u otras alteraciones del acabado superficial.

IV.2.4.2 Emisión de F (DIN EN 00717-3-1996)

La emisión de F de los laminados se evaluó mediante el método de la botella (DIN EN 717-3:1996), que cuantifica el F liberado en condiciones controladas. Se cortaron 12 probetas de 30×30 mm, se pesaron y se suspendieron en el gancho de los frascos de ensayo, cada uno con 50 mL de agua destilada en el fondo (*Figura IV.5*). Los frascos se cerraron herméticamente y se colocaron en estufa a 40 °C durante 3 h. Transcurrido el tiempo, se retiraron y dejaron enfriar a temperatura ambiente.

¹⁴⁴ EN 438-2, Eur. Comm. Stand., 1991.

¹⁴⁵ IRAM 13370, Laminados plásticos termoestables decorativos — Ensayo de impacto, IRAM, 1970.

¹⁴⁶ EN 717-3, Wood-based panels — Determination of formaldehyde release — Flask method, CEN, 1996.

¹⁴⁷ ASTM D790, Flexural properties of plastics, ASTM International, 2017.

¹⁴⁸ ASTM D638, Tensile properties of plastics, ASTM International, 2014.

El F liberado y absorbido en agua se determinó por el método de la acetilacetona, basado en la reacción de Hantzsch, en la cual el F en solución acuosa reacciona con iones de amonio y acetilacetona formando diacetilacetona-hidrotoluidina (DDL), un compuesto con máximo de absorción a 412 nm¹⁴⁹. Para ello, se tomaron 10 mL de la solución de cada frasco y se transfirieron a un matraz de 50 mL, al que se añadieron 10 mL de solución de acetilacetona y 10 mL de solución de acetato de amonio, completando el volumen con agua destilada. La mezcla se agitó, se tapó y se colocó en un baño maría a 40 °C durante 15 min. Tras la reacción, la solución adquirió un color verde amarillento y se dejó reposar en oscuridad durante 15 min antes de medir su absorbancia a 412 nm usando agua destilada como blanco.



Figura IV.5. Sistema experimental utilizado en el método de la botella.

El contenido de F se calculó a partir de la Ecuación IV.1:

$$\text{Emisión de F (ppm)} = \frac{A \times f \times 5}{10 \times w} \quad (\text{Ec. IV.1})$$

donde A es la absorbancia medida de la muestra corregida con el blanco, f la pendiente de la curva de calibración (ppm) y w la masa de la muestra (g). La curva de calibración se registró en el máximo de absorción a 412 nm, en el rango de 0 a 15 ppm, mostrando un ajuste lineal satisfactorio ($R^2 = 0,99$).

Cada laminado se analizó por duplicado en frascos independientes, y cada frasco se midió por duplicado, obteniéndose así cuatro determinaciones por muestra.

IV.2.4.3 Propiedades mecánicas

Los ensayos de propiedades mecánicas se realizaron en una máquina universal SHIMADZU con celda de carga de 20 kN, siguiendo las normas ASTM correspondientes y utilizando cinco réplicas por condición. Para los ensayos de tracción (ASTM D638-14) se emplearon probetas con dimensiones nominales de 165×19 mm, mientras que en los ensayos de flexión en tres puntos (ASTM D790-17) se utilizaron probetas de 58×12 mm. En todos los casos se consideró la orientación de las fibras (L o T), dada la anisotropía del material.

IV.2.5 Estudio de degradación en suelo e hidrólisis de HPL

Se diseñó un estudio comparativo entre sistemas PF y 30HLPF que consistió en dos modalidades de exposición: enterramiento en tierra fértil (una maceta por tipo de resina) e inmersión en agua potable a temperatura ambiente, en frascos cerrados, durante un periodo de 39 meses¹⁵⁰.

De cada HPL se cortaron probetas longitudinales de 58×12 mm para el seguimiento periódico de la pérdida de peso y para la determinación final de propiedades en flexión (ASTM D790-17), así como especímenes de 165×19 mm destinados a ensayos de tracción (ASTM D638-14), realizados por quintuplicado al finalizar el periodo de exposición.

Previo a los ensayos, los HPL se secaron en estufa a 105 °C durante 2 h. La degradación en suelo se estudió colocando las muestras en macetas con tierra fértil expuestas a la intemperie y mantenidas a alta humedad relativa mediante riego diario, a temperatura ambiente. Una vez completado el periodo de exposición, las muestras se retiraron, lavaron con agua y se secaron nuevamente bajo las mismas condiciones iniciales, determinándose la pérdida de peso porcentual como la diferencia entre la masa seca antes y después del ensayo respecto de la masa inicial.

¹⁴⁹ Frihart, C. R. et al., For. Prod. J., 2012, 62(7-8), 551-558.

¹⁵⁰ Mousavioun, P., George, G. A., & Doherty, W. O. S., Polym. Degrad. Stab., 2012, 97(7), 1114-1122.

La degradación por hidrólisis se evaluó sumergiendo las muestras en frascos con agua a temperatura ambiente. En intervalos periódicos, las probetas se extrajeron, se secaron siguiendo el procedimiento previamente descrito y se determinó la pérdida de peso porcentual.

IV.2.6 Análisis estadísticos

Para la caracterización de las resinas base y de impregnación, y de prepregs todas las variables de respuesta se analizaron mediante un diseño de un factor (tipo de resina) con cuatro niveles para resinas base, y siete niveles para resinas de impregnación y para prepregs. Para los laminados, las variables de respuesta relacionadas con el desempeño físico —incluyendo densidad, emisión de F y ganancias de masa y espesor— se analizaron mediante un diseño factorial de dos factores, considerando el tipo de resina y el tipo de laminado. Además, se incluyó en el modelo estadístico el término de interacción entre ambos factores. Por último, para el análisis de tracción y flexión de los HPL, se empleó un diseño de dos factores considerando el tipo de resina y la orientación de la fibra.

En el estudio de la degradación, la variable de pérdida de peso se analizó mediante un diseño de dos factores, considerando el tipo de resina y el medio de degradación (suelo o agua), mientras que las variables asociadas a los ensayos de tracción y flexión mediante un diseño de dos factores, considerando tipo de resina y tipo de medio (donde también se consideraron los valores longitudinales de las muestras sin degradar); donde además, se incluyó en el modelo estadístico el término de interacción entre ambos factores.

En todos los casos, se evaluaron las suposiciones de homocedasticidad (varianza residual constante) y normalidad (residuos normalmente distribuidos con media cero y varianza constante). Cuando ambas condiciones se cumplieron, se realizó un análisis de varianza unidireccional (ANOVA), seguido de la prueba de Tukey para comparaciones post hoc. Cuando no se cumplió la homocedasticidad, se aplicó la prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis, seguida de la prueba de Dunn para comparaciones por pares. Todas las variables de respuesta se analizaron estadísticamente utilizando la versión gratuita del software RStudio (versión 2025.05.0 Build 496 para Windows).

IV.3 Resultados

IV.3.1 Monitoreo de la síntesis de resoles industriales

En la etapa de hidroximetilación se evidenciaron limitaciones inherentes al equipamiento industrial utilizado. El reactor encamisado presentó un control térmico poco preciso, especialmente en el rango de bajas temperaturas, lo que dificultó mantener la condición objetivo de 50 °C. Aunque el vapor se interrumpió al alcanzar los 52 °C, el sistema continuó calentándose por efecto de la exotermia de la reacción, estabilizándose finalmente en torno a 68 °C durante aproximadamente 1 h (Figura IV.6).

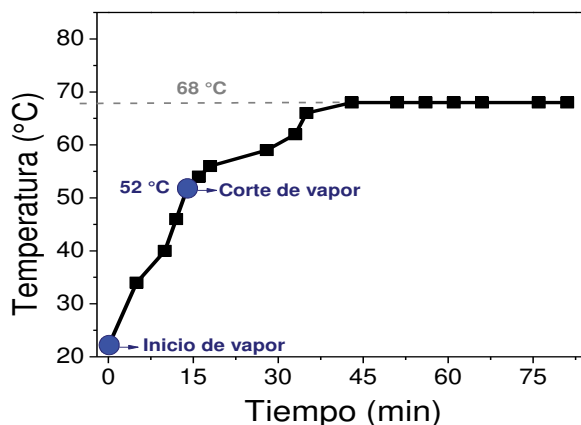


Figura IV.6. Seguimiento de la temperatura del reactor en la síntesis de 30HLPF.

Desarrollo de un laminado biobasado de alta presión mediante el reemplazo parcial del fenol con lignina kraft de madera dura: Diseño, optimización y escalado

La *Figura IV.7* muestra la variación temporal de la concentración de F para las muestras líquidas de resoles de PF y 30HLPF. En ambos sistemas, el tiempo cero se define como el instante en el que se alcanza la temperatura de reacción. En el caso de la resina de PF, corresponde a la temperatura de reflujo. Para la resina de 30HLPF, el tiempo cero se asocia a la temperatura de hidroximetilación durante la primera etapa y a la temperatura de reflujo durante la etapa posterior de condensación.

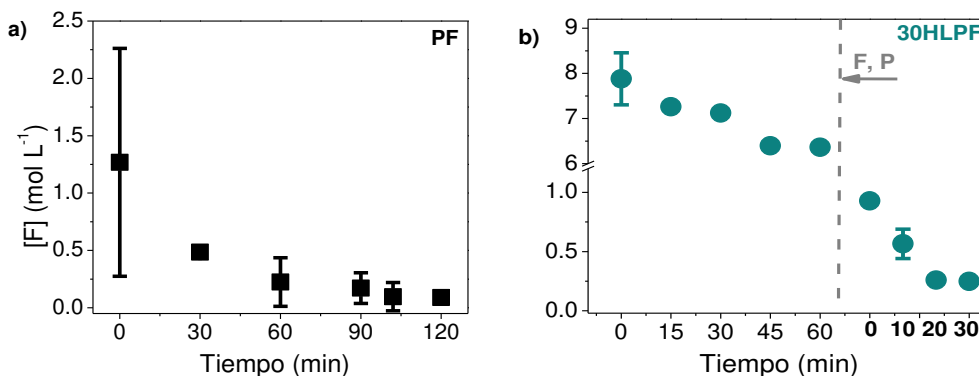


Figura IV.7. Seguimiento del F libre en resoles industriales a) PF y b) 30HLPF.

Las concentraciones finales de F, junto con el pH, el contenido de sólidos y el tiempo de flujo, se presentan en la *Tabla IV.1*, mientras que el correspondiente análisis estadístico de las propiedades fisicoquímicas de las resinas base se muestra en la *Tabla A.3* del Anexo. La conversión de F al finalizar la etapa de hidroximetilación para la resina de 30HLPF fue de $9,29 \pm 0,044 \text{ mol L}^{-1}$ en coherencia con los valores previamente obtenidos a escala laboratorio y presentados en la *Tabla III.2*.

Tabla IV.1 Caracterización de las resinas base previo a dilución (desvíos estándar entre paréntesis).

| | PF | 30HLPF |
|--------------------------|---------------|---------------|
| [F], mol L ⁻¹ | 0,059 (0,032) | 0,249 (0,001) |
| pH | 8,73 (0,17) | 8,40 (0,15) |
| Contenido de sólidos, % | 54,6 (0,760) | 60,2 (0,220) |
| Tiempo de flujo, s | 16,6 (0,210) | 32,2 (0,861) |
| X, % | 99,0 (0,49) | 95,8 (0,471) |

En cuanto al contenido de F libre final, la resina de PF presentó valores significativamente menores que la resina de 30HLPF, lo que sugiere mayor consumo de F en el sistema PF convencional en concordancia con la mayor conversión.

Por su parte, el contenido de sólidos y el tiempo de flujo resultaron significativamente mayores en la resina de 30HLPF respecto de la resina de PF. A pesar de estas diferencias, el pH final de ambas resinas base no mostró variaciones estadísticamente significativas.

IV.3.2 Caracterización de resoles industriales

La *Tabla IV.2* presenta las propiedades fisicoquímicas finales de las resinas de impregnación luego de la adición del diluyente, mientras que el análisis estadístico se encuentra en la *Tabla A.3* del Anexo.

Tras la dilución con alcohol, parámetros como el pH ($\approx 8,55$), la densidad ($\approx 1,09 \text{ kg L}^{-1}$), el contenido de sólidos ($\approx 49 \%$ en peso), el tiempo de flujo ($\approx 16,5 \text{ s}$), el gel time ($\approx 20,3 \text{ min}$) y el ángulo de contacto ($\approx 170^\circ$) resultaron estadísticamente comparables entre las resinas de PF y 30HLPF, indicando que la etapa de dilución homogeniza estas propiedades y permite mantener condiciones operativas equivalentes a las del proceso de impregnación convencional.

Sin embargo, surgieron diferencias significativas en el contenido de F libre, siendo menor en la resina de PF respecto de la resina de 30HLPF. Esta diferencia está en concordancia con el mayor contenido de F en la resina base y con la menor dilución del sistema 30HLPF ($\approx 28 \%$) en

Desarrollo de un laminado biobasado de alta presión mediante el reemplazo parcial del fenol con lignina kraft de madera dura: Diseño, optimización y escalado

comparación con la PF ($\approx 38\%$). La menor proporción de etanol en 30HLPF limita el efecto diluyente sobre el F residual, lo que se traduce en un mayor contenido de F libre.

Tabla IV.2. Caracterización de los resoles de impregnación (desviaciones estándar entre paréntesis).

| | PF | 30HLPF |
|--|--------------|--------------|
| Alcohol, % | 37,8 (1,25) | 27,7 (1,56) |
| pH | 8,49 (0,03) | 8,60 (0,01) |
| Densidad, kg L ⁻¹ | 1,08 (0,003) | 1,10 (0,001) |
| Sólidos, % | 49,4 (0,58) | 49,6 (0,78) |
| Tiempo de flujo, s | 15,00(0,42) | 18,13(0,25) |
| Gel time, min | 19,31(0,14) | 21,3 (0,15) |
| F, mol L ⁻¹ | 0,050 (0,00) | 0,250 (0,00) |
| Ángulo de contacto, ° | 173 (4,75) | 166 (6,52) |
| \overline{M}_n , g mol ⁻¹ | 628 (0,0) | 647 (0,7) |
| \overline{M}_w , g mol ⁻¹ | 8565 (205) | 7740 (28) |
| \overline{D} | 13,6 (0,33) | 12,0 (0,03) |

En cuanto a los pesos moleculares medios (*Tabla IV.2*), ambas resinas mostraron valores similares de \overline{M}_n , mientras que la incorporación de KL condujo a una disminución de \overline{M}_w y, en consecuencia, a una reducción de la \overline{D} , indicando una distribución de pesos moleculares más homogénea.

La *Figura IV.8* muestra los cromatogramas de SEC deconvolucionados de ambos resoles y, dado por la limitada resolución de las columnas de SEC, todos los cromatogramas fueron procesados utilizando un algoritmo de deconvolución basado en ajuste gaussiano modificado exponencialmente (EMG)¹⁵¹, de la misma manera que se realizó en el *Capítulo II, sección II.3.3.2*. En todos los casos, las curvas reconstruidas reprodujeron estrechamente a los datos experimentales, lo que confirma la confiabilidad del método y la buena reproducibilidad de los ensayos realizados por duplicado. La curva resultante de la suma de los picos ajustados reprodujo satisfactoriamente los cromatogramas medidos y los picos obtenidos para cada oligómero supuesto presentaron baja variabilidad entre duplicados.

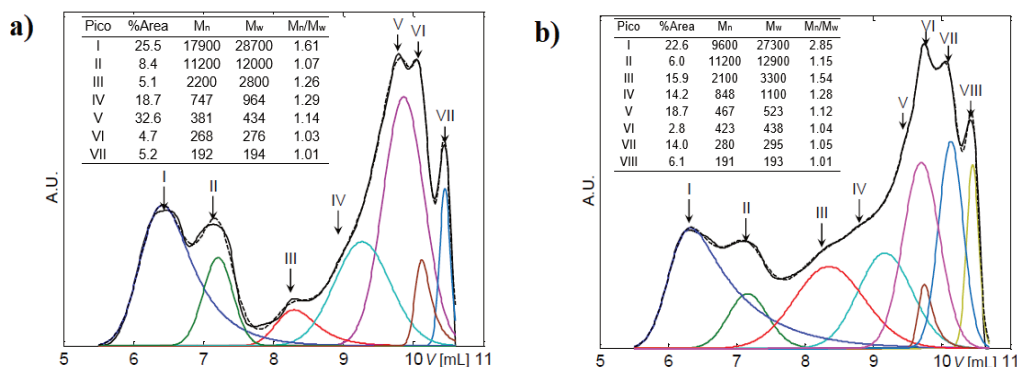


Figura IV.8. Deconvolución de los cromatogramas de resinas de a) PF y b) 30HLPF.

En PF (*Figura IV.8a*) predomina una fracción de bajo peso molecular, típica de oligómeros de resoles, con un peso molecular medio $\overline{M}_w \approx 434$ g mol⁻¹ (pico V), que representa el 32,6 % del área total, y al considerar especies con $\overline{M}_w < 440$ g mol⁻¹ (picos V–VII) el contenido asciende al 42,5 %. Por otra parte, la fracción de mayor peso molecular ($\overline{M}_w \approx 28700$ g mol⁻¹, pico I) alcanza el 25,5 %, reflejando una distribución amplia dominada por oligómeros de bajo peso molecular junto con una cola pesada.

En contraste, la resina de 30HLPF (*Figura IV.8b*), aunque presenta un contenido ligeramente menor de la fracción de alto peso molecular (22,6 %), exhibe un enriquecimiento de las fracciones

¹⁵¹ Clementi, L. A. et al., Polym. Test., 2015, 43, 58–67.

intermedias a expensas de las de menor peso molecular. En este caso, las especies con $\overline{M}_w < 440$ g mol⁻¹ (picos VI–VIII) representan solo el 22,9 % del área total, evidenciando una distribución desplazada hacia masas intermedias. Estos resultados coinciden con el mayor tiempo de flujo de 30HLPF en comparación a PF al final de la síntesis (Tabla IV.1).

IV.3.3 Caracterización de preregs industriales

La Tabla IV.3 resume la caracterización de los preregs (carga, contenido de volátiles y fracción soluble en acetona), mientras que el análisis estadístico correspondiente se presenta en la Tabla A.3. Por otra parte, la Figura IV.9 muestra la evolución del ensayo de materia soluble en acetona.

Tabla IV.3. Caracterización de preregs (desviaciones estándar entre paréntesis).

| | PF | 30HLPF |
|--------------------------|---------------|---------------|
| Carga, % | 28,8 (0,95) | 28,5 (1,48) |
| Volátiles, % | 3,93 (0,43) | 3,65 (0,42) |
| MS _{0 min} , % | 20,9 (1,52) | 17,6 (0,912) |
| MS _{5 min} , % | 0,757 (0,032) | 0,111 (0,092) |
| MS _{15 min} , % | 0,300 (0,038) | 0,106 (0,048) |
| MS _{30 min} , % | 0,040 (0,009) | 0,059 (0,024) |
| MS _{45 min} , % | 0,035 (0,016) | 0,051 (0,004) |

La impregnación del papel con ambas formulaciones de resina resultó estadísticamente equivalente, obteniéndose cargas del orden del 28,7 % y contenidos de volátiles próximos al 3,8 %. Estos resultados confirman la viabilidad de procesamiento de 30HLPF. No obstante, se observaron diferencias en la fracción soluble en acetona durante las etapas iniciales del curado. En el intervalo 0–5 min, los preregs formulados con PF presentaron mayores valores de materia soluble, lo que sugiere una red polimérica menos desarrollada y una mayor contribución de especies de bajo peso molecular, coherente con su mayor proporción de oligómeros de bajo peso molecular (42,5 % de $\overline{M}_w < 440$ g mol⁻¹ en comparación a 30HLPF con un 22,9 %).

A tiempos de curado más prolongados (15–45 min), estas diferencias se atenúan y ambos sistemas convergen hacia un comportamiento similar, alcanzando niveles avanzados de insolubilización. Esto indica que, si bien la distribución de pesos moleculares afecta las etapas iniciales del curado del prereg, no condiciona el grado de curado final ni la uniformidad del sistema, garantizando condiciones adecuadas para el procesamiento industrial de los laminados.

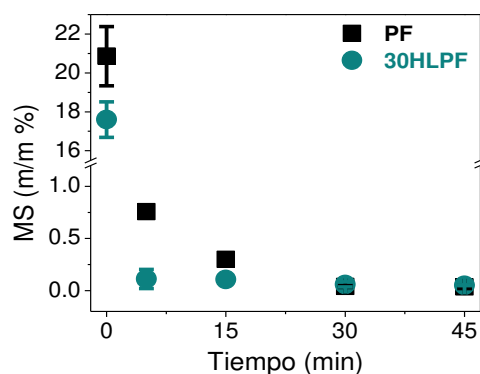


Figura IV.9. Materia soluble en acetona en preregs industriales.

IV.3.4 Caracterización de laminados industriales

No se observaron defectos superficiales atribuibles a la migración de la resina de 30HLPF desde el núcleo en ninguno de los HPDL hacia la superficie blanca. Asimismo, en el ensayo de impacto por caída de bola, ninguno de los laminados mostró daños visibles ni alteraciones en el acabado superficial.

Las Tablas IV.4 y IV.5 presentan la caracterización de los HPDL y HPL, respectivamente; mientras que los análisis estadísticos correspondientes se incluyen en las Tablas A.4 y A.5.

Desarrollo de un laminado biobasado de alta presión mediante el reemplazo parcial del fenol con lignina kraft de madera dura: Diseño, optimización y escalado

Tabla IV.4 Caracterización de HPDL industriales (desvíos estándar entre paréntesis).

| | PF | 30HLPF |
|--|--------------|--------------|
| Densidad, g cm ⁻³ | 1,55 (0,011) | 1,46 (0,010) |
| Emisión de F, ppm | 0,75 (0,11) | 0,90 (0,02) |
| Resistencia a la inmersión en agua hirviendo | | |
| Δmasa, % | 7,97 (0,49) | 6,97 (0,79) |
| Δespesor, % | 3,78 (0,87) | 5,01 (0,52) |

Tabla IV.5 Caracterización de HPL industriales (desvíos estándar entre paréntesis).

| | PF | 30HLPF |
|--|---|---|
| Densidad, g cm ⁻³ | 1,50 (0,009) | 1,30 (0,031) |
| Emisión de F, ppm | 0,977 (0,092) | 1,96 (0,034) |
| Resistencia a la inmersión en agua hirviendo | | |
| Δmasa, % | 13,5 (1,94) | 20,1 (4,76) |
| Δespesor, % | 4,23 (1,97) | 8,91 (1,06) |
| Tracción | | |
| Modulo elástico, GPa | 9,77 (0,65) ^L / 6,78 (0,23) ^T | 10,3 (0,22) ^L / 7,28 (0,22) ^T |
| Fuerza de rotura, kN | 1,52 (0,17) ^L / 0,85 (0,05) ^T | 1,25 (0,24) ^L / 0,89 (0,06) ^T |
| Flexión | | |
| Modulo elástico, GPa | 14,0 (1,16) ^L / 8,28 (0,97) ^T | 18,7 (2,03) ^L / 13,2 (2,41) ^T |
| Resistencia, kPa | 160 (11,0) ^L / 104 (6,00) ^T | 196 (21,0) ^L / 151 (19,0) ^T |

L: orientación longitudinal de la fibra, T: orientación transversal de la fibra.

En relación con la densidad, el análisis estadístico mostró que el tipo de resol no tiene un efecto significativo sobre esta propiedad, lo que indica que la sustitución parcial de P por KL no altera de manera apreciable el grado global de compactación del laminado. En cambio, sí se observaron diferencias estadísticamente significativas vinculadas al tipo de laminado. Los HPDL presentaron una densidad superior a la de los HPL, diferencia atribuible a la presencia de la capa decorativa.

Por otra parte, las diferencias observadas en las emisiones de F entre formulaciones pueden vincularse al mayor contenido inicial de F libre en 30HLPF (*Tabla IV.2*). Si bien este F libre se elimina mayormente durante la impregnación y el secado, una mayor proporción inicial de F favorece la formación de especies inestables o parcialmente atrapadas en la red. Durante el prensado, la descomposición o liberación tardía de estas especies contribuye a las emisiones finales, lo que explica los valores más elevados registrados para 30HLPF. En los HPDL, la capa decorativa favoreció una mayor retención del F residual, por lo que incluso los laminados con 30HLPF cumplieron con la clase E1. En los HPL, al no existir ese efecto de confinamiento, el mayor contenido inicial de F en 30HLPF se reflejó en emisiones superiores a 1,5 ppm, ubicándolos en la categoría E2.

La resistencia de los laminados a la inmersión en agua hirviendo se evaluó según la norma EN 438-2. De acuerdo con esta clasificación cualitativa, todos los laminados obtuvieron Grado 5, sin evidencias de defectos superficiales. No obstante, el análisis estadístico de las variaciones de masa y espesor reveló diferencias cuantitativas asociadas al tipo de resina y el tipo de laminado. Los valores de *p* obtenidos mediante la prueba de Kruskal–Wallis y el análisis post hoc de Dunn (*Tabla A.4*) indicaron que la combinación resina–laminado influye significativamente en la respuesta al ensayo. En particular, tanto los laminados PF como 30HLPF en configuración HPDL presentaron incrementos de masa y espesor significativamente menores que sus respectivos equivalentes HPL, lo que evidencia un efecto estabilizador de la capa decorativa frente a la acción del agua hirviendo.

Por otra parte, se realizaron ensayos mecánicos sobre los HPL con el objetivo de evaluar el desempeño de los resoles industriales dentro del sustrato. La *Figura IV.10* muestra las curvas de tensión–deformación correspondientes a los HPL obtenidos con resinas de PF y 30HLPF. A partir de estas curvas se determinaron las propiedades mecánicas en tracción y flexión, cuyos valores se resumen en la *Tabla IV.5*, mientras que el análisis estadístico asociado se presenta en la *Tabla A.5*.

Desarrollo de un laminado biobasado de alta presión mediante el reemplazo parcial del fenol con lignina kraft de madera dura: Diseño, optimización y escalado

Los resultados indican que los laminados formulados con 30HLPF presentan un comportamiento mecánico comparable al de la resina de PF en tracción, con valores similares de módulo elástico (≈ 10 GPa) y fuerza de rotura ($\approx 1,4$ kN). En contraste, en flexión, los laminados 30HLPF exhibieron incrementos significativos tanto en el módulo elástico (≈ 34 % respecto de PF) como en la resistencia a la flexión (≈ 23 % superior), lo que evidencia una mejora en la capacidad del laminado para soportar cargas antes de la fractura. Este comportamiento puede asociarse a la formación de una red de reticulación más resistente, relacionada con la incorporación de HKL.

En ambos ensayos, las propiedades mecánicas resultaron significativamente influenciadas por la orientación de las fibras en el papel base. La resistencia fue sistemáticamente mayor en la dirección L de las fibras, mientras que en la dirección T se observó una reducción relativa de los valores, poniendo de manifiesto la anisotropía inherente del sustrato celulósico impregnado.

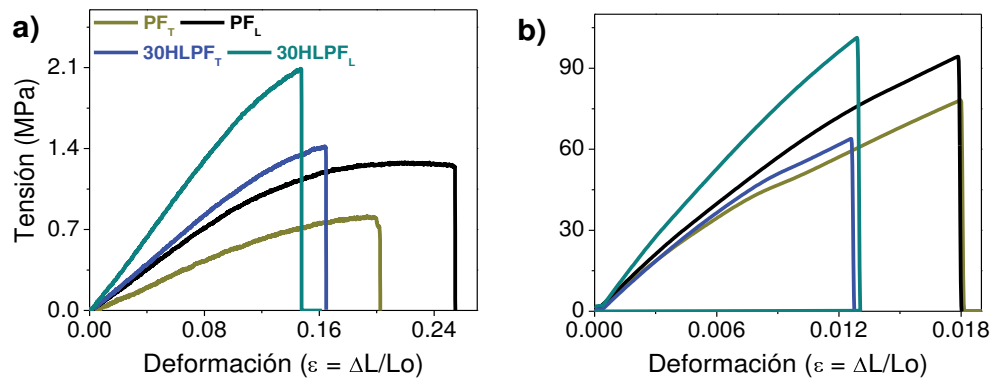


Figura IV.10. Curvas tensión-deformación de ensayos a) flexión y b) tracción en probetas de HPL de PF y 30HLPF en sentido longitudinal(L) y transversal(T) a la fibra.

IV.3.5 Estudio de degradación en suelo y agua en HPL industriales

La evolución de la pérdida de peso en HPL sometidos a ensayos de degradación por enterramiento en suelo e hidrólisis se presenta en la *Figura IV.11*.

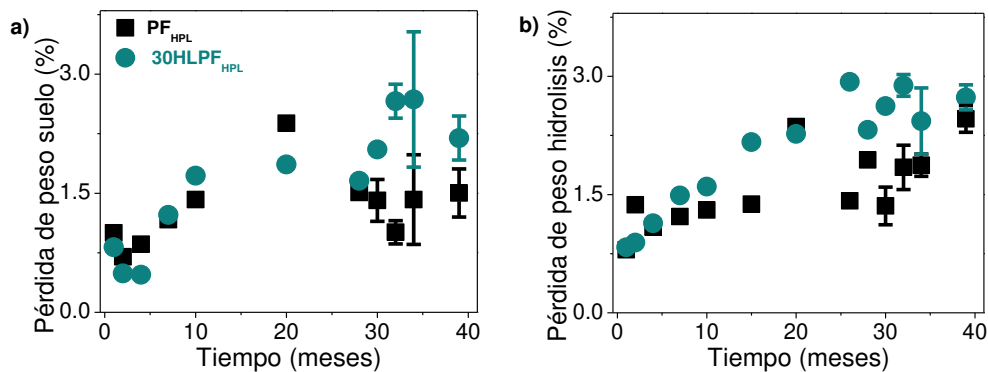


Figura IV.11. Evolución de la pérdida de peso en el tiempo de HPL durante el ensayo de: a) degradación en suelo, y b) hidrólisis.

La pérdida de peso se ubicó en rangos del orden del 1,5–2,7 %. El análisis estadístico evidenció un efecto significativo tanto del tipo de resina como del medio de degradación (*Tabla A.6*). En condiciones de hidrólisis, la pérdida de peso de los laminados 30HLPF fue aproximadamente un 11 % superior a la observada en PF (*Figura IV.11b*), mientras que en suelo esta diferencia se incrementó notablemente, alcanzando un valor cercano al 47 % (*Figura IV.11a*), lo que evidencia una mayor susceptibilidad del sistema modificado bajo condiciones de degradación más severas. Este comportamiento sugiere que, si bien la hidrólisis induce procesos de hinchamiento y ruptura de enlaces susceptibles asociados al ataque del agua y a la presencia de sales disueltas, su acción resulta relativamente más limitada. En contraste, la degradación en suelo combina simultáneamente factores químicos, biológicos y físicos, incluyendo la acción de

microorganismos y enzimas, la presencia de ácidos orgánicos y sales minerales, y ciclos locales de humedad–secado que favorecen la generación de microfisuras. Esta acción conjunta promueve un deterioro más efectivo del laminado, lo que se refleja en la mayor pérdida de peso observada bajo condiciones de enterramiento en suelo.

Las propiedades mecánicas de los HPL se vieron afectadas en distinta medida por los procesos de degradación en suelo e hidrólisis y se muestran en la (Tabla IV.6).

Tabla IV.6. Propiedades mecánicas en dirección L luego de los ensayos de degradación de 39 meses (desvíos entre paréntesis).

| | PF | 30HLPF |
|----------------------|---|---|
| Tracción | | |
| Modulo elástico, GPa | 6,88 (0,72) ^{DS} / 10,3 (0,61) ^{DH} | 9,82 (0,44) ^{DS} / 9,78 (0,30) ^{DH} |
| Fuerza de rotura, kN | 1,43 (0,19) ^{DS} / 1,55 (0,22) ^{DH} | 1,41 (0,11) ^{DS} / 1,38 (0,43) ^{DH} |
| Flexión | | |
| Modulo elástico, GPa | 13,5 (1,63) ^{DS} / 13,8 (2,61) ^{DH} | 14,6 (1,31) ^{DS} / 13,5 (1,99) ^{DH} |
| Resistencia, kPa | 144 (11,1) ^{DS} / 149 (18,0) ^{DH} | 154 (15,7) ^{DS} / 151 (18,0) ^{DH} |

^{DS} degradación en suelo, ^{DH} hidrólisis.

En tracción, el módulo elástico presentó diferencias estadísticamente significativas tanto en función de la formulación como del medio de degradación. En los laminados con resina de PF, las muestras degradadas en suelo exhibieron una disminución significativa del módulo elástico, alcanzando valores del orden de 6,9 GPa, mientras que las muestras sometidas a hidrólisis resultaron estadísticamente comparables a las muestras sin degradar (≈ 10 GPa). En contraste, los HPL formulados con 30HLPF mantuvieron valores de módulo elástico estadísticamente comparables a sus respectivas muestras sin degradar en ambos medios, independientemente del medio de envejecimiento aplicado (suelo o hidrólisis). Por su parte, la fuerza de rotura en tracción no presentó diferencias estadísticamente significativas entre formulaciones ni entre medios de degradación, manteniéndose en todos los casos valores cercanos a 1,4 kN.

En los ensayos de flexión, el módulo elástico de PF se mantuvo cercano a 13,5–13,8 GPa tras los tratamientos de degradación en ambos medios, sin cambios significativos respecto a las muestras no degradadas (14,0 GPa). En 30HLPF, en cambio, se observó una caída estadísticamente significativa desde 18,7 GPa en muestras sin degradar hasta valores entre 13,5 y 14,6 GPa luego de los ensayos de degradación por hidrólisis y enterramiento en suelo, respectivamente. La resistencia a la flexión se mantuvo en un rango estadísticamente comparable tras la degradación, con valores de 144–149 kPa para PF y 151–154 kPa para 30HLPF con una reducción significativa respecto de las muestras sin degradar (160 y 196 kPa, respectivamente).

En resumen, la resistencia en tracción se mantuvo estable tras la degradación para ambas formulaciones, mientras que en flexión sí se observaron pérdidas significativas, especialmente en 30HLPF. En cuanto al módulo, PF mostró una disminución solo en tracción tras el envejecimiento en suelo, mientras que 30HLPF presentó reducciones en el módulo de flexión en ambos medios. Estas diferencias pueden atribuirse a que la tracción evalúa la integridad global de la red —que permanece mayormente conservada—, mientras que la flexión es más sensible a microdaños y zonas menos reticuladas, más frecuentes en las formulaciones con KL.

IV.4 Discusión

Las resinas de PF y 30HLPF alcanzaron conversiones globales similares, sin diferencias significativas en pH, aunque PF presentó menor contenido de F libre. La incorporación de KL incrementó el contenido de sólidos y el tiempo de flujo, pero sin afectar la viabilidad del proceso. Tras la dilución alcohólica, ambas formulaciones mostraron parámetros tecnológicos equivalentes, indicando que el diluyente homogeniza sus propiedades para la impregnación. Si bien 30HLPF presentó contenido de F libre en la resina de impregnación, el análisis de pesos moleculares evidenció que la KL genera una distribución más homogénea, combinando oligómeros reactivos con fracciones macromoleculares sin comprometer el desempeño tecnológico.

Los laminados HPL y HPDL obtenidos fueron estructuralmente adecuados, sin defectos ni migración de resina a la superficie, y con densidades determinadas principalmente por el tipo de laminado. Las emisiones de F fueron mayores en HPL con 30HLPF debido al mayor F libre inicial, aunque todos los HPDL cumplieron la clasificación E1. Los HPDL también mostraron menor absorción de agua y estabilidad dimensional superior. Mecánicamente, los HPL con 30HLPF igualaron el desempeño en tracción de PF y mejoraron significativamente la flexión.

La degradación en suelo e hidrólisis provocó pérdidas de masa inferiores al 3 %, aunque más mayores en 30HLPF y en condiciones de suelo. El comportamiento mecánico luego de 39 meses de degradación fue diferente. En tracción solo PF mostró caída significativa del módulo en suelo (30 %), mientras que en flexión la disminución fue más marcada en 30HLPF en ambos medios (22 % en suelo y 28 % en agua). La resistencia a la flexión también mostró una disminución significativa asociada a la degradación, con disminuciones de 11 % en suelo y 7 % en agua para PF y de 21 % en suelo y 23% en agua para 30HLPF.

En conjunto, los resultados muestran que la incorporación de 30 % de KL mejora la respuesta mecánica inicial, pero también incrementa la susceptibilidad a la degradación, especialmente en flexión y bajo condiciones de degradación en suelo, atenuando progresivamente la ventaja inicial frente a PF.

IV.5 Conclusiones

La incorporación del 30 % de KL permitió desarrollar resinas de LPF, prepreps y laminados HPL/HPDL plenamente compatibles con los procesos industriales de la empresa, alcanzando un nivel de madurez tecnológica TRL 7 y demostrando su factibilidad de escalado con mínimas adaptaciones. La resina de 30HLPF mostró conversiones globales y parámetros tecnológicos comparables a los de PF, confirmando que la sustitución parcial de P no compromete la procesabilidad ni el desarrollo de la red polimérica.

Los HPDL obtenidos presentaron buena calidad superficial y exhibieron mejor desempeño frente al agua hirviendo y menores emisiones de F, clasificando todos como E1, incluso con 30HLPF. Mecánicamente, 30HLPF mejoró el comportamiento inicial en flexión sin afectar la tracción; sin embargo, mostró mayor susceptibilidad a la degradación prolongada, especialmente en suelo, lo que redujo parcialmente su rigidez.

En conjunto, los resultados demuestran que las resinas de LPF constituyen una alternativa industrialmente viable y más sostenible, al incorporar un recurso renovable, reducir la dependencia de P fósil y favorecer una degradación más compatible con el final de vida del material, manteniendo al mismo tiempo un desempeño comparable al de las resinas tradicionales.



CAPÍTULO V

Relaciones Multiescala
Estructura–Propiedad en
Laminados de Alta Presión
Basados en Lignina: Influencia
del Nivel de Sustitución y del
Tiempo de Curado

CAPÍTULO V: Relaciones Multiescala Estructura–Propiedad en Laminados de Alta Presión Basados en Lignina: Influencia del Nivel de Sustitución y del Tiempo de Curado

V.1 Introducción

A partir de los resultados del Capítulo IV, donde se alcanzó un TRL 7 y se validó la procesabilidad industrial de resinas de LPF con 30 % de sustitución de P por HKL, este capítulo retoma la escala de laboratorio con el objetivo de incrementar el grado de reemplazo más allá del límite adoptado en planta y avanzar hacia formulaciones más sostenibles.

Durante la validación industrial se puso de manifiesto una limitación central del equipamiento disponible: el reactor encamisado presenta un control térmico insuficiente en el rango de bajas temperaturas, lo que impide sostener los 50 °C identificados como óptimos en los Capítulos II y III. En la práctica, aun interrumpiendo el suministro de vapor, la exotermia conduce a temperaturas cercanas a 70 °C, que terminan definiendo la condición operativa real. Dado que la empresa no prevé a corto plazo incorporar equipamiento con control térmico más preciso, estas restricciones deben considerarse como un marco tecnológico fijo para cualquier implementación futura.

En este contexto, el presente capítulo profundiza el análisis retomando la síntesis y evaluación de resinas de LPF de dos etapas a escala de laboratorio, ahora focalizado en explorar sustituciones sustancialmente mayores y en delimitar el umbral estructural y tecnológico del sistema bajo condiciones controladas que permitan aislar el efecto del contenido de KL.

La literatura muestra que la incorporación de lignina en materiales termoestables es altamente variable. Se reportan valores de 10–66 %¹⁵², alcanzando en HPDL hasta 40 % cuando se emplea KL de madera blanda (IndulinAT) hidroximetilada¹⁵³, y 50 % con ligninas alcalinas (Sigma - Aldrich) no modificadas o fenoladas¹⁵⁴. En contraste, para ligninas de madera dura los reemplazos típicamente se ubican entre un 10 % y 30 % en formulaciones con KL de eucalipto hidroximetilada (*Tabla I.5*)¹⁵⁵. A esta heterogeneidad en formulaciones se suman diferencias marcadas en el diseño de los laminados (número de hojas, espesor final) y en los parámetros de prensado, lo que dificulta establecer tendencias comparables entre estudios¹⁵⁶. Además, no se han publicado trabajos que examinen de manera sistemática el efecto del tiempo de prensado sobre la densidad de reticulación y las propiedades de laminados LPF basados en KL, lo que constituye una brecha clara en el estado del arte.

En conjunto, estos resultados previos muestran tanto el potencial de la lignina para alcanzar mayores niveles de sustitución como la falta de comprensión estructurada de las relaciones estructura–procesado–propiedad, justificando la necesidad de profundizar en formulaciones de mayor contenido de KL bajo condiciones controladas.

OBJETIVOS DEL CAPÍTULO

El objetivo de este capítulo es evaluar y optimizar el desempeño termomecánico y tecnológico de HPDL fabricados con resinas de LPF en dos etapas (hidroximetilación a pH 11 y 70 °C) que incorporan entre 0 y 80 % m/m de KL, analizando cómo el grado de sustitución y el tiempo de curado en prensa modulan la estructura molecular de los resoles y las propiedades finales de los HPL y HPDL. Para ello se estudian formulaciones LPF aplicadas a laminados curados en prensa durante 10 o 30 min a 150 °C y 6,86 MPa. Las resinas se caracterizan mediante SEC y ensayos fisicoquímicos, mientras que los laminados se evalúan mediante DMTA y pruebas de desempeño, incluida la resistencia a la inmersión en agua hirviendo. Este enfoque multiescala permite

¹⁵² Argyropoulos, D. S., et al., *ChemSusChem*, 2023, 16, 1–16.

¹⁵³ Ghorbani, M. et al., *Eur. J. Wood Prod.*, 2018, 76(2), 481–487

¹⁵⁴ Thébault, M., Li, Y., et al., *J. Renew. Mater.*, 2020, 8(10), 1181–1198.

¹⁵⁵ Taverna, M. E., et al., *BioResources*, 2015, 10, 8325–8338; Taverna, M. E., Tassara, O., et al., *Waste Biomass Valor.*, 2017, 10(3), 585–597.

¹⁵⁶ Ghorbani, M. et al., *Eur. J. Wood Prod.*, 2018, 76(2), 481–487; Thébault, M., Li, Y., et al., *J. Renew. Mater.*, 2020, 8(10), 1181–1198.; Nemeč, M., Hájková, K., Hýšek, S., *Materials*, 2023, 16, 2669.; Taverna, M. E., et al., *BioResources*, 2015, 10, 8325–8338; Taverna, M. E., Tassara, O., et al., *Waste Biomass Valor.*, 2017, 10(3), 585–597.

correlacionar contenido de KL, estructura molecular previa al curado y densidad de reticulación alcanzada, con el fin de identificar las combinaciones de variables que permiten desarrollar sistemas con alto contenido de KL que mantengan la competitividad técnica requerida para su implementación industrial.

V.2 Procedimiento experimental

V.2.1 Materiales

Todos los materiales empleados en este capítulo ya fueron descritos en detalle en el Capítulo III, sección III.2.1.

V.2.2 Síntesis y caracterización de las resinas tipo resol

V.2.2.1 Resinas base tipo resol

Se sintetizó una resina convencional base tipo resol (PF) y seis resinas tipo resol en dos etapas basadas en KL (HLPF), reemplazando el 30, 40, 50, 60, 70 y 80 % en peso de P por KL de eucalipto, resultando en las formulaciones denominadas 30HLPF a 80HLPF. Todas las síntesis se llevaron a cabo por triplicado en el sistema experimental descrito en el Capítulo II (*Figura II.1*).

En todos los casos, la cantidad total de F se mantuvo constante e igual a la utilizada en la resina de PF de referencia (1,85 moles), como se describió en el Capítulo III (*sección III.2.2.1*). La síntesis de la resina de PF (0 % KL) se llevó a cabo como sistema de control, mediante una ruta de una sola etapa, siguiendo el mismo procedimiento detallado en dicha sección.

La síntesis de los resoles modificados con KL se realizó en dos etapas. La resina de 30HLPF se utilizó como punto de partida, con una relación inicial en peso F/KL de 1 en la etapa de hidroximetilación y un reemplazo del 30 % en peso de P por KL respecto a la PF. Bajo estas condiciones, la relación molar inicial de co-monómeros F/P en la etapa de condensación fue de 0,13. A partir de esta formulación y manteniendo constante tanto el contenido total de F como la relación F/P en 0,13 durante la etapa de condensación, se diseñaron formulaciones con niveles mayores de reemplazo de KL. Como resultado, la relación F/KL en la primera etapa disminuyó progresivamente al aumentar el contenido de KL, ya que la cantidad de F requerida en la segunda etapa para mantener $F/P = 0,13$ disminuía en consecuencia (*Tabla V.1*).

Para la hidroximetilación de la KL, el matraz de fondo redondo se cargó con una porción de la solución de F 37 % m/m y se ajustó el pH a 11. A continuación, la KL se añadió lentamente bajo agitación a 500–700 rpm y el pH se ajustó nuevamente a 11. La mezcla se calentó a una velocidad de $1,8\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 60 minutos. En la etapa de condensación, se introdujeron el P y la segunda porción de la solución de F al 37 % en el vaso de reacción, manteniendo una relación molar $F/P = 0,13$, y se ajustó el pH entre 8,5–9,0. La condensación se realizó a una velocidad de calentamiento de $1,1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta alcanzar la temperatura de reflujo, y luego se mantuvo hasta observar el punto de turbidez (*Figura III.1*).

Durante las reacciones, se midió el F libre total mediante el método volumétrico de oximación basado en la reacción de F con hidroxilamina clorhidrato (ISO 11402:2004¹⁵⁷), cuya operatoria se describe en el *Capítulo II, sección II.2.4.1*. Las resinas finales se caracterizaron fisicoquímicamente mediante la determinación de pH a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, contenido de sólidos a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 h y tiempo de flujo a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ en copa Ford N.º 4. Todas estas técnicas se encuentran detalladas en el *Capítulo III, sección III.2.2.1*.

¹⁵⁷ ISO 11402, Free formaldehyde content, ISO, 2004.

Desarrollo de un laminado biobasado de alta presión mediante el reemplazo parcial del fenol con lignina kraft de madera dura: Diseño, optimización y escalado

Tabla V.1. Síntesis y caracterización de resoles. Condiciones de reacción: 1) Hidroximetilación de la KL: 70 ± 2 °C, pH 10,5–11,0, 60 min; 2) Condensación: 95 ± 2 °C, pH 8,5–9,0 (desvíos entre paréntesis).

| | | 30HLPF | 40HLPF | 50HLPF | 60HLPF | 70HLPF | 80HLPF |
|------------------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1) Hidroximetilación: | | | | | | | |
| F_1 , mol | | 1,69 (0,001) | 1,72 (0,008) | 1,74 (0,003) | 1,76 (0,000) | 1,78 (0,000) | 1,81 (0,003) |
| KL, g | | 52,1 (0,22) | 65,0 (0,07) | 81,2 (0,13) | 107 (0,11) | 125 (0,15) | 142 (0,09) |
| F/KL, m/m | | 0,97 (0,00) | 0,79 (0,00) | 0,64 (0,00) | 0,50 (0,00) | 0,43 (0,00) | 0,38 (0,00) |
| V_1 , mL | | 189 (1,35) | 208 (2,39) | 225 (2,07) | 256 (3,14) | 277 (4,75) | 299 (2,19) |
| | PF | 30HLPF | 40HLPF | 50HLPF | 60HLPF | 70HLPF | 80HLPF |
| 2) Condensación: | | | | | | | |
| Tiempo de reacción, min: | 120 | 45 | 30 | 20 | 15 | 10 | 5 |
| F_2 , mol | 1,85 (0,000) | 0,154 (0,000) | 0,132 (0,003) | 0,111 (0,000) | 0,088 (0,000) | 0,067 (0,000) | 0,045 (0,000) |
| P° , mol | 1,72 (0,000) | 1,21 (0,001) | 1,04 (0,001) | 0,863 (0,001) | 0,690 (0,000) | 0,517 (0,000) | 0,345 (0,000) |
| F/P, mol/mol | 1,07 (0,00) | 0,128 (0,000) | 0,128 (0,000) | 0,128 (0,000) | 0,127 (0,000) | 0,130 (0,000) | 0,129 (0,000) |
| V_2 , mL | 300 (1,43) | 314 (1,32) | 315 (2,40) | 315 (2,08) | 327 (3,10) | 330 (4,73) | 335 (2,17) |

V.2.2.2 Resoles de impregnación

Siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo III, *sección III.2.2.2*, todas las resinas base se ajustaron al 40–45 % de sólidos mediante dilución con alcohol.

Todas las resinas de impregnación fueron caracterizadas mediante medición de pH, contenido de sólidos, tiempo de flujo, contenido de F libre por el método de oximación (ISO 11402:2004¹⁵⁸), tiempo de gelificación a 150 °C, ángulo de contacto sobre papel kraft y distribución de pesos moleculares mediante SEC. Todas las mediciones se realizaron por duplicado en las muestras finales de resina, excepto para SEC. La metodología correspondiente se encuentra detallada en los capítulos específicos: gel time, pH, sólidos y tiempo de flujo en el *Capítulo III, secciones III.2.2.1 y III.2.2*; F libre y SEC en el *Capítulo II, secciones II.2.4.1 y II.2.4.4 (método 2)*; y ángulo de contacto en el *Capítulo IV, sección IV.2.2.2*.

V.2.3 Manufactura y caracterización de prepergs

El proceso de impregnación se llevó a cabo de manera manual como se describió en el *Capítulo III, sección III.2.3*, obteniendo los prepergs de las resinas de PF y HLPF de 30 a 80 % de reemplazo de P (*Figura V.1*). Los prepergs resultantes se analizaron mediante carga de resina y contenido de volátiles, y mediante la medición de materia soluble en acetona a 105 °C siguiendo la metodología adoptada en el *Capítulo III, sección III.2.3*.

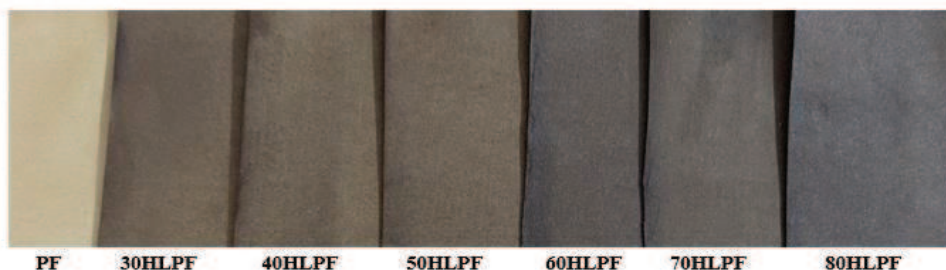


Figura V.1. Prepergs preparados mediante impregnación manual de papeles kraft con resinas de tipo resol de impregnación.

¹⁵⁸ ISO 11402, Free formaldehyde content, ISO, 2004.

V.2.4 Manufactura y caracterización de Laminados de alta presión

Para la fabricación de los laminados se prepararon dos tipos de ensambles como se describió en el *Capítulo III, sección III.2.4 (Figura III.3)*. Todos los ensambles fueron prensados en caliente en una prensa de laboratorio bajo 6,86 MPa y 150 °C durante 10 min, iguales condiciones al *Capítulo III*, obteniendo los laminados de la *Figura V.2*. Además, se aplicó un tiempo de prensado extendido de 30 min a los prepregs que contenían resinas con ≥ 50 % KL para asegurar un curado completo en los HPL, debido a su menor reactividad y contenido reducido de fenoles.

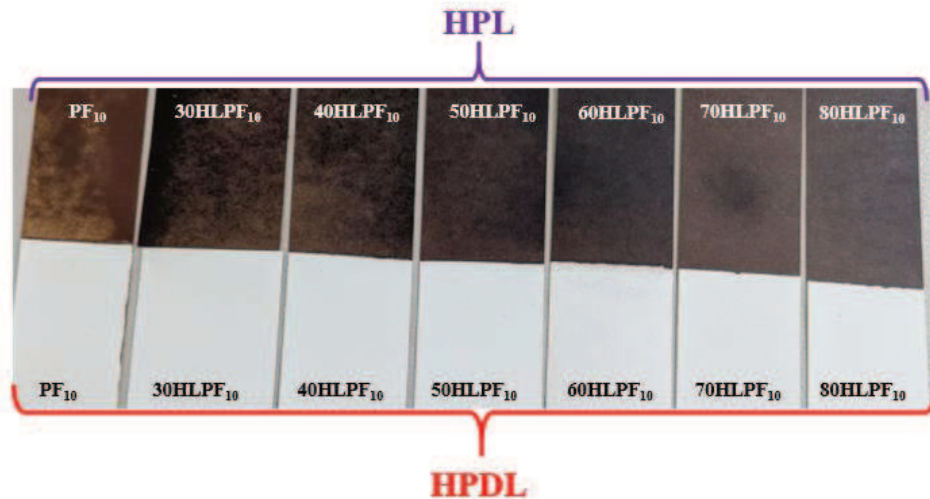


Figura V.2. HPL/HPDL manufacturados.

Una vez obtenidos los laminados correspondientes, se evaluaron su densidad y resistencia a la inmersión en agua hirviendo según EN 438-2 (1991)¹⁵⁹. Adicionalmente, se analizaron las propiedades termomecánicas dinámicas de los HPL mediante DMTA. La metodología adoptada se describe en el *Capítulo III, sección III.2.4*.

V.2.5 Análisis estadístico de resinas, prepregs y laminados

El análisis se plantea de la misma manera al *Capítulo III, sección III.2.5*, en el cual para la caracterización de las resinas base y de impregnación tipo resol, todas las variables de respuesta—excepto los pesos moleculares—fueron analizadas mediante un diseño de un factor (tipo de resina) con seis niveles. Para los prepregs, variables de respuesta como carga de resina, contenido de volátiles y materia soluble en acetona se analizaron con un diseño unidireccional, considerando el tipo de resina como único factor con siete niveles. Para los laminados, las variables de respuesta relacionadas con el desempeño físico—incluyendo densidad, ganancia de masa y espesor—se analizaron mediante un diseño de dos factores, con tipo de resina y tipo de laminado como factores. Para los HPL con >50 % en peso de KL, se realizó un análisis de dos factores considerando tipo de resina y tiempo de curado (10 y 30 min). Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

En todos los casos, se evaluaron los supuestos de homocedasticidad (varianza residual constante) y normalidad (residuos normalmente distribuidos con media cero y varianza constante). Cuando se cumplieron ambas condiciones, los datos fueron sometidos a un análisis de varianza (ANOVA) seguido del test post hoc de Tukey. Si no se cumplió la homocedasticidad, se aplicó el test no paramétrico de Kruskal–Wallis, seguido del test de Dunn para comparaciones por pares. Todos los análisis estadísticos se realizaron utilizando la versión gratuita del software RStudio (v. 2025.05.0 Build 496, Windows).

¹⁵⁹ EN 438-2, Eur. Comm. Stand., 1991.

V.3 Resultados

V.3.1 Monitoreo y caracterización de las resinas base tipo resol

La Figura V.3 y la Figura V.4 muestran la variación en la concentración de F durante las dos principales etapas de síntesis.

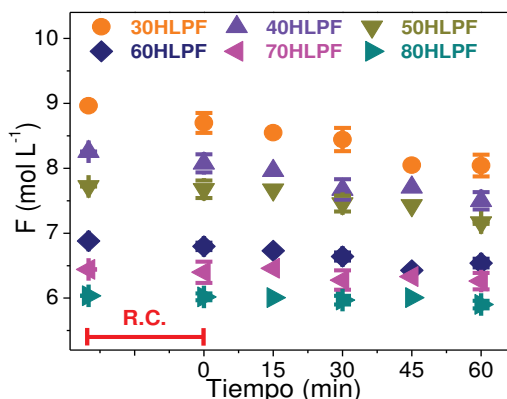


Figura V.3. Evolución de $[F_1]$ en el tiempo durante la hidroximetilación de la KL. R.C.: Rampa de calentamiento.

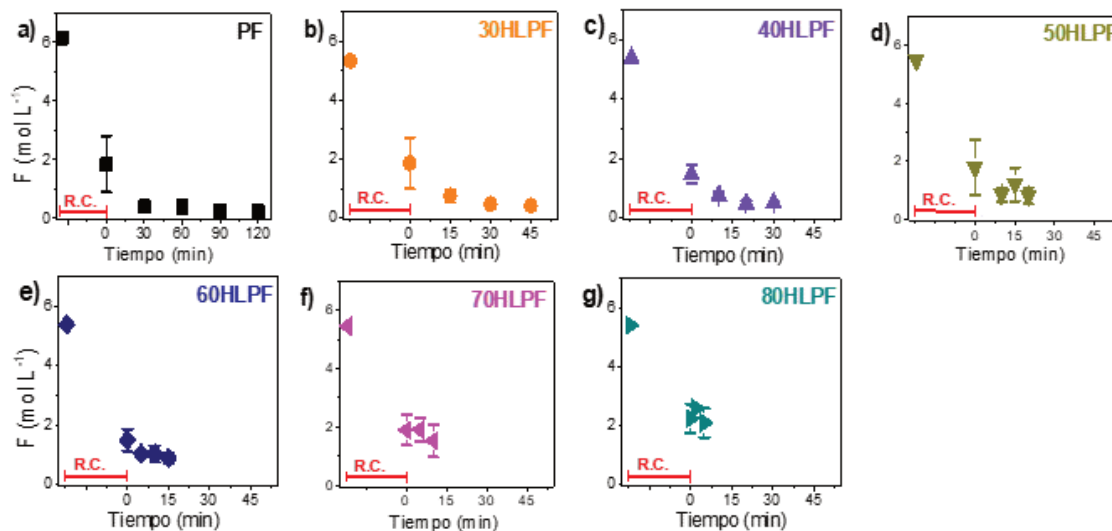


Figura V.4. Evolución de $[F_2]$ en el tiempo durante la etapa de condensación. R.C.: Rampa de calentamiento.

En la etapa de hidroximetilación (Figura V.3), se monitoreó la concentración de F ($[F_1]$) a lo largo del tiempo. La concentración inicial de F, $[F_1]^\circ$, se calculó a partir de la concentración de formalina (37% m/m) y la masa total de reactivos, asumiendo una densidad de solución de $1,1 \text{ g mL}^{-1}$. Las mediciones a los 0, 15, 30, 45 y 60 min se obtuvieron mediante el método de oximación, considerando como tiempo cero el momento en que se alcanzó la temperatura objetivo (70°C). Los valores finales de concentración de F y conversión para la etapa de hidroximetilación (X_1) se presentan en la Tabla V.2.

En la etapa de condensación (Figura V.4), la concentración de F ($[F_2]$) se monitoreó de manera similar. Para la resina de PF (Figura V.4a), la concentración inicial de F, $[F_2]^\circ$, se calculó en función del F agregado y la masa total de reactivos, asumiendo una densidad de $1,1 \text{ g mL}^{-1}$. Para las resinas de HLPF (Figura V.4b-g), $[F_2]^\circ$ incluye tanto el F agregado en esta etapa (F_2°) como el F libre al final de la etapa de hidroximetilación ($[F_1]$), según se muestra en la Tabla V.4 y la Tabla V.2, respectivamente. Al igual que antes, las mediciones se realizaron mediante el método de oximación, tomando como tiempo cero el momento en que se alcanzó la temperatura de reflujo. La concentración final de F y la conversión (X_2) de la etapa de condensación, así como la conversión total de las dos etapas (X_T), se resumen en la Tabla V.2.

Desarrollo de un laminado biobasado de alta presión mediante el reemplazo parcial del fenol con lignina kraft de madera dura: Diseño, optimización y escalado

Durante la hidroximetilación, el consumo de F (*Figura V.3*) y la conversión X_1 disminuyeron con el aumento del contenido de KL, desde 10,3 % en 30HLPF hasta 2,25 % en 80HLPF (*Tabla V.2*). Los contenidos más altos de KL limitan el consumo de F debido a la estructura heterogénea de la KL y a la baja accesibilidad de sus sitios fenólicos reactivos. Sin embargo, al inicio de la condensación, los $[F_2]^0$ fueron similares—5,3 mol L⁻¹ para 30HLPF y 5,4 mol L⁻¹ para 80HLPF (*Figura V.4*)—debido a la segunda adición de F.

Durante la condensación, la PF mostró la mayor conversión y el consumo de F más rápido (*Figura V.4a*). Aunque 30HLPF presentó tasas de consumo iniciales similares (~0,05 mol L⁻¹ min⁻¹) a los 30 min (*Figura V.4b*), esta tasa disminuyó con el aumento del contenido de KL (*Figura V.4c-g*). En consecuencia, X_2 cayó significativamente, desde 92,1 % en 30HLPF hasta 61,2 % en 80HLPF (*Tabla V.2*), reflejando la menor reactividad de la KL frente a F.

Tabla V.2. Caracterización de los resoles finales luego de la hidroximetilación y la condensación (desviaciones estándar entre paréntesis).

| | PF | 30HLPF | 40HLPF | 50HLPF | 60HLPF | 70HLPF | 80HLPF |
|-------------------------------|----------------|--------------|--------------|--------------|----------------|----------------|----------------|
| 1) Hidroximetilación | | | | | | | |
| $[F_1]$, mol L ⁻¹ | — ^a | 8,04 (0,16) | 7,55 (0,11) | 7,16 (0,02) | 6,54 (0,07) | 6,26 (0,12) | 5,90 (0,06) |
| 2) Condensation | | | | | | | |
| $[F_2]$, mol L ⁻¹ | 0,240 (0,07) | 0,420 (0,09) | 0,500 (0,05) | 0,800 (0,52) | 0,890 (0,17) | 1,530 (0,55) | 2,090 (0,50) |
| pH | 7,94 (0,34) | 8,47 (0,34) | 8,74 (0,34) | 8,71 (0,26) | 9,09 (0,18) | 9,04 (0,14) | 8,99 (0,15) |
| Sólidos, % | 60,8 (4,78) | 59,6 (3,06) | 63,2 (2,48) | 64,7 (1,49) | 68,1 (1,12) | 70,4 (3,16) | 73,6 (5,96) |
| Tiempo de flujo, s | 26,80 (9,00) | 28,6 (3,52) | 54,0 (18,8) | 92,1 (60,3) | — ^b | — ^b | — ^b |
| F Conversion: | | | | | | | |
| X_1 , % | — ^a | 10,3 (2,37) | 8,57 (1,66) | 7,24 (1,20) | 4,96 (0,90) | 2,80 (0,30) | 2,25 (0,73) |
| X_2 , % | 95,8 (1,45) | 92,1 (0,41) | 90,8 (0,61) | 85,4 (1,27) | 83,5 (1,70) | 71,9 (7,85) | 61,2 (7,99) |
| X_T , % | 95,8 (1,45) | 92,8 (0,41) | 91,5 (0,61) | 86,3 (1,28) | 84,2 (1,72) | 72,0 (7,94) | 62,1 (8,10) |

^a La hidroximetilación de KL no es aplicable para PF, ^b Las mediciones superiores a 105 s no son representativas. $X_1 = [(F_1^0 - [F_1] \times V_1) / F_1^0] \times 100$; $X_2 = [(F_2^0 + [F_1] \times V_1) - [F_2] \times V_2] / (F_2^0 + [F_1] \times V_1) \times 100$; y $X_T = [(F_1^0 + F_2^0) - F_2^0 \times V_2] / (F_1^0 + F_2^0) \times 100$. Valores de F_1^0 , F_2^0 , V_1 y V_2 en la *Tabla V.1*.

La disminución del tiempo necesario para alcanzar el punto de turbidez (*Tabla V.1*)—desde 45 min en 30HLPF hasta 5 min en 80HLPF (*Figura V.4*)—resalta el papel de la KL de alto peso molecular en la promoción de una inmovilización temprana de la red antes de que ocurra un entrecruzamiento químico significativo. De manera correspondiente, el aumento del contenido de KL en las resinas de HLPF conduce a un mayor contenido de sólidos y a tiempos de flujo más prolongados (*Tabla V.2*). Para las formulaciones con más de 60 % en peso de KL, no fue posible medir confiablemente el tiempo de flujo debido a la elevada viscosidad. Este incremento en el tiempo de flujo limita aún más la difusión de F en los dominios ricos en KL, consistente con la reducción observada en la eficiencia de la hidroximetilación.

V.3.2 Caracterización de resoles de impregnación y prepreps

La *Tabla V.3* presenta las propiedades fisicoquímicas finales de las resinas tipo resol de impregnación, mientras que el análisis estadístico se muestra en la *Tabla A.7*. Tras la adición de etanol, tanto el contenido de sólidos (~45 % en peso) como el tiempo de flujo (~15 s) se volvieron estadísticamente comparables entre todas las formulaciones. En contraste, el F libre residual se mantuvo estadísticamente por debajo de 1 mol L⁻¹ para las formulaciones con hasta 60 % en peso de KL, y aumentó a entre 1 y 2 mol L⁻¹ para aquellas que contenían 70–80 % en peso de KL. El pH fue significativamente menor en PF, mientras que todos los sistemas HLPF mostraron valores estadísticamente comparables.

Tabla V.3. Caracterización de los resoles de impregnación (desviaciones estándar entre paréntesis).

| | PF | 30HLPF | 40HLPF | 50HLPF | 60HLPF | 70HLPF | 80HLPF |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Alcohol, % | 34,1 (2,85) | 37,0 (3,55) | 41,6 (4,25) | 46,2 (0,86) | 54,5 (3,07) | 56,0 (6,74) | 66,6 (9,95) |
| pH | 8,39 (0,34) | 8,87 (0,20) | 8,95 (0,31) | 9,05 (0,33) | 9,07 (0,19) | 8,97 (0,26) | 8,98 (0,15) |
| Sólidos, % | 44,3 (1,61) | 44,9 (1,51) | 44,5 (1,32) | 44,5 (2,14) | 43,0 (1,64) | 44,7 (2,36) | 41,6 (5,12) |
| Tiempo de flujo, s | 13,8 (0,69) | 13,8 (0,91) | 14,7 (0,92) | 14,1 (0,63) | 16,8 (3,19) | 15,4 (0,47) | 15,3 (1,43) |
| Gel time, min | 18,8 (2,17) | 22,3 (2,62) | 19,7 (3,24) | 18,7 (1,38) | 17,7 (1,10) | 15,9 (1,58) | 13,7 (1,11) |
| F, mol L ⁻¹ | 0,22 (0,14) | 0,33 (0,04) | 0,39 (0,08) | 0,65 (0,11) | 0,69 (0,11) | 1,42 (0,55) | 1,88 (0,51) |
| Ángulo de contacto, ° | 162 (7,54) | 145 (3,94) | 138 (12,7) | 143 (9,05) | 145 (4,57) | 132 (7,44) | 137 (8,86) |
| \overline{M}_n , g mol ⁻¹ | 507 | 531 | 604 | 680 | 750 | 1000 | 1200 |
| \overline{M}_w , g mol ⁻¹ | 6000 | 10500 | 12100 | 14100 | 13000 | 17800 | 16500 |
| Đ | 11,8 | 19,8 | 20,0 | 20,7 | 17,3 | 17,8 | 13,8 |

El tiempo de gelificación mostró una reducción significativa únicamente a altos contenidos de KL. Mientras que las formulaciones PF y HLPF con 30–60 % en peso de KL exhibieron tiempos de gel comparables, tanto 70HLPF como 80HLPF mostraron valores significativamente más cortos. Esta reducción se atribuye a la contribución física de las fracciones de KL de alto peso molecular, que promueven la inmovilización temprana de la red mediante asociaciones intermoleculares, resultando en una gelificación aparente antes de un extenso entrecruzamiento químico. Es notable que se observó una relación inversa entre el tiempo de flujo y el tiempo de gelificación, con formulaciones de mayor viscosidad gelificando más rápidamente¹⁶⁰.

Las mediciones del ángulo de contacto también revelaron diferencias estadísticamente significativas: PF presentó el ángulo más alto, indicando su afinidad relativamente menor y un carácter más hidrófobo hacia la superficie del papel. Las formulaciones intermedias (30HLPF–60HLPF) mostraron ángulos de contacto moderadamente más bajos, mientras que 70HLPF y 80HLPF exhibieron los valores más bajos, consistente con un aumento de la hidrofília hacia el papel. Esta tendencia se atribuye a la creciente incorporación de grupos ricos en hidroxilos provenientes de la KL funcionalizada, lo que probablemente mejora la humectabilidad y las interacciones interfaciales con el sustrato de papel rico en hidroxilos¹⁶¹. Estas mejoras interfaciales favorecen la formación de redes ricas en KL adecuadas para laminados de alto desempeño.

La evolución de los parámetros de peso molecular a lo largo de las formulaciones HLPF proporciona información sobre la progresión de la condensación y el desarrollo de la red. Los pesos moleculares promedio y la Đ se resumen en la Tabla V.3. El \overline{M}_n aumenta de 531 a 1200 g mol⁻¹ entre 30HLPF y 80HLPF, mientras que el \overline{M}_w asciende de 10,500 a 14100 g mol⁻¹ hasta 50HLPF, para luego disminuir ligeramente a 13000 g mol⁻¹ en 60HLPF, exhibiendo valores más altos en 70HLPF y 80HLPF (Tabla V.3). Esta tendencia sugiere que, hasta un 50 % de sustitución de KL, la HKL participa eficazmente en las reacciones de condensación, contribuyendo a la formación de especies poliméricas mayores y a valores más altos de dispersidad. En contraste, a 60 % en peso de KL, la reducción de \overline{M}_w , a pesar de un \overline{M}_n ligeramente mayor, puede reflejar limitaciones físicas—como el aumento de viscosidad y la heterogeneidad de fases—que dificultan el crecimiento molecular adicional. De manera interesante, a contenidos de 70 y 80 % de KL, tanto \overline{M}_n como \overline{M}_w aumentan notablemente, alcanzando valores comparables a los de la KL original utilizada en las formulaciones ($\overline{M}_n = 1865$ g mol⁻¹, $\overline{M}_w = 22925$ g mol⁻¹). Esta observación sugiere que los mayores pesos moleculares en estos niveles de sustitución no se deben a una formación extendida de la red, sino a la mayor proporción de KL de alto peso molecular en el sistema. En estos casos, la KL probablemente permanece solo parcialmente involucrada en la red de condensación, y su presencia física domina

¹⁶⁰ Mohamad Hafiz, N. L. et al., J. Mater. Res. Technol., 2020, 9(4), 6994–7001.

¹⁶¹ Thébault, M., Li, Y., et al., J. Renew. Mater., 2020, 8(10), 1181–1198.

la distribución de pesos moleculares. Por lo tanto, el aumento observado en \overline{M}_n y \overline{M}_w a altos contenidos de KL refleja principalmente la contribución de KL no reaccionada o ligeramente modificada, más que un crecimiento polimérico incrementado.

La *Figura V.5* muestra los cromatogramas de SEC decompuestos de la KL prístina, la resina de PF convencional y las resinas de HLPF con aumento progresivo del contenido de KL. El cromatograma de la KL prístina es el previamente presentado en la *Figura II.6a*; no obstante, se incluye nuevamente en este capítulo con el fin de mantener un marco comparativo coherente entre todos los sistemas analizados.

Debido a la limitada resolución de las columnas de SEC, todos los cromatogramas fueron procesados utilizando un algoritmo de deconvolución basado en un ajuste gaussiano modificado exponencialmente (EMG)¹⁶², de la misma manera que se realizó en el *Capítulo II, sección II.3.3.2*. En la mayoría de los casos, las curvas reconstruidas coincidieron estrechamente con los datos experimentales, confirmando la confiabilidad del método.

Como se analizó en capítulos previos, la KL prístina presenta una distribución amplia y polidispersa, con múltiples picos sobre un amplio rango de \overline{M}_n . La fracción dominante ($\overline{M}_n = 37900 \text{ g mol}^{-1}$; $\overline{M}_w = 46300 \text{ g mol}^{-1}$) representa poco más del 40 % del área total, indicando una distribución heterogénea de tamaños.

En términos comparativos, la resina de PF analizada en este capítulo presenta una distribución de pesos moleculares consistente con la observada para la resina de PF industrial del *Capítulo IV (Figura IV.8a)* con su fracción principal (32 % del área) mostrando $\overline{M}_n = 430 \text{ g mol}^{-1}$. En ambos casos predomina una fracción de oligómeros de bajo peso molecular, característica de sistemas tipo resol, confirmando que la resina de PF sintetizada a escala laboratorio reproduce adecuadamente la arquitectura molecular del sistema industrial.

Con el aumento del contenido de KL en las resinas de HLPF se observa una transición clara en las distribuciones de peso molecular. Las resinas con sustitución de 30–50 % en peso exhiben distribuciones híbridas, con fracciones de bajo \overline{M}_n derivadas de oligómeros tipo PF y contribuciones de alto \overline{M}_n provenientes de KL, lo que sugiere una integración química exitosa de la KL en la red. En particular, 60HLPF muestra una distribución con contribuciones sustanciales tanto de especies de alto como de bajo peso molecular, lo que podría favorecer una estructura reticulada densa. A contenidos más altos de KL (70–80 %), las distribuciones de peso molecular se desplazan notablemente: la intensidad de los picos de bajo \overline{M}_n disminuye mientras que las especies de alto \overline{M}_n dominan, sugiriendo fragmentación de la red.

Tras la impregnación del papel, la absorción de resina varió significativamente entre los prepregs. Las formulaciones HLPF con 30–50 % en peso de KL mostraron una absorción intermedia, superior a la de las formulaciones con 60–80 % en peso de KL (*Tabla V.4* y *Tabla A.7*), a pesar de que los tiempos de flujo y el contenido de sólidos eran estadísticamente comparables, probablemente debido a que las macromoléculas de KL más grandes y menos móviles dificultan la penetración. El contenido de volátiles fue estadísticamente comparable en todos los laminados, lo que indica que, antes del curado por prensado en caliente, la resina en los prepregs con menor carga se encuentra en una etapa de condensación menos avanzada que en aquellos con mayor carga.

¹⁶² Clementi, L. A. et al., *Polym. Test.*, 2015, 43, 58–67.

Desarrollo de un laminado biobasado de alta presión mediante el reemplazo parcial del fenol con lignina kraft de madera dura: Diseño, optimización y escalado

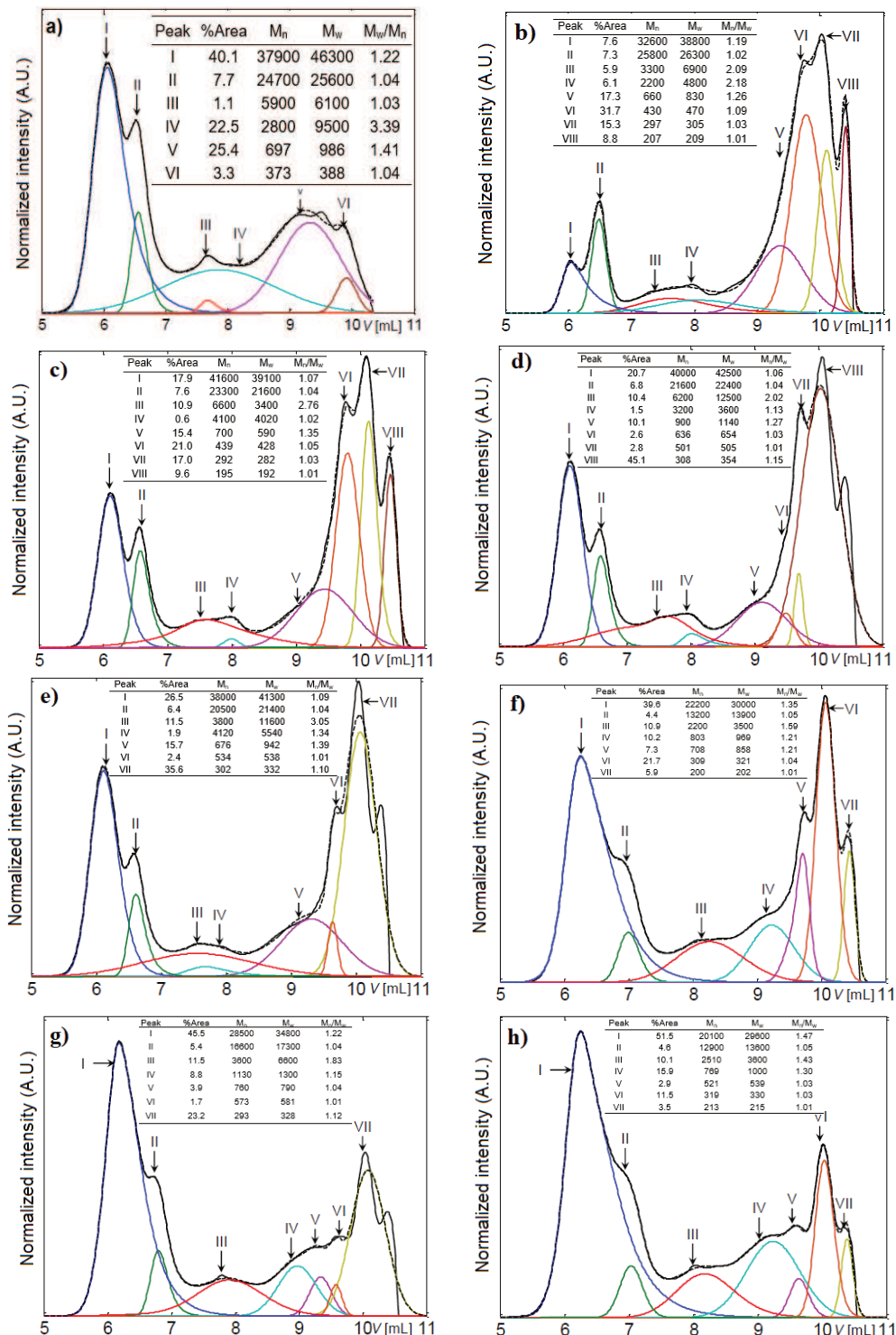


Figura V.5. Deconvolución de cromatogramas para: a) KL (Figura II.6a), y resinas tipo resol de impregnación: b) PF, c) 30HLPF, d) 40HLPF, e) 50HLPF, f) 60HLPF, g) 70HLPF y h) 80HLPF.

La resina de PF mostró la mayor carga y un mayor contenido inicial de materia soluble en acetona (MS₀) que todas las formulaciones HLPF estadísticamente comparables (Figura V.6), independientemente del contenido de KL, con niveles de volátiles similares (Tabla V.4 y Tabla A.7). Esto sugiere que, en los papeles pre-curados con PF, la resina se encuentra en una etapa de condensación más avanzada mientras contiene una mayor fracción de oligómeros de bajo peso molecular y solubles en acetona, coherente con la distribución de pesos moleculares (Figura V.5b). En contraste, la formación de la red insoluble en HLPF surge de la KL de alto peso

molecular (Figura V.5a) mediante la combinación de entrecruzamiento químico y atrapamiento físico dentro del termoestable. Basándose en la materia soluble en acetona tras 45 min de curado (Tabla V.4), las resinas de HLPF alcanzaron una etapa de curado avanzada, a diferencia de PF, lo que resalta que las resinas ricas en KL son favorables para un procesamiento de laminados más rápido y eficiente, en acuerdo con reportes previos ¹⁶³.

Tabla V.4. Caracterización de los preregs (desviaciones estándar entre paréntesis).

| | PF | 30HLPF | 40HLPF | 50HLPF | 60HLPF | 70HLPF | 80HLPF |
|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Carga, % | 34,4 (5,74) | 32,1 (1,22) | 30,4 (2,23) | 31,1 (1,02) | 27,6 (1,46) | 26,3 (1,86) | 24,4 (1,95) |
| Volátiles, % | 5,46 (0,40) | 5,41 (0,68) | 5,19 (0,44) | 5,12 (0,45) | 4,70 (0,41) | 4,93 (0,21) | 5,40 (0,24) |
| MS 0 min, % | 29,5 (3,95) | 18,1 (1,12) | 17,4 (0,16) | 16,4 (0,59) | 14,7 (0,67) | 15,1 (2,44) | 16,7 (1,09) |
| MS 15 min, % | 0,70 (0,04) | 0,26 (0,09) | 0,15 (0,09) | 0,08 (0,05) | 0,03 (0,02) | 0,08 (0,01) | 0,01 (0,01) |
| MS 45 min, % | 0,42 (0,19) | 0,01 (0,01) | 0,03 (0,03) | 0,02 (0,01) | 0,01 (0,01) | 0,03 (0,00) | 0,00 (0,01) |

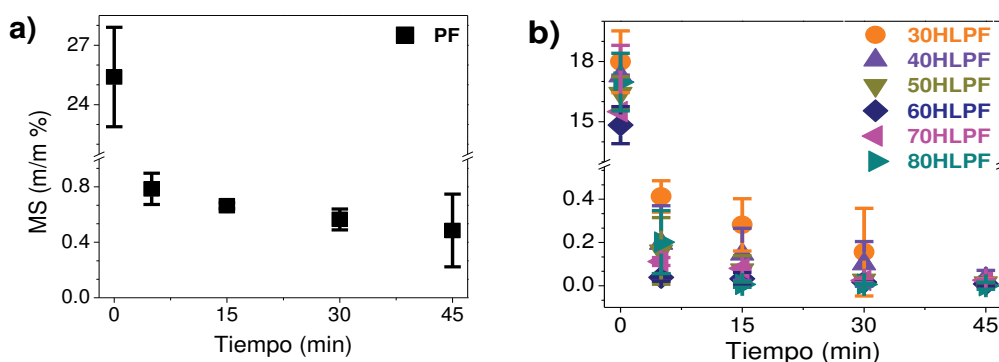


Figura V.6. Prueba de materia soluble en acetona en preregs de: a) PF y b) HLPF.

V.3.3 Caracterización de HPL y HPDL

Las Tablas V.5 y V.6 presentan la caracterización de HPDL y HPL, respectivamente, mientras que el análisis estadístico se muestra en las Tablas A.8 y A.9 correspondientes. No se observaron defectos superficiales derivados de la migración de la resina núcleo en ninguna de las HPDL de superficie blanca. Los valores de densidad de los laminados fueron estadísticamente comparables entre los distintos tipos de resina (Tabla A.8), pero consistentemente mayores en HPDL que en HPL debido a la inclusión del papel decorativo.

Tabla V.5. Caracterización de los HPDL (desviaciones estándar entre paréntesis).

| | PF ₁₀ | 30HLPF ₁₀ | 40HLPF ₁₀ | 50HLPF ₁₀ | 60HLPF ₁₀ | 70HLPF ₁₀ | 80HLPF ₁₀ |
|--|------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Densidad, g cm ⁻³ | 1,59 (0,11) | 1,31 (0,39) | 1,28 (0,36) | 1,33 (0,44) | 1,27 (0,34) | 1,31 (0,32) | 1,26 (0,39) |
| Resistencia a la inmersión en agua hirviendo | | | | | | | |
| Δmasa, % | 7,24 (1,79) | 6,52 (0,90) | 7,13 (0,84) | 7,48 (1,82) | 9,78 (1,84) | 13,1 (3,15) | 19,2 (4,53) |
| Δespesor, % | 10,4 (2,04) | 8,83 (3,94) | 8,31 (3,44) | 11,0 (5,43) | 11,6 (5,63) | 17,4 (9,43) | 24,5 (9,26) |
| Delaminación | - | - | - | - | - | - | + |
| Ampollamiento | - | - | - | - | + | + | + |

+ indica presencia; - indica ausencia

La resistencia a la inmersión en agua hirviendo se evaluó según EN 438-2 (1991). Aunque la norma solo especifica calificaciones cualitativas de la superficie (Grado 1 a 5), el tratamiento estadístico (Tabla A.8) reveló efectos significativos tanto de la formulación de la resina como del tipo de laminado sobre las ganancias de masa y espesor. Los HPDL exhibieron consistentemente menores aumentos de masa y espesor que las HPL, indicando una contribución estabilizadora de la capa decorativa basada en melamina. Dentro de las HPDL curadas durante 10 minutos, las sustituciones bajas de P (30HLPF₁₀–60HLPF₁₀) fueron estadísticamente indistinguibles de PF y se mantuvieron en Grado 5, sin aparición de ampollas ni delaminación. En particular, la HPDL con 50% de sustitución de P (50HLPF₁₀) no presentó ampollas, a diferencia de la HPL correspondiente, que mostró ampollado tras el ensayo.

¹⁶³ Turunen, M. et al., J. Appl. Polym. Sci., 2003, 88(2), 582–588.; Sen, S., Patil, S., & Argyropoulos, D. S., AIChE Annu. Meet. Conf. Proc., 2019, Nov., 2019.

Desarrollo de un laminado biobasado de alta presión mediante el reemplazo parcial del fenol con lignina kraft de madera dura: Diseño, optimización y escalado

Tabla V.6. Caracterización de los HPL (desviaciones estándar entre paréntesis).

| | PF ₁₀ | 30HLPF ₁₀ | 40HLPF ₁₀ | 50HLPF ₁₀ | 60HLPF ₁₀ | 70HLPF ₁₀ | 80HLPF ₁₀ | 50HLPF ₃₀ | 60HLPF ₃₀ | 70HLPF ₃₀ | 80HLPF ₃₀ |
|---|------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Densidad, g cm ⁻³ | 1,45 (0,11) | 1,35 (0,12) | 1,34 (0,15) | 1,33 (0,11) | 1,35 (0,04) | 1,21 (0,19) | 1,30 (0,20) | – ^a | – ^a | – ^a | – ^a |
| Resistencia a la inmersión en agua hirviendo: | | | | | | | | | | | |
| Δmasa, % | 10,8 (6,55) | 13,0 (3,84) | 14,3 (5,16) | 19,6 (2,75) | 19,4 (8,79) | 43,5 (9,36) | 43,1 (7,17) | 6,87 (0,32) | 8,14 (0,48) | 19,0 (0,78) | 16,3 (1,15) |
| Δespesor, % | 14,5 (7,04) | 13,6 (4,98) | 14,2 (2,89) | 21,6 (2,49) | 12,8 (2,77) | 32,1 (6,94) | 37,5 (4,88) | 10,3 (1,20) | 11,7 (0,79) | 28,4 (0,32) | 18,9 (1,12) |
| Delaminación | - | - | - | - | - | + | + | - | - | - | - |
| Ampollamiento | - | - | - | + | - | - | - | - | - | - | - |
| T _g , °C | 102 | 146 | 137 | 151 | 46,7 / 141 | 162 | 142 | 136 / 165 | – ^b | 165 | – ^b |
| E', GPa | 2,80 | 7,07 | 10,4 | 14,2 | 11,5 / 12,2 | 12,7 | 9,06 | 18,5 / 14,6 | – ^b | 23,2 | – ^b |
| tan δ max | 0,118 | 0,051 | 0,043 | 0,028 | 0,028 / 0,030 | 0,026 | 0,046 | 0,060 / 0,070 | – ^b | 0,040 | – ^b |

^a no se realizó la medición, ^b completamente curado, + indica presencia; – indica ausencia

Desarrollo de un laminado biobasado de alta presión mediante el reemplazo parcial del fenol con lignina kraft de madera dura: Diseño, optimización y escalado

A mayores niveles de sustitución de P, las HPL (70HLPF₁₀ y 80HLPF₁₀) mostraron delaminación parcial, mientras que las HPDL presentaron ampollado severo (Grado 1, *Figura V.7*). Para las HPL, las muestras prensadas durante 30 min exhibieron aumentos de masa y espesor significativamente menores que las prensadas durante 10 min, siendo este efecto más marcado en 70HLPF₃₀ y 80HLPF₃₀ con Grado 5 (*Tabla V.5*). Este resultado resalta la importancia de un tiempo de curado adecuado para asegurar la consolidación de la red y un desempeño uniforme en laminados ricos en KL.

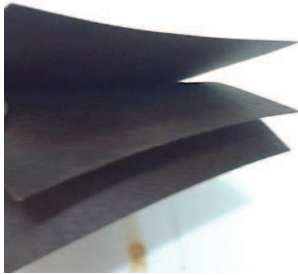


Figura V.7. Problemas de delaminación y ampollado en HPL de 80HLPF₁₀.

Se realizó DMTA sobre HPL para evaluar el desempeño termomecánico de las resinas de HLPF dentro del sustrato. La *Tabla V.6*, la *Figura V.8* y la *Figura V.9* muestran que los sistemas basados en KL aumentaron significativamente la rigidez, elasticidad y estabilidad térmica —reflejadas en un mayor módulo de almacenamiento (E' , *Fig. V.9*), un pico de amortiguamiento reducido (*Fig. V.8*), temperaturas de transición vítrea elevadas (T_g) y menores valores de $\tan \delta$ (*Tabla V.6*) en comparación con PF convencional. Estas mejoras surgen de la presencia combinada de enlaces químicos y físicos en las resinas de HLPF. A sustituciones moderadas de P, la formación de la red está dominada principalmente por el entrecruzamiento químico entre HKL y oligómeros ricos en PF. A medida que aumenta el contenido de KL, el entrecruzamiento físico promovido por HKL de alto peso molecular se vuelve más relevante, contribuyendo de manera significativa a la densidad aparente de la red.

En el caso de 50HLPF, el tiempo de curado es determinante. Empleando 10 min, 50HLPF₁₀ presenta un único máximo de $\tan \delta$ a 151 °C, consistente con una red relativamente homogénea. Por el contrario, utilizando 30 min, 50HLPF₃₀ muestra dos picos de $\tan \delta$ distintos a 136 °C y 165 °C, indicando dos transiciones vítreas y heterogeneidad de fases, con dominios ricos en KL y menos entrecruzados (T_g más baja) coexistiendo con dominios ricos en P y más entrecruzados (T_g más alta). Esta respuesta dual refleja el reordenamiento y el crecimiento de dominios bajo un curado prolongado.

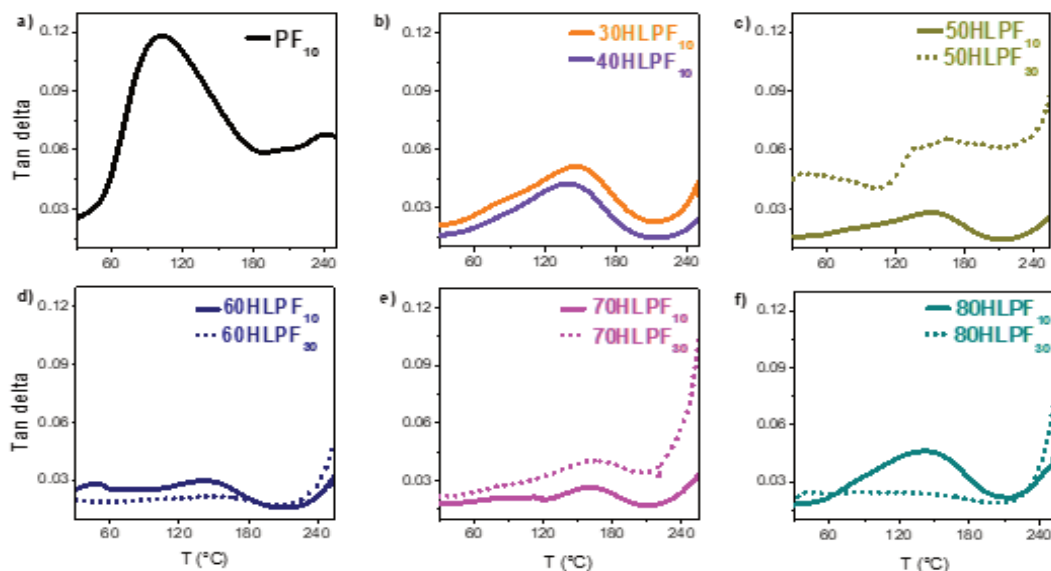


Figura V.8. Análisis DMTA de HPL prensado a 6,86 MPa y 150 °C durante 10 y 30 min.

Para 70HLPF₃₀, el curado prolongado aumenta la T_g respecto a los 10 min, pero amplía la respuesta de $\tan \delta$, lo cual es consistente con una menor densidad efectiva de entrecruzamiento. Esto se atribuye a la formación de dominios rígidos que elevan localmente la T_g , mientras que la

condensación limitada por difusión y las reacciones intramoleculares promueven el desarrollo de una red heterogénea y un mayor amortiguamiento.

En 60HLPF₃₀ y 80HLPF₃₀ no se observa un pico de amortiguamiento distinto, lo que indica una movilidad segmentaria fuertemente restringida y un estado de curado avanzado. En contraste, 60HLPF₁₀ presenta dos picos de tan δ claramente diferenciados. El pico a baja temperatura, alrededor de 47 °C, probablemente no corresponde a una T_g verdadera y se asigna mejor a una relajación secundaria asociada con la hidroximetilación en curso y el curado en etapa temprana durante los tiempos de prensado cortos.

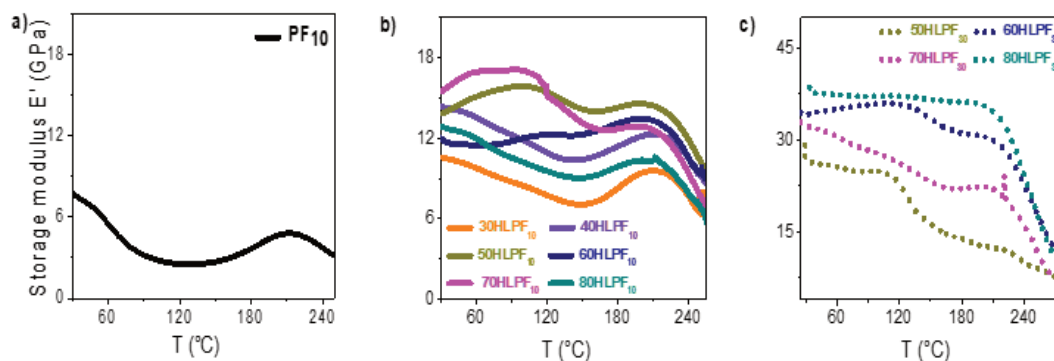


Figura V.9. Análisis DMTA de HPL: módulo de almacenamiento (E') de a) PF, b) HLPF curados 10 min, y c) HLPF curados 30 min.

V.4 Discusión

En conjunto, los análisis fisicoquímicos y moleculares permiten comprender la evolución estructural de las resinas de HLPF a medida que aumenta la sustitución de P por KL, vinculándola con la impregnación, el curado y el desempeño final. La hidroximetilación de KL permite controlar la cinética de curado, mientras que mayores contenidos de KL modifican el entorno químico y las características físicas, afectando la movilidad molecular, la reactividad del F y el procesamiento.

Hasta un 50 % en peso de sustitución de P, las resinas muestran propiedades favorables: el F residual se mantiene por debajo de 0,7 mol L⁻¹, el tiempo de gelificación es comparable al de PF, los parámetros de peso molecular aumentan y los perfiles de SEC evidencian una estructura híbrida que integra oligómeros derivados de KL y de PF, favoreciendo la formación de redes consolidadas. Este rango de sustitución también se asocia con una absorción intermedia de resina en los prepregs, buena penetración en el papel y reducción de materia soluble en acetona, manteniendo contenidos volátiles comparables al PF.

A sustituciones mayores, el marcado aumento de viscosidad y la heterogeneidad de fases restringen la movilidad molecular y la difusión del F, reduciendo la conversión, aumentando el F residual y disminuyendo la carga de resina. Aunque los pesos moleculares continúan aumentando, esto se debe principalmente a la contribución de KL de alto peso molecular más que a la formación de nuevas redes, generando estructuras fragmentadas con KL parcialmente integrada. Estas características estructurales se reflejan directamente en las propiedades termomecánicas evaluadas por DMTA y en el desempeño final frente a inmersión en agua hirviendo. Los laminados basados en KL curados durante 10 min mostraron mayor densidad de entrecruzamiento y T_g que PF, resultado de la combinación de entrecruzamientos químicos y físicos. A contenidos bajos de KL (30–50 % en peso), predomina el entrecruzamiento químico entre KL hidroximetilada y oligómeros ricos en PF, logrando HPDL de grado 5. A mayores contenidos de KL, el entrecruzamiento físico promovido por KL de alto peso molecular adquiere relevancia, aumentando la densidad aparente de la red, pero provocando ampollamiento en HPDL y delaminación en HPL (Grado 1) debido al limitado entrecruzamiento químico. La extensión del tiempo de curado a 30 min permitió que los laminados 60HLPF₃₀ y 80HLPF₃₀ desarrollaran una red más completamente curada y resistieran la inmersión en agua hirviendo, probablemente por la prolongada reacción química de los grupos hidroximetilo. Sin embargo, DMTA evidenció que

mayores tiempos de curado no siempre mejoran la calidad de la red; por ejemplo, 50HLPF₃₀ mostró disminución en la densidad de entrecruzamiento y aparición de Tg duales, indicando heterogeneidad de fases. En conjunto, estas tendencias muestran que el aumento de KL reduce la ventana de procesamiento y amplifica la influencia del tiempo de curado.

V.5 Conclusiones

Este capítulo proporcionó una comprensión multiescala de cómo la KL modifica las relaciones estructura–propiedad de las resinas tipo resol en HPDL. Los laminados curados durante 10 min con hasta un 50 % en peso de reemplazo de P lograron el mejor equilibrio entre la estructura de la resina, la procesabilidad de los prepregs y el desempeño final, consistente con la formación de redes reticuladas híbridas combinando oligómeros derivados de KL y tipo PF. A este nivel de sustitución, la Tg aumentó un 48 % respecto a los laminados basados en PF, mientras que la amortiguación se redujo, y los valores de \overline{M}_n y \overline{D} aumentaron un 34 % y 75 %, respectivamente. El HPDL resultante, con grado 5, presentó incrementos de masa y espesor del 3,3 % y 5,8 % superiores a los del PF de referencia, demostrando el potencial de KL como sustituto sostenible del P en HPDL. Para cargas mayores de KL, donde predomina la reticulación física, extender el tiempo de curado a 30 min permitió un desempeño satisfactorio incluso con un 80 % de reemplazo. No obstante, se requieren mejoras adicionales en la formulación para reducir la viscosidad y favorecer la penetración de la resina durante el procesamiento. En este contexto, la hidroximetilación de KL ha demostrado ser efectiva para aumentar la reactividad y la cinética de curado, y trabajos futuros deberían explorar grados de hidroximetilación ajustados y estrategias de control de viscosidad para optimizar la impregnación y la homogeneidad de la red bajo ciclos industriales. Ajustar la composición de la resina, así como las condiciones de impregnación y curado, podría ampliar aún más el umbral de sustitución sin comprometer el desempeño del HPDL. Esta comprensión mecanística allana el camino para avanzar en materiales sostenibles de alto rendimiento con mayor contenido biobasado, superando los límites de simple sustitución hacia el diseño racional de resinas de LPF optimizadas.



CAPÍTULO VI

Conclusiones finales y
perspectivas futuras

MICAELA B. PERALTA

CAPÍTULO VI: Conclusiones finales y perspectivas futuras

VI.1 Conclusiones finales

La presente Tesis demuestra que la KL de eucalipto, adecuadamente funcionalizada mediante hidroximetilación, constituye una alternativa técnicamente viable, ambientalmente sostenible e industrialmente aplicable para sustituir parcialmente el P en resinas de tipo resol destinadas a la fabricación de HPL y HPDL. A través de una aproximación multiescala, que abarcó desde el estudio mecanístico de la reacción de activación hasta la validación industrial de resinas y laminados, se estableció un vínculo sólido entre la química de la KL, la síntesis de resinas híbridas LPF y las propiedades finales de los materiales.

En este marco, se sentaron las bases para la activación controlada de la KL mediante hidroximetilación. El estudio sistemático del efecto del pH y la temperatura permitió identificar pH 11 y 50 °C como condiciones óptimas para maximizar la incorporación selectiva de grupos hidroximetilo, alcanzando el equilibrio de reacción en tiempos cortos (1 h) y minimizando reacciones secundarias, en particular la formación de aductos de dimetilenglicol observada a temperaturas más elevadas. A su vez, la combinación de técnicas analíticas avanzadas permitió correlacionar los cambios estructurales y de peso molecular con la química de la reacción, consolidándose la espectroscopía UV diferencial como una herramienta robusta y reproducible para el seguimiento cinético de la hidroximetilación. Estos resultados definieron un marco racional para el diseño de KL activadas con reactividad controlada.

Sobre esta base, se trasladaron las condiciones de activación previamente definidas al ámbito de la síntesis de resinas de LPF, demostrando que la estrategia de síntesis en dos etapas, mediante una prehidroximetilación controlada de la KL a 50 °C y pH 11, resulta determinante para maximizar el desempeño de los sistemas formulados en comparación con las formulaciones en una etapa. Las resinas obtenidas a partir de KL prehidroximetilada exhibieron conversiones de F superiores al 93 %, rutas de condensación comparables a las de las resinas de PF y una integración más efectiva de la KL en la red polimérica. Este comportamiento se tradujo en laminados con calidad superficial óptima y propiedades termomecánicas significativamente mejoradas, evidenciadas por mayores Tg, módulos de almacenamiento superiores y menor amortiguación, confirmando que el diseño racional de la etapa de activación impacta directamente en la eficiencia de curado y en la performance final del laminado.

Una vez demostrada la viabilidad de las formulaciones a escala de laboratorio, se abordó la factibilidad del escalado industrial de resinas de LPF con un 30 % de sustitución de P (30HLPF), alcanzándose un nivel de madurez tecnológica TRL 7 para la producción de resoles, prepregs y laminados con mínimas adaptaciones a los procesos industriales existentes. En este contexto, si bien a escala de laboratorio se determinó que 50 °C constituye la temperatura óptima de hidroximetilación, durante la validación industrial fue necesario operar a temperaturas cercanas a 70 °C, debido a limitaciones del reactor disponible. Cabe destacar que dicha temperatura se alcanza en la práctica por la propia exotermia de la reacción, aun sin aporte externo de vapor, definiendo así la condición operativa real dentro de un marco tecnológico fijo.

La resina de 30HLPF presentó conversión global de F (95,8%) y parámetros tecnológicos comparables a los de la resina de PF [pH ($\approx 8,55$), densidad ($\approx 1,09 \text{ kg L}^{-1}$), contenido de sólidos ($\approx 49 \%$ en peso), el tiempo de flujo ($\approx 16,5 \text{ s}$), un tiempo de gelificación ($\approx 20,3 \text{ min}$) y el ángulo de contacto ($\approx 170^\circ$)], confirmando que la sustitución parcial de P no compromete la procesabilidad ni el desarrollo de la red polimérica. Los laminados obtenidos mostraron buena calidad superficial y densidades gobernadas por la arquitectura del material, evidenciando la compatibilidad de las formulaciones biobasadas con las líneas industriales. Los HPDL presentaron un mejor desempeño frente al agua hirviendo y emisiones de F comparables, clasificando todos dentro de la categoría E1. Desde el punto de vista mecánico, los sistemas 30HLPF mejoraron el comportamiento inicial en flexión [($\approx 34 \%$ incremento en módulo elástico (18,7 GPa) y $\approx 23 \%$ superior en la resistencia a la flexión (196 kPa)] sin afectar la resistencia a

tracción [módulo elástico (≈ 10 GPa) y fuerza de rotura ($\approx 1,4$ kN)], aunque exhibieron una mayor susceptibilidad a la degradación prolongada, especialmente en condiciones de exposición en suelo.

Finalmente, se amplió el alcance del estudio al analizar el efecto de niveles crecientes de sustitución de P por KL sobre las relaciones estructura–propiedad de las resinas tipo resol y su desempeño en laminados, con un enfoque tecnológico. En este sentido, se consideraron las limitaciones técnicas de la empresa, y la etapa de prehidroximetilación se llevó a cabo a 70 °C, aproximadamente 20 °C por encima de la temperatura óptima determinada en esta Tesis. Bajo estas condiciones de activación, los resultados mostraron que hasta un 50 % en peso de reemplazo de P es posible alcanzar un equilibrio óptimo entre la arquitectura de la red polimérica, la procesabilidad de los prepreps y el desempeño final del laminado, asociado a la formación de redes híbridas reticuladas que combinan oligómeros derivados de KL y estructuras fenólicas tipo PF. En este rango, los HPDL presentaron incrementos significativos de la T_g , mayor rigidez y menor amortiguación, confirmando el rol activo de la KL como componente estructural de la matriz polimérica. Para niveles de sustitución superiores, el desempeño del sistema pasó a estar dominado por fenómenos de reticulación física y limitaciones reológicas; no obstante, la extensión del tiempo de curado (de 10 a 30 min) permitió obtener laminados con propiedades satisfactorias incluso con hasta un 80 % de reemplazo de P, evidenciando el potencial de estas formulaciones bajo condiciones de procesamiento ajustadas.

En conjunto, los resultados alcanzados no solo validan el uso de KL, particularmente tras su hidroximetilación, como sustituto parcial de P en resinas resol para laminados de alta presión, sino que también aportan bases mecánicas y tecnológicas sólidas para el diseño racional de nuevas generaciones de resinas biobasadas. Este avance constituye un paso significativo en la transición de la industria de laminados decorativos hacia materiales de alto desempeño con menor huella ambiental, sentando las bases para optimizar aún más el contenido renovable y extender su aplicación a otras familias de termorrígidos.

Es de destacar que este trabajo se inscribe en el marco de una Tesis de carácter tecnológico, orientada a la generación de conocimiento aplicable y validado en condiciones industriales reales. El énfasis se coloca en la transferencia y adaptación del conocimiento científico a un contexto productivo con restricciones tecnológicas concretas, donde las condiciones operativas reales pueden diferir de las óptimas determinadas a escala de laboratorio. En este contexto, los resultados de esta Tesis serán transferidos a la empresa Centro S.A. Se espera, además, contribuyan a estimular el interés de la industria papelera nacional por la valorización de su propio licor negro, promoviendo la extracción de KL como producto de alto valor agregado en lugar de su uso exclusivo como combustible para la generación interna de vapor y energía eléctrica. La incorporación de KL en la formulación de materiales compuestos se posiciona, así como un eje estratégico dentro de un modelo de biorrefinería sostenible, capaz de diversificar la cartera de productos derivados de la biomasa lignocelulósica y de acompañar la transición hacia una matriz energética y productiva más sustentable.

VI.2 Perspectivas futuras

Los resultados obtenidos en esta Tesis abren un campo fértil para continuar explorando el potencial de la lignina como sustituto parcial del P en resinas del tipo resol destinadas a laminados de alta presión, tanto desde una perspectiva científica como tecnológica e industrial.

En ese sentido, una primera y prioritaria línea de trabajo futura se orienta al escalado industrial de formulaciones con mayores niveles de sustitución de P en colaboración con la empresa Centro S.A.. En particular, la resina con un 50 % de reemplazo de P por HKL, obtenida en el *Capítulo V*, demostró un desempeño competitivo a escala laboratorio y se proyecta como una candidata promisoría para validación en condiciones industriales, con el objetivo de alcanzar un nivel de madurez tecnológica TRL7. Este paso consolidaría la viabilidad de la KL como materia prima estratégica y marcaría un avance decisivo hacia la implementación de laminados decorativos de alta presión más sostenibles, de alto desempeño y con un mayor contenido de carbono renovable.

Complementariamente, una segunda línea de investigación de gran relevancia se orienta a la evaluación de ligninas de diferentes fuentes y procesos de obtención, en particular ligninas

Organosolv obtenidas a partir de biomasa residual. En este sentido, se propone el estudio de ligninas extraídas de cascarilla de arroz y aserrín de algarrobo, en colaboración con el grupo QUIMOBÍ (UTN Facultad Regional Resistencia, Chaco). Estos residuos agroindustriales, abundantes en el noroeste argentino, constituyen subproductos lignocelulósicos de bajo valor que pueden ser valorizados dentro de esquemas de biorrefinería.

En este contexto, el estudio de resinas resol con un 30 % de sustitución de P por ligninas Organosolv no madereras, obtenidas a escala de laboratorio, permitiría reproducir y extender el enfoque desarrollado en el *Capítulo III*. En paralelo a este trabajo de Tesis, hemos realizado dentro del grupo estudios preliminares sobre la hidroximetilación de estas ligninas y su aplicación en laminados¹⁶⁴, los cuales evidencian su potencial como materia prima alternativa. De manera análoga a lo abordado en esta Tesis, se espera optimizar tanto el grado de hidroximetilación de estas ligninas como las rutas de síntesis de las resinas y las condiciones de curado de los laminados, con el objetivo de evaluar sistemáticamente la influencia del origen de la lignina y del proceso de extracción sobre la síntesis, la cinética de curado y las propiedades finales de las resinas y los materiales obtenidos, aportando criterios técnicos para la selección y optimización de ligninas de distintos orígenes en aplicaciones de alta presión.

En particular, la valorización de biomasa lignocelulósica residual dentro de esquemas de biorrefinería sostenible emerge como un eje estratégico, capaz de reducir la dependencia de materias primas fósiles, promover el aprovechamiento integral de residuos agroindustriales y fortalecer la articulación entre los sectores papelerero, agrícola y químico. Este enfoque no solo contribuye a la transición hacia materiales más sustentables, sino que también impulsa el desarrollo de una plataforma tecnológica.

Finalmente, el desarrollo de metodologías integradas para la obtención, modificación y aplicación de ligninas locales —tanto kraft como Organosolv— permitiría sentar las bases para una futura producción nacional de resinas fenólicas parcialmente biobasadas.

¹⁶⁴ Peralta, M. B. et al., Simposio Argentino de Polímero (SAP XVII), 2025.

ANEXO: Análisis estadísticos

En esta sección se presentan los resultados detallados de los análisis estadísticos realizados a lo largo de la Tesis. Estos análisis complementan la interpretación de los datos experimentales y permiten evaluar la consistencia, significancia y fiabilidad de las observaciones descritas en los capítulos principales.

Se incluyen los test aplicados para la obtención de los valores de p y los agrupamientos significativos, seleccionando en cada caso el test correspondiente según se tratara de datos paramétricos o no paramétricos.

Tabla A.1 Análisis estadístico de resinas tipo resol base y diluidas (resinas de impregnación) correspondiente al capítulo III

| | p -valores* | Agrupamiento significativo |
|--|---|--|
| <i>Resoles base:</i> | | |
| F ₁ | 2,00 x10⁻⁴ ^a | 30HLPF ₁ < 30HLPF ₂ |
| pH | 4,00 x10⁻⁴ ^a | PF=LPF < 30HLPF ₁ = 30HLPF ₂ ^d |
| Contenido de sólidos | 1,84 x10 ⁻¹ ^a | Todos iguales |
| Tiempo de flujo | 5,58 x10 ⁻¹ ^a | Todos iguales |
| F ₂ | 4,00 x10⁻⁴ ^b | PF=30HLPF ₁ =30HLPF ₂ < 30LPF ^c |
| <i>Resoles diluidos para impregnación:</i> | | |
| pH | 5,6 x10 ⁻² ^a | Todos iguales |
| Contenido de sólidos | 5,92 x10 ⁻¹ ^a | Todos iguales |
| Tiempo de flujo | 2,08 x10 ⁻¹ ^a | Todos iguales |
| F libre | 3,00 x10⁻⁴ ^b | PF=30HLPF ₁ =30HLPF ₂ < 30LPF ^c |
| Gel time | 3,23 x10 ⁻¹ ^b | Todos iguales |
| <i>Prepregs:</i> | | |
| Carga de resina | 4,13 x10 ⁻¹ ^a | Todos iguales |
| Contenido de volátiles | 2,65 x10⁻⁶ ^a | 30LPF < PF=30HLPF ₁ =30HLPF ₂ ^d |
| MS _{0 min} | 4,00 x10⁻⁴ ^a | 30LPF=30HLPF ₁ =30HLPF ₂ < PF ^d |
| MS _{5 min} | 2,00 x10⁻⁵ ^a | 30LPF=30HLPF ₁ =30HLPF ₂ < PF ^d |
| MS _{15 min} | 3,00 x10⁻⁵ ^a | 30LPF=30HLPF ₁ =30HLPF ₂ < PF ^d |
| MS _{30 min} | 2,00 x10⁻⁴ ^a | 30LPF=30HLPF ₁ =30HLPF ₂ < PF ^d |
| MS _{45 min} | 5,00 x10⁻⁵ ^a | 30LPF=30HLPF ₁ =30HLPF ₂ < PF ^d |

*Se consideraron diferencias significativas entre muestras cuando $p < 0,05$ (nivel de confianza del 95 %). ^a ANOVA, ^b Kruskal-Wallis, ^c prueba de Dunn y ^d prueba de Tukey

Tabla A.2 Análisis estadístico de los laminados correspondientes al capítulo III. En todos los casos se aplicó la prueba de Kruskal-Wallis.

| | Tipo de resol p -valores* | Tipo de laminado p -valores* | Agrupamiento significativo | |
|--|--------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|------------------|
| | | | Tipo de resol | Tipo de laminado |
| Densidad | 1,22 x10 ⁻¹ | 4,25 x10⁻⁵ | Todos iguales | HPL < HPDL |
| Resistencia a la inmersión en agua hirviendo | | | | |
| Δmasa | 7,37 x10 ⁻¹ | 4,66 x10⁻⁵ | Todos iguales | HPL < HPDL |
| Δespesor | 2,41 x10 ⁻¹ | 1,27 x10⁻³ | Todos iguales | HPL < HPDL |

* $p = 0,05$ para un nivel de confianza del 95 %. Valores de $p < 0,05$ indican diferencias significativas entre las muestras.

Desarrollo de un laminado biobasado de alta presión mediante el reemplazo parcial del fenol con lignina kraft de madera dura: Diseño, optimización y escalado

Tabla A.3 Análisis estadístico de resinas de impregnación, y de prepregs correspondientes al capítulo IV.

| | Tipo de resol <i>p</i> -valores* | Agrupamiento significativo |
|---------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| <i>Resoles base:</i> | | |
| pH | $5,20 \times 10^{-2}$ a | Ambos iguales |
| Sólidos | $4,97 \times 10^{-2}$ a | PF<30HLPF |
| Tiempo de flujo | $2,72 \times 10^{-2}$ a | PF<30HLPF |
| F libre | $4,96 \times 10^{-2}$ a | PF<30HLPF |
| <i>Resoles de impregnación:</i> | | |
| pH | $6,20 \times 10^{-2}$ a | Ambos iguales |
| Densidad | $5,00 \times 10^{-2}$ a | Ambos iguales |
| Sólidos | $8,37 \times 10^{-1}$ a | Ambos iguales |
| Tiempo de flujo | $5,96 \times 10^{-2}$ a | Ambos iguales |
| F libre | $2,72 \times 10^{-2}$ a | PF<30HLPF |
| Gel time | $6,08 \times 10^{-2}$ a | Ambos iguales |
| Ángulo de contacto | $7,32 \times 10^{-2}$ b | Ambos iguales |
| <i>Prepregs:</i> | | |
| Carga | $5,38 \times 10^{-2}$ b | Ambos iguales |
| Volátiles | $5,35 \times 10^{-1}$ b | Ambos iguales |
| MS _{0min} | $1,18 \times 10^{-3}$ b | 30HLPF < PF |
| MS _{5min} | $2,77 \times 10^{-2}$ b | 30HLPF < PF |
| MS _{15min} | $2,92 \times 10^{-1}$ b | Ambos iguales |
| MS _{30min} | $9,52 \times 10^{-1}$ b | Ambos iguales |
| MS _{45min} | $4,31 \times 10^{-1}$ b | Ambos iguales |

*Se consideraron diferencias significativas entre muestras cuando $p < 0,05$ (nivel de confianza del 95 %). ^a Krustal-wallis, ^b ANOVA

Tabla A.4 Análisis estadístico de los laminados industriales correspondientes al capítulo IV. En todos los casos se aplicó la prueba de Kruskal-Wallis y análisis posthoc por prueba de Dunn.

| | Tipo de resol <i>p</i> -valores* y agrupamiento significativo | Tipo de laminado <i>p</i> -valores* y agrupamiento significativo | Interaccion (Tipo de resol-Tipo de laminado) <i>p</i> -valores* y agrupamiento significativo |
|--|--|---|---|
| Densidad | 1,87×10 ⁻¹ Ambos iguales | 1,45×10⁻³ HPL<HPDL | 2,23×10⁻² HPL<HPDL |
| Emisión de F | 3,02×10⁻² PF<30HLPF | 3,38×10⁻² HPDL<HPL | 1,11×10⁻² PF, 30HLPF (HPDL)=PF(HPL)< 30HLPF (HPL) |
| Resistencia a la inmersión en agua hirviendo | | | |
| Δmasa | 8,39×10 ⁻¹ Ambos iguales | 1,46×10⁻³ HPDL<HPL | 1,71×10⁻² PF, 30HLPF (HPDL)<PF(HPL)< 30HLPF (HPL) |
| Δespesor | 3,63×10 ⁻¹ Ambos iguales | 1,33×10⁻² HPDL<HPL | 1,94×10⁻² PF(HPDL)<PF(HPL)= 30HLPF (HPDL)< 30HLPF (HPL) |

* *p* = 0,05 para un nivel de confianza del 95 %. Valores de *p* < 0,05 indican diferencias significativas entre las muestras.

Tabla A.5 Análisis estadístico de las propiedades mecánicas en HPL correspondientes al capítulo IV. En todos los casos se aplicó la prueba de ANOVA.

| | Tipo de resol <i>p</i> -valores* | Orientación de la fibra <i>p</i> -valores* | Agrupamiento significativo | |
|------------------|-------------------------------------|---|----------------------------|-------------------------|
| | | | Tipo de resol | Orientación de la fibra |
| Tracción | | | | |
| Módulo elástico | 1,30×10 ⁻¹ | 1,29×10⁻⁶ | Ambos iguales | T < L |
| Fuerza de rotura | 5,90×10 ⁻¹ | 9,96×10⁻⁵ | Ambos iguales | T < L |
| Flexión | | | | |
| Módulo elástico | 6,00×10⁻³ | 1,00×10⁻⁴ | PF<30HLPF | T < L |
| Resistencia | 1,10×10⁻⁷ | 2,40×10⁻³ | PF<30HLPF | T < L |

* *p* = 0,05 para un nivel de confianza del 95 %. Valores de *p* < 0,05 indican diferencias significativas entre las muestras. L: orientación longitudinal de la fibra, T: orientación transversal de la fibra.

Tabla A.6 Análisis estadístico en las muestras degradadas de HPL en sentido L correspondientes al capítulo IV. En todos los casos se aplicó la prueba de ANOVA y prueba de Tukey como análisis posthoc.

| | Tipo de resol <i>p</i> -valores* y agrupamiento significativo | Tipo de medio <i>p</i> -valores* y agrupamiento significativo | Interacción de variables <i>p</i> -valores* y agrupamiento significativo |
|------------------|---|---|--|
| Degradación | | | |
| Pérdida de peso | 2,00×10⁻² PF<30HLPF | 8,48×10⁻³ DH<DS | – ^a |
| Tracción | | | |
| Módulo elástico | 1,11×10⁻⁴ PF<30HLPF | 1,90×10⁻⁶ DS<SD=DH | 5,05×10⁻⁶ PF(DS) < PF(SD y DH) = 30HLPF (SD, DH y DS) |
| Fuerza de rotura | 1,42×10 ⁻¹ Ambos iguales | 7,89×10 ⁻¹ Todas iguales | 5,84×10 ⁻¹ Todas iguales |
| Flexión | | | |
| Módulo elástico | 5,15×10 ⁻² Ambos iguales | 2,00×10⁻² DS=DH<SD | 3,34×10⁻² PF(SD, DS y DH) = 30HLPF (DH y DS) < 30HLPF (SD) |
| Resistencia | 5,06×10 ⁻² Ambos iguales | 2,59×10⁻³ DS=DH<SD | 1,32×10 ⁻² PF(DS y DH) = 30HLPF (DH y DS) < PF (SD) < 30HLPF (SD) |

* *p* = 0,05 para un nivel de confianza del 95 %. Valores de *p* < 0,05 indican diferencias significativas entre las muestras. ^a No se realizó la interacción de variables en pérdida de peso. H: Degradación por hidrólisis, S: Degradación en suelo, SD: Muestra sin degradar.

Tabla A.7. Análisis estadístico ANOVA de resinas tipo resol base e impregnación y de preregs correspondientes al capítulo V.

| | <i>p</i> -valores* | Prueba de Tukey |
|---------------------------------|-----------------------|--|
| <i>Resoles base:</i> | | |
| Sólidos | $1,36 \times 10^{-5}$ | PF = 30HLPF = 40HLPF = 50HLPF < 60HLPF = 70HLPF = 80HLPF |
| Tiempo de flujo | $2,17 \times 10^{-5}$ | PF = 30HLPF = 40HLPF < 50HLPF |
| <i>Resoles de impregnación:</i> | | |
| pH | $1,30 \times 10^{-2}$ | PF < 30HLPF = 40HLPF = 50HLPF = 60HLPF = 70HLPF = 80HLPF |
| Sólidos | $4,25 \times 10^{-1}$ | Todos iguales |
| Tiempo de flujo | $8,20 \times 10^{-2}$ | Todos iguales |
| F libre | $3,22 \times 10^{-7}$ | PF = 30HLPF = 40HLPF = 50HLPF = 60HLPF < 70HLPF = 80HLPF |
| Gel time | $2,61 \times 10^{-4}$ | 70HLPF = 80HLPF < PF = 30HLPF = 40HLPF = 50HLPF = 60HLPF |
| Ángulo de contacto | $1,57 \times 10^{-4}$ | 70HLPF = 80HLPF < 30HLPF = 40HLPF = 50HLPF = 60HLPF < PF |
| <i>Preregs:</i> | | |
| Carga | $5,30 \times 10^{-3}$ | 60HLPF = 70HLPF = 80HLPF < 30HLPF = 40HLPF = 50HLPF < PF |
| Volátiles | $1,27 \times 10^{-1}$ | Todos iguales |
| MS _{0min} | $2,36 \times 10^{-6}$ | 30HLPF = 40HLPF = 50HLPF = 60HLPF = 70HLPF = 80HLPF < PF |
| MS _{15min} | $3,11 \times 10^{-9}$ | 50HLPF = 60HLPF = 70HLPF = 80HLPF < 30HLPF = 40HLPF < PF |
| MS _{45min} | $6,22 \times 10^{-5}$ | 30HLPF = 40HLPF = 50HLPF = 60HLPF = 70HLPF = 80HLPF < PF |

*Se consideraron diferencias significativas entre muestras cuando $p < 0,05$ (nivel de confianza del 95 %).

Tabla A.8. Análisis estadísticos mediante pruebas de Krustal-wallis de HPL y HPDL curados por 10 min, correspondientes al capítulo V, y análisis posthoc mediante prueba de Dunn.

| | Resol <i>p</i> -valores* y agrupamiento significativo | Tipo laminado <i>p</i> -valores* y agrupamiento significativo | Interacción (Resol - Tipo laminado) <i>p</i> -valores* y agrupamiento significativo |
|------------------|---|---|---|
| Densidad | $3,51 \times 10^{-7}$ Todos iguales | $1,72 \times 10^{-7}$ HPL < HPDL | $7,17 \times 10^{-8}$ Todos iguales |
| Δ masa | $8,08 \times 10^{-6}$ PF = 30HLPF = 40HLPF = 50HLPF = 60HLPF < 70HLPF = 80HLPF | $9,70 \times 10^{-5}$ HPDL < HPL | $7,72 \times 10^{-7}$ PF ₁₀ = 30HLPF ₁₀ = 40HLPF ₁₀ = 50HLPF ₁₀ , 60HLPF ₁₀ , 70HLPF ₁₀ (HPDL) < 50HLPF ₁₀ , 60HLPF ₁₀ , 70HLPF ₁₀ (HPL) = 80HLPF ₁₀ |
| Δ espesor | $3,51 \times 10^{-7}$ PF = 30HLPF = 40HLPF = 50HLPF = 60HLPF < 70HLPF = 80HLPF | $1,72 \times 10^{-7}$ HPDL < HPL | $7,17 \times 10^{-8}$ PF ₁₀ = 30HLPF ₁₀ = 40HLPF ₁₀ = 50HLPF ₁₀ , 60HLPF ₁₀ , 70HLPF ₁₀ (HPDL) < 50HLPF ₁₀ , 60HLPF ₁₀ , 70HLPF ₁₀ (HPL) = 80HLPF ₁₀ |

*Se consideraron diferencias significativas entre muestras cuando $p < 0,05$ (nivel de confianza del 95 %).

Tabla A.9. Análisis estadísticos mediante pruebas de Krustal-wallis de HPL curados por 10 y 30 min correspondientes al capítulo V.

| | Resol <i>p</i> -valores* | Tiempo de prensado <i>p</i> -valores* | Interacción (Resol - Tiempo de prensado) <i>p</i> -valores* |
|-----------------------|---|---|---|
| Δ masa | $7,69 \times 10^{-3}$ | $2,06 \times 10^{-4}$ | $2,76 \times 10^{-4}$ |
| Δ espesor | $8,89 \times 10^{-5}$ | $2,11 \times 10^{-2}$ | $7,54 \times 10^{-5}$ |
| <i>Prueba de Dunn</i> | | | |
| Δ masa | 50HLPF = 60HLPF < 70HLPF = 80HLPF | 10 min < 30 min | 50HLPF ₃₀ = 60HLPF ₃₀ < 50HLPF ₁₀ = 60HLPF ₁₀ = 70HLPF ₃₀ = 80HLPF ₃₀ < 70HLPF ₁₀ = 80HLPF ₁₀ |
| Δ espesor | 50HLPF = 60HLPF < 70HLPF = 80HLPF | 10 min < 30 min | 50HLPF ₃₀ = 60HLPF ₃₀ = 60HLPF ₁₀ < 50HLPF ₁₀ = 80HLPF ₃₀ < 70HLPF ₃₀ < 70HLPF ₁₀ = 80HLPF ₁₀ |

*Se consideraron diferencias significativas entre muestras cuando $p < 0,05$ (nivel de confianza del 95 %).