

Valorización de lignina Organosolv proveniente de cascarilla de arroz como potencial sustituto de fenol en resinas de fenol - formaldehído

Lucio R. CHIAPPERO⁽¹⁾, Eliana P. DAGNINO⁽²⁾, Diana A. ESTENOZ⁽³⁾, María E. CHAMORRO⁽²⁾, Verónica V. NICOLAU⁽¹⁾

⁽¹⁾ GPOL (UTN Facultad Regional San Francisco), Av. de la Universidad 501, San Francisco, Córdoba, Argentina.

⁽²⁾ QUIMOBIM-IMIT (UTN Facultad Regional Resistencia-CONICET-UNNE), French 414, Resistencia, Chaco, Argentina.

⁽³⁾ INTEC (UNL-CONICET), Guemes 3050, Santa Fe, Argentina.

E-mail de contacto: luciochiappero@gmail.com

Resumen

Las ligninas son polímeros naturales que se emplean como sustitutos de fenol en las resinas de fenol-formaldehído. La elección del tipo de lignina se basa en su precio, disponibilidad y reactividad química. La baja reactividad de la lignina hacia el formaldehído hace necesaria su modificación estructural previa.

En este trabajo se estudia la extracción, caracterización y la activación por hidroximetilación de una lignina proveniente de cascarilla de arroz de la región del Noreste argentino como potencial reemplazo de fenol en la síntesis de resoles. Los resultados se comparan con un lignosulfonato de sodio comercial. Se emplearon técnicas espectroscópicas y cromatográficas para la caracterización de las ligninas y volumétricas para el seguimiento de formaldehído durante las reacciones de hidroximetilación llevadas a cabo a 50 °C y pH 9 y 11 para la lignina Organosolv y lignosulfonato, respectivamente. La pureza y reactividad de la lignina Organosolv fueron superiores al correspondiente lignosulfonato de sodio.

Palabras Claves: Lignina; Resina; Caracterización; Hidroximetilación

Abstract

Lignins are natural polymers which are used as substitutes of phenol in phenol-formaldehyde resins. The choice of lignin's type is based on its price, availability and chemical reactivity. The low reactivity of lignin to formaldehyde makes its previous structural modification necessary.

In this work, the extraction, characterization and activation by hydroxymethylation of a lignin from rice husk of the Northeast region of Argentina is studied as a potential phenol replacement in the synthesis of resoles. The results are compared with a commercial sodium lignosulfonate. Spectroscopic and chromatographic techniques were used for the characterization of lignins and volumetric techniques for the monitoring of formaldehyde during the hydroxymethylation reactions carried out at 50 °C and pH 9 and 11 for Organosolv lignin and sodium lignosulfonate, respectively. The purity and reactivity of Organosolv lignin were higher than the corresponding sodium lignosulfonate.

Keywords: Lignin; Resin; Characterization; Hydroxymethylation

1. Introducción y Objetivos

Las resinas de fenol-formaldehído (PF) son polímeros sintéticos obtenidos por reacción entre el fenol (P) y el formaldehído (F) que se conocen hace más de cien años. Existen 2 variantes de las resinas de PF: los resoles y las novolacas. Los resoles se obtienen empleando un exceso de F y en condiciones alcalinas. En cambio, para las novolacas se emplean relaciones molares de F:P variables entre 0.75 y 0.80 y pH ácido. Los resoles son estables a temperatura ambiente, pero se curan mediante aplicación de calor, generando polímeros infusibles e insolubles y son utilizados principalmente como adhesivos en la fabricación de paneles de madera y laminados decorativos. Las novolacas son productos de condensación básicamente lineales, unidos por puentes metileno, y para curarlas se requiere aplicar calor y agregar un agente entrecruzante.

En la actualidad, la sustitución parcial del P (tóxico, costoso y de importación) por polímeros naturales, tales como las ligninas y sus derivados (subproductos de la industria papelera de muy bajo costo), constituye una alternativa, debido a la similitud existente entre el P y las estructuras aromáticas presentes en la lignina.

La lignina es uno de los biopolímeros más abundantes en las plantas y junto con la celulosa y la hemicelulosa conforma la pared celular de las mismas en una disposición regulada a nivel nano-estructural, dando como resultado redes de lignina-hidratos de carbono. La composición o distribución de los tres componentes en esas redes varía dependiendo del tipo de planta. En el caso de la composición de la madera, los rangos más comúnmente encontrados son: celulosa: 38-50%; hemicelulosa: 23-32% y lignina: 15-25% (Sifontes et al. 2013). El aislamiento de la lignina natural es imposible ya que todo método de separación conlleva a la degradación y obtención de ligninas técnicas. Por otra parte, la unión covalente que existe con los carbohidratos dificulta su purificación.

En la región del Noreste argentino (Corrientes, Entre Ríos, Santa Fe, Formosa y Chaco) se concentra la producción de arroz, una de las industrias agrícolas más importantes de la Argentina. La cascarilla de arroz (CA) es un residuo lignocelulósico muy abundante de esta industria, alrededor del 20% de la producción de arroz es cascarilla. La CA actualmente es utilizada como aditivo para ladrillera, cama de pollos, rellenos, entre otros. La CA está compuesta aproximadamente por 48,7% de carbohidratos estructurales totales, 17,2% de lignina insoluble en ácido (Lignina Klason), 1,8% de lignina soluble en ácido, 15% de inorgánicos y 8,2% de extractivos solubles en alcohol-agua (Dagnino et al. 2013). Por lo tanto, mediante un fraccionamiento conveniente, la CA puede ser utilizada para generar productos con mayor valor agregado, entre ellos la lignina.

El fraccionamiento Organosolv utilizado para la separación de lignina de los residuos lignocelulósicos tiene como ventajas la utilización de solventes que pueden ser recuperados y reutilizados y las ligninas obtenidas son de mayor pureza que las disponibles comercialmente (tipo Kraft y lignosulfonatos). Además, la ausencia de azufre da ventaja sobre las ligninas técnicas para aplicaciones en las que se necesitan flujos térmicos y las emisiones de compuestos sulfurados volátiles son indeseables.

A diferencia del P que presenta 3 sitios reactivos en las posiciones *orto*- y *para*-, los anillos aromáticos (o radicales) de la lignina presentan sólo 1, 2 o ningún sitio reactivo *orto*- por anillo, ya que las posiciones *para*- están sustituidas, tal como se puede observar en la Figura 1.

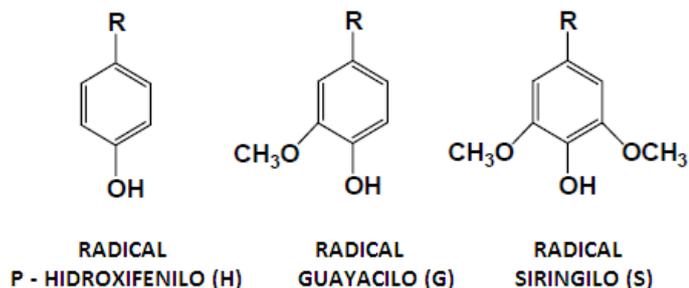


Figura 1. Radicales aromáticos de la lignina.

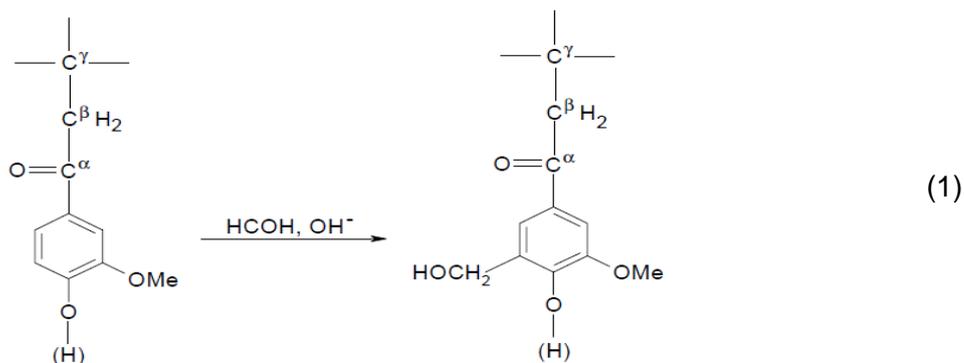
La relación molar de los radicales aromáticos varía principalmente con el tipo de madera empleada (Tabla 1) y las condiciones de pulpado (Peng et al. 1993), determinando la reactividad de las ligninas y las propiedades finales de los materiales que se produzcan con ellas

Tabla 1. Composición de radicales en la lignina según el tipo de planta.

Tipo de planta		Porcentaje (%)		
		p - hidroxifenilo	guayacilo	siringilo
Gimnospermas	Coníferas (maderas blandas)	< 5	>95	0
Angiospermas	Eucotiledóneas (maderas duras)	0 - 8	25 - 50	45 - 75
	Monocotiledóneas (hierbas)	5 - 35	35 - 80	20 - 55

La baja reactividad de la lignina hacia el F hace necesaria su modificación estructural previa, la cual puede realizarse por distintos métodos, siendo el más empleado para la síntesis de resoles la hidroximetilación con F en medio alcalino (Alonso, 2001).

La reacción de hidroximetilación de la lignina con F, conocida como reacción de Lederer-Manasse (ec. 1), se lleva a cabo en medio alcalino a temperaturas moderadas (40-60 °C). Mediante el proceso de hidroximetilación se introducen grupos hidroximetilo (CH₂OH) en las posiciones *orto*- y *para*- de los anillos aromáticos de la molécula de lignina.



La incorporación de grupos CH₂OH aumenta la reactividad de la lignina, ya que dichos grupos son los precursores de los enlaces metilénicos y dimetil-éter responsables del entrecruzamiento o curado de la resina de PF (Taverna, 2016).

Además, a pH > 10 tiene lugar la reacción indeseable de Canizzaro (Walker, 1964). El F reacciona consigo mismo generando ácido fórmico y metanol (ec. 2).



La pureza y la reactividad de las ligninas condicionan el grado de reemplazo de P en la síntesis de resinas de PF; y la modificación química de la lignina es necesaria para mejorar la performance de las resinas y las propiedades finales de los materiales (Vazquez et al. 1999).

Hasta el momento existen pocos trabajos en la literatura que empleen ligninas provenientes de Sudamérica modificadas por hidroximetilación como reemplazo de P en resinas de PF (Olivares et al., 1995; Taverna et al., 2015; Taverna et al., 2016). En Taverna et al. (2016) se obtuvieron laminados decorativos industriales por reemplazo parcial de un 10% de P por lignosulfonato de sodio modificado por hidroximetilación. Las propiedades mecánicas (tracción, flexión e impacto) de los laminados modificados resultaron superiores a las correspondientes a los laminados tradicionales.

En este trabajo se describe la extracción, caracterización e hidroximetilación de una lignina proveniente de CA de la región del Noreste argentino obtenida por el método Organosolv, con el objetivo de evaluar su potencial uso como reemplazo de P en las resinas de PF. Los resultados de caracterización e hidroximetilación se comparan con un lignosulfonato de sodio comercial empleado por la empresa Centro S.A. (productora de laminados decorativos de la ciudad de San Francisco, Córdoba, Argentina) como reemplazo parcial de P en la síntesis de resoles (Taverna et al. 2016).

2. Metodología

Los materiales empleados fueron: Paraformaldehído (Cicarelli), NaOH (Cicarelli), lignosulfonato de sodio en polvo (Vixilex SDX, Brasil) obtenido a partir de mezclas de *Eucalyptus grandis* y *viminalis* (LS) y CA proveniente de la región del Noreste argentino.

Se preparó una solución de F 6M a partir de la depolimerización de paraformaldehído a pH=10 y una temperatura de 70 °C. La concentración de F se determinó mediante el método del sulfito (Walker, 1964).

2.1. Extracción de la lignina

La lignina de CA (LO) se obtiene como producto en la segunda etapa del proceso de biorrefinería aplicado a esta materia prima. En la primera etapa, la CA se pretrató con una solución de ácido sulfúrico 0,3% p/v, a 152 °C, según el proceso detallado en un trabajo previo (Dagnino et al., 2013). En la segunda etapa, la CA libre de hemicelulosas se trató con un proceso Soda-etanol (NaOH 8% y 54:46 relación etanol: agua), en un reactor de acero inoxidable AISI 316 de 180 ml, a 160 °C, en una proporción del 10% de sólidos (relación licor: sólido de 10:1), según metodología descrita anteriormente (Dagnino et al., 2017). Finalmente, la lignina se precipitó a partir de la fracción líquida del proceso de soda etanol por disminución de pH (Mussato et al., 2007). El licor del proceso soda-etanol se diluyó con agua destilada (factor de dilución 1:2), luego

se calentó a 50 °C en un baño de agua, agitando a 100 rpm. Posteriormente, la mezcla se acidificó con una solución de ácido sulfúrico 5% v/v hasta pH 3, y se enfrió inmediatamente en un baño de agua a temperatura ambiente. La lignina precipitada se filtró al vacío en un embudo Buchner y se secó a temperatura ambiente en un desecador durante 24 h.

2.2. Caracterización de ligninas

La caracterización de las ligninas LO y LS consistió en la determinación de:

a) Humedad (Zakis, 1994):

Se pesaron 1-1,5g de lignina y se llevaron a estufa a 105 °C hasta peso constante

El porcentaje de humedad se determinó por diferencia de peso a partir de la siguiente expresión (ec. 3):

$$\% \text{ Humedad} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} * 100 \quad (3)$$

donde m1, m2 y m3 corresponden a los pesos (en gramos) del recipiente, del recipiente conteniendo la muestra húmeda, y del recipiente conteniendo la muestra seca respectivamente.

b) Cenizas (Zakis, 1994):

Se pesaron entre 2 y 5g de lignina de humedad conocida en cápsulas de porcelana (previamente atemperadas en mufla a 575 °C durante una hora y enfriadas en desecador) y se llevaron a mufla a 575 °C durante tres horas. Las cápsulas se retiraron cuando la temperatura de la mufla bajó al menos a 200 °C y las mismas se dejaron enfriar en desecador.

Las cenizas se obtuvieron a partir de la siguiente expresión (ec.4):

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{m_3 - m_1}{(m_2 - m_1) * \frac{100 - \% \text{ Humedad}}{100}} * 100 \quad (4)$$

donde m1, m2 y m3 corresponden a los pesos (en gramos) de la cápsula de porcelana, de la cápsula y la lignina húmeda, y de la cápsula y las cenizas; respectivamente.

c) Azúcares

En medio ácido, los polisacáridos presentes en la lignina se hidrolizan en sus monómeros, tales como glucosa, manosa, etc. La hidrólisis se basa en una modificación del método Klason (Klason, 1922). En este método rápido, la muestra se hidroliza con ácido sulfúrico y posterior autoclavado a 121 °C, a fin de favorecer la descomposición de los azúcares complejos en azúcares simples. Finalmente, se filtra y la solución de azúcares se caracteriza con cromatógrafo HPLC (Simadzu), con una columna Rezex™ RHM-Monosaccharide H+ (8%) (phenomenex) con las siguientes condiciones cromatográficas: H₂O como fase móvil, 0,6ml/min, 85°C y detectores de índice de refracción y UV.

El contenido de azúcares presentes en la lignina se determinó mediante la siguiente expresión (ec 5):

$$\% \text{ Azucares} = \frac{C * v}{w} * 100 \quad (5)$$

donde C (mg/ml) es la suma de las concentraciones de los azúcares simples, v (ml) es el volumen de inyección y w es el peso (mg) de lignina en base seca.

d) Hidroxilos fenólicos

El contenido de hidroxilos fenólicos se determinó mediante espectroscopía UV-vis diferencial. Este método propuesto por Goldschmid (1954) y revisado por Zakis (1994) se basa en el desplazamiento "batocrómico" que sufren las soluciones alcalinas de lignina como consecuencia de la generación de fenolatos

La técnica espectroscópica UV-vis mide los hidroxilos fenólicos de las estructuras de la Figura 2. Las estructuras I y II corresponden a los radicales G, mientras que las estructuras III y IV corresponden a los radicales S. Nótese, que esta técnica no cuantifica los hidroxilos provenientes de los restos p-hidroxifenilo.

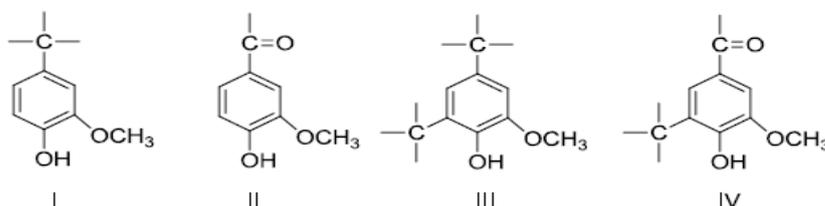


Figura 2. Hidroxilos fenólicos

e) Solubilidad

Se determinó cualitativamente la solubilidad de las ligninas en agua destilada, THF y solución de NaOH 1N. La ausencia de material en suspensión indicó disolución total de las muestras.

Para ello se pesaron 1 g de lignina que se disolvieron en 10 ml de agua destilada, THF, y solución de NaOH 1 N; respectivamente.

f) Pesos moleculares

Los pesos moleculares medios fueron determinados por cromatografía de exclusión molecular (SEC).

Para LO, se empleó un Cromatógrafo Líquido Waters, compuesto por una bomba modelo binaria 1525 con un inyector automático Waters 717plus, acoplado a un set de columnas de Styragel HR 4E (7,8x300mm) con un detector de índice de refracción diferencial (modelo 2414) y un detector UV-vis dual Waters 2487 ($\lambda=254$ nm).

Para LS, se empleó un Cromatógrafo Líquido Waters, compuesto por una bomba modelo binaria 1525 con un inyector automático Waters 717plus, acoplado a un set de 5 columnas Ultrahydrogel (Waters) de los siguientes tamaños de poro: 120, 250, 500, 1000, 2000 Å y con un detector de índice de refracción (Waters 2414).

Para la calibración se emplearon patrones de poliestireno SHODEX SM-105.

g) Grupos funcionales

Los espectros FTIR fueron adquiridos en un espectrofotómetro Shimadzu FTIR-8201 PC de transformada de Fourier en la región de frecuencia de 4000-400 cm^{-1} . Se prepararon pastillas de KBr conteniendo 2-3% m/m de muestra seca. La identificación de bandas características de las ligninas y asignación se hizo de acuerdo a Faix (1991).

2.3. Hidroximetilación de las ligninas

Las recetas y condiciones operativas de las hidroximetilaciones para LO y LS se muestran en la Tabla 2 (Exp 1 y Exp 2, respectivamente). Se emplearon relaciones molares iniciales de $F/G \approx 2$. Nótese, que la solubilidad de las ligninas condicionó el pH adoptado en cada reacción. Además, se llevaron a cabo 2 reacciones sin lignina (blanco) a fin de evaluar el consumo de F por la reacción de Cannizaro (Exp 3 y Exp 4).

Tabla 2. Hidroximetilación: recetas y condiciones de reacción.

	EXP 1	EXP 2	EXP 3	EXP 4
	LO	LS	Sin Lignina	
Receta:				
[F]°	0,4	0,46	0,4	0,46
[G]°	0,2	0,2	-	-
Condiciones de reacción:				
T (°C)	50	50	50	50
pH	11	9	11	9
t (min)	240	240	240	240
Mediciones de F:				
t (min)	[mol/L]	[mol/L]	[mol/L]	[mol/L]
5	0,37	0,45	0,37	0,45
30	-	0,43	-	0,44
60	0,28	0,41	0,37	0,45
90	-	0,41	-	0,44
120	0,26	0,41	0,36	0,45
150	-	0,40	-	0,44
180	0,28	0,38	0,36	0,45
210	-	0,36		0,44
240	0,26	0,35	0,35	0,44

Para las reacciones se empleó un balón de 3 bocas, un baño con agua, una manta calefactora y agitación magnética. Para el Exp 1., el balón se cargó con una solución de NaOH 3% m/m y la LO se agregó lentamente bajo agitación para evitar la formación de grumos y garantizar una buena disolución, mientras que para el Exp. 2 el LS se disolvió en agua destilada. La mezcla se calentó a la temperatura de reacción hasta disolución completa de la lignina y luego se adicionó la solución de F 6M a la misma temperatura. El pH de la mezcla de reacción se ajustó con una solución de NaOH 34% m/m a pH=11 para LO, y pH=9 para LS. A lo largo de las

reacciones se midió el F libre (Tabla 2) mediante la técnica del clorhidrato de hidroxilamina (ISO 11402).

3. Resultados y Discusión

En la Tabla 3 se muestran los resultados de caracterización para las ligninas.

Tabla 3. Caracterización de ligninas.

		Lignina	
		LO	LS
% Humedad		7,05	13,33
% Cenizas		3,03	22,16
% Azúcares		0,11	0,64
OH FENOLICOS	I	1,81	1
	II	0,24	0,08
	III	1,69	0,73
	IV	0,11	0,03
	G (%m/m)	2,06	1,08
	S (%m/m)	1,80	0,76
	TOTAL (%m/m)	3,86	1,84
Solubilidad	Agua destilada	NO	SI
	THF	SI	NO
	NaOH 1N	SI	SI
Mn		2609	1412
Mw		5319	6857
Dispersidad		2,03	4,85

El LS presenta el mayor grado de impurezas debido a su alto contenido de cenizas y el contenido de azúcares es menor al 1% para ambas ligninas. El mayor contenido de radicales G para la LO sugiere una mayor reactividad de la lignina en comparación al LS. La insolubilidad de la LO en agua destilada y el aumento de su solubilidad en medio alcalino hace necesario que las hidroximetilaciones se lleven a cabo a pH >10.

La distribución de pesos moleculares para ambas ligninas se muestra en la Figura 3:

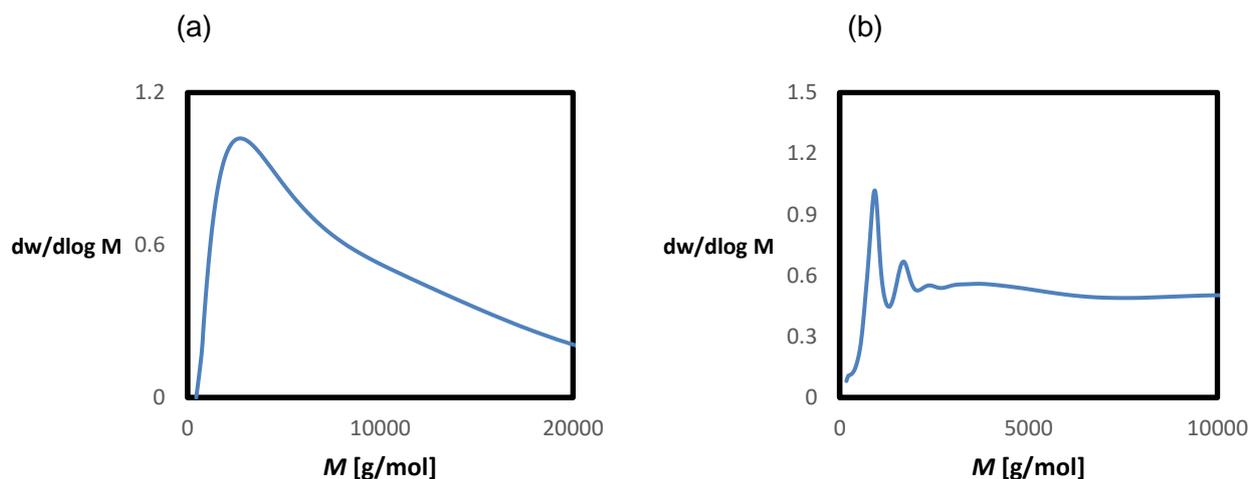


Figura 3. Distribución de pesos moleculares: (a) LO; y (b) LS.

Los valores de M_w , M_n y polidispersidad (≈ 2) para la LO concuerdan con lo reportado por la literatura (Laurichesse et. al 2013). Por otra parte, la distribución bimodal de pesos moleculares del LS [(Fig. 3b)] podría deberse a la presencia de 2 fracciones de L (El Mansouri, 2006).

En la Figura 4 se muestran los espectros obtenidos por FTIR y la identificación de algunas bandas características para cada lignina

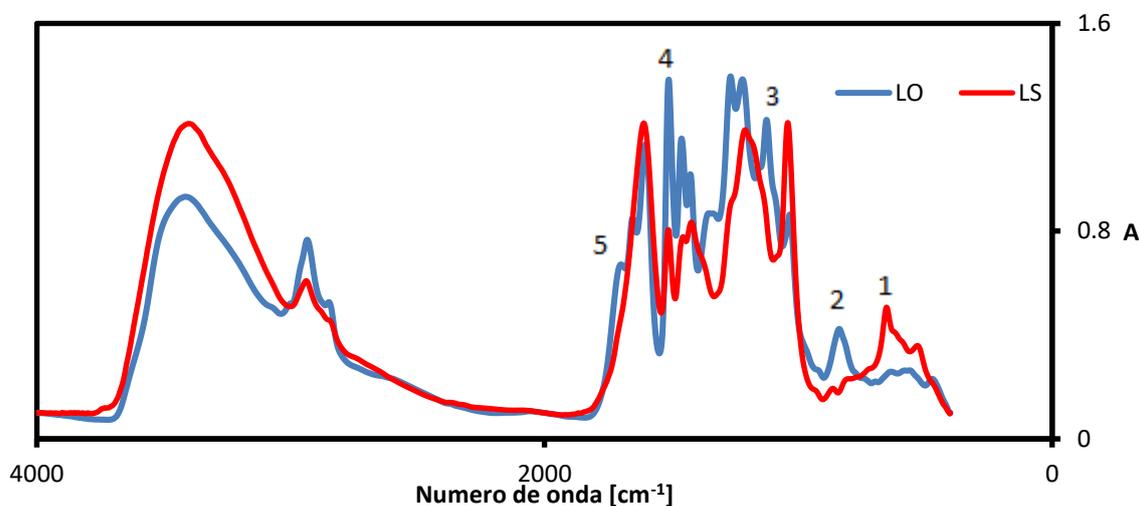


Figura 4. Espectro de infrarrojo de las ligninas.

Si se comparan los espectros de las 2 ligninas se observa que en la LO aparecen señales a 833 , 1125 , y 1700 cm^{-1} (picos 2, 3 y 5 respectivamente) que están ausentes en el LS. La señal a 833 corresponde a la vibración C—H fuera del plano en posición 2, 5 y 6 de radicales G, la señal a 1125 cm^{-1} es típica de los radicales S, y la banda a 1700 cm^{-1} correspondería a aldehídos conjugados y ácidos carboxílicos provenientes de los carbohidratos. Por otra parte, la intensa señal a 1510 cm^{-1} (pico 4) indicaría un mayor contenido de grupos G condensados en

comparación con el LS. Estos resultados coinciden con el mayor contenido de radicales G y S presentes en la LO en comparación al LS determinados por espectroscopía UV-vis (Tabla 3).

Además, como era de esperar, la intensa señal a 620 cm^{-1} (pico 1) en el LS corresponde a la vibración de tensión de S-O correspondiente al grupo sulfonato.

En la Figuras 5 a) y 6 a) se muestran las evoluciones de F libre durante las hidroximetilaciones de las ligninas LO y LS; respectivamente. Además, en las Figuras 5 b) y 6 b) se muestran los correspondientes blancos de reacción.

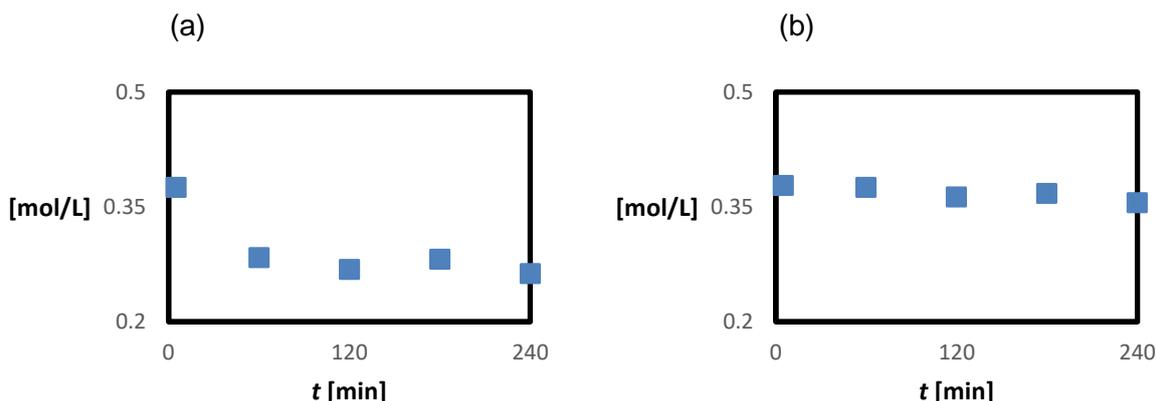


Figura 5. Evoluciones de F: a) Exp 1 (LO); b) Exp 3 (blanco de reacción)Z

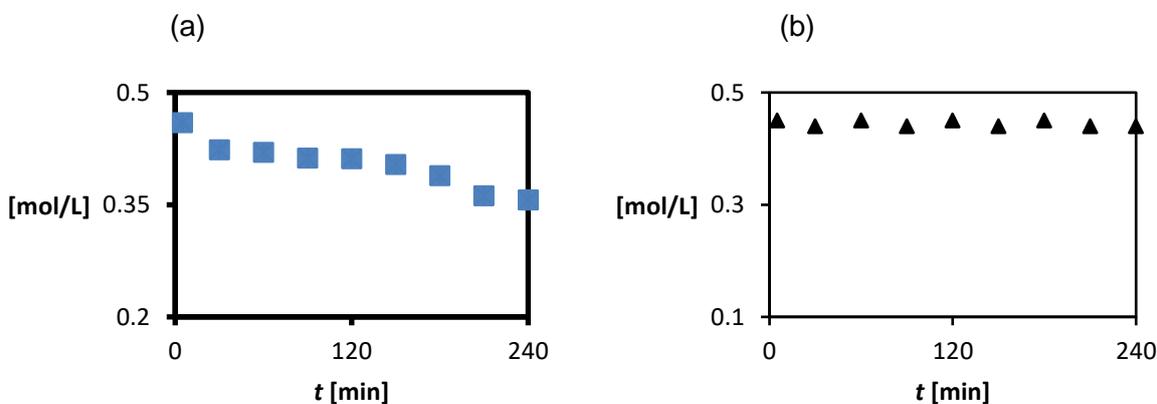


Figura 6. Evoluciones de F: a) Exp 2 (LS); b) Exp 4 (blanco de reacción).

El F total consumido a los 240 min para la LO fue de $0,11\text{ mol/L}$ [Fig. 5 a)] y de $0,02\text{ mol/L}$ por la reacción de Cannizaro [Fig. 5 b)]. Estos resultados sugieren un consumo de F de $0,09\text{ mol/L}$ por la reacción de Lederer–Manasse lo que corresponde a un consumo aproximado del 50% de los radicales G iniciales. Resultados similares se observaron para la LS (Fig. 6).

La conversión final de F (240 min) resultó de 22,5% y 19% para la LO y el LS, respectivamente. Además, se observó una mayor velocidad de hidroximetilación para la LO alcanzándose el equilibrio a los 60 min de reacción.

4. Conclusiones

La LO obtenida por extracción de CA resultó más pura (96,86%) que el LS comercial (77,2%) debido al menor contenido de cenizas y azúcares; y más amigable con el medio ambiente (menor contenido de azufre). Además, su mayor contenido de radicales G le confiere mayor reactividad frente al F (hidroximetilación).

En las reacciones de activación de las ligninas vía hidroximetilación el grado de conversión de F al final de la reacción fue levemente superior para la LO. Por otra parte, la LO presentó una velocidad de hidroximetilación superior en comparación al LS lo que sugiere una disminución en los tiempos de activación de la lignina y una mayor productividad a escala industrial.

La pureza y reactividad de la LO hacen de esta lignina un potencial sustituto de P en la síntesis de resinas de PF.

En futuros trabajos, se emplearán técnicas espectroscópicas (UV-vis y resonancia magnética nuclear) para el seguimiento de las reacciones de hidroximetilación. Además, la LO hidroximetilada se empleará como sustituto parcial de P en la síntesis de resoles destinados a la producción de laminados decorativos.

Referencias

Alonso, M.V. (2001), Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo Resol con sustitución parcial del fenol por lignosulfonatos modificados, Madrid, España, Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas

Chávez-Sifontes, M. y Domine, M. E. (2013).” Lignina, Estructura y Aplicaciones: Métodos de Despolimerización para la Obtención de Derivados Aromáticos de Interés Industrial”, Av. cien. ing. 4(4), 15-46.

Dagnino, E.P., Chamorro, E.R., Romano, S.D., Felissia, F.E., Area, M.C. (2013). Optimization of the acid pretreatment step of rice hulls for bioethanol production. *Industrial Crops and Products*, 42, 363-368.

Dagnino, E.P., Chamorro, E.R., Romano, S.D., Felissia, F.E., Area, M.C. (2017). Optimization of the soda-ethanol delignification stage for a rice husk biorefinery. *Industrial Crops and Products*, 97, 156-165.

El Mansouri, N. E. (2006). Despolimerización de Lignina para su Aprovechamiento en Adhesivos para producir Tableros de Partículas, Tesis para la obtención del título: Doctor en Ingeniería Química y de Procesos, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, España.

Faix, O. (1991). “Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy”, *Holzforchung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 45(s1), 21-28.

Laurichesse, S. y Avérous, L (2013). Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science*. 39 (7), 1266-1290.

Mussatto, S.I., Fernandes, M., Roberto, I.C. (2007). Lignin recovery from brewer's spent grain black liquor. *Carbohydrate Polymers*, 70, 218-223.

Olivares, M.; Guzmán, J. A; Natho, A. y Saavedra, A. (1995). Kraft lignin utilization in adhesives. *Wood Science and Technology*. 22, 2, 157-165.

Peng, W.; Riedl, B.; Barry, O (2016). Study on the Kinetics of lignin methylation. *Journal of Applied Polymer Science*, 48, 1757-1763.

Taverna, M. E., Ollearo, R., Morán, J., Nicolau, V., Estenoz, D., Frontini, P. (2015) Mechanical evaluation of laminates based on phenolic resins using lignins as partial substitutes for phenol. *BioResources* 10(4), 8325–8338

Taverna, M. E., Ollearo, R., Morán, J., Nicolau, V., Estenoz, D., Frontini, P (2016). Synthesis and mechanical properties of laminates based on phenolic resins modified with sodium lignosulfonate. *LAAR* 46, 3–4.

Taverna, M. E., Tassara, O., Morán, J., Sponton, M., Nicolau, V., Estenoz, D., Frontini, P (2017). Effect of Kraft lignin from hardwood on viscoelastic, thermal, mechanical and aging performance of high pressure laminates *Waste and Biomass Valorization*

Taverna, M.E. (2016), *Resinas de fenol-formaldehído modificadas con ligninas: síntesis, caracterización y modelado matemático*, Santa Fe, Argentina, Universidad Nacional del Litoral. Facultad de Ingeniería Química

Vazquez, G, Freire, S, Rodriguezz-Bona, C, Gonzalez J, Antorrena, G (1999). Structures and reactivities with formaldehyde, of some acetosolv pine lignins, *Journal of wood chemistry and technology*, 19(4), 357-378

Walker, J. F. (1944). *Formaldehyde*, Reinhold Publishing Company, New York, Estados Unidos.