



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

TITOLO DELLA TESI

Adesivi e rivestimenti organici a base di lignina

Relatore: Prof. Benetti Edmondo Maria

Laureando: Davide Savi
Matricola: 2012405

Anno Accademico 2022/2023

Sommario

ABSTRACT	4
1. LIGNINA: UN SOSTITUTO NATURALE DEI DERIVATI PETROLIFERI	5
1.1 Configurazione macromolecolare della lignina	6
1.2 Forme commerciali della lignina	9
2. RIVESTIMENTI	10
2.1 Superfici e rivestimenti di lignina pura	11
2.1.1 Applicazioni	12
2.2 Lignina modificata chimicamente	13
2.2.1 Esterificazione	13
2.2.2 Modificazione enzimatica	14
2.2.3 Applicazioni di imballaggio	14
2.3 Miscele di lignina e materiali termoplastici	17
2.4 Lignina come precursore di materiali termoindurenti	18
2.4.1 Rivestimenti in resina epossidica a base di lignina	18
3. ADESIVI	19
3.1 Modifica degli adesivi alla lignina	19
3.2 Lignina con diversi agenti di reticolazione	20
4 Resine fenoliche (PR)	21
5 RESINE LPR	22
5.0.1 Sintesi di LPR da lignina non modificata	22
5.0.2 Sintesi di LPR da lignina modificata	22
5.0.3 Sintesi LPR da lignina depolimerizzata	23
5.1 Applicazioni LPR	25
5.1.1 Adesivi LPR	25
5.1.2 Schiume LPR	25
Conclusioni e prospettive future	26
BIBLIOGRAFIA	28

ABSTRACT

In questo elaborato si esaminerà la lignina, un polimero organico che si trova principalmente nelle pareti delle cellule vegetali ed i suoi usi, focalizzandosi principalmente sugli adesivi e rivestimenti. Tradizionalmente questa macromolecola veniva utilizzata come combustibile. Tuttavia, oggi si sta cercando di valorizzare maggiormente questo polimero organico: ad esempio, viene utilizzato per la produzione di resine, aromi alimentari, ritardanti di fiamma, celle a combustione e biocarburanti.

Nella parte introduttiva dell'elaborato verranno descritte la struttura, composizione chimica e le principali forme commerciali della lignina. Inoltre, verranno trattati i problemi che caratterizzano il polimero relativi alle difficoltà riscontrate durante i processi di purificazione della lignina: in quanto è molto complicato ottenere macromolecole con una composizione regolare e semplice. In seguito, si farà brevemente riferimento al valore economico e alla sostenibilità ambientale. Per quanto concerne il primo aspetto citato, negli ultimi anni sono aumentati gli investimenti per la ricerca e sviluppo di nuovi materiali a base di lignina, con lo scopo di migliorare i prodotti a base di lignina già esistenti. In riferimento alla sostenibilità ambientale, si prenderà in considerazione il continuo impiego in materiali di rivestimento e adesivi a discapito dei prodotti di derivazione fossile.

Grazie alla sua natura, questo polimero si presta molto bene al rivestimento di diversi substrati. Come descritto successivamente, la lignina può essere utilizzata pura o in miscele con altre molecole a seconda dello scopo e del substrato considerato. Inoltre, sono stati riportati i quattro principali approcci con la quale la lignina viene utilizzata come materiale di rivestimento e relative applicazioni ed esempi.

Oltre all'applicazione come materiale di rivestimento verrà trattato anche l'uso della lignina per la formulazione di adesivi, di resine fenoliche (PR), l'uso della lignina come sostituito del fenolo per la sintesi di adesivi LPR e le loro principali applicazioni. In questo modo si possono ottenere degli adesivi con un costo più basso rispetto a quelli dei derivati fossili e soprattutto rinnovabili. Infine, verranno esplicitate le problematiche riguardanti la reattività del polimero. Per poter superare tale limite, sono necessari diversi trattamenti al fine di incrementare il numero di gruppi fenolici e la reattività stessa.

1. LIGNINA: UN SOSTITUTO NATURALE DEI DERIVATI PETROLIFERI

La particolare composizione chimica della lignina consente al polimero di essere idoneo nella sostituzione dei derivati petroliferi per l'ottenimento di alcuni polimeri di base, ossia molecole costituite da unità strutturali (monomeri) collegate tra loro da legami chimici. Da un punto di vista ambientale, risulta vantaggiosa la sostituzione di combustibili fossili con fonti rinnovabili e/o di scarto come nel caso della lignina, di derivazione vegetale. Inoltre, è necessario sottolineare come ci sia un marcato interesse nello sviluppo di tecnologie e prodotti che usano la lignina, per due ragioni principali:

1- Il raggiungimento di un prezzo competitivo in modo da poter fare concorrenza ai prodotti di derivazione fossile;

2- La lignina può essere prodotta localmente e non richiede fonti nel sottosuolo.

Nonostante questi vantaggi, la lavorazione della lignina non è un processo semplice, in quanto il polimero presenta una composizione chimica particolarmente complicata. Di conseguenza, non è possibile l'ottenimento di un prodotto finale dalla composizione chimica regolare, o da molecole semplici.

Una seconda problematica è rappresentata dal fatto che la lignina è uno scarto dell'industria cartaria e questo scoraggia gli investimenti nel settore [1].

Oltre 2×10^{11} t di lignocellulosa vengono biosintetizzate annualmente nella forma di biomassa vegetale, di cui circa l'80% è rappresentato dagli alberi. Nonostante i primi investimenti risalgano al 2008, nel 2020 non si è ancora riusciti ad ottenere una certa redditività. Questo è causato dalla scarsa valorizzazione del prodotto e il mancato raggiungimento di un determinato valore economico [2].

I primi studi sulla lignina, risalenti agli inizi degli anni 2000 riguardavano i biocarburanti. Tuttavia, non si sono però ottenuti i risultati sperati a causa dell'elevato costo di conversione dei polisaccaridi costituenti la parete cellulare delle cellule vegetali. La causa di quanto è appena stato descritto è la recalcitranza (elevata resistenza o scarsa predisposizione) della biomassa di lignocellulosa verso la decomposizione chimica e/o enzimatica [3].

Nel corso degli anni, sono stati indagati diversi metodi per la lavorazione e valorizzazione delle cellulose ed emicellulose. Inizialmente per mezzo di trasformazioni consecutive catalizzate da acido e successivamente da piattaforme a base di monosaccaridi, derivati furanici o acido levulinico, seguite da una riduzione per poter ottenere il γ -valerolattone (GVL). Quest'ultimo veniva inizialmente utilizzato come biocarburante, oggi si sfrutta anche il suo odore erbaceo in profumi o aromi.[4].

L'avanzamento tecnologico ha permesso di convertire le biomasse vegetali in lignina mediante una depolimerizzazione, la quale può essere ottenuta piroliticamente, enzimaticamente o cataliticamente. I primi due metodi citati richiedono ampi schemi di purificazione per poter ottenere prodotti redditizi; per la terza metodologia è necessario porre attenzione ai costi per i catalizzatori in modo da poter raggiungere la fattibilità economica [4].

Per i motivi sopra elencati bisogna eseguire un'attenta valutazione nella formulazione di macromolecole ad alto contenuto di lignina, ad esempio 90% in peso. L'elevata purezza comporta costi di produzione molto elevati, cercando di garantire sempre determinati indici di prestazione per i materiali prodotti.

La composizione della lignocellulosa varia tra le pareti cellulari a seconda della specie vegetale presa in considerazione. Tra monocotiledoni, dicotiledoni, legni teneri e duri (gimnosperme) il contenuto può variare dal 30% al 50% in peso. Per quanto riguarda le emicellulose il contenuto si aggira tra un 15-35% in peso e le lignine contribuiscono per un 15-35% in peso sulla materia secca [5,6].

La difficoltà nella separazione dei vari carboidrati presenti nella materia di partenza è dovuta ai legami covalenti che si instaurano tra la lignina e le emicellulose. Tramite analisi NMR (nuclear magnetic resonance) si è osservato come i domini di lignina in confronto a quelli di altri polisaccaridi siano distinti poiché, presentano diversi tempi di rilassamento. Infatti, la lignina mostra tempistiche più corte per il ^1H e più lunghe per il ^{13}C , comportamento opposto per i polisaccaridi presenti [7].

1.1 Configurazione macromolecolare della lignina

La lignina, come detto in precedenza, è uno dei principali costituenti dei vegetali, rappresentante il 15-35% della loro massa, (a seconda della specie presa in considerazione), la cui funzione è quella di legante, impartendo durezza e rigidità alla pianta. Dal punto di vista chimico, la lignina è un polimero tridimensionale irregolare dalla struttura complessa (figura 1).

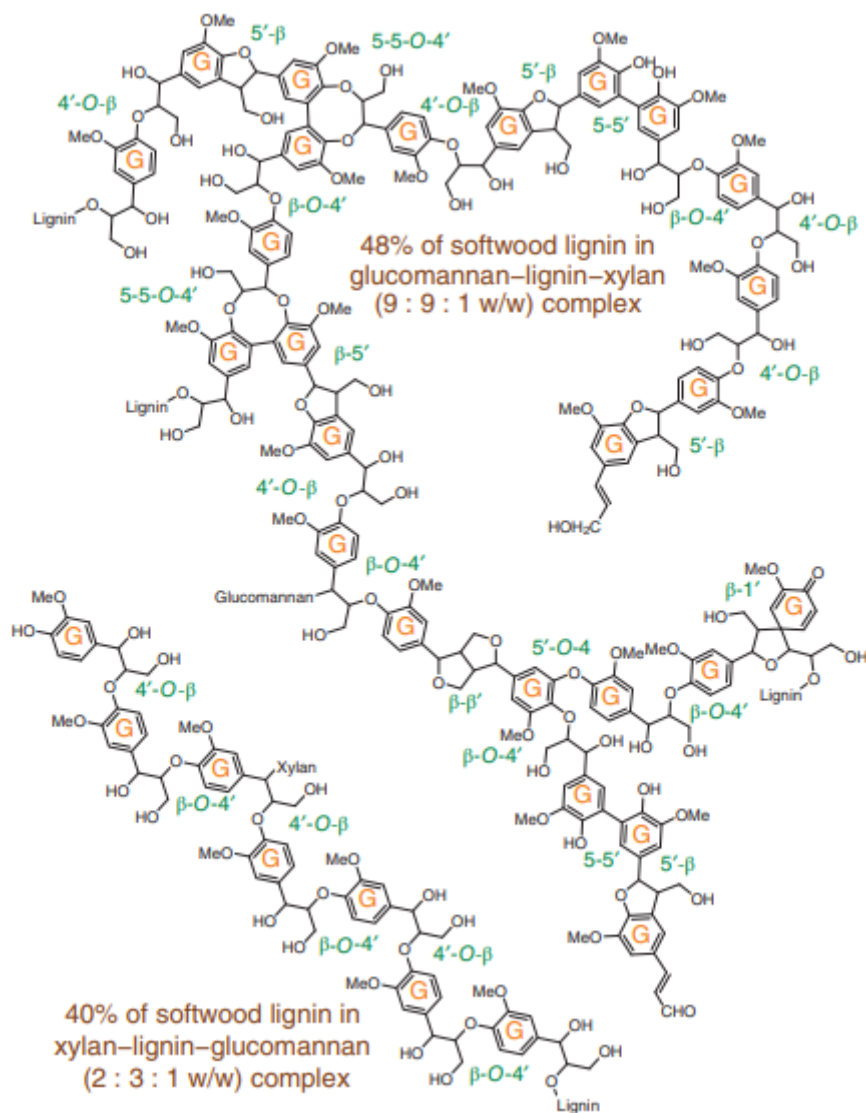


Figura 1: Struttura della lignina di softwood

Il peso molecolare della lignina nativa è difficile da ottenere, in quanto, durante il processo di estrazione, avvengono diverse rotture e riarrangiamenti all'interno della sua struttura. Lavorando in condizioni blande si può ottenere il softwood (chiamato anche legno dolce), il cui peso molecolare medio è di circa 20000 uma (unità massa atomica) [1].

La lignina si assembla in seguito ad una polimerizzazione deidrogenativa di uno, due o più monolignoli, che nella maggior parte dei casi derivano dalla fenilalanina biosintetizzata nel plastide. La fenilalanina viene trasportata nel citosol dove viene deamminata, per poi essere convertita mediante il fenilproanoide in alcol p-cumarico, alcol coniferilico e alcol sinapilico (figura 2). Successivamente avverrà l'ossidazione con perdita di elettrone per la formazione della specie radicalica corrispondente e l'accoppiamento tra i vari monolignoli per l'ottenimento di p-idrossifenile (H), guaiacile (G) e siringile (S) [8,9].

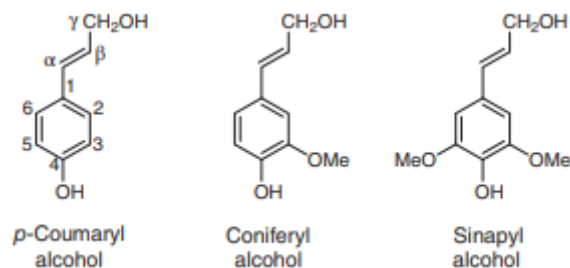


Figura 2: Formule strutturali dei monomeri di base utilizzati nella biosintesi

L'assemblaggio di più catene macromolecolari comporta la formazione di quattro legami, in particolare i più presenti sono i β -O-4' (legami glicosidici) (figura 3).



Figura 3: Legame β -O-4'

La presenza di diversi gruppi funzionali (come ad esempio metili, etili, metossili, idrossili ecc...) rendono la lignina di ciascuna specie vegetale diversa dalle altre [10].

Un ulteriore elemento da evidenziare è l'assenza di ramificazioni per le lignine di monocotiledoni. "Non si è ancora giunti ad un consenso unanime sulla struttura della lignina. Saranno necessarie ulteriori analisi per stabilire la reale struttura del polimero e se effettivamente è priva o meno di ramificazioni. L'eventuale risposta potrebbe condizionare la creazione di diversi materiali termoplastici. Si potrebbe incrementare il contenuto di lignina ma bisognerebbe porre attenzione anche alla rigidità del prodotto finale a seconda della struttura del polimero: maggiore saranno le ramificazioni e concentrazioni di lignina e maggiore sarà la sua rigidità" [11,12].

È importante sottolineare come ci sia una correlazione tra la struttura del legno tenero e le catene di emicellulosa ed esso adiacenti. Si pensa a forze non covalenti tra gli anelli aromatici predisposti cofaccialmente l'un l'altro, con interazioni che risultano essere più forti di quelle presenti all'interno del DNA tra le coppie di basi azotate C/G e G/C. Macromolecole di lignina già presenti durante la lignificazione influenzano la configurazione delle nuove catene che vanno formandosi in seguito alla biosintesi. Questo effetto può essere indotto in soluzione aperte in presenza di piccole quantità di componenti della struttura

macromolecolare della lignina durante il processo di polimerizzazione catalizzata deidrogenativa dell'alcol coniferilico mediante perossido di idrogeno (acqua ossigenata, H₂O₂) [13,14].

1.2 Forme commerciali della lignina

Al giorno d'oggi, la lignina è reperibile come scarto dell'industria cartaria. Le due fonti maggiormente usate sono i lignosolfonati e la lignina Kraft. Meno frequentemente, si sente parlare di lignina Alcell, ma le concentrazioni sono relativamente basse ed è anche molto costosa.

Di seguito verranno descritti i lignosolfonati e la lignina Kraft.

Lignosolfonati: rappresentano la maggior fonte di lignina e derivano dai processi di produzione della carta in seguito a combinazioni di biossido di zolfo/acido solforico e ione bisolfito assieme a calcio, sodio e ammonio.

La delignificazione è dovuta alla rottura dei legami chimici presenti tra la lignina e la cellulosa, ma anche grazie alla solfonazione che rende i frammenti creati solubili in ambiente acquoso. Nei legni dolci la solubilità dei frammenti è possibile quando è presente un gruppo solfonato ogni due gruppi metossili. Un'elevata presenza dei solfonati rende i lignosolfonati meno solubili in ambiente acquoso.

Il processo di purificazione risulta particolarmente complesso e dipende dalle condizioni di cottura utilizzate. In generale, vengono utilizzate tecniche di stripping, concentrazione o scambio ionico. Gli zuccheri solubilizzati vengono rimossi in seguito a fermentazione alcolica o mediante ultrafiltrazione.

Il peso molecolare dei lignosolfonati è molto variabile, si aggira tra i 1000 e i 140000 uma.

Lignina Kraft: è ottenuta dall'omonimo processo cartario che si basa sulla delignificazione a base di idrossido di sodio e del solfito di sodio. La rottura dei legami presenti porta alla liberazione di fenol-idrossili che aumentano la idrofilicità e la dissoluzione della lignina.

Eseguendo una comparazione tra i due prodotti, si può affermare come quest'ultimo risulti più degradato rispetto al primo, presenti un peso molecolare di circa 2000 uma e a differenza dei lignosolfonati può essere facilmente purificato. Nonostante ciò, rimangono comunque delle piccole tracce di zolfo all'interno del prodotto finale (0.5-1%).

Entrambi presentano una colorazione scura. La lignina Kraft non solubile in acqua. [1,15].

2. RIVESTIMENTI

La lignina ed i suoi derivati presentano una natura idrofobica: particelle di piccole dimensioni che hanno la capacità di formare miscele stabili e dunque, si prestano molto bene come materiale di rivestimento. Una delle principali debolezze dei polimeri utilizzati come materiale di imballaggio è l'elevata solubilità in ambiente acquoso [16].

La lignina è un biopolimero eterogeneo e termoplastico, caratterizzato da una Tg (temperatura di transizione vetrosa: cioè la temperatura alla quale la lignina passa da una fase della materia solida ad una fase più liquida/viscosa) che varia dai 90 ai 170°C a seconda della specie vegetale e del contenuto di umidità. Questa temperatura può essere ulteriormente abbassata aggiungendo un plastificante.

La lignina viene estratta dal legno con dei metodi meccanici, chimici o enzimatici, e viene commercializzata, come detto in precedenza, sotto forma di lignina-Kraft e lignosolfonati, ma anche come lignoboost. Quest'ultimo presenta differenti vantaggi, come: minori costi di investimento, operativi e soprattutto un'elevata resa in lignina [17-20].

Per poter utilizzare la lignina come materiale di rivestimento sono necessarie delle modifiche. Spesso queste ultime soddisfano due requisiti:

1. La protezione del substrato sottostante dall'usura meccanica, corrosione, radiazioni UV;
2. L'aggiunta di diverse funzionalità (antiossidante, proprietà antimicrobiche).

È l'uso finale del rivestimento che determina la miscela e le modifiche chimiche necessarie.

Per utilizzare al meglio la lignina come materiale di rivestimento si utilizzano principalmente quattro approcci, riportati di seguito:

1. Uso di lignina pura;
2. Miscele di lignina ed altri principi attivi e/o materiali inerti;
3. Miscele di lignina e materiali termoplastici;
4. L'uso della lignina per la sintesi di polimeri termoindurenti.

Nei rivestimenti a base di lignina, si è scoperto come quest'ultima venga utilizzata in miscele con altre sostanze/molecole. Le miscele spesso contengono degli agenti stabilizzati per particolari applicazioni, ad esempio l'argilla per la formulazione di fertilizzanti ureici a rilascio controllato [21-23].

2.1 Superfici e rivestimenti di lignina pura

L'uso della lignina pura o tecnica risulta essere semplice, poiché non sono presenti ulteriori molecole/sostanze. Durante il suo impiego, al fine di migliorare il grado di adesione al substrato, si può applicare calore e pressione. Tuttavia, anche senza il loro utilizzo la lignina pura mostra buone proprietà di adesione.

In uno studio eseguito da Borrega, si sono preparate delle pellicole sottili che sono state rivestite tramite un processo di centrifugazione con sei diversi campioni di lignina. I campioni si trovavano in soluzioni acquose di ammonio e presentano composizioni differenti [24].

Le pellicole hanno mostrato degli angoli di contatto compresi tra i 40° e 60°. Tale range nell'angolo di contatto è attribuito alla diversa composizione dei campioni utilizzati. Grazie a questo studio si è potuto osservare come il parametro che governa le proprietà dei film sottili sia la solubilità in acqua [21].

Ulteriori studi hanno riportato i medesimi risultati, ma non si sono fermati ad una sola verifica. Infatti, hanno ulteriormente perfezionato tali rivestimenti trattando le pellicole con radiazioni UV o con il plasma. Il primo trattamento riduce l'angolo di contatto da circa 90° a 40°; il secondo, invece, rende la superficie molto idrofobica, con angoli di contatto maggiori di 160°. L'angolo di contatto così elevato è spiegato dall'incorporazione di gruppi CH_x e CF_x [25].

Inoltre, sono stati preparati dei rivestimenti a base di nanoparticelle di lignina, realizzate mediante autoassemblaggio indotto dall'evaporazione. Le proprietà dei film dipendono dalle condizioni e dalle velocità di essiccazione (come illustrato nella figura 4).

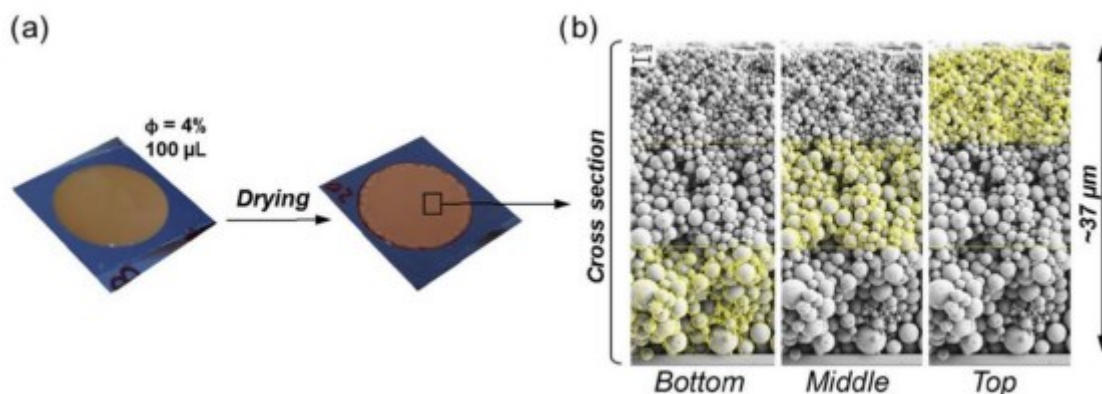


Figura 4: a) Rivestimenti di particelle di lignina prodotti mediante autoassemblaggio indotto dall'evaporazione; b) Sezione trasversale verticale degli strati precedentemente ottenuti.

Dai rivestimenti in nanoparticelle i ricercatori sono concordi con il fatto che la lignina non è una sostanza idrofobica, ma lo diventa in seguito a trattamenti “severi”, modificazioni chimiche e superficiali (relative a perfezionamenti della morfologia di superficie).

2.1.1 Applicazioni

La lignina pura viene applicata per rendere meno idrofilo prodotti di carta e pasta di legno. Mediante dispersione acquosa o impregnazione dopo dissoluzione di un solvente, si può applicare il rivestimento di lignina sulle superfici sopra citate. Il legno di faggio è stato trattato nel medesimo modo per renderlo più resistente agli agenti atmosferici. Inoltre, grazie alla sua porosità preserva la traspirabilità del substrato [26-27].

Grazie ad ulteriori studi è stato dimostrato come la deposizione di ligninsolfonati sul nylon migliori le capacità di protezione dai raggi UV del polimero di derivazione fossile. La deposizione è avvenuta in soluzione acquosa riscaldata, permettendo la formazione di un legame chimico tra il gruppo ossidrilico -OH della lignina ed il gruppo amminico -NH del nylon [28].

2.2 Lignina modificata chimicamente

Le modificazioni che vengono eseguite sulla lignina servono principalmente per consentire la formulazione di miscele con altre sostanze e per migliorare la sua lavorabilità.

Come detto in precedenza, a seconda dell'uso del rivestimento prodotto si aggiungono differenti molecole per raggiungere le capacità desiderate nel prodotto finale.

2.2.1 Esterificazione

La modificazione maggiormente studiata è l'esterificazione con acidi grassi. Quest'ultima ha grandi potenzialità, perché combina due macromolecole bio-derivate. La struttura è costituita dalla lignina, mentre gli acidi grassi aumentano l'idrofilicità del polimero derivante la biomassa. Nei substrati di carta la presenza di sostanze lipidiche è essenziale per migliorare le proprietà di barriera all'acqua.

Tale modificazione chimica influenza la morfologia e la chimica di superficie. Nella figura 5 sotto riportata si possono osservare meglio questi cambiamenti [29-30].

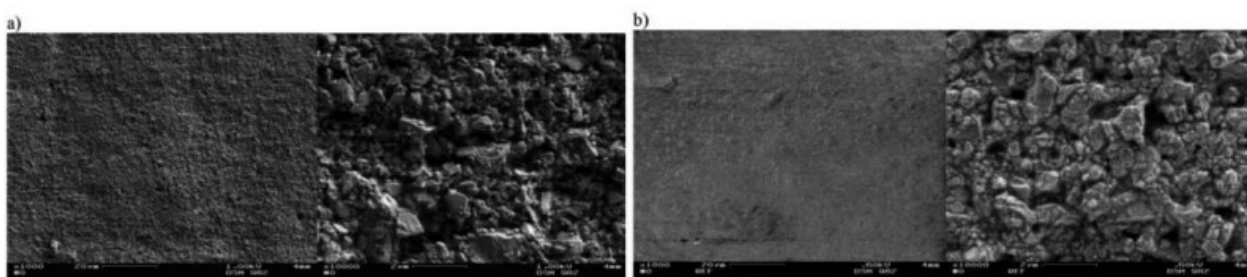


Figura 5: Immagini SEM (microscopio elettronico a scansione) a) Cartone non rivestito; b) Cartone rivestito con lignina esterificata da acidi grassi.

In generale, si può affermare che in questa tipologia di rivestimenti si ha una diminuzione del WVTR (velocità di trasmissione del vapore acqueo), OTR (velocità di trasporto dell'ossigeno) ed aumento dell'angolo di contatto.

Inoltre, sono stati utilizzati approcci diversi dall'esterificazione, come l'ossipropilazione. Quest'ultima presenta alcuni svantaggi: l'uso di reagenti tossici (come l'ossido di propilene) e le elevate pressioni richieste. Nei processi di esterificazione gli acidi grassi non necessitano di pressioni molto elevate, non sono sostanze corrosive e non richiedono l'assenza di acqua a differenza delle molecole utilizzate durante l'ossipropilazione [31].

2.2.2 Modificazione enzimatica

Un'altra tipologia di modificazione è quella enzimatica. A differenza dell'esterificazione descritta in precedenza, questa tecnica risulta essere decisamente più costosa. Gli enzimi oltre ad avere una problematica relativa ai costi, impongono dei limiti sulla tecnologia da utilizzare. Al giorno d'oggi, è una modificazione poco utilizzata, perché sono pochi gli enzimi compatibili con la lignina.

Tale trattamento induce cambiamenti come: l'ossidazione, depolimerizzazione, polimerizzazione ed innesto di altre molecole sulla lignina.

Per esempio, l'effetto antifungino può essere ottenuto con questa tipologia di modificazione assieme ad altri trattamenti, come l'uso di rame [32].

2.2.3 Applicazioni di imballaggio

La lignina in queste applicazioni è fondamentale, in quanto gli imballaggi subiscono notevoli miglioramenti, infatti aumentano: la resistenza all'acqua, la barriera nei confronti dell'ossigeno e la resistenza meccanica.

La presenza del biopolimero inoltre incrementa le proprietà antibatteriche e di schermatura dai raggi UV.

I principali studi riguardanti l'argomento si sono concentrati sulla fattibilità economica e a livello tecnologico, mentre non si sono tenute analisi sulla stabilità a lungo termine e sulla migrazione del rivestimento. È necessario assicurarsi che nessuna sostanza presente nel rivestimento possa migrare sull'alimento.

Da un punto di vista economico la lignina è una materia prima di basso costo, si riesce quindi a creare un prodotto che sia competitivo con i rivali di natura fossile: nella maggior parte dei casi si tratta del PE (polietilene) [26]

Il PE è una poliolefina termoplastica ed è il polimero maggiormente utilizzato come imballaggio alimentare grazie al basso costo, versatilità e lavorabilità. Altri vantaggi riguardanti l'utilizzo sono: l'elevata resistenza alla trazione, tenacità e bassa permeabilità al vapore acqueo. Gli svantaggi nell'uso del PE sono: l'inefficacia barriera nei confronti dell'ossigeno, assenza di attività antimicrobica e di protezione dagli alimenti dai processi di fotossidazione (perché il polietilene trasmette sia le lunghezze d'onda dello spettro dell'UV che del visibile) [33]. Nel corso del tempo, si sono cercate diverse soluzioni per migliorare i

difetti del PE sopra elencati. Per migliorare le proprietà di barriera della pellicola si è utilizzato uno strato di rivestimento in alluminio. Vi sono stati dei miglioramenti, ma l'uso di alluminio crea diversi svantaggi dal punto di vista della sostenibilità. Il riciclo di questi materiali di imballaggio risulta essere particolarmente complicato e costoso poiché è necessaria la separazione dei due materiali (alluminio e PE) [34]. Al fine di migliorare le proprietà di barriera all'ossigeno si sono utilizzati dei nanomateriali (per esempio nano-fogli) per la formulazione di materiali compositi: l'incorporazione di nanomateriali permette al rivestimento in polietilene di presentare meno spazi vuoti e di conseguenza viene limitata la permeabilità ai gas [35]. Entrambe le soluzioni proposte prevedono dei pretrattamenti chimico-fisici per permettere una buona adesione tra il PE e l'alluminio o il nanomateriale utilizzato.

Si è trovata una soluzione alla mancata sostenibilità delle soluzioni descritte in precedenza, mediante l'uso di Ecohelix AB, denominato anche EH come materiale di rivestimento del PE. L'Ecohelix è un copolimero a base di lignina casuale e ramificato, costituito da segmenti alternati di lignina ed emicellulosa (circa 20%). Presenta una natura anfipatica: il polimero presenta sia gruppi funzionali idrofobici che idrofilici [36].

Nella figura 6 sotto riportata si può osservare la struttura dell'EH.

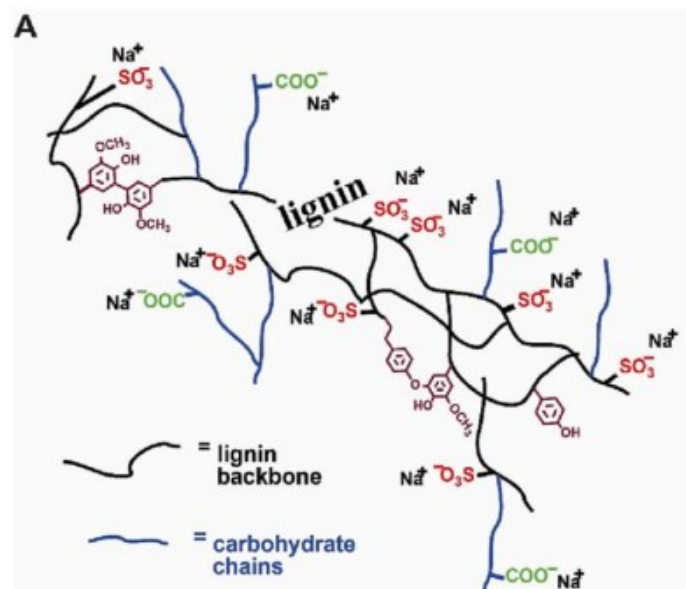


Figura 6: Rappresentazione struttura Ecohelix AB (EH).

Si arriva al polimero finale dopo i processi di spappolamento del legno e successiva reticolazione mediante un trattamento enzimatico, si otterrà così un ibrido di lignina-emicellulosa ad alto peso molecolare.

Da un punto di vista chimico EH contiene diversi gruppi funzionali:

- Gruppi di acido solfonico sulle catene di lignina;
- Gruppi carbossilici sulle catene di emicellulosa.

Data la presenza di tali gruppi si può ipotizzare la delocalizzazione di una carica negativa in ampi range di pH, rendendo EH idoneo all'assemblaggio layer by layer (LbL).

La presenza di circa 20% di emicellulosa, come indicato in precedenza, aiuta il miglioramento delle proprietà di barriera all'ossigeno, mentre la presenza degli anelli aromatici della lignina aiuta ad avere sia una proprietà antiossidante che una protezione dai raggi UV [37].

2.3 Miscele di lignina e materiali termoplastici

La lignina, grazie ad una T_g (temperatura di transizione vetrosa) che varia dai 90° ai 170°C, è un ottimo materiale termoplastico e di riempimento [17-20].

I principali vantaggi della lignina nei rivestimenti polimerici sono: l'aggiunta di un'attività antiossidante e la protezione dai raggi UV (ultravioletti). Si tratta di prerequisiti necessari se l'applicazione del rivestimento è l'imballaggio. La presenza della lignina modifica il materiale termoplastico rendendolo più rigido e meno estensibile. Per migliorare queste due proprietà si possono effettuare modificazioni chimiche, come ad esempio l'alchilazione. Essendo una molecola anfifilica (contiene sia gruppi idrofilici che idrofobici), la lignina può migliorare le proprietà di adesione. Ciò avviene nei rivestimenti di PP (polipropilene) [38].

Lo scopo dei rivestimenti è proteggere il substrato sottostante. Affinché l'uso del biopolimero sia vantaggioso, è necessario migliorare le caratteristiche meccaniche della miscela di molecole/sostanze selezionate. L'aspetto negativo di queste miscele è il fatto che l'aggiunta di lignina si limiti a concentrazioni basse. Questo va a limitare la sostenibilità che i biopolimeri hanno nei confronti dei polimeri riempitivi di natura fossile [39-40].

Inoltre, questa tipologia di miscele è utile per la preparazione di fertilizzanti a lento rilascio. In tal caso, è meglio l'uso di lignina non modificata chimicamente, il suo uso non contribuirebbe all'inquinamento del sottosuolo [41].

2.4 Lignina come precursore di materiali termoindurenti

L'ultima delle applicazioni più comuni della lignina è quella di precursore di materiali termoindurenti. Viene utilizzata insieme al poliuretano, resine epossidiche, resine fenoliche e poliesteri. L'uso della lignina non si ferma a queste quattro formulazioni sopra elencate, ma può essere resa compatibile anche con altre molecole, come gli acrilati e metacrilati.

2.4.1 Rivestimenti in resina epossidica a base di lignina

Questa tipologia di rivestimenti mira a reazioni con gruppi ossidrilici -OH (similmente ai rivestimenti in poliuretano). Per ottenere un prodotto finale di ottima qualità si opta per una depolimerizzazione.

Utilizzando concentrazioni elevate di lignina si è potuto osservare un ritardo nel processo di polimerizzazione. Per queste ragioni, si è cercato il giusto rapporto tra la lignina e la resina per non rallentare eccessivamente il processo. Ciò che si è potuto riscontrare, è che con un 25% di lignina le resine epossidiche hanno mostrato buone proprietà meccaniche ed allo stesso tempo buona adesività sull'acciaio inossidabile. Entrambi gli effetti sono plausibili vista la composizione chimica e la polidispersione della lignina all'interno della miscela [42].

L'attenzione è stata posta non solo su materiali bulk (massivi), ma anche su nanomateriali. Questa visione è particolarmente interessante perché permette la coagulazione di nanoparticelle e la presenza in superficie di diversi gruppi funzionali.

Come noto, i materiali bulk e nanomateriali presentano caratteristiche e proprietà differenti. L'uso di nanoparticelle di lignina con glicerolo diglicidile (ovvero una resina epossidica) ha permesso l'ottenimento di un rivestimento traspirante. Per ottenere dei rivestimenti in nanomateriali sono stati utilizzati due metodi: il primo prevede una polimerizzazione delle particelle in dispersione e successiva cationizzazione; il secondo, invece, prevede di testare le particelle direttamente nelle loro funzioni di adesivo [43].

3. ADESIVI

La lignina è una colla naturale nei materiali vegetali e la sua natura fenolica la rende un ottimo sostituto per gli adesivi del legno. Ha siti meno reattivi nell'anello aromatico rispetto ai fenoli e l'ingombro sterico della macromolecola diminuisce ulteriormente la sua reattività. Alcune modifiche al biopolimero (come ad esempio: metilazioni, demetilazione e fenilazione) mostrano cambiamenti positivi sulla reattività della lignina.

La bassa reattività richiede una polimerizzazione moderata: questo rappresenta un grave svantaggio nelle applicazioni in cui è richiesta una rapida velocità di polimerizzazione.

Inoltre, le resine a base di lignina hanno minori proprietà di adesione se comparate con le resine fenoliche. Per migliorare questo difetto, ovvero la mancanza di adesione, le resine lignin-PF (fenolformaldeide) sono state preparate e caratterizzate in base alla loro lavorazione e prestazione nell'ambito di rivestimento assegnato. I risultati hanno evidenziato come incrementando il contenuto di lignina all'interno delle resine, migliori sia la velocità di trasformazione che l'entalpia di reazione. Resine con un 30% in peso di lignina hanno dimostrato buona resistenza all'acqua, però hanno presentato degli angoli di contatto non idonei.

Il metodo più semplice per usare la lignina come adesivo è la sostituzione parziale dei fenoli nella resina fenolformaldeide (PF). Il problema di quest'ultima molecola è che è volatile, tossica e cancerogena classificata di categoria 1B. Per questi motivi, attraverso applicazioni su diverse tipologie di lignina ed in varie percentuali e proporzioni di fenolformaldeide, si è cercato di sostituirla/rimuoverla. Si è giunti così ad una conclusione: se l'obiettivo finale è un adesivo a rapido indurimento l'utilizzo di lignina non modificata non è la scelta più conveniente.

3.1 Modifica degli adesivi alla lignina

Come analizzato precedentemente, la lignina deve subire delle modificazioni chimiche per poter essere utilizzata come adesivo. Le tecniche maggiormente utilizzate sono: reazioni di fenilazione, metilazione (idrossimetilazione), demetilazione e riduzione.

Le prime due tecniche citate sono importanti da un punto di vista industriale per il basso costo.

L'uso di lignina premetilata in presenza di PF (fenolformaldeide) e di metil difenil diisocianato polimerico (pMDI) è uno dei passaggi chiave nell'ottenimento di adesivi. In questo procedimento, parte della reazione con la formaldeide avviene prima dell'aggiunta del PF.

La reattività del polimero durante la reazione di metilazione è influenzata dal processo di spapolamento del legno e dalle condizioni termiche, di pressione e del pH.

La capacità da parte della lignina di effettuare legami incrociati può essere condizionata da processi di demetilazione o tramite processi enzimatici, come: tecniche ossidative (mediante l'uso di perossidasi o laccasi). Da un punto di vista economico, i vantaggi dell'ossidazione sarebbero sufficienti a superare i costi del processo stesso.

Per la decomposizione del legno e modificazione della lignina possono essere utilizzate anche diverse specie fungine, ad esempio i funghi del marciume bruno: demetilano ed ossidano parzialmente le catene laterali.

3.2 Lignina con diversi agenti di reticolazione

Grazie allo studio di diversi ricercatori, si è arrivati alla completa sostituzione delle resine sintetiche con la lignina reticolata tramite pMDI (metil difenil diisocianato polimerico), oppure mediante tannini e gliossale. I tannini sono più reattivi dei fenoli, ma non vengono spesso utilizzati a causa del costo elevato. Il gliossale è un'aldeide non tossica ma meno reattiva della formaldeide.

L'uso di lignosolfonati e di miscele di pMDI e gliossale ha portato a risultati eccellenti quando il contenuto di pMDI era superiore al 40%. L'incollaggio tra diversi pannelli con contenuto tannico inferiore al 45% è troppo basso per poter essere preso in considerazione a livello industriale.

L'uso di altre forme di lignina (come la organosol insieme alla glutaraldeide) ha permesso di ottenere resine con elevata resistenza alla flessione e forza, superiori alle resine PF [44].

4 Resine fenoliche (PR)

Le resine fenoliche si possono ottenere grazie alla policondensazione di fenoli ed aldeidi in condizioni sia acide che basiche (alcaline). Viene classificata come resina: termoplastica in quanto le interazioni intra ed inter-molecolari alle alte temperature sono assenti e ciò permette al materiale di fluire; e termoindurente, poiché la struttura presenta molti più punti di reticolazione, incrementando la temperatura non si verifica un rammollimento della struttura, ma la decomposizione. Nella figura sotto riportata si può osservare lo schema di reazione per l'ottenimento di resine PR termoindurenti e termoplastiche [45].

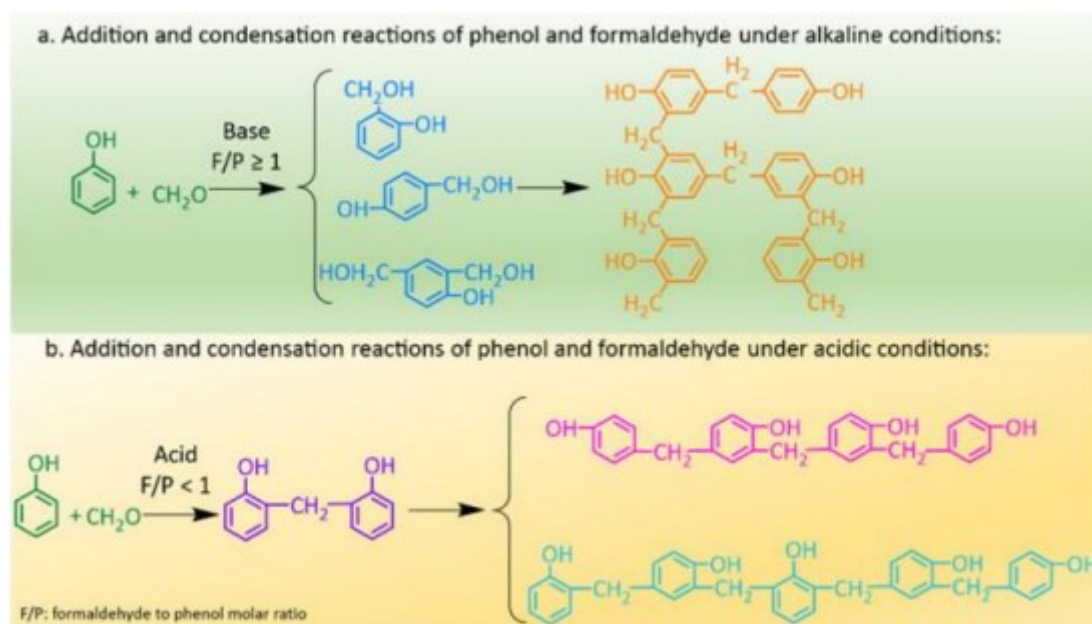


Figura 7: a) Meccanismo di sintesi termoindurente; b) Meccanismo di sintesi termoplastico.

La differenza tra le due tipologie si riscontra nelle condizioni operative ed è influenzata quindi dal tempo, della temperatura, dalle condizioni di pH e soprattutto dal rapporto molare tra la formaldeide ed il fenolo. Si ottengono resine termoindurenti se il rapporto è superiore a 1 in condizioni alcaline. Si forma idrossimetile nelle posizioni orto e para del fenolo. In seguito, avviene la condensazione e formazione di un polimero ramificato che verrà indurito per riscaldamento. Le resine termoplastiche, invece, hanno un rapporto tra la formaldeide ed il fenolo inferiore a 1 in condizioni acide. Si ottiene un prodotto solubile e termoplastico [46].

5 RESINE LPR

Le resine LPR (lignina-fenolo-formaldeide) possono essere formulate in tre differenti modi:

- 1- Uso diretto di lignina senza modificazioni chimiche;
- 2- Uso di lignina in seguito ad una modificazione chimica (per esempio la demetossilazione, idrossimetilazione, fenolazione, demetilazione, ecc...);
- 3- Uso di lignina in seguito ad una depolimerizzazione.

Quest'ultima operazione viene eseguita per incrementare la quantità di gruppi -OH fenolici attivi.

5.0.1 Sintesi di LPR da lignina non modificata

Studi su queste formulazioni hanno riportato come, per una percentuale pari al 25% e 45% di lignina non modificata in sostituzione del fenolo, non vi siano differenze nel quantitativo di fenolo e formaldeide libere in comparazione con gli adesivi PR. Questo è possibile grazie alla chimica della lignina ed alla presenza di molti gruppi fenolici. Si è osservato, invece, un cambiamento per quanto riguarda la viscosità, la quale è maggiore negli adesivi LPR rispetto ai PR [47].

Tramite l'uso di lignina organosolv si è incrementata notevolmente la percentuale di lignina non modificata in sostituzione del fenolo, arrivando al 70%. Tale prodotto ha raggiunto specifiche ideali per poter utilizzare questo approccio per la sintesi di resine adesive a base di lignina non modificata in vari settori industriali.

5.0.2 Sintesi di LPR da lignina modificata

Come introdotto all'inizio dell'elaborato, la lignina presenta differenti gruppi funzionali, come gruppi fenolici, idrossilici e metossilici.

La metossilazione delle lignine con l'alcol idrossicinnamico presenta differenze rispetto alla lignina "pura" (non modificata) nelle posizioni C3 e C5. Le lignine modificate presentano gruppi idrossilici, mentre solitamente in quelle posizioni sono presenti gruppi metossilici.

L'uso di lignina non modificata per la sostituzione del fenolo all'interno degli adesivi LPR ha portato ottimi risultati. Tuttavia, rispetto al prodotto modificato chimicamente, presenta minor reattività. Per migliorare tale deficit si è optato per le seguenti modificazioni: l'idrossimetilazione, fenolazione, demetilazione e demetossilazione [48].

Il metodo più comune è l'idrossimetilazione. Tale meccanismo prevede la reazione in posizione orto del fenolo-idrossile con la formaldeide per la formazione del gruppo idrossimetilico. In seguito, avverrà la polimerizzazione con il fenolo per la sintesi dell'adesivo LPR.

La reattività della lignina dipende dalla tipologia di legno dalla quale è stata ottenuta e dai processi di spapolamento eseguiti [49].

La fenolazione consiste in un trattamento della lignina con il fenolo. Questo può avvenire in presenza o assenza di solvente organico. Durante il processo, la lignina viene riscaldata in ambiente acido, provocando la condensazione del fenolo con le catene laterali della lignina. In seguito alla reazione, ci saranno un maggior numero di gruppi idrossilici fenolici attivi [50].

La reattività dei gruppi idrossilici liberi è limitata, poiché nei monolignoli siringile (S) e guaiacile (G) i gruppi metossilici posizionati in orto subiscono sostituzione. La demetilazione è la reazione nella quale si ha la conversione dei gruppi metossilici in ossidrilici. In questo modo, aumenta il numero di gruppi idrossilici fenolici all'interno dell'adesivo. Frequentemente la demetilazione avviene con l'utilizzo di zolfo, il quale permette la rimozione di uno/due gruppi metossilici in posizione orto [51].

L'effetto sterico del gruppo metossi influenza la reattività del polimero nella reazione con il fenolo e la formaldeide. Inoltre, questi gruppi occupano siti nelle prossimità dei gruppi fenol-idrossili, limitando la reattività. Lo scopo della demetossilazione è rimuovere i gruppi metossi presenti per generare dei siti attivi in prossimità dei gruppi fenolici [52].

5.0.3 Sintesi LPR da lignina depolimerizzata

Un modo alternativo per migliorare la reattività della lignina è la depolimerizzazione, che consiste nella conversione della lignina macromolecolare in monomeri di più piccole

dimensioni. A causa della struttura tridimensionale della lignina e dei diversi legami chimici presenti (comprese le interazioni intermolecolari ponte idrogeno), risulta complicata la depolimerizzazione con metodi fisici, quali lavorazioni meccaniche o ad ultrasuoni. Per sopperire a queste difficoltà si utilizzano processi termochimici, chimici o biochimici [53].

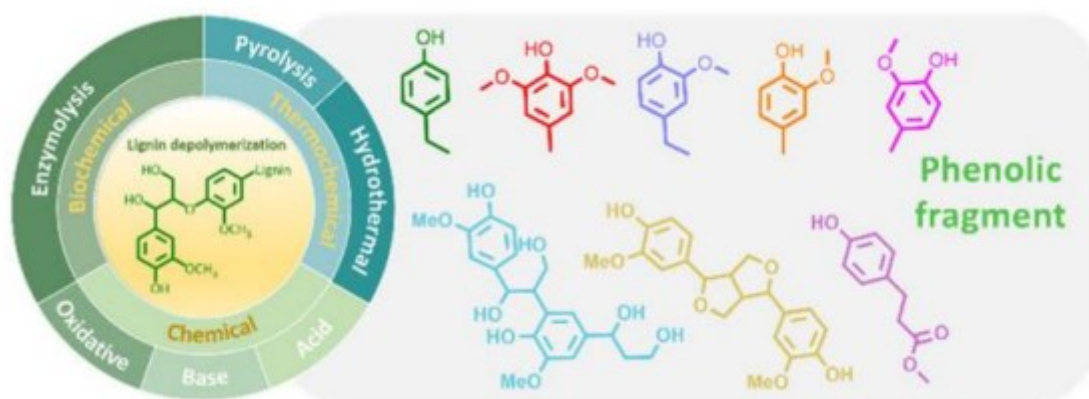


Figura 8: Metodi di depolimerizzazione della lignina per la sintesi di adesivi LPR.

Tra le metodiche sopra elencate la depolimerizzazione chimica è maggiormente utilizzata. Mediante una catalisi acida avviene la scissione dei legami eterei presenti tra le varie unità di lignina. Una volta terminato il processo, si è potuto osservare un incremento dei gruppi fenolici ed una diminuzione dei gruppi metossilici. Non si sono verificati dei miglioramenti solo da un punto di vista chimico, ma sono incrementate anche le capacità di isolamento termico e la resistenza alla compressione [54].

La depolimerizzazione in ambiente alcalino, oltre a favorire la rottura dei legami eterei tra le unità di lignina, riduce la produzione di carbon coke. Si è studiata la depolimerizzazione ossidativa in ambiente basico (soluzione NaOH/urea) a basse temperature. In questo modo si sono prodotte sostanze chimiche aromatiche a basso peso molecolare, per esempio i trimeri del fenil-propano. I prodotti così ottenuti sono stati successivamente utilizzati per la formulazione di schiume LPR. Come per la catalisi acida, si è verificato un aumento dei gruppi fenolici.

Nonostante questo incremento, l'elevato peso molecolare non ha permesso un aumento della reattività della lignina. Per questo motivo, molte risorse vengono utilizzate per migliorare la reattività e la conversione di questo polimero [55].

5.1 Applicazioni LPR

5.1.1 Adesivi LPR

Il mercato degli adesivi si colloca soprattutto nel settore cartario e del legno, dove si possono sfruttare maggiormente il basso costo, le capacità di adesione, resistenza all'acqua, al calore e chimica. Gli adesivi più comuni sono sicuramente i PR (resine fenoliche), anche se presentano un costo elevato e non sono rinnovabili (caratteristica che negli ultimi anni sta acquisendo maggior valore). Si potrebbe quindi, in futuro, verificare un ulteriore incremento dei prezzi vista la carente disponibilità di petrolio.

Per questo motivo si è utilizzata la lignina come sostituito dei derivati petroliferi per la sintesi di adesivi LPR. Le lignine che maggiormente si preferiscono sono quelle che presentano concentrazioni maggiori di monolignoli G (guaiacile) ed H (p-idrossifenile), poiché hanno un numero maggiore di siti attivi [56].

5.1.2 Schiume LPR

Le schiume fenoliche sono costituite da PR ed altri agenti coadiuvanti e vengono utilizzate come nuovo materiale espanso. Le loro principali caratteristiche sono: resistenza al calore, proprietà autoestinguenti e resistenza al fuoco.

A causa della bassa reattività della lignina, la sostituzione del fenolo all'interno di questo prodotto è piuttosto bassa. Incrementando troppo la concentrazione del polimero, derivante la biomassa, vi è il rischio di ottenere un prodotto le cui proprietà siano influenzate in maniera negativa. L'unica proprietà che potrebbe trarre un beneficio dall'elevato contenuto di lignina è la resistenza al fuoco, essendo che il polimero viene spesso utilizzato per la formulazione di ritardanti di fiamma [57].

Conclusioni e prospettive future

La finalità del presente lavoro di tesi è offrire una panoramica sul mondo della lignina e sugli utilizzi come materiale di rivestimento e adesivo.

Si è analizzato come la lignina sia un polimero di difficile uso a causa delle difficoltà riscontrate durante la sua lavorazione. L'ottenimento di lignine con configurazione chimica irregolare è uno svantaggio per la produzione di prodotti a base di lignina, in quanto la matrice polimerica potrebbe non essere sempre la medesima. Nonostante questo importante svantaggio, si continua ad investire con lo scopo di comprendere maggiormente la struttura del polimero ed eventuali nuovi utilizzi industriali. Infatti, nel corso degli anni, la lignina potrebbe sostituire diversi materiali prodotti di derivazione fossile.

Oltre ai continui investimenti, sono stati eseguiti, e si stanno eseguendo, continui studi sulla lignina come materiale di rivestimento. Come riportato nell'elaborato, la lignina può essere sfruttata per la formulazione di rivestimenti in quattro modi diversi a seconda delle modificazioni chimiche che si eseguono. L'uso della lignina pura presenta costi inferiori rispetto a quelle modificate, però è caratterizzata da proprietà di adesione sicuramente inferiori. Inoltre, l'uso di ulteriori molecole/sostanze può migliorare sia la bassa reattività del polimero che le sue proprietà. Per queste ragioni, si stanno studiando molecole diverse per l'ottenimento di lignine sempre più interessanti da un punto di vista tecnologico.

Nell'elaborato presentato, la lignina come adesivo è stata visionata come materiale sostitutivo al fenolo per la formulazione di resine LPR (lignina-fenolformaldeide). La lignina, grazie alla sua natura chimica, si presta bene anche come materiale adesivo. Molte richieste di resine a base di lignina provengono dal settore cartario e del legno. Un problema nella sostituzione del fenolo è sicuramente la scarsa reattività del polimero (problematica già osservata anche per i materiali di rivestimento). La modificazione chimica consente di incrementare la reattività della lignina. Oggigiorno, si investe molto anche nella ricerca e sviluppo per la scoperta di nuove modificazioni chimiche e l'ottenimento di adesivi o altri materiali a base di lignina con nuove proprietà/caratteristiche, aprendo così nuovi sbocchi sul mercato.

In conclusione, la produzione e ricerca di materiali a base di lignina è un campo interessante per lo sviluppo di nuove tecnologie applicabili in più settori industriali. Inoltre, una crescita esponenziale di questo settore potrebbe portare ad un maggior impiego di lignina e materiali rinnovabili a discapito dei prodotti di derivazione fossile (non rinnovabili). Tutto questo andrebbe a favore della sostenibilità ambientale, tematica sempre più importante al giorno d'oggi.

BIBLIOGRAFIA

1. GLASSER, Wolfgang G., et al. *Lignin: properties and materials*. Washington, DC: American Chemical Society, 1989.
2. ROSILLO-CALLE, Frank; WOODS, Jeremy. Overview of bioenergy. *The Biomass Assessment Handbook-Energy for a Sustainable Development, 2nd edn*, ed. by Rosillo-Calle F, de Groot P, Hemstock SL and Wood J. Earthscan/Routledge, 2015, 7-33.
3. HIMMEL, Michael E., et al. Biomass recalcitrance: engineering plants and enzymes for biofuels production. *science*, 2007, 315.5813: 804-807.
4. O'DEA, Robert M.; WILLIE, Jordan A.; EPPS III, Thomas H. 100th anniversary of macromolecular science viewpoint: polymers from lignocellulosic biomass. Current challenges and future opportunities. *ACS Macro Letters*, 2020, 9.4: 476-493.
5. MAKI, Kirsten, et al. LignoForce™ Kraft Lignin Extraction: Process Scale-Up, and Product Development. In: *Kraft Lignin Innovation Forum*. 2017.
6. GALKIN, Maxim V., et al. Sustainable sources need reliable standards. *Faraday discussions*, 2017, 202: 281-301.
7. KANG, Xue, et al. Lignin-polysaccharide interactions in plant secondary cell walls revealed by solid-state NMR. *Nature communications*, 2019, 10.1: 347.
8. TOHGE, Takayuki, et al. Shikimate and phenylalanine biosynthesis in the green lineage. *Frontiers in plant science*, 2013, 4: 62.
9. RALPH, John; LAPIERRE, Catherine; BOERJAN, Wout. Lignin structure and its engineering. *Current opinion in biotechnology*, 2019, 56: 240-249.
10. RALPH, John, et al. Lignins: natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenylpropanoids. *Phytochemistry reviews*, 2004, 3: 29-60.
11. GUPTA, P. R.; GORING, D. A. I. Physicochemical studies of alkali lignins: iii. Size and shape of the macromolecule. *Canadian Journal of Chemistry*, 1960, 38.2: 270-279.
12. BALAKSHIN, Mikhail, et al. Spruce milled wood lignin: linear, branched or cross-linked? *Green Chemistry*, 2020, 22.13: 3985-4001.
13. CHEN, Yi-ru; SARKANEN, Simo. Macromolecular replication during lignin biosynthesis. *Phytochemistry*, 2010, 71.4: 453-462.
14. SHAO-YING, Guan; MLYNÁR, Juraj; SARKANEN, Simo. Dehydrogenative polymerization of coniferyl alcohol on macromolecular lignin templates. *Phytochemistry*, 1997, 45.5: 911-918.
15. OVEREND, Ralph P.; MILNE, T.; MUDGE, L. (ed.). *Fundamentals of thermochemical biomass conversion*. Springer Science & Business Media, 2012.
16. FEDELE, FEDERICO. Danni da ferita e sensibilità alla rogna del germoplasma di olivo nelle Marche. 2018.
17. WANG, Chao; KELLEY, Stephen S.; VENDITTI, Richard A. Lignin-based thermoplastic materials. *ChemSusChem*, 2016, 9.8: 770-783.
18. GELLERSTEDT, Göran; HENRIKSSON, Gunnar. Lignins: major sources, structure and properties. *Monomers, polymers and composites from renewable resources*, 2008, 201-224.

19. ZHU, Hongli, et al. Wood-derived materials for green electronics, biological devices, and energy applications. *Chemical reviews*, 2016, 116.16: 9305-9374.
20. TOMANI, P. E. R. The lignoboost process. *Cellulose Chemistry & Technology*, 2010, 44.1: 53.
21. NOTLEY, Shannon M.; NORGREN, Magnus. Surface energy and wettability of spin-coated thin films of lignin isolated from wood. *Langmuir*, 2010, 26.8: 5484-5490.
22. ANTONSSON, Stefan, et al. Low Mw-lignin fractions together with vegetable oils as available oligomers for novel paper-coating applications as hydrophobic barrier. *Industrial Crops and Products*, 2008, 27.1: 98-103.
23. HULT, Eva-Lena, et al. Enhancing the barrier properties of paper board by a novel lignin coating. *Industrial crops and products*, 2013, 50: 694-700.
24. BORREGA, Marc, et al. Morphological and wettability properties of thin coating films produced from technical lignins. *Langmuir*, 2020, 36.33: 9675-9684.
25. CUSOLA, Oriol, et al. Particulate coatings via evaporation-induced self-assembly of polydisperse colloidal lignin on solid interfaces. *Langmuir*, 2018, 34.20: 5759-5771.
26. KOPACIC, Samir, et al. Technical lignins and their utilization in the surface sizing of paperboard. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57.18: 6284-6291.
27. OPEDAL, Mihaela Tanase; RUWOLDT, Jost. Organosolv Lignin as a Green Sizing Agent for Thermoformed Pulp Products. *ACS Omega*, 2022, 7.50: 46583-46593.
28. SINGH GANGWAR, Arun Kumar, et al. Optimization of sodium lignosulfonate treatment on nylon fabric using Box–Behnken response surface design for UV protection. *Autex Research Journal*, 2022, 22.2: 248-257.
29. ZHU, Hongli, et al. Wood-derived materials for green electronics, biological devices, and energy applications. *Chemical reviews*, 2016, 116.16: 9305-9374.
30. HULT, Eva-Lena, et al. Esterified lignin coating as water vapor and oxygen barrier for fiber-based packaging. *Holzforschung*, 2013, 67.8: 899-905.
31. HUA, Qi, et al. Aqueous dispersions of esterified lignin particles for hydrophobic coatings. *Frontiers in Chemistry*, 2019, 7: 515.
32. MAYR, Sebastian A., et al. Enzyme Catalyzed Copolymerization of Lignosulfonates for Hydrophobic Coatings. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2021, 9: 697310.
33. NOVÁK, Igor, et al. Polyolefin in packaging and food industry. *Polyolefin compounds and materials: Fundamentals and industrial applications*, 2016, 181-199.
34. LEE, Kwang-Hoon, et al. Spin self-assembly of highly ordered multilayers of graphene-oxide sheets for improving oxygen barrier performance of polyolefin films. *Carbon*, 2015, 83: 40-47.
35. DECKER, Jeremy J., et al. Polyethylene-based nanocomposites containing organoclay: A new approach to enhance gas barrier via multilayer coextrusion and interdiffusion. *Polymer*, 2015, 61: 42-54.
36. WANG, Han-Min, et al. Advanced and versatile lignin-derived biodegradable composite film materials toward a sustainable world. *Green Chemistry*, 2021, 23.11: 3790-3817.
37. ABBADESSA, Anna; OINONEN, Petri; HENRIKSSON, Gunnar. Characterization of two novel bio-based materials from pulping Process side streams: Ecohelix and CleanFlow black lignin. *BioResources*, 2018, 13.4: 7606-7627.

38. KIENBERGER, Marlene. Potential applications of lignin. *Economics of Bioresources: Concepts, Tools, Experiences*, 2019, 183-193.
39. MORALES, Amaia, et al. UV–vis protective poly (vinyl alcohol) /bio-oil innovative films. *Industrial Crops and Products*, 2019, 131: 281-292.
40. DEHNE, Laura, et al. Influence of lignin source and esterification on properties of lignin-polyethylene blends. *Industrial Crops and Products*, 2016, 86: 320-328.
41. LI, Jiebing, et al. Structural functionalization of industrial softwood kraft lignin for simple dip-coating of urea as highly efficient nitrogen fertilizer. *Industrial Crops and Products*, 2017, 109: 255-265.
42. ROTONDO, Felipe, et al. Lignin-based coatings for controlled P-release fertilizer consisting of granulated simple superphosphate. *Holzforschung*, 2018, 72.8: 637-643.
43. ZOU, Tao, et al. Solvent-resistant lignin-epoxy hybrid nanoparticles for covalent surface modification and high-strength particulate adhesives. *ACS nano*, 2021, 15.3: 4811-4823.
44. KHAN, Tanveer Ahmed; LEE, Jung-Hun; KIM, Hyun-Joong. Lignin-based adhesives and coatings. In: *Lignocellulose for future bioeconomy*. Elsevier, 2019. p. 153-206.
45. TANG, Kaihong, et al. Research progress on modification of phenolic resin. *Materials Today Communications*, 2021, 26: 101879.
46. MOUSAVI, Seyed Rasoul, et al. Mechanical properties of bamboo fiber-reinforced polymer composites: a review of recent case studies. *Journal of Materials Science*, 2022, 57.5: 3143-3167.
47. TEJADO, A., et al. Lignins for phenol replacement in novolac-type phenolic formulations, part I: lignophenolic resins synthesis and characterization. *Journal of applied polymer science*, 2007, 106.4: 2313-2319.
48. VANHOLME, Ruben, et al. Lignin biosynthesis and structure. *Plant physiology*, 2010, 153.3: 895-905.
49. MALUTAN, Teodor; NICU, Raluca; POPA, Valentin I. Contribution to the study of hydroxymetylation reaction of alkali lignin. *BioResources*, 2008, 3.1: 13-20.
50. QU, Jiang-ying, et al. Carbon foams produced from lignin-phenol-formaldehyde resin for oil/water separation. *New Carbon Materials*, 2017, 32.1: 86-91.
51. VENKATESAGOWDA, Balaji; DEKKER, Robert FH. Enzymatic demethylation of Kraft lignin for lignin-based phenol-formaldehyde resin applications. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2020, 10.2: 203-225.
52. ZHANG, Xing, et al. Selective Demethoxylation of Lignin-Derived Methoxyphenols to Phenols over Lignin-Derived-Biochar-Supported Mo₂C Catalysts. *Energy & Fuels*, 2021, 35.21: 17138-17148.
53. LI, Wei, et al. Lignin as a green and multifunctional alternative of phenol for resin synthesis. *Green Chemistry*, 2023.
54. ZHU, Hongwei, et al. Effect of hierarchical HZSM-5 zeolite on the catalytic depolymerization of organosolv lignin to renewable phenols. *Journal of Porous Materials*, 2022, 1-13.
55. SOLT, Pia, et al. Lignin phenol formaldehyde resoles using base-catalysed depolymerized Kraft lignin. *Polymers*, 2018, 10.10: 1162.
56. CUI, Chunyan; LIU, Wenguang. Recent advances in wet adhesives: Adhesion mechanism, design principle and applications. *Progress in Polymer Science*, 2021, 116: 101388.
57. BO, Caiying, et al. Synthesis of a novel cardanol-based compound and environmentally sustainable production of phenolic foam. *Journal of Materials Science*, 2018, 53: 10784-10797.

