

CARACTERIZACIÓN E HIDROXIMETILACIÓN DE LIGNINA PROVENIENTE DE CASCARILLA DE ARROZ PARA SU USO EN RESINAS FENÓLICAS

L.Chiappero ⁽¹⁾, E.Dagnino ⁽²⁾, M.Chamorro ⁽²⁾, V. Nicolau ⁽¹⁾, D. Estenoz ⁽³⁾

⁽¹⁾ GPol (UTN FR San Francisco), Av. de la Universidad 501, (2400) San Francisco, Córdoba, Argentina.

⁽²⁾ IMIT (UNNE - CONICET), French 414, (3500) Resistencia, Chaco, Argentina.

⁽³⁾ INTEC (UNL-CONICET), Güemes 3450, (3000) Santa Fe, Argentina.

INTRODUCCIÓN

Las ligninas (L) son polímeros naturales que se emplean como sustitutos parciales del fenol (P) en las resinas de fenol-formaldehído (PF) destinadas a la fabricación de paneles de madera y laminados decorativos, entre otros. La elección del tipo de L se basa en su precio, disponibilidad y reactividad química. La estructura química de la L es muy compleja y depende de la especie vegetal y del proceso de fraccionamiento utilizado para separarla de los demás componentes estructurales de la biomasa lignocelulósica. La baja reactividad de la L hacia el formaldehído hace necesaria su modificación estructural previa. La hidroximetilación es el método más empleado, ya que permite un incremento de los grupos hidroximetilo en el anillo aromático de la molécula de L necesarios para la formación de uniones covalentes durante la síntesis de resinas de PF.

OBJETIVO

En este trabajo se estudió la extracción y caracterización de una lignina obtenida a partir de cascarilla de arroz mediante un proceso Organosolv, así como su posterior activación por hidroximetilación con formaldehído.

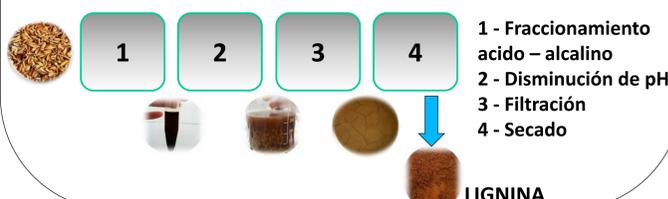
METODOLOGÍA

EXTRACCIÓN

EXTRACCIÓN DE LIGNINA DE LA CASCARILLA DE ARROZ

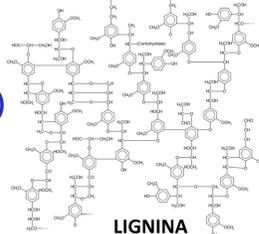


SEPARACIÓN DE LA LIGNINA DEL LICOR DEL PROCESO

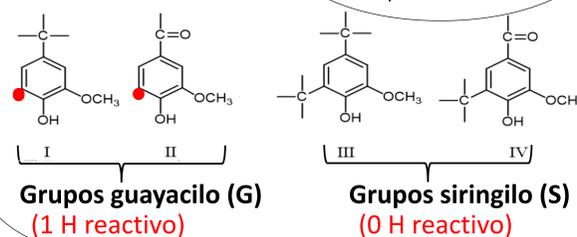


CARACTERIZACIÓN

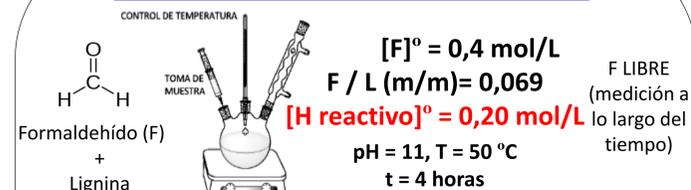
- Humedad (Zakis, 1994)
- Cenizas (Zakis, 1994)
- Azúcares (William y col, 1991)
- Composición elemental
- SEC
- FTIR
- OH fenólicos (Zakis, 1994)



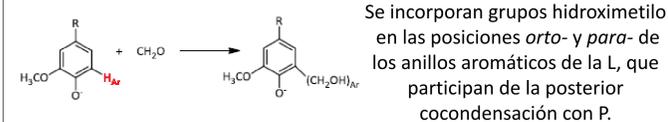
Los grupos parahidroxifenilo (HH) (2 H reactivos) no son detectados por esta técnica



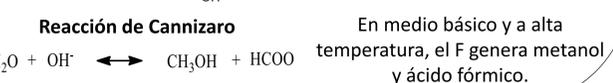
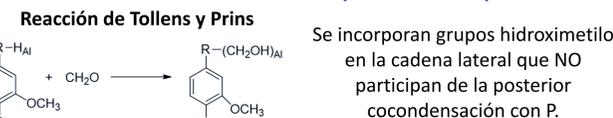
HIDROXIMETILACIÓN



REACCIÓN DE LEDERER - MANASSE



REACCIONES LATERALES (INDESEABLES)



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CARACTERIZACIÓN

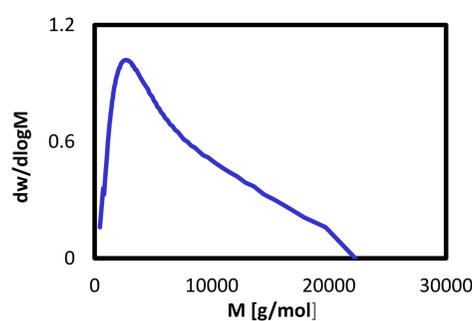
% HUMEDAD		7,05
% CENIZAS		3,03
COMPOSICIÓN ELEMENTAL	% C	57,81
	% H	5,71
	% N	0,93
OH FENÓLICOS	I	1,61
	II	0,26
	III	1,64
	IV	0,11
	G (%m/m)	1,87
	S (%m/m)	1,75
	TOTAL (%m/m)	3,62

• Se observa un bajo contenido de impurezas (humedad y cenizas) en comparación con ligninas industriales

• G/S = 1,06

• $[G] = [H \text{ reactivo}]$

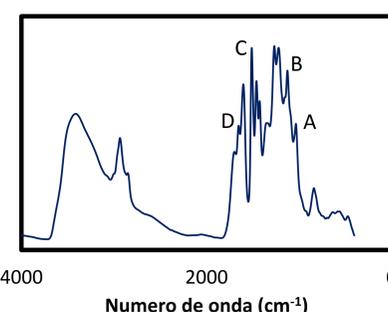
CROMATOGRAFÍA DE EXCLUSIÓN MOLECULAR (SEC)



Mn (g/mol)	2609
Mw (g/mol)	5317
Polidispersidad	2,03

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

FTIR

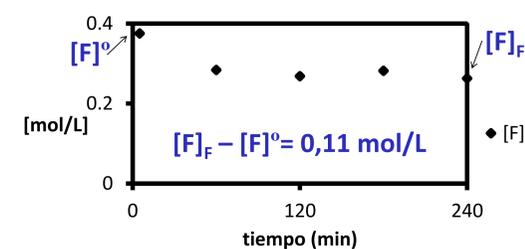


A (1125 cm^{-1}) → Grupos S
B (1162 cm^{-1}) → Característica de las ligninas obtenidas a partir de fibras no madereras que además de grupos G y S presentan grupos HH

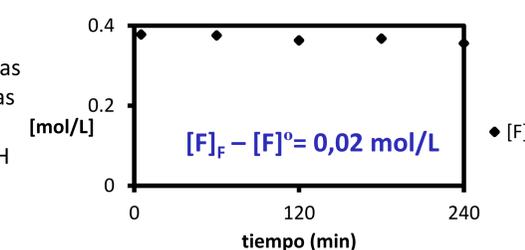
C (1510 cm^{-1}) → Grupos G

D (1510 cm^{-1}) → Aldehídos conjugados y ácidos carboxílicos provenientes de los carbohidratos

EVOLUCIÓN DE [F] DURANTE LA HIDROXIMETILACIÓN



CONSUMO DE [F] POR CANIZZARO



F CONSUMIDO POR LEDERER MANASSE = 0,09 mol/L
 $0,09 \text{ mol/L} < 0,20 \text{ mol/L} ([H \text{ reactivo}]^{\circ})$

CONCLUSIONES

- La lignina obtenida a partir de cascarilla de arroz mediante un proceso Organosolv presentó una elevada pureza y una relación G/S = 1,06.
- Para una relación inicial de F/L (%m/m) = 0,069, pH=11 y T=50 °C la principal reacción durante la hidroximetilación fue la de Lederer-Manasse mientras que la de Canizzaro resultó despreciable.
- En las condiciones estudiadas más de la mitad de los grupos G permanecieron sin reaccionar.
- En futuros trabajos, se medirán los hidrógenos reactivos (G y HH) de la L mediante la técnica de Mannich, se seguirán las evoluciones de los hidrógenos reactivos a lo largo de la reacción de hidroximetilación y se diseñarán experimentos que tengan en cuenta el consumo de F por reacción con los hidrógenos alifáticos.