

# Proceso para la Hidroximetilación de Lignina Kraft de Eucalipto: Diseño y Optimización

## Eucalyptus Kraft Lignin Hydroxymethylation Process: Design and Optimization

### Micaela B. Peralta

GPol, Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional San Francisco, Universidad Tecnológica Nacional – Argentina  
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) – Argentina  
[micaelaperalta25@gmail.com](mailto:micaelaperalta25@gmail.com)

### Verónica V. Nicolau

GPol, Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional San Francisco, Universidad Tecnológica Nacional – Argentina  
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) – Argentina  
[vnicolau@sanfrancisco.utn.edu.ar](mailto:vnicolau@sanfrancisco.utn.edu.ar)

### Resumen

Las ligninas Kraft son polímeros naturales polifenólicos (renovables y económicos) que tienen potencial aplicación como sustituto parcial de fenol (derivado del petróleo, tóxico y costoso) en las resinas de fenol-formaldehído. Sin embargo, la baja reactividad y solubilidad de la lignina limitan esta aplicación.

El trabajo experimental involucró el diseño y optimización del proceso de hidroximetilación de una lignina Kraft de eucalipto a fin de favorecer su disolución e incrementar su reactividad. Se estudiaron variables tales como pH, temperatura y orden de acondicionamiento de los reactivos. Las condiciones que maximizaron la disolución de la lignina para una relación en peso formaldehído/lignina = 1 fueron: adición de la solución formaldehído 37%, ajuste de la solución de formaldehído a pH 11, adición de la lignina en polvo, y calentamiento a 70 °C durante una hora. En estas condiciones, la conversión final de formaldehído fue del 35% (91,5% por reacción con la lignina y 8,5% en la reacción lateral de Cannizaro).

**Palabras clave:** Lignina, hidroximetilación, solubilidad

### Abstract

Kraft (renewable and inexpensive) lignins are natural polyphenolic polymers that have potential application as a partial substitute for (toxic, expensive, and petroleum-based) phenol in phenol-formaldehyde resins. Unfortunately, the low reactivity and solubility of lignin limit this application.

The experimental work involved the design and optimization of the hydroxymethylation process of a Kraft eucalyptus lignin to favor dissolution and increase lignin reactivity. Variables such as pH, temperature, and order of conditioning of reagents were studied. The conditions that maximized lignin dissolution for a weight ratio formaldehyde/lignin = 1 were: addition of the 37% formaldehyde solution, adjustment of the formaldehyde solution to pH 11, addition of the powder lignin, and heating up to 70 °C for one hour. Under these conditions, the final formaldehyde conversion was 35% (91,5% by reaction with lignin and 8,5% in the Cannizaro side reaction).

**Keywords:** Lignin, hydroxymethylation, solubility

## Introducción

La lignina (L) es el segundo polímero natural más abundante después de la celulosa y constituye aproximadamente el 25% del peso y el 40% del contenido energético de la biomasa lignocelulósica (C. Gao et al., 2021). Además, la L es el polímero fenólico natural (no tóxico y renovable) más importante (Q. Yan et al., 2021) siendo la fracción de la biomasa menos utilizada. El uso de Ls en la producción de compuestos de mayor valor agregado representa un elemento crucial en el desarrollo y la aplicación de una biorrefinería sostenible basada en biomasa lignocelulósica (Pang et al., 2017).

Los posibles usos de la L en aplicaciones de alto valor agregado incluyen aditivos de cemento, biocombustible, BTX (benceno, tolueno, xilenos), síntesis de vainillina, fibras de carbono, y otros materiales. Sin embargo, estas aplicaciones están restringidas debido a la estructura compleja y no uniforme de la L, la reactividad incierta y la presencia de impurezas. Es por ello, que sólo una pequeña fracción ( $\leq 2\%$ ) se utiliza en la producción de materiales de mayor valor agregado (Upton and Kasko, 2016).

En la actualidad, la L se obtiene principalmente como “residuo” en la producción de papel y biocombustibles (Lange et al., 2013), con una producción anual de más de 70 millones de toneladas en todo el mundo (Q. Yan et al., 2021). Existen básicamente tres tipos de Ls comerciales obtenidas de la industria de pasta de celulosa: Soda (proceso libre de azufre), Kraft y lignosulfonatos (procesos que emplean reactivos azufrados) (Laurichesse and Avérous, 2014).

El proceso de pulpado Kraft es el más extendido para la fabricación de pasta de celulosa en todo el mundo, con un 85% del mercado y una producción anual de más de 50 millones de toneladas de L Kraft (Tribot et al., 2019). La L Kraft tiene varias propiedades atractivas para ser utilizada como adhesivo, por ejemplo, alta hidrofobicidad, baja temperatura de transición vítrea, baja polidispersidad y alta funcionalidad (Xu and Ferdosian, 2017).

La reducción de fenol (P) en la síntesis de resinas de fenol-formaldehído (P-F) es de gran interés tecnológico y académico debido a las implicaciones económicas y ambientales asociadas al empleo de esta materia prima. En la actualidad, las industrias de resinas fenólicas están realizando esfuerzos para sustituir al menos parcialmente el P por compuestos fenólicos provenientes de recursos naturales como la L por la similitud estructural entre este polímero natural de carácter fenólico y las resinas de P-F. Las resinas de P-F del tipo resol se obtienen por reacción entre el P y el F en condiciones alcalinas para  $F/P > 1$ .

La baja reactividad de la L y lignosulfonatos en comparación al P limitan su reemplazo. Además, otro inconveniente que presentan las Ls del tipo Kraft es su baja solubilidad en la solución acuosa de F.

La disolución o solubilidad de la L en agua desempeña un papel fundamental en aplicaciones industriales, y la comprensión del proceso de disolución permite optimizar las condiciones de diseño y procesamiento, así como la selección de un disolvente adecuado (Miller-Chou and Koenig, 2003). Hasta donde los autores conocen, no existen en la literatura estudios de solubilidad de Ls en soluciones acuosas de F.

Por otra parte, se han desarrollado algunos métodos de pretratamiento para mejorar la reactividad de la L, como la hidroximetilación (metilación), la desmetilación, la fenolación y la sulfonación (Thébault et al., 2020). Estos métodos de modificación aumentan el número de sitios reactivos potenciales de la L y su tasa de sustitución para la preparación de resinas (Xu and Ferdosian, 2017). Entre ellos, la hidroximetilación es el método de activación más utilizado en condiciones alcalinas (Taverna et al., 2019) y se basa en la incorporación de grupos hidroximetilo ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) por reacción de Lederer-Manasse. Además, el F puede reaccionar con los grupos hidroxilo alifáticos y aromáticos de la L (Bairami Habashi and Abdollahi, 2020). A  $\text{pH} > 10$  tiene lugar la reacción indeseable de Cannizaro donde el F sufre desprotonación con generación de metanol y ácido fórmico (Hu et al., 2011).

En este trabajo se estudia el efecto de la temperatura y pH en la disolución y reactividad de la L con el F en condiciones diluidas y concentradas. Además, se estudia el efecto del orden de acondicionamiento de los reactivos en condiciones concentradas. Se emplearon técnicas gravimétricas y espectroscópicas para la caracterización de la L y técnicas volumétricas para el seguimiento del F durante las hidroximetilaciones.

## Desarrollo

### Materiales

Para las reacciones de hidroximetilación se emplearon las siguientes materias primas industriales: Lignina Ligseal101 (Lote:10168, Brasil, Suzano) y formol 37% (Arauco). Además, se empleó hidróxido de sodio en perlas (Unipar) para la preparación de una solución de hidróxido de sodio 34% m/v. Los reactivos químicos utilizados en la caracterización de Ls fueron: hidróxido de sodio 0,1 N y 1 N (Anedra), solución de ácido clorhídrico 0,1 N y 1 N (Cicarelli), dioxano (Cicarelli), tetraborato decahidrato de sodio (Anedra) y fosfato de potasio monobásico (Anedra). Además, se prepararon soluciones tampón pH 6, mezclando 495 mL de una solución de fosfato de potasio monobásico 0,2 N y 113 mL de NaOH 0,1 N y completando con

agua destilada hasta 2 L; solución tampón pH 12, preparada mezclando 40 mL de una solución de tetraborato de sodio 0,1 N con 60 mL de NaOH 0,1 N; y solución de hidróxido de sodio 0,2 N preparada a partir de hidróxido de sodio en perlas (Cicarelli). Para el seguimiento del F se empleó una solución de sulfito de sodio 1 M y solución de clorhidrato de hidroxilamina 10% preparadas a partir de sulfito de sodio (Cicarelli) y clorhidrato de hidroxilamina (Cicarelli), respectivamente.

### Caracterización de la L

Para la determinación de humedad y cenizas se emplearon técnicas gravimétricas (Zakis, 1994). La pureza se calculó a partir de la siguiente expresión:

$$\%Pureza = 100\% - \%Humedad - \%Cenizas \text{ (base seca)} \quad (1)$$

Para la medición del pH de una solución 5% m/v de L en agua a 25 °C se empleó un pHmetro marca HANNA modelo 8424. El contenido de grupos hidroxilo aromáticos (Fig. 1) se determinó mediante espectroscopía UV-vis diferencial (Zakis, 1994). Se pesaron aproximadamente 15 mg de L en un matraz de 10 mil y se enrasaron con dioxano. A continuación, se transfirieron 2 mL de la solución a tres matraces de 50 mL y se enrasó cada uno de ellos con una solución tampón pH 6, una solución tampón pH 12 y una solución de NaOH 0,2 N. Para las mediciones se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer modelo Lambda 25, utilizando la solución de L a pH 6 como solución de referencia. Se midieron las absorbancias de la L disuelta en la solución de NaOH 0,2 N y en la solución tampón pH 12 a 300 nm y a 360 nm.

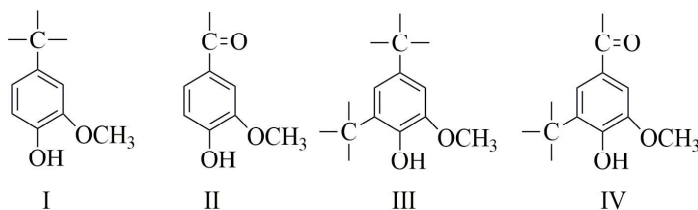


Figura 1. Restos aromáticos presentes en la L.

La reactividad de la L hacia el F viene dada por las estructuras I y II que poseen posiciones *orto* libres (restos Guayacilo, G). Las estructuras III y IV poseen ambas posiciones *orto* sustituidas (restos Siringilo, S).

### Estudio de la solubilidad de la L en agua y en solución acuosa de F 37%

Se determinó la solubilidad instantánea de la L en agua y en una solución de F 37% a 23 °C, 50 °C, y 70 °C, y pHs 4, 9 y 11. Se pesaron 5 g de L (A) en 100 g de solvente (C) acondicionado a la temperatura y pH del ensayo. Se empleó un sistema cerrado a fin de evitar pérdidas por vaporización. Para el ajuste de pH se empleó una solución de NaOH 0,1 N y 1 N. Se agitó rápidamente con varilla de vidrio y se filtró en embudo de vidrio con papel de filtro Filtrak (80 g/m<sup>2</sup>, d=125 mm). El residuo se secó en estufa a 105 °C hasta peso constante (B). La solubilidad expresada como g de L/100 g de solvente se obtuvo a partir de la siguiente expresión:

$$Solubilidad \left( \frac{g L}{100 g solvente} \right) = \left( \frac{A \times \left( 1 - \frac{\%Humedad}{100} \right) - B}{C} \right) \times 100 \quad (2)$$

### Hidroximetilación de la L

El diseño experimental involucró el estudio del proceso de hidroximetilación de la L en condiciones diluidas y concentradas. Las condiciones diluidas se emplearon con el objeto de evitar reacciones laterales indeseables del F, y las condiciones concentradas a fin de emular el procesamiento industrial. Además, se llevó a cabo una reacción sin L a fin de estudiar el efecto de la reacción de Cannizaro. Las condiciones de reacción se muestran en la Tabla 1.

En condiciones diluidas, la reacción se llevó a cabo en un balón de tres bocas de 500 mL equipado con termómetro de mercurio, refrigerante, y una placa calefactora con agitación magnética. Se empleó una relación en peso F/L = 0,1 con una concentración inicial  $[F]^{\circ} = 0,66 \text{ mol/L}$  y una concentración inicial  $[G]^{\circ} = 0,18 \text{ mol/L}$ . Para el ajuste de pH se emplearon soluciones de NaOH 0,1 N y 1 N. La temperatura de reacción se mantuvo durante 4 h.

En condiciones concentradas, la reacción se llevó a cabo en un balón de tres bocas de 500 mL equipado con termómetro de mercurio, refrigerante, y agitador mecánico a fin de mejorar la baja eficiencia de la agitación magnética observada en estas

condiciones. Se empleó una relación en peso  $F/L = 1$  con  $[F]^\circ = 9,36 \text{ mol/L}$  y  $[G]^\circ = 0,27 \text{ mol/L}$ . Para el ajuste de pH se empleó una solución de NaOH 34% m/v. El calentamiento se realizó con mechero con el objeto de incrementar la temperatura desde la temperatura ambiente a la temperatura de reacción a  $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  la cual se mantuvo por una hora.

**Tabla 1** – Hidroximetilación de la L: Condiciones de procesamiento.

	Condiciones de síntesis			Observaciones
	$T \text{ (}^\circ\text{C)}$	pH	$t \text{ (min)}$	
Diluida ( $F/L = 0,1$ ) <sup>a</sup>	50	9	240	Formación de grumos (Fig. 3 a)
	70	9	240	Disolución
Concentrada ( $F/L = 1$ ) <sup>b</sup>	70	9	30	Formación de grumos
	70	11	30	Formación de gel viscoso (Fig. 3 b)
Concentrada ( $F/L = 1$ ) <sup>c</sup>	50	11	60	Formación de grumos
	70	9	60	Formación de gel muy viscoso con grumos (Fig. 3 c)
	70	11	60	Disolución

<sup>a</sup> Se adiciona el agua, se adiciona la L, se calienta hasta alcanzar la temperatura de reacción, se adiciona el formol 37%, y se ajusta el pH;

<sup>b</sup> Se adiciona el formol 37%, se ajusta el pH, se calienta hasta alcanzar la temperatura de reacción, y se adiciona la L;

<sup>c</sup> Se adiciona el formol 37%, se ajusta el pH, se agrega la L, y se calienta hasta alcanzar la temperatura de reacción.

Para la reacción de Cannizaro se empleó el equipamiento y metodología descrita para las condiciones concentradas.

Para el monitoreo de las hidroximetilaciones se midió el F empleando el método del clorhidrato de hidroxilamina (ISO 11402:2004). Además, para la reacción de Cannizaro se empleó el método del sulfito (ISO 9020:1994).

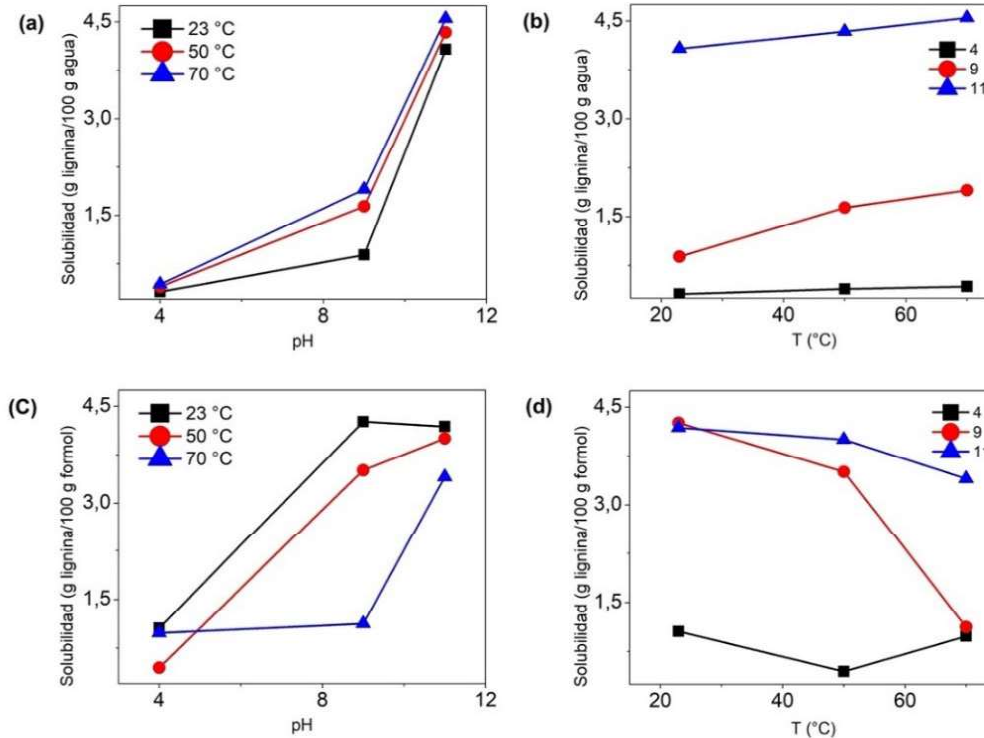
## Resultados

Los resultados de caracterización de la L se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2** - Caracterización de L Kraft de eucalipto.

%Humedad	4,7		G	1,6
%Cenizas	2,3	OH aromáticos (% m/m)	S	2,8
%Pureza	93		G/S	0,58
pH (solución 5% m/v)	4,9		TOTAL	4,4

La L Kraft proveniente de madera dura exhibió una relación  $G/S < 1$  en concordancia con datos provistos por el proveedor. Los resultados del estudio de solubilidad de la L en agua y en formol 37% se muestran en la Fig. 2.



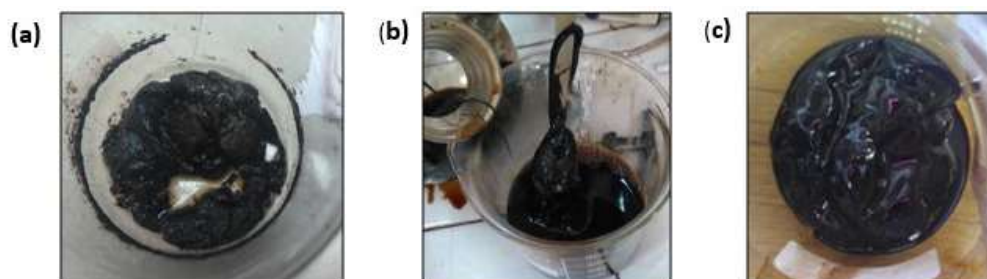
**Figura 2.** Solubilidad de la L: en agua (a y b), y en formol 37% (c y d).

La solubilidad de la L en agua exhibió un incremento exponencial con el pH [Fig. 2 (a)] y un incremento lineal con la temperatura [Fig. 2 (b)] siendo casi despreciable a pH 4. La máxima solubilidad de la L se observó a pH 11 y 70 °C (4,55 g L/100 g agua).

Por el contrario, la solubilidad de la L en formol 37% disminuyó con la temperatura [Fig. 2 (d)]. Estos resultados se atribuyen al estado gaseoso del F cuyas moléculas, con el incremento de su energía cinética, tienden a escapar de la mezcla reduciendo así su capacidad de disolución. La solubilidad de la L resultó superior a pH 11 en comparación a pH 4 y fue máxima a pH 9 y 23 °C (4,26 g L/100 g formol).

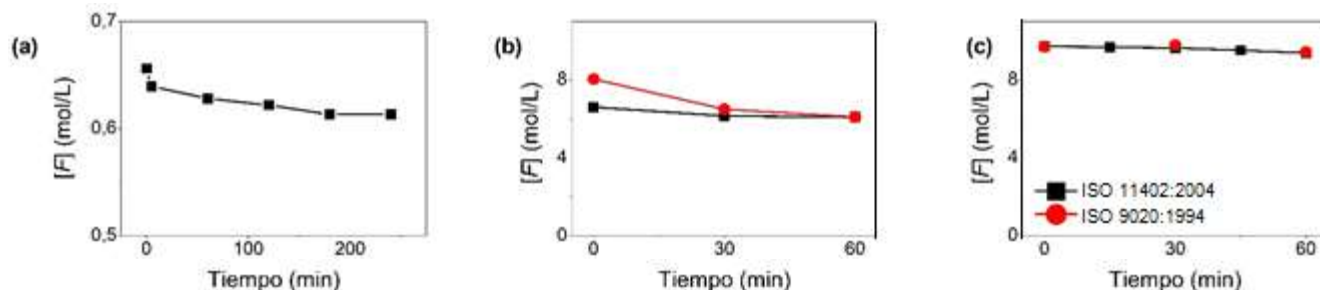
En la Tabla 1 y Fig. 3 se muestran los resultados de las hidroximetilaciones llevadas a cabo en condiciones diluidas y concentradas. En condiciones diluidas a pH 9 se observó disolución de la L a 70 °C y presencia de grumos a 50 °C. Estos resultados coinciden con los correspondientes a la solubilidad de la L en agua, siendo 13,9% menor a 50 °C en comparación a 70 °C [Fig. 2 (b)].

En condiciones concentradas, primero se ajustó el pH del formol 37% y luego se adicionó la L con y sin calentamiento previo del formol 37%. El calentamiento previo de la solución de F 37% tuvo un efecto negativo en la disolución de la L en concordancia con lo observado en el ensayo de solubilidad [Fig. 2 (c)]. El calentamiento posterior a la adición de L favoreció su completa disolución a 70 °C y pH 11. A temperatura o pH menor, 50 °C a pH 11 y 70 °C a pH 9 la L la disolución fue incompleta.



**Figura 3.** (a) Formación de grumos, (b) Formación de gel viscoso, y (c) Formación de gel muy viscoso con grumos.

En la Fig. 4 (a) y (b) se muestran las mediciones de F para las condiciones optimizadas (diluidas y concentradas) y en la Fig. 4 (c) los resultados del experimento sin L. La reacción de hidroximetilación en condiciones concentradas se llevó a cabo por duplicado [Fig. 4 (b)] con buena reproducibilidad del experimento [Error cuadrático medio (ECM) < 1] y conversión final de F = 35% para ambas reacciones. Nótese que las mediciones a tiempo cero corresponden al momento en que la mezcla alcanzó la temperatura de reacción. De modo similar, no se observaron diferencias significativas en las mediciones de F empleando la técnica del clorhidrato de hidroxilamina y el método del sulfito [Fig. 4 (c)].



**Figura 4.** Evoluciones temporales de [F]: (a) Condiciones diluidas (F/L = 0,1, pH 9 y 70 °C), (b) Condiciones concentradas (F/L = 1, pH 11 y 70 °C). Error cuadrático medio = 0,6 (experimento por duplicado), y (c) Cannizaro.

Para las condiciones diluidas la conversión final de F fue del 6,6% [Fig. 4 (a)] y 76,3% de G quedaron sin reaccionar asumiendo despreciables las reacciones laterales de Cannizaro y de los grupos hidroxilo alifáticos y aromáticos de la L. El 60% del F reaccionó durante la primera hora adoptándose este tiempo de reacción para las hidroximetilaciones en condiciones concentradas.

La conversión final de F en los experimentos en condiciones concentradas fue del 35% [Fig. 4 (b)] mientras que para el experimento sin L fue del 2,9% [Fig. 4 (c)]. Los resultados sugieren que, en condiciones concentradas, 8,25% del F reacciona con los restos G, 8,55% es consumido por Cannizaro y 83,2% reacciona con otros grupos de la L tales como los grupos hidroxilo. En una etapa posterior de síntesis de resoles, el exceso de F reaccionará con el P.

## Conclusiones

Con el manejo adecuado de las condiciones de procesamiento es posible maximizar la disolución de una L Kraft de eucalipto en una solución de formaldehído 37% para su hidroximetilación y potencial uso como reemplazo de P en la síntesis de resoles.

El proceso óptimo de hidroximetilación de L por reacción con una solución de F 37% involucró las siguientes etapas: adición de la solución de formaldehído 37%, ajuste de la solución de formaldehído a pH 11 con solución de NaOH 34% m/v, adición de la L en polvo, y posterior calentamiento a 70 °C durante una hora. La conversión final de F fue del 35% con un consumo del 8,55% por Cannizaro, del 8,25% por reacción con los restos G, y del 83,2% por otras reacciones con la L.

En trabajos futuros se estudiarán las reacciones de los grupos hidroxilo (alifáticos y aromáticos) de la L en la hidroximetilación y su efecto en la síntesis de resoles. Por otra parte, se diseñarán y optimizarán las condiciones de síntesis de resoles y la obtención de laminados de alta presión por reemplazos entre el 30 y 50% de P por L.

## Referencias

- Bairami Habashi, R., & Abdollahi, M. (2020). Hydroxymethylation followed by  $\alpha$ -bromoisobutyrylation as an effective and precise method for characterization of functional groups of hydroxymethylated lignin. *Wood Science and Technology*, 54(3), 615–636. <https://doi.org/10.1007/s00226-020-01176-3>
- Gao, C., Li, M., Zhu, C., Hu, Y., Shen, T., Li, M., ... Zhuang, W. (2021). One-pot depolymerization, demethylation and phenolation of lignin catalyzed by HBr under microwave irradiation for phenolic foam preparation. *Composites Part B: Engineering*, 205, 108530. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108530>

- Hu, L., Pan, H., Zhou, Y., & Zhang, M. (2011). Methods to improve lignin's reactivity as a phenol substitute and as replacement for other phenolic compounds: A brief review. *BioResources*, 6(3), 3515–3525. <https://doi.org/10.15376/biores.6.3.3515-3525>
- ISO 11402:2004. Phenolic, amino and condensation resins — Determination of free-formaldehyde content (2004).
- ISO 9020:1994. Binders for paints and varnishes — Determination of free-formaldehyde content of amino resins — Sodium sulfite titrimetric method (1994).
- Lange, H., Decina, S., & Crestini, C. (2013). Oxidative upgrade of lignin - Recent routes reviewed. *European Polymer Journal*, 49(6), 1151–1173. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.03.002>
- Laurichesse, S., & Avérous, L. (2014). Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science*, 39(7), 1266–1290. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>
- Miller-Chou, B. A., & Koenig, J. L. (2003). A review of polymer dissolution. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 28(8), 1223–1270. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(03\)00045-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(03)00045-5)
- Pang, B., Yang, S., Fang, W., Yuan, T. Q., Argyropoulos, D. S., & Sun, R. C. (2017). Structure-property relationships for technical lignins for the production of lignin-phenol-formaldehyde resins. *Industrial Crops and Products*, 108(July), 316–326. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.07.009>
- Taverna, M. E., Felissia, F., Area, M. C., Estenoz, D. A., & Nicolau, V. V. (2019). Hydroxymethylation of technical lignins from South American sources with potential use in phenolic resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(26), 1–12. <https://doi.org/10.1002/app.47712>
- Thébault, M., Kutuzova, L., Jury, S., Eicher, I., Zikulnig-Rusch, E. M., & Kandelbauer, A. (2020). Effect of phenolation, lignin-type and degree of substitution on the properties of lignin-modified phenol-formaldehyde impregnation resins: Molecular weight distribution, wetting behavior, rheological properties and thermal curing profiles. *Journal of Renewable Materials*, 8(6), 603–630. <https://doi.org/10.32604/jrm.2020.09616>
- Tribot A, Amer G, Abdou Alio M, de Baynast H, Delattre C, Pons A, et al. Wood-lignin: supply, extraction processes and use as bio-based material. *Eur Polym J* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.007>
- Upton, B. M., & Kasko, A. M. (2016). Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials: Review and perspective. *Chemical Reviews*, 116(4), 2275–2306. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00345>
- Xu, C., & Ferdosian, F. (2017). Conversion of Lignin into Bio-Based Chemicals and Materials. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-54959-9\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-662-54959-9_1)
- Yan, Q., Arango, R., Li, J., & Cai, Z. (2021). Fabrication and characterization of carbon foams using 100% Kraft lignin. *Materials and Design*, 201, 109460. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109460>
- Zakis, G. (1994). *A Functional Analysis of Lignins and Their Derivates*. Tappi, 94.