

EMPLEO DE LIGNOSULFONATOS EN LA SÍNTESIS DE RESINAS DE FENOL-FORMALDEHIDO. CARACTERIZACIÓN E HIDROXIMETILACIÓN

L.R.Chiappero ⁽¹⁾, D. A. Estenoz ⁽²⁾ y V.V.Nicolau ⁽¹⁾

⁽¹⁾ GPol (UTN Facultad Regional San Francisco)

Av. de la Universidad 501, San Francisco, Córdoba

⁽²⁾ INTEC (UNL - CONICET)

Guemes 3050, Santa Fe, Santa Fe

E-mail: luciochiappero@gmail.com

INTRODUCCIÓN

Las resinas de fenol-formaldehído (PF) son polímeros sintéticos obtenidos por reacción entre el fenol (P) y el formaldehído (F). En la actualidad, la sustitución parcial del P por polímeros naturales, tales como las ligninas y sus derivados, constituye una alternativa, debido a la similitud existente entre el P y las estructuras aromáticas presentes en la lignina.

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 (Fig. 1).

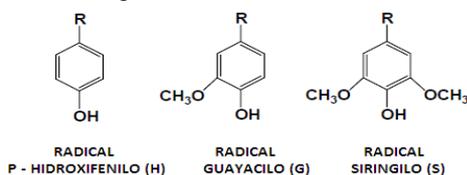


Fig. 1. Radicales aromáticos de la lignina.

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

Los lignosulfonatos son el único tipo de lignina completamente soluble en agua en todo rango de pH debido a la presencia de grupos sulfonatos hidrofílicos y además están disponibles en gran cantidad y a un precio capaz de hacer atractiva la posibilidad de incorporarlos parcialmente en resinas de PF.

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 resinas de PF del tipo resol la hidroximetilación con F en medio alcalino (Alonso, 2001).

En este trabajo se describe la caracterización e hidroximetilación de dos lignosulfonatos disponibles en

el mercado con el objetivo de evaluar su potencial uso como reemplazo de P en la síntesis de resinas de PF.

MÉTODOS

Los materiales empleados fueron: Paraformaldehído (Cicarelli), NaOH (Cicarelli), lignosulfonato de sodio obtenido por método al sulfito a partir de mezclas de *Eucalyptus grandis* y *viminalis* (Vixilex® SDX, Lignotech, Brasil) y lignosulfonato de sodio obtenido por el método Kraft con un bajo grado de sulfonación, libre de azúcares y proveniente de madera de pino (Polyfon® – O, Ingevity, EEUU), denominados en adelante LV y LP respectivamente.

La caracterización de LV y LP consistió en la determinación de los contenidos en: sustancia seca (Zakis, 1994); cenizas (Zakis, 1994); azúcares, ácidos y polisacáridos (William et al., 1991); relación de radicales G/S por espectroscopia UV-Vis (Zakis, 1994); pesos moleculares por cromatografía líquida de exclusión por tamaños (SEC); y grupos funcionales por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).

Se llevaron a cabo 2 reacciones de hidroximetilación con concentración inicial de $[F]^0 \cong 0,4$ mol/L y relación molar inicial $[F]^0/[G]^0 \cong 2$ a $T=50$ °C y $pH=9$ durante 240 minutos para LV y LP (EXP 1 y EXP 2, respectivamente). Además, se llevó a cabo una reacción sin lignina (blanco) a fin de evaluar el consumo de F por la reacción indeseable de Cannizzaro en la cual el F en medio alcalino genera metanol y ácido fórmico. A lo largo de las reacciones se midió el contenido de F libre mediante la técnica del clorhidrato de hidroxilamina (ISO 11402) y los radicales G por espectroscopia UV-Vis.

RESULTADOS

En la Tabla 1 se muestran los resultados de caracterización para los lignosulfonatos.

Tabla 1. Caracterización de lignosulfonatos.

		LV	LP
% Humedad		13,33	6,26
% Cenizas		22,16	25,82
% Azucres		0,64	-
OH FENOLICOS	G (% m/m)	1,11	3,65
	S (% m/m)	0,74	1,70
	TOTAL (% m/m)	1,85	5,02

LV presenta mayor contenido de humedad pero menor contenido de cenizas en comparación a LP. La mayor relación de radicales G/S para LP sugiere una mayor reactividad del lignosulfonato.

En la Fig. 2 se muestran los cromatogramas obtenidos por SEC, con valores de $\overline{Mn} = 1412$ g/mol y $\overline{Mw} = 6857$ g/mol para LV [Figura 2 a)]; y $\overline{Mn} = 1090$ g/mol y $\overline{Mw} = 1935$ g/mol para LP [Figura 2b)]. De lo anterior resulta que la dispersidad ($\overline{Mw} / \overline{Mn}$) de LP es menor que la correspondiente a LO

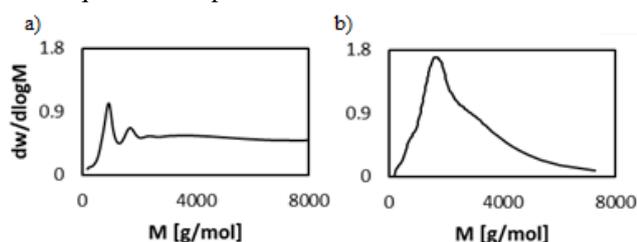


Fig. 2. SEC: a) LV; y b) LP.

Como era de esperar, en los espectros obtenidos por FTIR de la Figura 3 se observa la señal a 620 cm^{-1} (1) característica del grupo sulfonato.

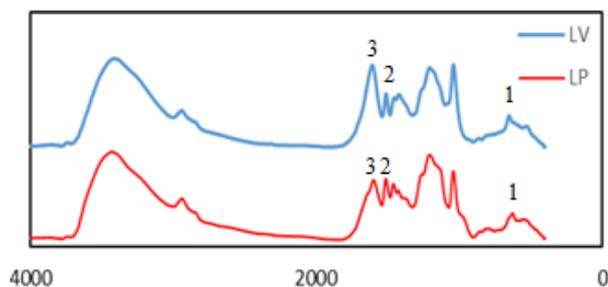


Fig. 3. Espectro de FTIR.

Por otra parte, la menor relación de intensidades de las señales (2)/(3) correspondientes a la vibración de tensión y flexión del esqueleto aromático ($G > S$) y a la vibración de tensión y flexión del esqueleto aromático y estiramiento $C=O$ ($S > G$), sugieren una mayor relación de radicales G/S para LP en comparación a LV. Estos resultados están en concordancia con las mediciones obtenidas por espectroscopia UV-Vis.

En relación al monitoreo de las reacciones, en la Figura 4 se muestran las evoluciones de F libre y G durante los EXP 1 y EXP 2.

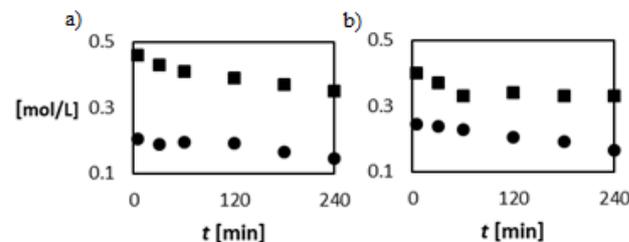


Fig. 4. Evolución de \blacksquare [F] y \bullet [G]: a) EXP 1; y b) EXP 2.

La velocidad de hidroximetilación resultó similar en ambos experimentos. El F total consumido al final de la reacción (240 min), corregido por el consumo de la reacción de Cannizzaro, fue de 0,07 mol/L y 0,06 mol/L para LV y LP, respectivamente. Resultados similares se obtuvieron para el consumo de radicales G (0,06 y 0,08 mol/L, respectivamente); lo que representa aproximadamente un 30% de la concentración inicial de G.

CONCLUSIONES

La reactividad de LP resultó aproximadamente 3 veces superior a la correspondiente a LV. De lo anterior resulta que para reacciones de hidroximetilación con concentraciones iniciales de F y relaciones iniciales de [F]/[G] constantes se requiere aproximadamente una masa de LP 4 veces menor que la correspondiente a LV.

La elevada reactividad de LP permitirá mayores reemplazos de P en la síntesis de resinas de PF.

En futuros trabajos, se emplearán los lignosulfonatos hidroximetilados para la síntesis de resinas de PF con reemplazos desde el 10% hasta el 40%. de P.

REFERENCIAS

- Alonso, M.V. "Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo Resol con sustitución parcial del fenol por lignosulfonatos modificados" Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas (2001)
- Peng, W.; Riedl, B.; Barry, O "Study on the Kinetics of lignin methylation". Journal of Applied Polymer Science, 48, 1757-1763. (1993).
- William, E. K; Lawrence, G.C.; Michael, M.M. y Brink, D.L. "The Complete Analysis of Wood Polysaccharides Using HPLC", Journal of Wood Chemistry and Technology, 11(4), (1991)
- Zakis, G.F. "Functional Analysis of Lignins and their Derivatives", Tappi Press, Atlanta, Estados Unidos. (1994)