

Estudio Experimental de la Hidroximetilación del Lignosulfonato de Sodio Proveniente de *Eucalyptus grandis* Destinado a la Modificación de Resoles

M. E. Taverna^{1,2}, V.V. Nicolau^{1,2*}, D.A. Estenoz², G.R. Meira²

1: Universidad Tecnológica Nacional (UTN) - Facultad Regional San Francisco (FRSFco), San Francisco, Córdoba, Argentina.

2: Instituto del Desarrollo para la Industria Química (INTEC), Santa Fe, Argentina.

* e-mail: vnicolau@santafe-conicet.gov.ar.

Resumen

Las ligninas son polímeros naturales renovables que provienen en su mayoría de desechos de la industria papelera. Debido a sus características estructurales similares al fenol (derivado del petróleo, de importación en Argentina, de costo elevado y alta toxicidad) constituye una muy buena alternativa para su reemplazo en la síntesis de resinas de fenol-formaldehído. Sin embargo, las ligninas presentan baja reactividad, reportándose porcentajes de reemplazo de hasta el 20% m/m en resinas de fenol-formaldehído.^{1,2} A fin de incrementar la reactividad, se han estudiado varios métodos siendo la metilolación la más importante en resoles.³ En este trabajo, se buscaron las mejores condiciones de reacción (relación inicial %m/m de formaldehído/lignina, temperatura, pH) para la hidroximetilación de un lignosulfonato de sodio comercial. El seguimiento de la reacción se realizó mediante una técnica espectroscópica modificada. Los resultados mostraron muy buena concordancia con el consumo de formaldehído medido volumétricamente.

Keywords: Hidroximetilación, Lignosulfonato de Sodio, Resoles, OH Fenólicos.

1 INTRODUCCIÓN

Las ligninas (L) se encuentran en todos los materiales lignocelulósicos (madera, caña de azúcar, hierbas, entre otros). Sin embargo, la mayor parte de estos polímeros naturales se obtienen como subproducto en la industria del papel, e incluyen a los lignosulfonatos (LS) y a las L del tipo Kraft,⁴ el uso de LS es importante debido a su alta solubilidad en agua.²

El empleo de L, como reemplazo parcial de fenol (P) en las resinas de fenol-formaldehído (PF) ha surgido por la similitud estructural que presentan⁵ y por el interés de utilizar recursos naturales renovables y darles un mayor valor agregado.⁴

En la Fig. 1, se muestra la estructura molecular del P y de los anillos aromáticos de la L. A diferencia del P, que presenta 3 sitios reactivos en las posiciones *orto*- y *para*-, cada anillo aromático de la L presenta sólo 1, 2 o ningún sitios activos en posición *orto*- por anillo, pero ninguno en posición *para*-, ya que se encuentran todos los H sustituidos (Fig. 1).

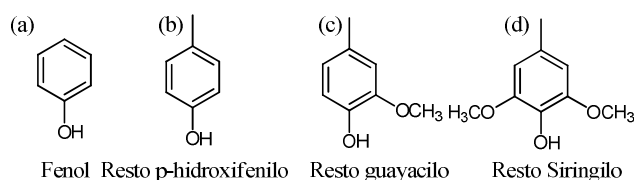
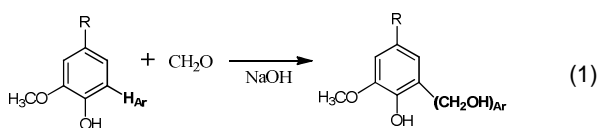


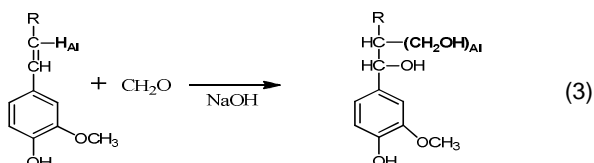
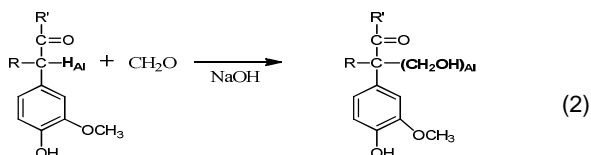
Figura 1. Estructuras Reactivas: a) Fenol; y b)-c)-d) Grupos Aromáticos de la Lignina.

Existen varias formas de incrementar la reactividad de la L; y entre las más estudiados están la metilolación (o hidroximetilación) y la fenolación.⁶ Con respecto a la hidroximetilación, se sabe que es la modificación más empleada en resoles,³ porque tanto esta reacción como la obtención de resoles se realizan en medio básico.

La hidroximetilación consiste en la reacción de las ligninas con formaldehído (F) a temperaturas menores a 100°C. En esta reacción, el F se puede incorporar en una sola posición *orto*-, ya que generalmente la otra posición está ocupada por grupos metoxilos.⁷ Esta reacción es la de hidroximetilación y se denomina de Lederer-Manasse (Ec. 1).

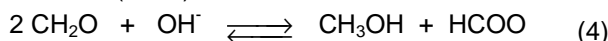


Por otra parte, las cadenas alifáticas de las posiciones *para*- de la lignina pueden adicionar F a través de la reacción de Tollens y la reacción de Prins⁸ (Ec. 2 y 3):



Sin embargo, solo los hidroximetiloles aromáticos reaccionarán durante la síntesis de resoles para generar puentes metileno y metilén-éter.³

Además, a pH > 10, tiene lugar la reacción de Cannizaro (Ec. 4):



De acuerdo a Mansouri,⁹ la determinación de los sitios activos del tipo guayacilo (Fig 1c) por espectroscopía ultravioleta (UV-VIS) consiste en determinar la cantidad de unidades I y II (Fig. 2) en la L cuando se determina su contenido de hidroxilos fenólicos.¹⁰

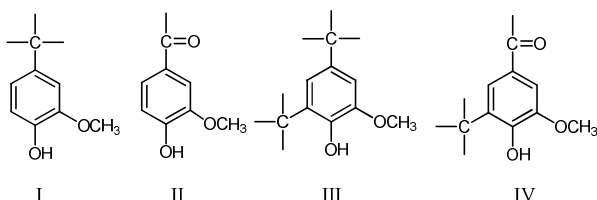


Figura 2. Hidroxilos Fenólicos Determinados por Espectroscopía UV-VIS.¹⁰

Las estructuras p-hidroxifenilo (Fig.1a) no son detectadas por esta técnica, pero sí por otras, como la de Mannich. Sin embargo, no se han observado grandes diferencias entre los OH fenólicos obtenidos por ambas técnicas.^{7,10}

A pesar de ello, la mayoría de los autores^{8,11} plantea relaciones en peso iniciales de F/L; y otros como Alonso³ emplean relaciones molares F/L en base al peso molecular de la L, a través de la determinación de la fórmula del C9 por análisis elemental.

La reacción se ha seguido principalmente por la medición volumétrica del F,^{3,8,11,12,13} y en algunos casos por calorimetría diferencial de barrido (DSC)¹³ o en forma cualitativa por observación de los cambios estructurales en la muestra final mediante resonancia magnética nuclear (RMN).^{8,12} La medición volumétrica de F no permite distinguir si el F reaccionó de acuerdo

a la Ec.1, 2, 3 y 4, por lo que resulta necesario medir la variación de los grupos guayacilo (Fig. 1c) a lo largo del tiempo.

Las estructuras I y II se caracterizan por poseer una posición C libre en su anillo aromático, y por lo tanto una medición de las mismas sería indicativa de la cantidad de F incorporado a la L por la Ec 1.

En este trabajo, se estudia experimentalmente la hidroximetilación de un LS comercial para determinar las mejores condiciones de metilolación que permitan favorecer la reacción de Lederer-Manasse y maximizar la reactivación del LS. A lo largo de la metilolación, se mide el F por técnicas volumétricas y la concentración de OH I y II (Fig. 2) mediante espectroscopía UV. Para las mediciones espectroscópicas, se propone una modificación a la técnica propuesta por Zakis.¹⁰

2 MATERIALES Y METODOS

2.1 Materias Primas

Se emplearon las siguientes materias primas: paraformaldehído (Cicarelli), hidróxido de sodio (Cicarelli) al 20%*m/m*, y LS en polvo (Vixilex SDX, Brasil).

A partir de una despolimerización del paraformaldehído, se preparó una solución de F. A tales efectos, se pesaron aproximadamente 23 g de paraformaldehído y se agregaron 100 mL de agua destilada. Se ajustó a pH=10 (con NaOH 2 N) y se calentó a 70°C hasta disolución. Las soluciones fueron valoradas mediante la técnica del sulfito.¹⁴

En la Tabla 1 se muestra la composición del LS.

Tabla 1. Caracterización de LS

	LS
% Humedad	8.89
% Cenizas (base seca)	23.45
% azúcares, ácidos y polisacáridos (base seca)	13.63
Estructuras:	
I	1.8025
OH fenólicos II	0.1398
III	0.8158
IV	0.0284
% Lignosulfonato	62.28

La caracterización consistió en la determinación de los contenidos de: humedad;¹⁰ cenizas;¹⁰ azúcares,

ácidos y polisacáridos;¹⁵ y OH fenólicos (Fig. 2) por espectroscopía UV-VIS (Tabla 1).¹⁰

Mediante las mediciones espectroscópicas se obtuvieron las concentraciones iniciales de estructuras reactivas de la lignina (OH_I y OH_{II}). Por cada g de L, se midieron 0.0011 moles OH_{I+II} reactivos. Las distintas recetas de hidroximetilación se diseñaron en base a esta caracterización.

2.2. Hidroximetilación

Se llevaron a cabo reacciones preliminares para seleccionar la mejor relación F°/LS° que favoreciera la hidroximetilación del LS. Se emplearon relaciones en peso altas (≈1.5%/m) lo que equivale a una relación molar F°/LS°≈90; y se trabajó a pH=12 y pH=8.5.

Luego, se llevaron a cabo 3 reacciones de hidroximetilación a distintas temperaturas con una relación en peso inicial de F°/LS°≈0.08%/m, equivalente a una relación molar F°/LS°≈2.5 (ver Exps. 1-3 en las primeras 3 columnas de la Tabla 2). En las últimas dos columnas, se incluyó la reacción llevada a cabo con relación F°/LS°≈1.5%/m y pHs 8.5 y 12, respectivamente (Exps. 4 y 5).

Tabla 2. Hidroximetilación de LS. Recetas, condiciones de reacción.

	1	2	3	4	5
Receta:					
[F] ^o (mol/L)	0.49	0.46	0.45	3	3
[NaOH] ^o (mol/L)	0.07	0.08	0.08	13.5	0
Lignina ^o (g)	84.55	91.15	87.59	40.11	40.61
Condiciones:					
T (°C)	40±1	50±1	70±1	50±1	50±1
pH inicial	9±0.5	9±0.5	9±0.5	12±0.5	8,5±0.5

Para las síntesis se empleó un balón de 3 bocas, un baño con agua, manta calefactora y agitación magnética. Primero, el LS se disolvió en agua y se ajustó el pH con la solución de NaOH. Luego, se adicionó la solución de F. A lo largo de las reacciones se midió el F libre mediante la técnica del clorhidrato de hidroxilamina,¹⁶ y además se midieron los hidroxilos fenólicos por espectroscopía UV-VIS en un espectrofotómetro UV-Visible Perkin Elmer Modelo Lambda 25 con sistema óptico de doble haz real, un rango de longitudes de onda: 190 nm – 900 nm y un ancho de banda espectral: 1 nm.

Para la medición de las estructuras I y II de las ligninas por UV, se modificó la técnica propuesta Zakis¹⁰ para evitar el secado de las muestras que puede resultar tedioso y eventualmente originar

errores. A tales efectos, se emplearon muestras líquidas de la reacción y se verificó que el F no absorbiera en las longitudes de onda empleadas en la determinación. A cada tiempo de muestreo, se tomó una alícuota de muestra líquida, la cual se diluyó en buffers 6 y 12. Se calibró el equipo con la solución obtenida de pH 6, y luego se midió la absorbancia del buffer 12 a longitudes de onda de 300 y 360 nm. Las concentraciones de OHs en mol/L se calcularon a partir de las mediciones mediante las fórmulas que siguen.

$$[\text{OH}_I] = \frac{0.425 \cdot A_{300, \text{pH}12}}{C \cdot l} \cdot \frac{1}{17} \cdot \delta \quad (5)$$

$$[\text{OH}_{II}] = \frac{0.081 \cdot A_{360, \text{pH}12}}{C \cdot l} \cdot \frac{1}{17} \cdot \delta \quad (6)$$

$$[\text{OH}_{I+II}] = [\text{OH}_I] + [\text{OH}_{II}] \quad (7)$$

donde C es la concentración del LS en g/L, l es la longitud de la cubeta en cm, 17 g/mol es el peso molecular del OH, δ es la densidad de la mezcla de reacción en g/L, y A_{300pH12} y A_{360pH12} son las absorbancias en el buffer 12 respecto del buffer 6 a 300 nm y a 360 nm, respectivamente.

Para los cálculos, se consideró que la concentración del LS en g/L permanece aproximadamente constante a lo largo del tiempo.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 3, se observa la evolución del F libre y de los OH I y II [mol/L] a lo largo del tiempo.

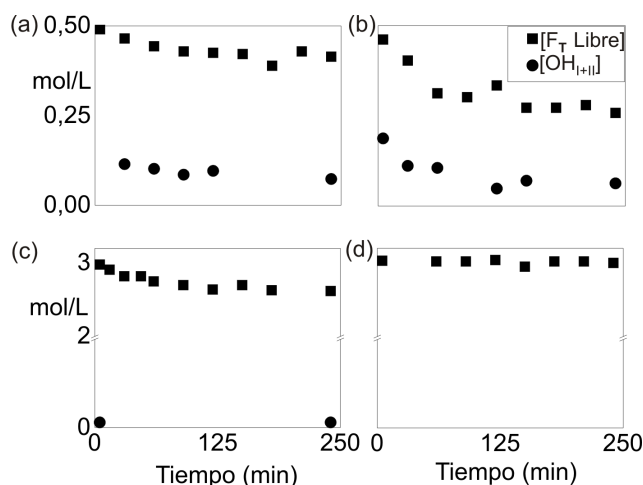


Figura 3. Evoluciones de F libre y OH I y II [mol/L] durante la Hidroximetilación del LS para relaciones molares F°/LS° = (a)=2.5 (40°C y pH ≈ 9); (b) 2.5 (70°C y pH ≈ 9); (c) =90 (50°C y pH ≈ 9); (d) 90 (50°C y pH ≈ 12).

Por razones de espacio, se muestran sólo los resultados de las reacciones 1, 3, 4 y 5. En la reacción 5 no se midieron los OH fenólicos.

Considerando las reacciones con altas relaciones F°/LS° , no se observan buenos resultados. A pH alto (Fig. 3c), se observa que hay descenso de F, no así de las estructuras I y II medidas por UV. En la Fig. 3d, se puede notar que a pH menores a 10, no hay consumo de F. En ambas reacciones, la escasa cantidad de grupos reactivos desfavoreció la hidroximetilación. Además, la ausencia de consumo de F a pH bajo (Fig. 3d) indica que la principal reacción que ocurre a pH alto (Fig. 3c) es la de Cannizaro.

En la Figs. 3ayb, se observa que la relación F°/LS° ha dado muy buenos resultados, con buen consumo de los grupos reactivos. Esto revela la importancia de considerar la cantidad de L adicionada sobre la base de su contenido molar OH I y II, a diferencia de otros autores que utilizan relaciones en peso^{8,11,12} o relaciones molares en base a la fórmula de C9.³

La técnica empleada para la medición de los OH I y II en las Exp 1-3, dio buenos resultados; sugiriendo que en las condiciones estudiadas favorecen a la reacción de Lederer-Manasse, porque ninguna medición indica un consumo de F superior a la cantidad de OH I y II reaccionados.

Por otro lado, la velocidad de reacción se incrementa trabajando a temperaturas elevadas (Fig 3 b).

Finalmente, comparando la velocidad de metilación con la del P, se necesitan temperaturas más bajas para metilolar al P,¹³ y esto es esperable por el mayor impedimento que presentan los H de la L.

4 CONCLUSIONES

En la hidroximetilación de un LS comercial, se optimizó la relación F°/LS° mediante la medición del contenido de OH I y II por espectroscopía UV. Esta técnica espectroscópica resultó ser muy conveniente para el seguimiento de la reacción.

Se determinó que con relaciones molares $F^{\circ}/LS^{\circ} \approx 2.5$ y $pH < 10$, la principal reacción es la de Lederer-Manasse.

Además, a mayores temperaturas aumenta la velocidad de hidroximetilación.

En futuros trabajos, se emplearán otras técnicas de caracterización para las L y las L hidroximetiladas. Específicamente, se caracterizarán por RMN para corroborar las mediciones por técnicas volumétricas y espectroscópicas. Además las mediciones obtenidas se emplearán en un modelo global de metilación, para hallar las constantes cinéticas de las reacciones a diferentes temperaturas.

Finalmente, las ligninas hidroximetiladas se emplearán en la síntesis de resoles y en la producción de laminados decorativos y se procurará establecer relaciones entre la estructura de las ligninas con las propiedades mecánicas de los productos obtenidos.

5 AGRADECIMIENTOS

A CONICET, U.N.L., U.T.N., y SeCYT, por el financiamiento. A la Dra. María Cristina Area (UNaM, Misiones) por la caracterización de las ligninas.

¹ G. Vazquez, C. Rodriguez-Bona, S. Freire, J. Gonzalez- Alvarez, G. Antorrena, Effect of Chemical Modification of Lignin on the Gluebond Performance of Lignin-Phenolic Resins, *Bioresource Technology*, 60 (1997), 191-198.

² S. Laurichesse, L. Avérous, Chemical Modification of Lignins: Towards Biobased Polymers. *In Press, Prog Polym Sci* (2013).

³ M.V. Alonso, Formulación y Curado de Resinas Fenol-Formaldehído tipo Resol con Sustitución Parcial del Fenol por Lignosulfonatos Modificados, Dr. en Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España, 2002.

⁴ A. Vishtal, A. Kraslawski, Challenges in Industrial Applications of Technical Lignins, *Bioresources*, 6 (3) (2011), 3547-3568.

⁵ K.G. Forss, A. Fuhrmann, Finnish Plywood, Particleboard, and Fibreboard made with a Lignin-Base Adhesive, *Forest Products Journal*, 29(7) (1979), 39-43.

⁶ L. Hu, H. Pan, Y. Zhou and M. Zhang, Method to Improve Lignin's Reactivity as a Phenol Substitute and as Replacement for other Phenolic Compounds: A Brief Review, *BioResources*, 6 (3) (2011) 3515-3525.

⁷ J. Marton, T. Marton and S.I. Falkehag, Alkali-Catalyzed Reactions of Formaldehyde with Lignins, *Advances in Chemistry, ACS*, (1966) 125-144.

⁸ G. Vazquez, S. Freire, C. Rodriguez-Bona, J.Gonzalez and G. Antorrena, Structures and Reactivities with Formaldehyde, of Some Acetosolv Pine Lignins, *Journal Wood Chem Techno*, 19(4) (1999), 357-378.

⁹ Nour-Eddine El Mansouri, Despolimerización de Lignina para su Aprovechamiento en Adhesivos para producir Tableros de Partículas, Doctor en Ingeniería Química y de Procesos, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, España, 2006.

¹⁰ N. E. Mansouri, J. Salvado, Structural Characterization of Technical Lignins for the Production of Adhesives: Application to Lignosulfonate, Kraft, Soda Anthraquinone, Organosolv and Ethanol Process Lignins, *Industrial Crops and Products*, 24 (2006), 8-16.

¹¹ T. Malutan, R. Nicu, V.I. Popa, Contribution to the Study of Hydroxymetylation Reaction of Alkali Lignin, *Bioresource*, 3(1) (2008), 13-20.

¹² E. Ungureanu, O. Ungureanu, A. Căpraru and V. I. Popa, Chemical Modification and Characterization of Straw Lignin, *Cellulose Chem Tech*, 43 (7-8) (2009), 263-269.W.

¹³ W. Peng, B. Riedl and A.O. Barry, Study on the Kinetics of Lignin Methylation, *Journal of Applied Pol Sci*, 48 (1993), 1757-1763.

¹⁴ J.F. Walker, Formaldehyde, Robert E. Krieger Publishing Company Huntington, New York, 3rd edition, 1964.

¹⁵ E.K. William, G.C. Lawrence, M.M. Michael, D.L. Brink, The Complete Analysis of Wood Polysaccharides using HPLC, *Journal Of Wood Chemistry and Technology*, 11(4) (1991), 447-463.

¹⁶ ISO 11402:2004, Phenolic, Amino and Condensation Resins. Determination of Free-Formaldehyde Content.