

Evaluación de defectos en superficie y volumen de un laminado decorativo biobasado: síntesis de resina de lignina-fenol-formaldehído

Evaluation of Surface and Volume Defects of a Bio-based Decorative Laminate: Lignin-Phenol-Formaldehyde Resin Synthesis

Presentación: 26 y 27 de octubre de 2022

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

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

Resumen

Las ligninas Kraft son una alternativa para la sustitución de fenol en la síntesis de resinas de fenol-formaldehído. En este trabajo se estudia la síntesis de una resina fenólica que reemplaza un 30% de fenol por lignina Kraft de eucalipto y su aplicación en la impregnación de papeles Kraft para la producción de laminados decorativos de alta presión. La síntesis involucra dos etapas. Una primera etapa de hidroximetilación de la lignina adoptando las condiciones previamente optimizadas y una segunda etapa de condensación con fenol. Para la optimización de la condensación se evaluó el efecto de la temperatura, el tiempo de reacción y el alcohol empleado como diluyente en la viscosidad de la resina y en las propiedades finales de los laminados. Los valores óptimos se obtuvieron para la resina sintetizada a 80 °C y pH 8-9 por un período de 50 min con 19% de alcohol.

Palabras clave: Lignina, hidroximetilación, laminados de alta presión

Abstract

Kraft lignins are alternatives for phenol replacement in the synthesis of phenol-formaldehyde resins. In this work, the synthesis of a phenolic resin replacing 30% of phenol by eucalyptus Kraft lignin and its application in the impregnation of Kraft papers for the production of high pressure decorative laminates is studied. The synthesis involves two stages. The first stage of lignin hydroxymethylation adopting previously optimized conditions and the second stage of condensation with phenol. For the condensation optimization, the effect of temperature, reaction time and the alcohol used as diluent on the resin viscosity and on the final properties of the laminates was evaluated. The optimum values were obtained for the resin synthesized at 80 °C and pH 8-9 for a period of 50 min with 19% alcohol.

Keywords: Lignin, hydroxymethylation, high-pressure laminates

Introducción

Convencionalmente los laminados de alta presión (HPL) consisten en capas de material celulósico impregnado con resinas que por curado a alta temperatura y alta presión se transforman en un material infusible e insoluble (Figueiredo et al., 2011). Los laminados decorativos de alta presión (HPDL) son materiales compuestos con una superficie decorativa polivalente, son duraderos y con valor añadido, que se utilizan ampliamente en la industria del mueble y la construcción (Martins and Almeida, 2015:791-800). Los HPDL están constituidos por capas centrales de papeles Kraft impregnados con resina de fenol-formaldehído (P-F) de tipo resol y un papel decorativo de α -celulosa (de color pleno o con diseño impreso) saturado con resina de melamina-formaldehído (M-F). El proceso de fabricación de los HPDL involucra tres etapas: (i) la síntesis de las resinas base o prepolímeros (P-F y M-F), (ii) la impregnación y secado de papeles saturados con los prepolímeros, y (iii) el curado del conjunto de papeles mediante moldeo por compresión a alta presión y alta temperatura.

Se estima que el mercado de los HPDL crecerá en 115 billones de dólares hacia el 2030, de acuerdo a Market Research Future® (2021). En este sentido, la creciente demanda del mercado y el uso de materias primas derivadas del petróleo hacen necesario evolucionar hacia un modelo de producción más sostenible basado en la bioeconomía.

La sustitución de P (derivado del petróleo) por lignina (L) aparece como una atractiva alternativa debido a su similitud estructural con las resinas de P-F. La L es un recurso abundante, renovable, subproducto o residuo de diferentes industrias y de bajo costo. A nivel mundial, las Ls comerciales o técnicas se obtienen de actividades agro-forestal-industriales tales como industrias de pulpa de celulosa y papel, molinos arroceros, empresas productoras de bioetanol de segunda generación, entre otras. Las propiedades de las Ls dependen de la biomasa (madera dura o blanda y fibras no madereras) y del proceso de aislamiento (Kraft, sulfito y Soda). Por lo tanto, cada L técnica debe ser analizada como un material diferente para evaluar su potencial aplicación (Pang et al., 2017).

El proceso Kraft es el principal método utilizado para la fabricación de pasta de papel y, según ICIS Chemical Business (2017), se estima que la producción de esta L técnica alcanzará los 1,7 millones de toneladas en 2025 (Lourençon et al., 2020). Si bien las Ls de origen herbáceo y de maderas blandas poseen mayor número teórico de sitios reactivos (Ghorbani et al., 2018), las especies de *Eucalyptus spp.* de madera dura constituyen la principal fuente de fibra para la industria de la pulpa y el papel en Sudamérica.

No obstante, la baja reactividad de la L hacia el F hace necesaria su modificación estructural previa. Si la L no se modifica, la calidad de la resina y de los productos con ella obtenidos disminuyen notablemente. Existen varios métodos para incrementar la reactividad de la L, entre los cuales se puede mencionar la hidroximetilación (metilolación), la desmetilación, la fenolación y la sulfonación (Gong et al., 2022). La hidroximetilación con F es el método de activación más utilizado en condiciones alcalinas (Taverna et al., 2017) que permite el incremento de sitios reactivos mediante la incorporación de grupos hidroximetilo ($-\text{CH}_2\text{OH}$) en la macromolécula de L (Londoño Zuluaga et al., 2018). Al final de la hidroximetilación se tiene una L hidroximetilada capaz de formar uniones metileno y éter durante las síntesis de la resina.

Otro de los inconvenientes que presentan las Ls del tipo Kraft es la baja solubilidad en soluciones acuosas de F (Miller-Chou and Koenig, 2003:1223–1270), la cual se ve beneficiada por disolventes alcalinos de base acuosa de radio catiónico pequeño como es el NaOH (Melro et al., 2020).

Sobre el empleo de L en la producción de HPL, existen relativamente escasas publicaciones asociadas a HPL industriales o técnicos (sin superficie decorativa) basados en papeles Kraft saturados con resina de lignina-fenol-formaldehído (L-P-F) (Taverna et al., 2016; Taverna et al., 2015).

Hasta la fecha, no se encuentra descrito en la literatura estudios que tengan en cuenta la influencia de la resina del sustrato en la superficie decorativa. La modificación química de la resina afectará las propiedades de curado y a los correspondientes fenómenos de flujo, contracción y evaporación. La fluencia de la resina desempeña un papel importante en la difusión y penetración, la cual no debe traspasar hacia la superficie decorativa. Dado que la resina de L-P-F es de color marrón, su migración hacia la superficie ocasionaría la aparición de manchas oscuras.

Las características finales de los HPDL estarán influenciadas por la reactividad de la resina y ésta, a su vez, por el tipo de L, su solubilidad y reactividad. Es por ello, que en una primera etapa de la investigación se estudiaron las condiciones de pH, temperatura y orden de acondicionamiento de los reactivos que maximizaron la solubilidad y la reactividad de una L Kraft de eucalipto para una relación en peso F/L =1 (Peralta and Nicolau, 2021:267-268).

En esta segunda etapa de la investigación se estudió el reemplazo de un 30% de P por L Kraft de eucalipto y su aplicación en la impregnación de papeles Kraft para la producción de HPDL. La síntesis de la resina de L-P-F se llevó a cabo en 2 etapas: Una primera etapa de hidroximetilación de la L (Peralta and Nicolau, 2021) y una segunda etapa de condensación con P. Las resinas fueron empleadas para la impregnación de papeles del tipo Kraft. Los laminados se obtuvieron por curado de 3 papeles Kraft saturados con resina de L-P-F y un papel decorativo saturado con resina de M-F en prensa. Se evaluó el efecto de la temperatura, el tiempo de reacción y el alcohol empleado como diluyente en la viscosidad de la resina y en las propiedades finales de los laminados tales como defectos en la superficie decorativa y resistencia al agua hirviendo.

Desarrollo

Materiales

Para la síntesis de resinas se emplearon las siguientes materias primas industriales: Lignina Ligseal101 con 4,7% de humedad y 2,3% de cenizas (Lote:10168, Suzano S.A., Brasil), solución de formaldehído 37 %m/m (Arauco Argentina S.A.) y solución de fenol 91 %m/m (Atanor S.C.A.). Además, se empleó hidróxido de sodio en perlas (Unipar) para la preparación de una solución de hidróxido de sodio 34 %m/m y alcohol de mal gusto de cereal (Arcor) como diluyente. Para la etapa de impregnación se utilizó papel Kraft 140 g/m² (MM Kotkamills, Finlandia). Para la superficie decorativa de los HPDL se emplearon papeles de α -celulosa saturados con resina de M-F (Centro S.A.).

Síntesis de resinas

La síntesis de las resinas se llevó a cabo en un balón de tres bocas de 1000 mL equipado con termómetro de mercurio, refrigerante y agitador mecánico.

Se llevaron a cabo 6 síntesis de resinas por reemplazo de un 30% de P por L [LPF_i (*i* = 1, ..., 6)], y la síntesis de una resina convencional PF (sin L) empleada como testigo.

Para la síntesis de PF se empleó una relación molar F/P=1,07 y pH 8-9 ajustado con solución de NaOH 34% m/m (pH_i). Se calentó con mechero a 4 °C/min hasta alcanzar la temperatura de reflujo. Al final de la reacción el pH se ajustó entre 8 y 9 con solución de NaOH 34% m/m (pH_f).

La síntesis de las resinas LPF_i (*i* = 1, ..., 6) se llevó a cabo en 2 etapas: Para la primera etapa de activación de la L mediante hidroximetilación con F en condiciones alcalinas se empleó la metodología descrita en Peralta and Nicolau (2021). El balón se cargó con solución de F 37 %m/m y se ajustó a pH 11 bajo agitación. Luego se adicionó la L, se ajustó a pH 11 y se calentó hasta alcanzar una temperatura de 70 °C durante 60 min.

Para la segunda etapa de condensación con P se empleó una relación molar F/P=0,13 y el pH se ajustó entre 8 y 9 con solución de NaOH 34% m/m. Las condiciones de temperatura y tiempo de reacción se muestran en la Tabla 1. El calentamiento para LPF₃ y LPF₄ se realizó en 2 etapas. Una primera etapa a 70 °C y una segunda etapa a temperatura de reflujo.

Al final de las reacciones se midió el tiempo de flujo de las resinas en Copa Ford N° 4 a 30 °C, los sólidos a 105 °C durante 2 h y pH utilizando un pHmetro HANNA modelo HI 8424.

Para aquellas resinas con contenido de sólidos superiores a 51% y tiempo de flujo mayor a 20 s, se adicionó alcohol como diluyente para ajustar los sólidos en un rango de 45-50%. Aunque la adición de un disolvente es necesaria para ajustar la viscosidad de la resina a un nivel adecuado, los altos niveles de disolvente implican un bajo contenido en sólidos de la resina que podrían conducir a problemas de adhesión.

Tabla 1 – Condiciones de síntesis de las resinas y caracterización final de las resinas y de los HPDL.

| | RESINA BASE | | | | | | | HPDL | | | | |
|------------------|------------------------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|---------------------------|---|-------------------------|----------------------------|----------------------|------------|
| | Condiciones de síntesis | | | | Caracterización | | | Resistencia a la inmersión en agua hirviendo - IRAM 13367 | | | | |
| | T (°C) | pH _i | t (min) | Alcohol (%) | pH _f | Sólidos (%) | Tiempo de flujo (s) | T | Δ masa (%) | Δ espesor (%) | Observaciones D A | |
| PF | 95 ^a | 8,24 | 40 | — ^b | 8,29 | 48,9 | 13,5 | - | 5,91 | 3,54 | No | No |
| LPF ₁ | 70 | 8,66 | 60 | — ^b | 8,39 | 55,9 | 14,0 | + | 11,7 | 7,55 | No | No |
| LPF ₂ | 102 ^a | 8,47 | 40 | — ^b | 8,32 | 49,0 | 65,0 | + | 7,34 | 6,33 | No | Kraft |
| LPF ₃ | 1) 70 2) 102 ^a | 8,64 | 1) 90 2) 30 | — ^b | 8,30 | 52,5 | 183 | + | 11,9 | 9,41 | No | Kraft |
| LPF ₄ | 1) 70 2) 102 ^a | 8,64 | 1) 90 2) 30 | 6,8 | 8,86 | 49,9 | 143 | - | 9,76 | 3,31 | No | Kraft |
| LPF ₅ | 80 | 8,80 | 50 | — ^b | 8,60 | 58,5 | 29,0 | + | 8,89 | 2,70 | No | Decorativo |
| LPF ₆ | 80 | 8,80 | 50 | 18,7 | 8,86 | 47,6 | 17,3 | - | 8,04 | 4,55 | No | No |

^a Temperatura de reflujo, ^b sin adición de alcohol, T: traspasa, D: delamina y A: ampolla.

Impregnación y secado de papeles

Las resinas se emplearon para la impregnación en laboratorio de papeles del tipo Kraft. La impregnación se hizo de manera manual sumergiendo los papeles en resina y eliminando el exceso de la misma por compresión entre 2 varillas de vidrio. Los papeles impregnados se secaron en estufa a 105 °C durante 10-15 min.

Manufactura de HPDL

Los laminados se obtuvieron por moldeo compresión de 3 papeles Kraft impregnados con resina base y una superficie decorativa (papel de α -celulosa saturado con resina de M-F). El curado se llevó a cabo en una prensa de laboratorio que emplea vapor de agua como fluido calefactor y agua para el enfriamiento. Se trabajó a una temperatura de 150 °C y una presión de 70 kg/cm². El ciclo de curado involucró una rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta la temperatura de curado la cual se mantuvo durante 10 min, y una etapa de enfriamiento hasta alcanzar nuevamente la temperatura ambiente.



Figura 1. Proceso de manufactura de HPDL: (a) Síntesis de resina, (b) impregnación de papeles, y (c) curado en prensa.

Se realizó una evaluación cualitativa de la penetración y distribución de la resina en el papel al final de la impregnación y secado, y una inspección visual de la superficie de los HPDL. Además, se evaluó la resistencia de los HPDL a la inmersión en agua hirviendo según norma IRAM 13367. Para ello se cortaron 3 probetas cuadradas de 50 mm y se lijaron sus bordes, se pesaron y se midió el espesor en cada uno de los vértices. Luego, las probetas se sumergieron en agua hirviendo durante 2 h y se dejaron enfriar durante 15 min. en agua destilada a temperatura ambiente. Las probetas se secaron, se pesaron y se midió nuevamente el espesor en cada uno de los vértices. Se determinaron los incrementos porcentuales de masa y espesor como los promedios de las mediciones.

Resultados

En la Tabla 1 se muestran los resultados de caracterización de las resinas PF y LPF_{*i*} (*i* = 1, ..., 6) al final de la síntesis. El pH de PF descendió de 8,24 a 7,84 y se ajustó a pH 8,29 al final de la reacción. Para el resto de las resinas modificadas con L el descenso fue de 0,15 a 0,34 unidades de pH (por lo cual, no fue necesario ajustar el pH al final de la reacción) sugiriendo una velocidad de condensación menor en comparación a PF.

Como era de esperar los tiempos de flujo o viscosidades más altas corresponden a temperaturas de reacción elevadas y/o tiempos de reacción prolongados. Se ajustó el contenido de sólidos de LPF₃ y LPF₅ en un rango de 45-50% por adición de alcohol como diluyente obteniendo las correspondientes resinas LPF₄ y LPF₆.

En la Fig. 2 se muestran los papeles impregnados y secos y en la Fig. 3 los respectivos HPDL.



Figura 2. Papeles impregnados y secos.



Figura 3. HPDL.

La penetración de LPF₁ durante la impregnación fue adecuada, con una distribución homogénea de la resina en el papel. No se observaron defectos de formación de ampollas luego del ensayo de resistencia a la inmersión en agua hirviendo. Sin embargo, el HPDL obtenido por impregnación con LPF₁ exhibió un intenso defecto de traspase en comparación a LPF₂, LPF₃ y LPF₅. La baja viscosidad de LPF₁ sugiere menor grado de condensación y moléculas más pequeñas con mayor movilidad y grado de penetración, que las correspondientes a LPF₂, LPF₃ y LPF₅.

Las resinas LPF₂, LPF₃ y LPF₅ con tiempos de flujo superiores a 20 s exhibieron baja movilidad de las moléculas y penetración durante la impregnación de papeles. Se observaron problemas de impregnación con zonas ricas y pobres de resina en el papel que impactaron en la superficie de los HPDL como un defecto de traspase en las zonas ricas (Fig. 3) y de formación de ampollas en el sustrato por falta de adhesión en las zonas pobres de resina (Fig. 4).



Figura 4. Formación de ampollas: LPF₂, LPF₃ y LPF₄ (de derecha a izquierda).

La adición de alcohol como diluyente provocó un incremento de pH y una disminución de los sólidos y los tiempos de flujo en LPF₄ y LPF₆. Con el ajuste de los sólidos no se observaron defectos de traspase. El alcohol favoreció el flujo y la penetración de la resina en el papel. Sin embargo, la mayor viscosidad de LPF₄ en comparación a LPF₆ sugiere altos pesos moleculares con mayor dificultad de penetración en el papel y formación de ampollas luego del ensayo de resistencia a la inmersión en agua hirviendo. La condensación prematura de la resina en el papel conduce a un deterioro de la calidad del HPDL.

La resina sintetizada a 80 °C y pH 8,8 por un período de 50 min con 19% de alcohol exhibió buenas propiedades para la impregnación de papeles del tipo Kraft y la obtención de HPDL sin defectos de traspase y de adhesión en el sustrato.

Conclusiones

La producción de HPDL con propiedades adecuadas finales basados en papel Kraft impregnados con resina de L-P-F depende en gran medida del proceso de impregnación.

La caracterización y cuantificación de los parámetros relevantes es difícil debido a la compleja interdependencia de los fenómenos. La comprensión de la penetración del líquido en el papel es importante para poder ajustar los parámetros del proceso en respuesta a los cambios en las propiedades de la materia prima. Las resinas de bajo peso molecular fluyen rápidamente durante el prensado traspasando al papel decorativo y las de alto peso molecular exhiben problemas de impregnación con zonas ricas y pobres de resina que conducen a defectos de traspase en la superficie y de adhesión entre las capas.

Los HPDL obtenidos por impregnación con una resina que reemplaza un 30% de P por L Kraft de eucalipto con 47,6% de sólidos y tiempo de flujo de 17 s no presentaron defectos ni en superficie ni en volumen.

Referencias

- Figueiredo, A. B., Evtuguin, D. V., Monteiro, J., Cardoso, E. F., Mena, P. C., y Cruz, P. (2011). "Structure - Surface Property Relationships of Kraft Papers : Implication on Impregnation with Phenol - Formaldehyde Resin", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50, 2883–2890.
- Ghorbani, M., Mahendran, A. R., van Herwijnen, H. W. G., Liebner, F., y Konnerth, J. (2018). "Paper-based laminates produced with kraft lignin-rich phenol-formaldehyde resoles meet requirements for outdoor usage", *European Journal of Wood and Wood Products*, 76(2), 481–487.
- Gong, X., Meng, Y., Lu, J., Tao, Y., Cheng, Y., y Wang, H. (2022). "A Review on Lignin-Based Phenolic Resin Adhesive", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 223(4), 1–11.
- IRAM 13371(1970). "Laminados plásticos termoestables, decorativos. Método de determinación de la resistencia superficial al agua hirviente".
- Londoño Zuluaga, C., Du, J., Chang, H.-M., Jameel, H., y Gonzalez, R. W. (2018). "Lignin Modifications and Perspectives towards Applications of Phenolic Foams: A Review", *BioResources*, 13(4), 9158–9179.
- Lourençon, T., Alakurtti, S., Virtanen, T., Jaäskelainen, A., Liitiä, T., Hughes, M., Magalhães, W. L. E., Muniz, G.I.B. y Tamminen, T. (2020). "Phenol-Formaldehyde Resins with Suitable Bonding Strength Synthesized from 'Less-Reactive' Hardwood Lignin Fractions.", *Holzforschung* 74(2): 175–83.
- Martins, J. M., y Almeida, M. L. (2015). "A New Methodology to Evaluate the Cure of Resin-Impregnated Paper for HPL", *The Journal of Adhesion*, 91(10–11), 792–800.
- Melro, E., Filipe, A., Sousa, D., Valente, A. J. M., Romano, A., Antunes, F. E., y Medronho, B. (2020). "Dissolution of kraft lignin in alkaline solutions", *International Journal of Biological Macromolecules*, 148, 688–695.
- Miller-Chou, B. A., y Koenig, J. L. (2003). "A review of polymer dissolution", *Progress in Polymer Science*, 28(8), 1223–1270.
- Pang, B., Yang, S., Fang, W., Yuan, T. Q., Argyropoulos, D. S., y 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.
- Peralta, M. B., y Nicolau, V. V. (2021). "Proceso para la Hidroximetilación de Lignina Kraft de Eucalipto : Diseño y Optimización", *AJEA, Jornadas de Ciencia y Tecnología 2021, San Francisco, Argentina, 27 y 28 de octubre*.
- Sarika, P. R., Nancarrow, P., Khansaheb, A., y Ibrahim, T. (2020). "Bio-based alternatives to phenol and formaldehyde for the production of resins", *Polymers*, 12(10), 1–24.
- Taverna, M. E., Orellao, R., Moran, J., Frontini, P., Nicolau, V. V., y Estenoz, D. (2016). "Synthesis and mechanical properties of laminates based on phenolic resins modified with sodium lignosulfonate", *Latin American Applied Research*, 46(4), 173–178.
- Taverna, María Eugenia, Ollearo, R., Morán, J., Nicolau, V., Estenoz, D., y Frontini, P. (2015). "Mechanical Evaluation of Laminates Based on Phenolic Resins using Lignins as Partial Substitutes for Phenol", *BioResources*, 10(4), 8325–8338.
- Taverna, María Eugenia, Tassara, O., Morán, J., Sponton, M., Frontini, P., Nicolau, V., y Estenoz, D. (2017). "Effect of Kraft Lignin from Hardwood on Viscoelastic, Thermal, Mechanical and Aging Performance of High Pressure Laminates", *Waste and Biomass Valorization*, 10(3), 585–597.