

# Determinación de grupos hidroxilo fenólicos reactivos en lignina Kraft de madera dura por titulación acuosa potenciométrica

## Determination of reactive phenolic hydroxyl groups in hardwood Kraft lignin by potentiometric aqueous titration

Presentación: 13 y 14 de septiembre de 2023

### **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)

### **Santiago Dobler**

GPol, Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional San Francisco, Universidad Tecnológica Nacional – Argentina  
[santiagodobler@hotmail.com](mailto:santiagodobler@hotmail.com)

### **Mateo Lesta**

GPol, Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional San Francisco, Universidad Tecnológica Nacional – Argentina  
[ajlesta59@gmail.com](mailto:ajlesta59@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 de estructura compleja cuya baja reactividad puede sortearse mediante la activación por hidroximetilación con incorporación de grupos hidroximetilo reactivos necesarios en la fabricación de poliuretanos y adhesivos fenólicos. El trabajo experimental consistió en la optimización de una técnica potenciométrica para la determinación de grupos hidroxilo fenólicos y su monitoreo durante la funcionalización de una lignina de madera dura por hidroximetilación a temperaturas de 50 y 70 °C y pH 9 y 11. La optimización de la técnica potenciométrica permitió una reducción del 38 % en el tiempo de pre-tratamiento total de la muestra. La lignina hidroximetilada a pH 11 y 70 °C exhibió la mayor conversión (31 %) de grupos hidroxilo fenólicos.

**Palabras clave:** Lignina, hidroximetilación, titulación potenciométrica acuosa

### **Abstract**

Kraft lignins are natural polyphenolic polymers of complex structure whose low reactivity can be overcome by activation by hydroxymethylation with incorporation of reactive hydroxymethyl groups needed in the manufacture of polyurethanes and phenolic adhesives. The experimental work consisted of the functionalization of a hardwood lignin by hydroxymethylation at temperatures of 50 and 70 °C and pH 9 and 11, the monitoring of aromatic phenolic groups by potentiometric titration, and the optimization of the potentiometric technique. A

38 % reduction in the total sample pre-treatment time was achieved. Hydroxymethylated lignin at pH 11 and 70 °C exhibited the highest conversion (31 %) of phenolic hydroxyl groups.

**Keywords:** Lignin, hydroxymethylation, potentiometric aqueous titration

## Introducción

Dentro de la biomasa lignocelulósica, la lignina (LG) resulta la principal fuente de estructuras aromáticas renovables de la Tierra (Jardim et al., 2020) con una estructura polifenólica compleja que depende del origen de la especie vegetal (madera dura o blanda y fibras no madereras) y del proceso de aislamiento de la biomasa (Kraft, Sulfito y Soda). Se obtiene principalmente como "residuo" en la industria del papel, en la que se generan anualmente unos 78 millones de toneladas de LG, de la cual aproximadamente el 98 % se quema como combustible, emitiendo, a su vez, toneladas equivalentes de gases de efecto invernadero (Agarwal et al., 2018). Los grupos funcionales de la LG constituyen la clave para su transformación en productos de alto valor agregado. Los principales grupos funcionales de la LG, que impactan en mayor medida en la reactividad final de la misma, son los grupos hidroxilo alifáticos (R-OH) y fenólicos ( $-phOH$ ), metoxilo y carboxilo cuya proporción depende del origen genético y de los procesos de aislamiento (Adler, 1957; Lin and Dence, 1992).

Si bien las LGs de origen herbáceo y de maderas blandas poseen mayor número de sitios reactivos (Ghorbani et al., 2018), las especies de *Eucalyptus* spp. de madera dura constituyen la principal fuente de fibra maderera para la industria de la pulpa y el papel en Sudamérica, especialmente en Argentina, Chile y Uruguay (Vallejos et al., 2017).

Sin embargo, la baja reactividad de la LG Kraft hace necesaria su modificación estructural previa (Matsushita, 2015; Demuner et al., 2019) para aplicaciones en poliuretanos y adhesivos donde las reacciones de entrecruzamiento están influenciadas por el contenido de grupos hidroxilo (Dalseno Antonino et al., 2021; Malutan et al., 2008).

La hidroximetilación o metilolación, es una reacción de funcionalización de la LG con formaldehído (F) en condiciones alcalinas que permite la incorporación de grupos hidroximetilo ( $-CH_2OH$ ) reactivos en la molécula. Los grupos  $-CH_2OH$  se introducen principalmente en el carbono 5 (C5) de los anillos aromáticos (reacción de Lederer-Manasse) (Chen et al., 2020) y en menor medida el F reacciona con los R-OH (reacción de Tollens y Prins) (Alonso et al., 2001). Sin embargo, existe discrepancia acerca de la reactividad del F con los  $-phOH$ . Algunos autores consideran que los  $-phOH$  de la LG permanecen intactos luego de la hidroximetilación (Kazzaz et al., 2019), mientras que otros autores demostraron su reactividad con el F (Bairami Habashi and Abdollahi, 2020). Hasta la fecha, muchos procedimientos físicos y químicos se han desarrollado para estimar el total de grupos  $-phOH$  presentes en las LGs y se han comparado entre ellos en varias publicaciones (Faix et al., 1998; Gosselink et al., 2004). Dentro de las distintas determinaciones se encuentran métodos semi-cuantitativos como los pirolíticos (Serrano et al., 2018) y cuantitativos como los potenciométricos, espectroscópicos y cromatográficos. Su elección quedará determinada por las limitaciones que presente cada método, la sensibilidad y rapidez requerida, y el equipamiento disponible.

Bairami-Habashi et al. (2020) utilizaron la valoración potenciométrica acuosa como un método eficaz y sencillo para determinar el contenido de  $-phOH$  y grupos ácidos ( $-COOH$ ) de LGs no modificadas y funcionalizadas por hidroximetilación. Sin embargo, los tiempos de pretratamiento de las muestras superan a los tiempos de medición dificultando su empleo para el monitoreo de la reacción.

El objetivo de este trabajo fue optimizar la técnica potenciométrica descrita por Bairami-Habashi et al. (2020) para el monitoreo de la reacción de hidroximetilación de una LG Kraft de madera dura como método de cuantificación de grupos  $-phOH$ . La LG caracterizada fue hidroximetilada siguiendo la técnica optimizada con anterioridad por nuestro grupo de investigación (Peralta and Nicolau, 2021).

## Desarrollo

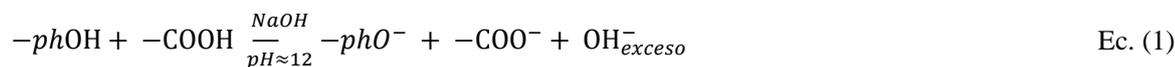
### Materiales

Para la funcionalización de las LGs por hidroximetilación se emplearon las siguientes materias primas industriales: Lignina Ligseal101 con 4,7 % de humedad y 2,3 % de cenizas (Lote: 10167, Suzano S.A., Brasil) y solución de F 37 % m/m (Arauco Argentina S.A.). Además, se empleó hidróxido de sodio en perlas (Anedra) para la preparación de una solución de hidróxido de sodio 34 % m/m. Los reactivos químicos utilizados en la

caracterización fueron: hidróxido de sodio 0,1 N (Anedra) y solución de ácido clorhídrico 1 N (Cicarelli) para la preparación de una solución de ácido clorhídrico 0,02 N.

### Optimización de la titulación acuosa potenciométrica

En base a la metodología descrita por Bairami-Habashi et al. (2020), la cual analiza la disociación de los grupos  $-pOH$  y  $-COOH$  presentes en la LG de acuerdo a la Ec. (1). donde el exceso de  $OH^-$ , los grupos fenoxilo ( $-pO^-$ ) y los grupos carboxilato ( $-COO^-$ ) se titulan con solución de HCl 0,02 N registrando los cambios de volumen y pH.



Se aplicó una modificación con el objetivo de optimizar los tiempos de disolución de la LG (total de (a)120 min, (b)120 min entre las dos etapas de medición) sin afectar las mediciones finales. Para ello, las condiciones evaluadas fueron distintos tiempos de disolución para cada etapa. Para la primera etapa a pH = 8 se estudiaron tiempos de disolución de (a) 30, 60 y 120 min, mientras que para la segunda etapa a pH = 12 fueron (b) 60 y 120 min. Todas las mediciones se realizaron por duplicado.

### Funcionalización de la LG por Hidroximetilación (Peralta and Nicolau, 2021)

Se llevó a cabo la síntesis de 4 LGs hidroximetiladas H-LG<sub>i</sub> (i = 1- 4) adoptando la metodología descrita en Peralta and Nicolau (2021) a 2 temperaturas (50 y 70 °C) y pH (9 y 11). El balón se cargó con solución de F 37 % m/m y se ajustó al pH de la reacción bajo agitación. Luego se adicionó la LG, se ajustó nuevamente a pH y se calentó hasta alcanzar la temperatura de reacción durante 240 min. Las condiciones de reacción se muestran en la Tabla 2.

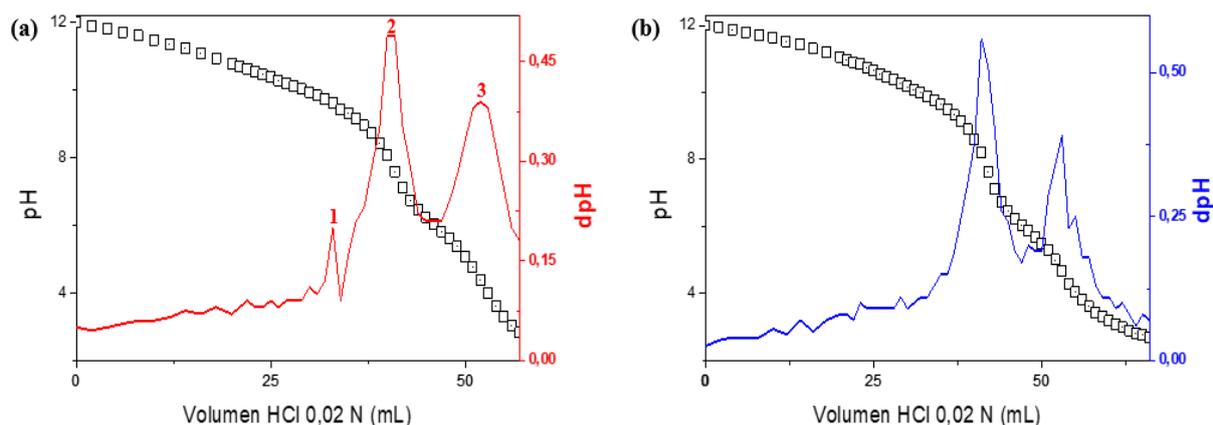
Para el monitoreo de las reacciones se empleó la técnica potenciométrica optimizada en este trabajo.

## Resultados

En la Tabla 1 se muestran las mediciones de grupos  $-pOH$  y  $-COOH$  de la LG obtenidos a partir de la curva de titulación que se visualiza en la Fig. 1 (a).

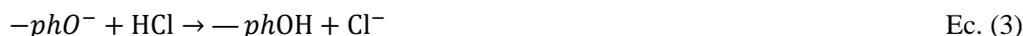
**Tabla 1.** Titulación Potenciométrica: pretratamiento de LG Kraft y Mediciones.

Condiciones:			
pH	a) pH 8, b) pH 12	a) pH 8, b) pH 12	a) pH 8, b) pH 12
Tiempo (min)	a) 120, b) 120	a) 60, b) 60	a) 30, b) 60
Mediciones:			
$-pOH$ (mmol/g)	1,51 ± 0,20	1,60 ± 0,25	1,50 ± 0,24
$-COOH$ (mmol/g)	1,51 ± 0,33	1,62 ± 0,51	1,57 ± 0,15



**Figura 1.** Curvas de titulación y su derivada: (a) LG, y (b) H-LG<sub>4</sub>.

En la curva de titulación se observan 3 puntos de inflexión. A partir del método de la primera derivada se obtiene la curva dpH con 3 máximos (1, 2 y 3) correspondientes a los puntos de equivalencia de la titulación: 1) por exceso de los OH<sup>-</sup>, 2) de los -phO<sup>-</sup>, y 3) de los -COO<sup>-</sup> que se detallan en las Ecs. (2-4).



Los contenidos de -phOH y -COOH se calcularon a partir de las siguientes expresiones:

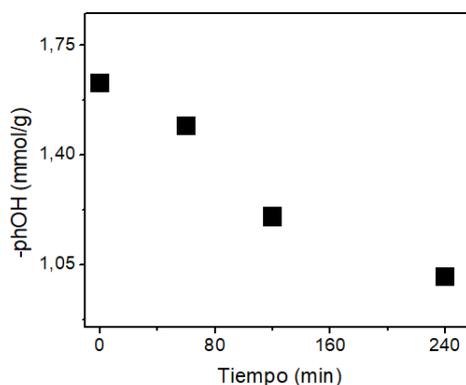
$$-\text{phOH} \left( \frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{(V_2 - V_1) C_{\text{HCl}}}{m} \quad \text{Ec. (5)}$$

$$-\text{COOH} \left( \frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{(V_3 - V_2) C_{\text{HCl}}}{m} \quad \text{Ec. (6)}$$

donde  $V_1$ ,  $V_2$  y  $V_3$  son los volúmenes gastados de HCl para cada punto de equivalencia en mL,  $C_{\text{HCl}}$  es la concentración de la solución estandarizada de HCl 0,02 N y  $m$  es la masa de la muestra en g.

De los resultados de la Tabla 2 se observa que no existen cambios significativos entre las muestras tituladas con un pretratamiento total de (a) 120, (b) 120 min y las correspondientes a (a) 30, (b) 60 min, reduciendo el tiempo total de duración de la técnica en un 38 %.

En la Fig. 2 se muestra el seguimiento de -phOH durante la hidroximetilación para H-LG<sub>4</sub>, con mediciones para un pretratamiento total de muestra de 120 min y en la Tabla 3 las mediciones finales para H-LG<sub>*i*</sub> (*i* = 1- 4) y un pretratamiento total de muestra de ((a) 30, (b) 60 min).



**Figura 2.** Evolución temporal de -phOH para H-LG<sub>4</sub> (tiempo de pretratamiento: (a) 60, (b) 60 min).

**Tabla 2.** Mediciones finales para H-LG<sub>*i*</sub> (*i* = 1- 4) (tiempo de pretratamiento: (a) 30, (b) 60 min).

Ensayo	H-LG <sub>1</sub>	H-LG <sub>2</sub>	H-LG <sub>3</sub>	H-LG <sub>4</sub>
pH	9	9	11	11
T (°C)	50	70	50	70
-phOH (mmol/g)	1,48 ± 0,04	1,38 ± 0,12	1,43 ± 0,11	1,19 ± 0,02
-COOH (mmol/g)	1,39 ± 0,56	1,21 ± 0,42	1,17 ± 0,25	1,39 ± 0,26

La conversión final de grupos -phOH fue de 62 % para H-LG<sub>4</sub> (Tabla 2).

El contenido de grupos -CH<sub>2</sub>OH por reacción entre el F y los -phOH de la LG incrementó en 2, 12, 7 y 31 % para H-LG<sub>*i*</sub> (*i* =1-4), respectivamente; siendo la condición de pH 11 y 70 °C (H-LG<sub>4</sub>) la de mayor conversión. Estos resultados coinciden con nuestro trabajo previo donde la mayor conversión de F fue a pH 11 y 70 °C (Peralta and Nicolau, 2021). Por otra parte, los resultados demuestran que durante la hidroximetilación el F reacciona con los -phOH de LG.

## Conclusiones

Se logró la optimización de la técnica potenciométrica descrita por Bairami-Habashi et al. (2020) para el monitoreo de la reacción de hidroximetilación de una LG Kraft de madera dura como método de cuantificación de grupos  $-\text{phOH}$  con una reducción del 38 % en el tiempo de pretratamiento total de la muestra sin exhibir cambios significativos en la valoración.

Para las condiciones estudiadas se demostró que los  $-\text{phOH}$  de una LG de tipo Kraft de madera dura reaccionan con el F durante la funcionalización por hidroximetilación provocando un incremento de los grupos  $-\text{CH}_2\text{OH}$  y activando la LG para aplicaciones en poliuretanos y adhesivos. La conversión de  $-\text{phOH}$  resultó máxima (31 %) para H-LG4 a pH 11 y temperatura de 70 °C.

## Referencias

- Adler, E. (1957). "Structural Elements of lignin", *Industrial and Engineering Chemistry*, 49(9), 1377–1383.
- Agarwal, A., Rana, M., y Park, J. H. (2018). "Advancement in technologies for the depolymerization of lignin", *Fuel Processing Technology*, 181(August 2018), 115–132.
- Alonso, M. V., Rodríguez, J. J., Oliet, M., Rodríguez, F., García, J., y Gilarranz, M. A. (2001). "Characterization and structural modification of ammoniac lignosulfonate by methylation", *Journal of Applied Polymer Science*, 82(11), 2661–2668.
- Bairami Habashi, R., y 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.
- Chen, Y., Zhang, H., Zhu, Z., y Fu, S. (2020). "High-value utilization of hydroxymethylated lignin in polyurethane adhesives", *International Journal of Biological Macromolecules*, 152, 775–785.
- Dalseno Antonino, L., Rocha Gouveia, J., Ramos de Sousa Júnior, R., Saltarelli Garcia, G. E., Carneiro Gobbo, L., Basílio Tavares, L., y Dos Santos, D. J. (2021). "Reactivity of aliphatic and phenolic hydroxyl groups in kraft lignin towards 4,4'MDI", *Molecules*, 26(8), 1–12.
- Demuner, I. F., Colodette, J. L., Demuner, A. J., y Jardim, C. M. (2019). "Biorefinery Review: Wide-Reaching Products Through Kraft Lignin", *BioResources*, 14(3), 7543–7581.
- Faix, O., Andersons, B., y Zakis, G. (1998). "Determination of carbonyl groups of six round robin lignins by modified oximation and FTIR spectroscopy", *Holzforschung*, 52(3), 268–274.
- 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.
- Gosselink, R. J. A., Abächerli, A., Semke, H., Malherbe, R., Käuper, P., Nadif, A., y Van Dam, J. E. G. (2004). "Analytical protocols for characterisation of sulphur-free lignin", *Industrial Crops and Products*, 19(3), 271–281.
- Jardim, J. M., Hart, P. W., Lucia, L., y Jameel, H. (2020). "Insights into the potential of hardwood kraft lignin to be a green platform material for emergence of the biorefinery", *Polymers*, 12(8), 1795–1820.
- Kazzaz, A. E., Feizi, Z. H., y Fatehi, P. (2019). "Grafting strategies for hydroxy groups of lignin for producing materials", *Green Chemistry*, 21, 5714–5752.
- Lin, S., y Dence, C. (1992). *Methods in Lignin Chemistry*. Nueva York: Springer Series in Wood Science, 83-109
- Malutan, T., Nicu, R., y Popa, V. I. (2008). "Contribution to the study of hydroxymethylation reaction of alkali lignin", *BioResources*, 3(1), 13–20.
- Matsushita, Y. (2015). "Conversion of technical lignins to functional materials with retained polymeric properties", *Journal of Wood Science*, 61, 230–250.

Peralta, M. B., y Nicolau, V. V. (2021). "Proceso para la Hidroximetilación de Lignina Kraft de Eucalipto: Diseño y Optimización", *Actas de Jornadas de Ciencia y tecnología UTN San Francisco*, 267–273.

Serrano, L., Esakkimuthu, E. S., Marlin, N., Brochier-Salon, M.-C., Mortha, G., y Bertaud, F. (2018). "Fast, easy and economical quantification of lignin phenolic hydroxyl groups. Comparison with classical techniques", *Energy Fuels*, 32 (5), 5969–5977.

Vallejos, M. E., Kruyeniski, J., y Area, M. C. (2017). "Second-generation bioethanol from industrial wood waste of South American species", *Biofuel Research Journal*, 15, 654–667.