

Síntesis y Caracterización de Materiales Compuestos de Interés Tecnológico a partir de Lignina Kraft fenolada de frondosas

Synthesis and Characterization of Composite Materials of Technological Interest from Phenolated Hardwood Kraft Lignin

Presentación: 23-24/10/2024

Micaela B. Peralta

GPol, Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional San Francisco, Universidad Tecnológica Nacional – Argentina
Micaelaperalta25@gmail.com

Santiago Dobler

GPol, Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional San Francisco, Universidad Tecnológica Nacional – Argentina
santiagodobler@hotmail.com

Mateo Lesta

GPol, Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional San Francisco, Universidad Tecnológica Nacional – Argentina
ajlesta59@gmail.com

Cristian A. Ferretti

Grupo de Síntesis Orgánica y Materiales (Instituto de Química Aplicada del Litoral) – Argentina
cferretti@fiq.unl.edu.ar

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

La lignina Kraft puede sustituir al fenol en la síntesis de resinas de fenol-formaldehído. En este estudio, se desarrollaron resoles reemplazando entre el 30% y el 50% de fenol por lignina Kraft fenolada bajo condiciones alcalinas. Se observó que un mayor contenido de lignina aumenta la cantidad de formaldehído libre. Al reemplazar el fenol con lignina fenolada, el tiempo de gelificación primero aumenta, pero luego disminuye a concentraciones más altas, lo que indica cambios en la velocidad de reacción y en el reticulado. Los laminados de alta presión con un 30% de lignina fenolada mostraron resistencia al agua hirviendo y a la flexión similares a los laminados industriales convencionales, con aumentos del 38% en el módulo elástico y del 25% en la resistencia a la flexión. Este estudio sugiere que la fenolación alcalina de lignina Kraft es una alternativa prometedora para mejorar las propiedades de los laminados de alta presión.

Palabras clave: Lignina Kraft; Fenolación Alcalina; Laminados Decorativos de Alta Presión

Abstract

Kraft lignin can replace phenol in the synthesis of phenol-formaldehyde resins. In this study, resols were developed by replacing 30% to 50% of phenol with phenolated hardwood Kraft lignin under alkaline conditions. It was observed that an increase in lignin content leads to a higher level of free formaldehyde. As phenol is replaced with phenolated lignin, the gelation time initially increases but then decreases at higher concentrations, indicating changes in the reaction rate and cross-linking. High-pressure laminates with 30% phenolated lignin demonstrated boiling water and bending resistance comparable to conventional industrial laminates, with increases of 34% in elastic modulus and 25% in flexural strength. This study suggests that alkaline phenolation of hardwood Kraft lignin is a promising alternative for improving the properties of high-pressure laminates.

Keywords: Kraft Lignin; Alkaline Phenolation; High-Pressure Decorative Laminates

Introducción

Los laminados termoestables basados en papel se fabrican a partir de láminas de papel saturadas con resinas termoendurecibles, clasificándose en decorativos o estructurales de acuerdo con su aplicación final. Los laminados decorativos de alta presión (HPDL) se utilizan en muebles y revestimientos de interiores debido a su resistencia química, térmica y mecánica. Los HPDL están compuestos por capas de papel Kraft saturado con resina de fenol-formaldehído (PF) del tipo resol, y una superficie de papel decorativo de α -celulosa saturado con resina de melamina-formaldehído (MF). La producción de HPDL incluye tres etapas básicas: síntesis de resinas, impregnación y secado de papeles, y curado mediante compresión a alta presión y temperatura (Nemec, Hájková and Hýsek, 2023).

La búsqueda de soluciones sostenibles ha llevado al uso de biomasa para desarrollar productos químicos que puedan sustituir el fenol (P) en resinas de PF, reduciendo así el impacto ambiental.

La lignina (LG), un polímero natural de la biomasa y subproducto del proceso de fabricación de papel, es una opción prometedora debido a su funcionalidad fenólica, aunque su estructura compleja la hace menos reactiva que el P. Su menor reactividad podría implicar tiempos de prensado más largos y/o temperaturas de prensado más altas si la LG no se funcionaliza. Existen varios métodos químicos para la modificación y activación de la LG, entre los que se destacan la hidroximetilación y la fenolación. Si bien existen numerosos estudios sobre la hidroximetilación de la LG para aplicaciones en HPDL (Taverna et al., 2017), la información sobre fenolación en condiciones alcalinas es escasa. Por otra parte, la eficiencia de la hidroximetilación y fenolación de la LG está influenciada por el tipo de LG utilizada, debido a las diferencias en su estructura química, reactividad y solubilidad. Es crucial considerar las características de la LG disponible para optimizar el proceso de modificación y alcanzar las propiedades deseadas en los resoles resultantes.

Mediante la fenolación (Fig. 1), se pueden aumentar los grupos fenólicos con dos sitios reactivos y reducir el peso molecular de la LG, mejorando la solubilidad y reactividad de la misma, facilitando su uso en resinas, adhesivos y otros materiales avanzados (Gan and Pan, 2019).

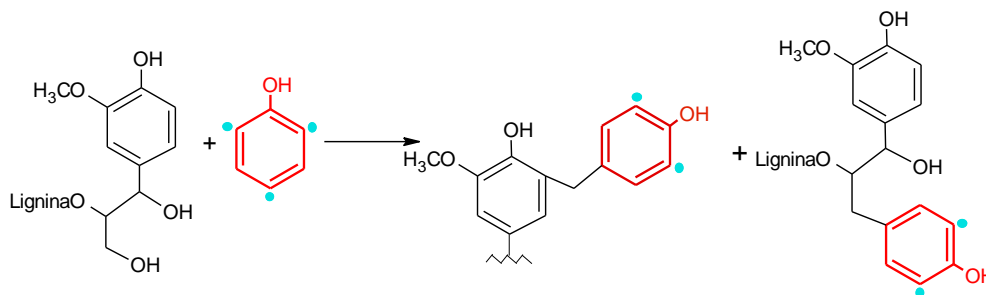


Figura 1. Reacción de fenolación de la LG en condiciones alcalinas.

Actualmente no se produce LG en Argentina, siendo Brasil (Suzano S.A.) el único productor mundial de LG de madera dura.

En trabajos anteriores del grupo se analizaron reemplazos de P con LG Kraft de eucalipto, proporcionada por Suzano S.A. y modificada mediante hidroximetilación para aplicaciones en HPDL (Peralta and Nicolau, 2021, 2022, 2023).

Este trabajo se persiguen dos objetivos: en primer lugar, explorar una nueva vía para la modificación de una LG Kraft de madera dura disponible comercialmente, con la posibilidad de escalar esta técnica en la empresa Centro S.A., productora de HPDL en San Francisco, Córdoba, Argentina. En segundo lugar, se busca estimular el interés de las industrias papeleras locales en la producción de un producto con valor agregado.

Desarrollo

I. Síntesis y caracterización de los resoles

Se sintetizó un resol convencional (PF) y tres resoles por reemplazo de un 30, 40 y 50 % en peso de P por LG Kraft de eucalipto (Suzano S.A.), denominados 30P-LPF, 40P-LPF y 50P-LPF, respectivamente.

La síntesis de todos los resoles se llevó a cabo en un balón de 500 mL equipado con termómetro, condensador, agitador mecánico y manta calefactora. La velocidad de agitación se mantuvo entre 500-600 rpm.

La síntesis de los resoles modificados con LG se llevó a cabo en dos etapas: 1) fenolación alcalina de la LG Kraft, y 2) condensación de la LG fenolada con formaldehído (F).

Para la fenolación de la LG, el balón se cargó con solución de P 91 % y se ajustó a pH entre 9-10. Luego, se agregó lentamente la LG bajo agitación y se reajustó el pH. Se emplearon reemplazos del P inicial en PF del 30, 40 y 50 % por LG. La mezcla se calentó a una velocidad de 1,8 °C/min hasta temperatura de reflujo durante 60 min. Para la etapa de condensación se empleó $[F]^{\circ} = 5,78 \pm 0,26$ mol/L y el pH se ajustó entre 8,5-9. Las reacciones se llevaron a cabo a temperatura de reflujo y se empleó el ensayo de punto de enturbiamiento para el corte de las reacciones.

Para la síntesis de PF, el pH se ajustó entre 8,5-9 con solución de NaOH 34 % empleando una relación molar F/P inicial de $[F]^{\circ}/[P]^{\circ} = 1,05$ y $[P]^{\circ} = 5,7$ mol/L. La mezcla se calentó hasta alcanzar la temperatura de reflujo la cual se mantuvo hasta punto de enturbiamiento positivo. Este ensayo cualitativo consiste en observar la formación de turbidez o "hilo" de resina en agua a temperatura ambiente. El punto de enturbiamiento sirve como un indicador indirecto del grado de polimerización. La solubilidad de la resina en agua disminuye con el incremento del grado de condensación y se manifiesta como un aumento en la turbidez de la solución.

Aunque los resoles 30P-LPF, 40P-LPF y 50P-LPF resultaron ser emulsiones estables, el resol PF mostró separación de fases. Antes de ajustar el índice de fluidez de todos los resoles a $13 \pm 0,5$ s empleando alcohol como diluyente y alcanzando contenidos de sólidos entre el 40-45 %, se descartó la fase acuosa del resol PF.

Al final de las reacciones, luego de la adición del diluyente, se midió pH a 25 °C utilizando un pHmetro marca HANNA modelo HI 8424, tiempo de flujo en copa Ford #4 a 30 °C, sólidos a 105 °C durante 2 h, y tiempo de gelificación cuyo ensayo consiste en medir el tiempo que demoran en gelificar 5 g de resina en un baño de silicona a 150 °C. Además, se midió el F libre por el método de oximación volumétrico (ISO 11402), que se basa en la reacción del F con clorhidrato de hidroxilamina.

II. Impregnación y secado de papeles

Los resoles se emplearon para la impregnación de papeles del tipo Kraft de 140 g/m². La impregnación se realizó manualmente sumergiendo los papeles en resina y eliminando el exceso por compresión entre dos varillas de vidrio. Los papeles impregnados se secaron en estufa a 105 °C durante 8 min.

El contenido de volátiles y de materia soluble en acetona son mediciones indirectas del grado de condensación y reticulación de las resinas. La carga y el contenido de volátiles se calculó según las ecuaciones (1) y (2). Para ello se pesaron muestras de papel Kraft crudo y de los papeles impregnados secos de 5x5 cm (m_1 y m_2 , respectivamente). Luego, los papeles impregnados secos se secaron en estufa a 105 °C durante 5 min, se enfriaron en desecador y se volvieron a pesar (m_3).

$$\text{Carga, \%} = \frac{(m_2 - m_1)}{m_2} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Volátiles, \%} = \frac{(m_2 - m_3)}{m_2} \times 100 \quad (2)$$

Para la cuantificación de materia soluble en acetona se curaron papeles impregnados secos de 5x5 cm durante 0 (materia soluble inicial), 5, 15, 30 y 45 min a 105 °C en estufa y se sumergieron en acetona durante 10 min.

III. Manufactura de HPDL

Los laminados sin superficie decorativa (HPL) se obtuvieron mediante moldeo compresión de un conjunto de tres papeles impregnados secos, mientras que para los HPDL se adicionó un papel decorativo blanco saturado con resina de MF con el propósito de identificar problemas de difusión de la resina de color marrón a la superficie (Fig. 2). 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 la temperatura ambiente hasta la temperatura de curado, la cual se mantuvo durante 10 min, seguido de una etapa de enfriamiento hasta alcanzar la temperatura ambiente.



Figura 2. HPL (arriba) y HPDL (abajo) manufacturados en prensa de laboratorio.

Se realizó una inspección visual de la superficie de los HPDL y se evaluó su resistencia al agua hirviendo conforme a la norma IRAM 13367, la cual consistió en medir los incrementos de masa y espesor de los HPDL luego de 2 h de inmersión en agua hirviendo. Para aquellos HPDL que no mostraron defectos (delaminación o ampollado), se evaluó el desempeño en flexión en tres puntos de los correspondientes HPL utilizando una Máquina de Testeo Universal INSTRON modelo 4467. El ensayo se realizó por quintuplicado utilizando probetas de 58x12 mm. Además, los resultados se compararon con las mediciones de un HPL industrial basado en PF convencional.

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran los resultados de caracterización de los resoles finales, de los papeles impregnados secos y los HPDL.

Tabla 1. Caracterización de los resoles, papeles impregnados secos y HPDL. Desviaciones entre paréntesis.

		PF	30P-LPF	40P-LPF	50P-LPF	
<i>Resoles:</i>	F libre, %	0,06 (0,01)	1,42 (0,01)	1,82 (0,06)	2,47 (0,01)	
	Tiempo de gelificación, min	15,51 (0,72)	19,81 (1,74)	17,97 (0,75)	14,33 (2,86)	
	Tiempo de flujo, s	13,89 (0,69)	13,21 (0,18)	13,74 (0,28)	13,68 (0,06)	
	Sólidos, %	45,10 (0,30)	45,11 (0,82)	43,63 (0,85)	40,24 (0,95)	
<i>Papeles impregnados:</i>	Carga, %	33,5	31,2	30,5	29,1	
	Volátiles, %	5,55	5,38	5,08	5,12	
<i>HPDL:</i>	Resistencia al agua hirviendo	Δ Masa, %	8,82 (0,66)	7,46 (0,18)	12,17 (0,16)	25,87 (1,38)
		Δ Espesor, %	11,74 (1,43)	9,27 (1,69)	18,14 (0,54)	23,85 (3,97)
	Observaciones	Delamina	–	–	–	+
		Ampolla	–	–	+	–

Al final de las reacciones, el F libre aumenta con el incremento de LG posiblemente debido a la menor reactividad de la LG en comparación con el P. De modo similar, para un reemplazo del 30 % de P por LG, el tiempo de gelificación aumenta de 15,5 a 19,8 min, indicando que la LG está reduciendo la velocidad de la reacción de polimerización debido a su menor reactividad. Sin embargo, los valores de tiempo de gelificación disminuyen con el incremento de LG sugiriendo un mayor grado de condensación. Al aumentar el reemplazo a 50 %, el tiempo de gelificación disminuye a 14,3 min, lo que podría indicar que una mayor proporción de LG está generando efectos diferentes, como un mayor reticulado o un cambio en la dinámica de la reacción. Estos cambios pueden ser atribuidos a la interacción entre la LG y otros componentes de la mezcla como el F libre, así como a la influencia de la concentración de LG en la red de polimerización que serán motivo de estudio en próximos trabajos.

Al final de la etapa de impregnación y secado, todos los papeles impregnados secos exhibieron valores de carga y volátiles en el rango de 29,1-33,5 % y 5,1-5,6 %, respectivamente (Tabla 1). Sin embargo, los valores de materia soluble inicial fueron de 25,4 % para PF y de 18,2 %, 7,6 % y 3,2 % para 30P-LPF, 40P-LPF y 50P-LPF, respectivamente. Estos resultados sugieren un mayor grado de solubilidad de PF en acetona dado su mayor carácter hidrofóbico (separación de fases durante la síntesis) en comparación a los resoles modificados con LG. Por otra parte, en la Fig. 3 se muestran las evoluciones del contenido de materia soluble en función del tiempo de curado. Como era de esperar, el contenido de materia soluble disminuye con el incremento del tiempo de curado debido al mayor grado de reticulación de las resinas. Este efecto aumenta con el incremento de LG de manera consistente con los valores de tiempo de gelificación.

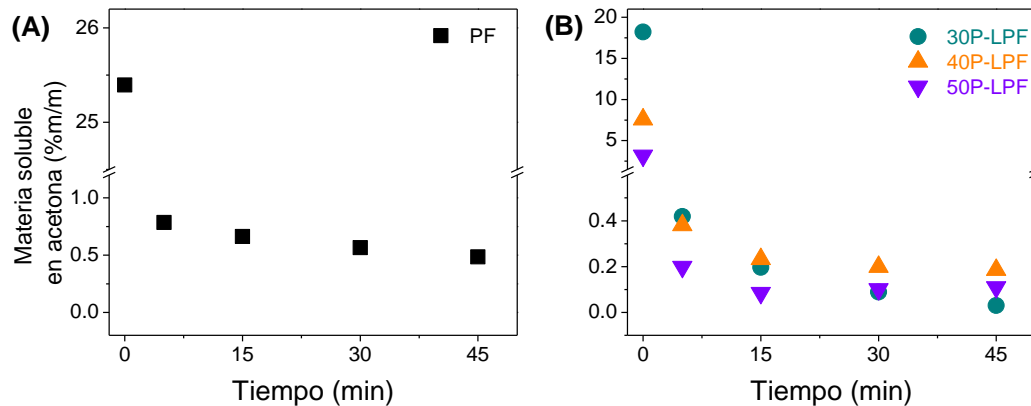


Figura 3. Materia soluble en acetona de papeles saturados con: (A) Resol convencional, y (B) Resoles fenolados.

No se observaron problemas de traspase de la resina en ninguno de los HPDL (Fig. 2). Para el ensayo de resistencia al agua hirviendo, se observaron defectos como delaminación en 50P-LPF, y ampollado en 40P-LPF (Tabla 1). Los incrementos de masa y espesor aumentan conforme aumenta el contenido de LG Kraft, debido a una mayor hidrofiliidad de la resina. Los resultados cumplen con la norma AS/NZS 2924.1:1998 (Δ masa < 19 %, Δ espesor < 21 %) hasta un 40 % de reemplazo en peso de P.

El HPL saturado con resina 30P-LPF fue sometido a ensayos de resistencia al agua hirviendo y flexión en tres puntos, comparándolo con un HPL industrial (Tabla 2). Ambos incrementos, en masa y en espesor, cumplen con la norma AS/NZS 2924.1:1998, siendo ligeramente mayores para HPL modificado con LG. Además, se observó un incremento del 34% del módulo elástico y del 25 % de la resistencia a la flexión para HPL modificado con 30 % de LG fenolada en comparación con el laminado industrial.

Tabla 2. Caracterización de HPL. Desviaciones entre paréntesis.

Ensayo	HPL	30P-LPF laboratorio	PF industrial
Flexión	Módulo Elástico, GPa	19,3 (2,0)	14,0 (1,2)
	Tensión, MPa	201 (11,2)	161 (11,1)
Resistencia al agua hirviendo	Δ Masa, %	15,1 (2,8)	13,5 (0,9)
	Δ Espesor, %	13,7 (0,7)	4,2 (1,9)

Conclusiones

El incremento de LG en la síntesis de resoles obtenidos a partir de LG fenolada afecta tanto la reacción de polimerización como las propiedades finales del material. A medida que se reemplaza P con LG fenolada, se observa un aumento inicial en el tiempo de gelificación, lo que sugiere una reducción en la velocidad de reacción. Sin embargo, a mayores

concentraciones de LG, el tiempo de gelificación disminuye, indicando un posible aumento en el reticulado o un cambio en la dinámica de la reacción.

En cuanto al contenido de materia soluble en los papeles impregnados secos, éste disminuye con el tiempo de curado, lo que sugiere un mayor grado de reticulación, especialmente con mayores cantidades de LG, de acuerdo con los valores de tiempo de gelificación. Sin embargo, los ensayos de resistencia al agua hirviendo en los HPDL revelan ciertos defectos, como delaminación en resinas con un 50 % de P y ampollado en aquellas con un 40 %.

El HPL obtenido a partir de un 30 % de LG no mostró defectos significativos y cumplió con la norma AS/NZS 2924.1:1998, aunque presentó ligeros incrementos en masa y en espesor en comparación con un HPL industrial. Además, el HPL obtenido a partir de LG fenolada exhibió un incremento del 38 % en el módulo elástico y del 25 % en la resistencia a la flexión.

Estos resultados demuestran el potencial de la LG de frondosas fenolada como sustituto parcial de P en la producción de HPDL. En trabajos futuros, se validará esta tecnología en entorno relevante y se avanzará hacia la obtención de un prototipo industrial.

Referencias

AS/NZS 2924.1:1998. ISO 4586-1:1995. High-pressure decorative laminate sheets made from thermosetting resins.

Gan, L., y Pan, X. (2019). "Phenol-Enhanced Depolymerization and Activation of Kraft Lignin in Alkaline Medium", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58(19), 7794–7800.

IRAM 13371(1970). "Laminados plásticos termoestables, decorativos. Método de determinación de la resistencia superficial al agua hirviendo".

ISO 11402:2004. Phenolic, amino and condensation resins — Determination of free-formaldehyde content (2004).

Nemec, M., Hájková, K., y Hýsek, S. (2023). "Paper-Based Laminates Impregnated with a Hybrid Lignin-Phenol-Formaldehyde". *Materials*, 16, 2669-2683.

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

Peralta, M. B., y Nicolau, V. V. (2022). "Evaluación de defectos en superficie y volumen de un laminado decorativo biobasado: Síntesis de resina de lignina-fenol-formaldehído", *Jornadas de Ciencia y Tecnología 2022*, 306–311.

Peralta, M. B., y Nicolau, V. V. (2023). "Lignin-Phenol-Formaldehyde Resol for High Pressure Decorative Laminates: Evaluation of Lignin Levels on Final Properties", *WCCE11 - 11th World Congress of Chemical Engineering*.

Taverna, M. E., 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.