

# ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LIGNOSULFONATO DE CALCIO EN MEDIO ALCALINO.

*El Mansouri Nour-Eddine , Joan Salvadó*  
*Departament d'Enginyeria Química, Universitat Rovira i Virgili*  
*Avda. Països Catalans, 26, 43007 TARRAGONA*  
*Tel : 977558656 Fax: 977558544 e-mail: [mansouri@urv.cat](mailto:mansouri@urv.cat)*

## RESUMEN

Se ha estudiado el comportamiento del lignosulfonato calcio en medio alcalino para mejorar su reactividad en fin de incorporarlo en adhesivos para paneles. Se ha determinado el contenido de los hidroxilos fenólicos, protones aromáticos, peso molecular medio en peso, peso molecular medio en número y el contenido del lignosulfonato para todas las ligninas obtenidas en diferentes condiciones de reacción. Las técnicas utilizadas fueron: La espectroscopía ultravioleta, resonancia magnética nuclear protónica y la cromatografía de permeación de gel (GPC).

Usando el diseño factorial hemos estudiado el efecto de la temperatura y el tiempo de reacción sobre las propiedades del lignosulfonato. Los rangos explorados son 116-180°C y 18-103min para la temperatura y el tiempo de reacción, respectivamente. Los mapas de contornos generados muestran que los dos factores estudiados afectan a las propiedades de la lignina en el rango estudiado. Los hidroxilos fenólicos, los protones aromáticos y el contenido del lignosulfonato aumentan con el aumento de la severidad del tratamiento. Los pesos moleculares medios en peso, en número y el porcentaje del sólido recuperado disminuyen con el aumento de la severidad del tratamiento.

## PALABRAS CLAVES

Lignosulfonato, caracterización, reactividad, resina fenol-formaldehído, grupos funcionales.

## ABSTRACT

A study of calcium lignosulfonate behavior in alkaline medium for reactivity enhancement to incorporate it in adhesives for panels was carried out. The phenolic hydroxyl content, aromatic protons,  $M_w$ ,  $M_n$  and lignosulfonate content of all reacted lignins were determined. Techniques used were UV-spectroscopy, proton nuclear magnetic resonance spectroscopy, and aqueous gel permeation chromatography (GPC).

Using the factorial design, the effects of temperature and reaction time on lignin properties have been studied. The reaction conditions studied were between 116-180 °C for temperature and between 18-103 min for reaction time. Contours from estimated response surfaces show that the two factors affect lignin properties within the ranges studied. The phenolic hydroxyl, aromatic protons and lignosulfonate content increases by increasing the treatment severity. Average weight molecular weight ( $M_w$ ), Average number molecular weight ( $M_n$ ) and solid yield percent decrease by increasing the treatment severity.

## KEYWORDS

Lignosulfonate, characterization, reactivity, phenol-formaldehyde resin, functional groups.

## INTRODUCCIÓN

Las ligninas se obtienen por diferentes procesos de pulpeo en la industria papelera y recientemente del proceso de producción de bioetanol. De los distintos tipos disponibles comercialmente el lignosulfonato existe en grandes cantidades (Gosselink y col., 2004). El mayor objetivo de las investigaciones respecto al uso de la lignina se ha centrado en su incorporación en adhesivos para paneles. Una discusión completa del desarrollo de adhesivos modificados por lignina ha sido desarrollado por Pizzi (Pizzi y Mittal, 2003). Actualmente, la tendencia para mejorar el valor añadido

de este subproducto se ha extendido a diferentes áreas en los que se destacan su uso para mejorar el índice de octano en combustibles de transportes a partir de la obtención de moléculas tipo aril-alquil éteres (Miller y col., 1999).

La reactividad de las ligninas industriales es muy baja comparado a las resinas fenólicas por su bajo contenido de hidroxilos fenólicos, su alta sustitución en el anillo aromático y el impedimento estérico que se presentan en su estructura molecular (Vázquez y col., 1999). Por estas razones, sólo unas cantidades limitadas de ligninas industriales pueden ser utilizadas directamente en la formulación de adhesivos sin afectar negativamente sus propiedades (Nimz, 1983). Sin embargo, es posible conseguir un alto porcentaje de sustitución usando ligninas modificadas. El objetivo de estas modificaciones es aumentar su reactividad, aumentando su funcionalidad, a través de su desmetilación, hidroximetilación y fenolación (Tahir y Sellers., 1990; Pizzi, 1994).

Existen algunos estudios que persiguen obtener una lignina con alta funcionalidad adaptando las condiciones de operación del propio proceso de pulpeo, sin perder calidad en la pasta obtenida (Fernández y col., 2004; Vázquez y col., 1999). Desafortunadamente, estos estudios han confirmado que un tratamiento a altas severidades contribuye a la producción de lignina con alta funcionalidad acompañado con una pérdida en la calidad de la pasta fabricada. Estas condiciones no pueden utilizarse ya que la pasta de celulosa es el producto principal de la economía del proceso.

La hidrólisis de la lignina, sea en medio alcalino o ácido, degrada las moléculas de la lignina y genera nuevos grupos hidroxilos fenólicos. La hidrólisis alcalina de la lignina genera productos reactivos útiles para la reacción de condensación en los adhesivos fenólicos que pueden incorporarse directamente en el proceso de síntesis de las resinas fenólicas. También se puede producir un lignosulfonato con buenas características para su comercialización como compuesto fenólico destinado a su incorporación en adhesivos mediante un proceso simple. Aunque se pueden generar cantidades importantes de dichos compuestos fenólicos con la hidrólisis ácida de la lignina, realizada en medio no acuoso, se deben separar del medio orgánico antes de su utilización. Además, Muller ha demostrado que la hidrólisis ácida no es compatible con el proceso normal de la síntesis de las resinas fenólicas (Muller y col., 1984).

Así pues, hemos intentado seguir el comportamiento del lignosulfonato en medio alcalino buscando determinar las condiciones en qué se puede producir una lignina que presenta las mejores características estructurales par su uso en adhesivos para paneles. El cambio estructural y la pureza del lignosulfonato se han estudiado mediante la resonancia magnética nuclear protónica, espectroscopía UV y GPC.

## **EXPERIMENTAL**

### **Material utilizado**

El lignosulfonato de calcio utilizado en el presente trabajo proviene de coníferas y fue adquirido a la empresa LignoTech Ibérica-España. Sus principales características incluyen la fórmula  $C_9(C_9H_{11,18}O_{4,94}N_{0,003}S_{0,40}(OCH_3)_{0,73})$ , contenido en lignosulfonato 62,5%, contenido de cenizas 9,30%, los grupos hidroxilos fenólicos 1,15% (El Mansouri y Salvadó, 2006).

### **Hidrólisis alcalina del lignosulfonato**

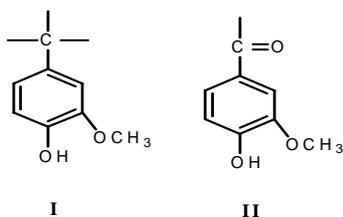
El lignosulfonato utilizado estaba en forma de sólido. En un vaso de precipitado se disuelve una cantidad de lignina en una solución de hidróxido de sodio (2% en peso) en relación de peso Sólido / líquido = 1/10 (pH resultante fue de 12.7). La disolución obtenida se transfiere al microreactor, de acero inoxidable diseñado para resistir las diferentes severidades (temperatura, tiempo y presión) estudiadas y cuya capacidad es de 25ml. Dichos microreactores se sumergen en un baño de aceite para su reacción en las condiciones planteadas (tabla 1). En valores medios, se necesita unos 7-8 minutos para llegar a la temperatura de reacción partiendo de la temperatura ambiente para casi todas las condiciones.

Al final de la reacción se enfría el contenido de los microreactores hasta temperatura ambiente. Posteriormente, se abren los reactores y se transfiere su contenido a otro recipiente para determinar el pH del medio reactante. La lignina se recupera en forma sólida mediante una evaporación a

presión reducida después de la neutralización del medio reactante (pH=7). Las diferentes muestras obtenidas se secaron a vacío y se pesaron para determinar el contenido del sólido recuperado. En total se han realizado 11 reacciones de hidrólisis. Posteriormente, la lignina ha sido analizada en términos de los grupos hidroxilos fenólicos, protones aromáticos y las distribuciones de los pesos moleculares tal y como se muestra en la tabla 1 con las técnicas que se mencionan seguidamente.

### Determinación de los hidroxilos fenólicos

La espectroscopía ultravioleta permitió determinar el contenido de hidroxilos fenólicos (Zakis, 1994), expresado como el porcentaje de las estructuras fenólicas tipo I y II (figura1) que presentan una posición C-3 libre en el anillo aromático, deseables en la formulación de adhesivos para paneles.



**Figura1:** Estructuras fenólicas con posición C-3 libre en el anillo aromático determinadas en la lignina.

### Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones

Esta técnica permite seguir la evolución del contenido de los protones aromáticos en la lignina durante su reacción (Alonso y col., 2001). Se ha seguido la evolución del área del pico >6ppm de los protones aromáticos en las unidades fenólicas de la lignina. El porcentaje de los protones aromáticos se ha referido al área total de las resonancias dentro de una región específica sin tener en cuenta el área del disolvente utilizado.

### Distribuciones de los pesos moleculares

Las distribuciones de pesos moleculares de las ligninas han sido determinadas con cromatografía de permeación de gel (GPC) en medio acuoso descrita por Chen (Chen y Li, 2000). Se han utilizado patrones de polietileno glicol (PEG) para el calibrado y se ha seguido el procedimiento normal de cálculo desarrollado por Yau (Yau y col., 1979).

### Determinación del contenido del lignosulfonato

El método consiste en determinar cuantitativamente el contenido de la lignina disuelta en agua o en otros disolventes orgánicos. Su determinación se realizó mediante espectrofotometría UV-VIS a una longitud de onda de 232.5nm (Alonso y col., 2001).

### Diseño experimental y análisis estadístico

Para estudiar y cuantificar los efectos de las variables sobre los parámetros que definen eficientemente las propiedades de la lignina, hemos usado un diseño factorial de experimentos similar al usado para investigar el comportamiento de la lignina durante el proceso organosolv (Fernández y col., 2004; Gilarranz y col., 2000). Se ha seguido la metodología de la superficie de respuesta utilizando un diseño central compuesto. Este diseño permite estudiar el efecto de dos factores en 11 experimentos en bloque singular. Los dos variables fueron el tiempo (**tr**) y la temperatura (**Tr**) de reacción; y las respuestas estudiadas fueron los hidroxilos fenólicos, porcentaje del sólido recuperado, protones aromáticos, contenido en lignosulfonato,  $M_w$  y  $M_n$ . Los rangos explorados fueron 116-180°C y 18-103 min para la temperatura y el tiempo de reacción respectivamente. El orden de los experimentos se ha aleatorizado completamente. La matriz experimental con los resultados se muestran en la tabla1. Las diferentes respuestas han sido analizadas con el programa STATGRAPHICS PLUS 5.0.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Hidrólisis alcalina

Dada la concentración del hidróxido de sodio utilizada, el porcentaje adecuado de la solución de lignina es alrededor del 10%. Los valores de pH de todas las soluciones de ligninas reaccionadas fueron entre 8.50-9.50. Sin ninguna excepción, el pH de estas soluciones disminuye incrementando la severidad del tratamiento. Esta disminución en el pH es consecuencia de la formación de compuestos ácidos que a su vez reaccionan con el hidróxido de sodio provocando su neutralización.

### Diseño de los experimentos

Los variables de respuesta del diseño de experimentos incluyen el rendimiento del sólido recuperado, contenido en lignosulfonato, los hidroxilos fenólicos, protones aromáticos,  $M_w$  y  $M_n$  (tabla 1).

**Tabla 1:** Resultados del diseño de experimentos.

Muestras	Tr (°C)	tr (min)	R (%)	LS (%)	OH-fen (%)	H-arilos (%)	$M_w$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)
LS <sub>0</sub>	-	-	-	62.5	1.15	10.25	8512	1377
LS <sub>1</sub>	125	30	96.78	66.5	2.09	12.55	6917	1383
LS <sub>2</sub>	125	90	93.73	68.4	2.25	12.26	5820	1277
LS <sub>3</sub>	170	30	92.90	68.3	2.27	12.42	5392	1290
LS <sub>4</sub>	170	90	87.15	70.8	2.51	14.42	4634	1148
LS <sub>5</sub>	147.5	60	90.49	66.9	2.39	12.40	5520	1346
LS <sub>6</sub>	147.5	60	90.95	66.8	2.45	12.41	5740	1290
LS <sub>7</sub>	147.5	60	90.86	66.1	2.39	11.65	5810	1277
LS <sub>8</sub>	180	60	87.32	69.6	2.49	12.72	4718	1228
LS <sub>9</sub>	116	60	95.84	64.3	2.02	12.76	7025	1380
LS <sub>10</sub>	147.5	18	94.56	65.4	2.30	12.54	6125	1330
LS <sub>11</sub>	147.5	103	89.74	66.8	2.54	12.89	5290	1280

Tr(°C): Temperatura de reacción, tr(min): tiempo de reacción, R(%): Rendimiento del sólido recuperado, OH-fen(%): Contenido de hidroxilos fenólicos, H-arilos (%): porcentaje de protones aromáticos,  $M_w$ (g/mol): Peso molecular medio en peso,  $M_n$  (g/mol): Peso molecular medio en número.

### Rendimiento en sólido

El mapa de contornos correspondiente al Rendimiento en sólido (figura 2) indica que un incremento en la severidad del tratamiento contribuye a una disminución de la cantidad del lignosulfonato recuperado. La misma tendencia ha sido observada por Miller (Miller y col., 1999) estudiando la despolimerización de la lignina con diferentes bases en medio orgánico en microreactores en modo discontinuo. Esto se debe a la evaporación, durante la fase de recuperación, de los compuestos volátiles generados a altas severidades del tratamiento durante la reacción. Así pues, si se pretende recuperar el máximo de sólido (99.08%) se debe trabajar en las condiciones correspondientes a los extremos bajos de diseño (Tr=116°C, tr=18 min).

### Contenido de hidroxilos fenólicos

El mapa de contornos para los hidroxilos fenólicos (figura 3) muestra que un incremento en la severidad del tratamiento contribuye de forma espectacular al incremento en el contenido de los hidroxilos fenólicos. El aumento de dichos grupos es atribuido a la ruptura de los enlaces  $\alpha$ - y  $\beta$ -éteres. En efecto, la ruptura, de dichos enlaces,  $\alpha$ -O-4 y  $\beta$ -O-4, da lugar a un aumento de grupos hidroxilos en la posición 4 del anillo aromático (Sarkanen y col., 1990).

Los valores encontrados para los hidroxilos fenólicos en las diferentes ligninas reaccionadas oscilan entre 2.1-2.6%. Valores altos de dichos grupos, son más deseables en ligninas destinadas para formular adhesivos basados en el uso de la lignina, se han encontrado en las muestras LS<sub>4</sub>, LS<sub>8</sub>, y LS<sub>11</sub> correspondientes a las altas severidades del tratamiento.

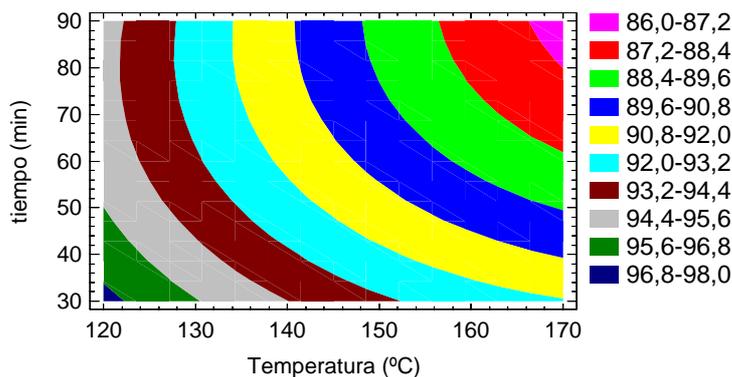


Figura 2: Rendimiento en sólido (%). Mapa de contornos.

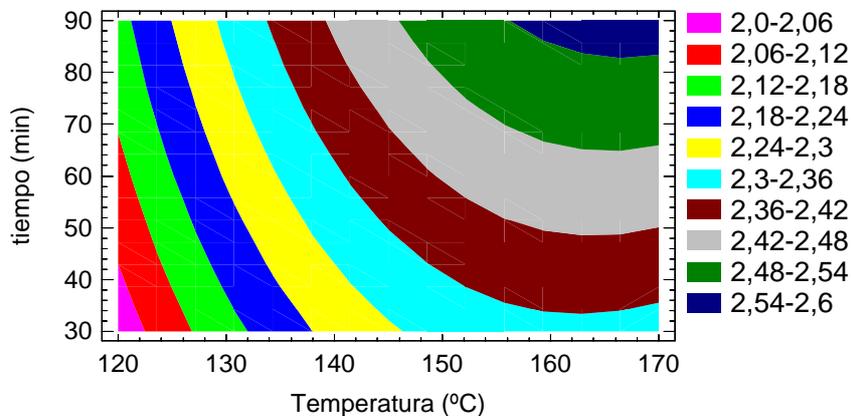


Figura 3: Hidroxilos fenólicos (%). Mapa de contornos.

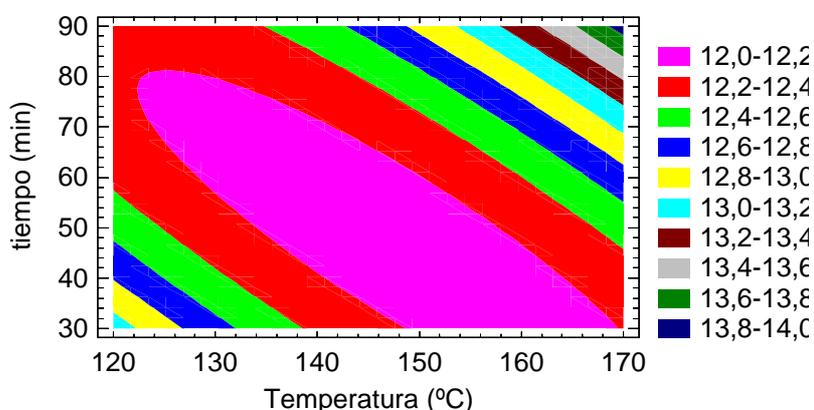
### Contenido de protones aromáticos

En todos los experimentos realizados (tabla1), las ligninas reaccionadas presentan un alto contenido de protones aromáticos respecto a la lignina original. El mapa de contornos generado (Figura 4) muestra que a temperaturas bajas, el aumento del tiempo de reacción provoca una disminución del contenido de los protones aromáticos. Esto se debe probablemente a las reacciones de condensación de la lignina que son frecuentes en el medio alcalino. Por el contrario, a altas temperaturas, el incremento del tiempo de reacción resulta en un aumento del contenido de los protones aromáticos. Así, se ha encontrado un alto contenido de protones aromáticos en LS<sub>4</sub>, LS<sub>8</sub> y LS<sub>11</sub>. Esto se debe al bajo grado de sustitución en el anillo aromático respecto a la lignina original. Por lo tanto, se espera que se puede introducir un elevado contenido de grupos hidroximetilo en el anillo aromático durante su reacción con el formaldehído, o en la formulación de resinas lignina-fenol-formaldehído.

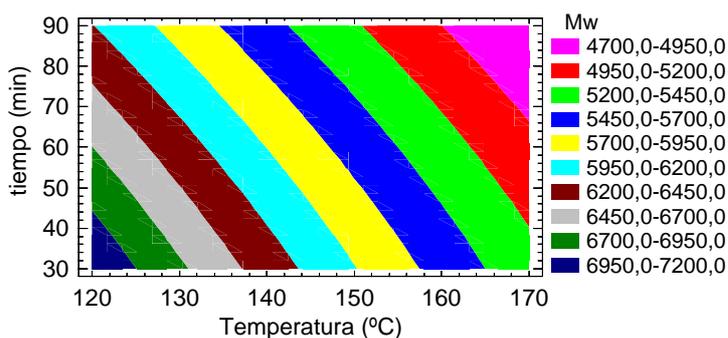
### Peso molecular medio en peso (M<sub>w</sub>)

El mapa de contornos generado (figura 5) indica que un aumento en la severidad del tratamiento contribuye drásticamente a una disminución del peso molecular medio en peso (M<sub>w</sub>), y por consiguiente, una extensiva despolimerización de las moléculas de la lignina. La disminución del peso molecular en peso está corroborado por el incremento en los grupos hidroxilos fenólicos. Esto se debe principalmente a la rotura de los enlaces éteres-  $\alpha$  y  $\beta$ . En efecto, la rotura de estos enlaces produce una disminución del peso molecular de la lignina. El rango de peso molecular determinado (4634-6917g/mol) es bajo comparando a otros señalados en la literatura del análisis del lignosulfonato (Chen y Li, 2000). Con el objetivo de minimizar el peso molecular medio en peso dentro del intervalo

estudiado se puede trabajar a una temperatura de 180°C y un tiempo de 103 minutos. El peso molecular correspondiente a esta condición es 4362.1(g/mol).



**Figura 4:** Contenido de protones aromáticos (%). Mapa de contornos.



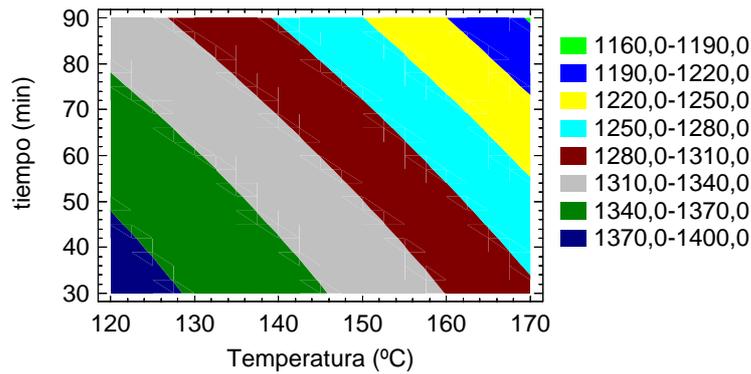
**Figura 5:** Peso molecular medio en peso M<sub>w</sub> (g/mol). Mapa de contornos.

### Peso molecular medio en número (M<sub>n</sub>)

El mapa de contornos obtenido (Figura6) muestra que el aumento en la severidad del tratamiento conduce a una disminución del peso molecular medio en número y por consiguiente un peso molecular medio en número de las diferentes ligninas despolimerizadas muy bajo. La disminución del peso molecular medio en número tiene las mismas explicaciones ya señaladas por el peso molecular medio en peso. El rango de M<sub>n</sub> determinado para todas las ligninas reaccionadas esta entre 1148-1383 g/mol. Para obtener un bajo peso molecular medio en número, se puede operar a una temperatura de 180°C y un tiempo de 103 minutos para obtener un M<sub>n</sub> de 1085,69 (g/mol).

### Polidispersidad

La polidispersidad de las ligninas reaccionadas también disminuye aumentando la severidad del tratamiento. Este parámetro presenta valores de entre 3.8-4.1 para LS<sub>8</sub>, LS<sub>11</sub> y LS<sub>4</sub>. En efecto, el incremento de la severidad del tratamiento aumenta la fragmentación de la lignina y conduce a la obtención de una distribución más estrecha de pesos moleculares. Este comportamiento ha sido reportado por Gilarránz (Gilarránz y col., 2000), quien ha observado la disminución de la polidispersidad, de diferentes fracciones de lignina recuperada, con el aumento de la severidad del tratamiento durante el proceso de pulpeo organosolv con metanol.

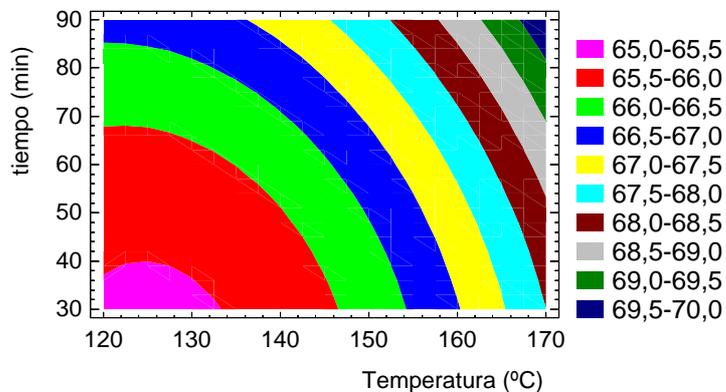


**Figura 6:** Peso molecular medio en número  $M_n$  (g/mol). Mapa de contornos.

### Contenido del lignosulfonato

El mapa de contornos obtenido (figura7) muestra que un incremento de la severidad del tratamiento incrementa el contenido en el lignosulfonato, generando una lignina más pura que la lignina original. Esto se debe esencialmente, a la degradación de los carbohidratos en compuestos volátiles y su subsiguiente evaporación en el proceso de aislamiento.

Para obtener un lignosulfonato con alto contenido del lignosulfonato se debe operar a una temperatura de 180°C y a un tiempo de reacción de 103 minutos para obtener una lignina con un contenido de lignosulfonato del orden de ~ 72%.



**Figura 7:** Contenido de lignosulfonato (%). Mapa de contornos.

### AGRADECIMIENTOS (apartado opcional)

Los autores agradecen a la empresa Ligno-Tech Ibérica por habernos suministrado la lignina estudiada. Universidad Rovira y Virgili-URV (financiación de la beca), y al Ministerio de Educación y Ciencia, financiando el proyecto ENE2004-07624-C03-03, Generalitat de Catalunya, financiando el proyecto 2005SGR00580.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Alonso. M. V., J. J. Rodríguez., Oliet. M., Rodríguez. F., García. J., Gilarranz. M. A., **2001**. Characterization and structural modification of ammoniac lignosulfonate by methylation. Journal of applied polymer science, vol. 82. 2661-2668.
2. Chen, F., Li. J., **2000**. Aqueous gel permeation chromatographic methods for technical lignins. Journal of wood chemistry and technology. 20(3). 265-276.
3. Gilarranz. M. A., Rodríguez. F., Oliet. M. **2000**. Lignin Behavior During the autocatalyzed methanol pulping of Eucalyptus Globulus: Changes in molecular weight and functionality. Holzforschung. 54. 373-380.
4. Gosselink, R.J.A., de Jong, E., Guran. B., Abächerli. A. **2004**. Co-ordination network for lignin-standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). Industrial Crops and Products. 20, 121-129.
5. El Mansouri N. E., Salvadó. J. **2006**. 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, 8-16.
6. Fernández. A., Oliet. M., Gilarranz. M. A., Alonso. M. V., Rodríguez. F. **2004**. Caracterización de Ligninas Organosolv procedentes de Kenaf (hibiscus Cannabinus L). Congreso Ibero Americano de Celulosa y Papel.
7. Miller, J.E., Evans, L., Littlewolf, A., trudell, D.E. **1999**. Batch microreactor studies of lignin and lignin model compounds depolymerization by bases in alcohol solvents. Fuel (78). 1363-1366.
8. Muller, P.C., Kelly, S.S., Glasser, W.G. **1984**. Engineering plastics from lignin. IX. Phenolic resin synthesis and characterization. Journal of adhesion. 17. 185-206.
9. Nimz, H.H., **1983**. Lignin-based wood adhesives. In Pizzi, A. (Eds), Wood Adhesives Chemistry and Technology, Marcel Dekker, New York, pp. 247-288.
10. Pizzi, A., **1994**. Advanced wood adhesives Technology. Marcel Dekker, New York, pp, 219-241.
11. Pizzi, A and Mittal, K.L, **2003**. Handbook of Adhesive Technology, 2nd Edition, Marcel Dekker Inc., New York, pp 1022.
12. Sarkanen, K.V.,. **1990**. Chemistry of solvent pulping. Tappi journal. 73(10). 215-219.
13. Tahir, P.M., Sellers, T.Jr. **1990**. Organosolv lignin-modified phenolic resins for plywood adhesives. Proceeding of division 5, XIX IUFRO World Congress, Montreal, Canada, 207-214.
14. Vázquez. G., Freire. S., Rodríguez-Bona. C., González. J., Antorrena. G., **1999**. Structures and reactivities with formaldehyde, of some acetosolv pine lignins. Journal of wood chemistry and technology. 19(4), 537-378.
15. Yau, W. W., Kirkland, J.J., Bly, D.D., **1979**. Modern Size-exclusion liquid chromatography. John Wiley and sons, Canada.
16. Zakis, G.F. (Ed), **1994**. Functional Analysis of lignins and their derivatives. Tappi Press, Atlanta, GA, p. 65.