

OBTENCION DE RESINAS FENOLICAS TERMOESTABLES DE LIGNINA EXTRAIDA DEL BAGAZO DE LA CAÑA DE AZUCAR

Sandra León

Departamento de Química
Universidad Nacional
Heredia, Costa Rica

Franklin Sanabria

Polymer de Costa Rica S.A.

RESUMEN

Se obtuvieron resinas termoestables por polimerización de lignina extraída del bagazo de caña de azúcar en dos etapas: en primer lugar se fenoliza la lignina por reacción en medio ácido y luego se hace reaccionar, durante la operación de molde, con hexametilentetraamina que actúa como agente entrecruzador.

Se determinaron algunas propiedades de las resinas sintetizadas y se encontró que la mejor formulación consiste en 46,0 % de resina (fenol-lignina), 34,5 % de bagazo, 13,8 % de hexametilentetraamina, 3,7 % de óxido de magnesio y 2,0 % de estearato de zinc.

ABSTRACT

Polymerized thermostable resins were obtained from lignine, extracted from sugar cane bagasse. This was done in two stages:

1. The lignine is phenolized by reaction in an acid medium.
2. The lignine is then reacted during the molding operation, with hexamethylentetraamine, that acts like a crosslinking agent.

Some properties of the synthesized resins were determined; it was found that the best formulation consists of 46,0 % of resin (phenol-lignine), 34,5 % of bagasse, 13,8 % of hexamethylentetraamine, 3,7 % of magnesium oxide and 2,0 % of zinc stearate.

INTRODUCCION

La tecnología para convertir productos lignocelulósicos en químicos de utilidad ha avanzado y diversificado enormemente en los últimos años, debido a su abundancia, bajo costo, naturaleza renovable de los recursos biomásicos, así como el alza de los productos derivados del petróleo. De los tres componentes de las maderas—lignina, hemicelulosa y celulosa— el componente más ampliamente usado es este último.

La lignina, con un alto valor potencial, es subutilizada, a pesar de que puede ser usada en ingeniería de plásticos y otros materiales poliméricos. Los productos de lignina pueden ser obtenidos para ser usados como adhesivos, plásticos termoestables, espumas, revestimientos y películas (Heylin, 1984). Como producto incrustante de las plantas, la lignina está constituida principalmente por unidades fenilpropano; posee la mayor parte del con-

tenido metoxílico de la madera, es soluble en álcali caliente y en bisulfito y fácilmente condensa con fenoles y tiocompuestos. Los estudios de la lignina nativa del bagazo revelan que contiene un 15 % de grupos metoxilo y presenta tres diferentes grupos hidroxilo por cada 810 unidades de peso molecular: uno fenólico, uno alifático y otro procedente de la enolización de grupos carbonilo. Se han realizado investigaciones con el fin de utilizar la lignina como prepolímero en las resinas fenol-formaldehído, ya que sus características químicas permiten usarla como sustituto parcial o total del fenol en las reacciones de polimerización.

Se han obtenido diferentes resinas con propiedades adhesivas, resinas de alta viscosidad y fácilmente moldeables, e intercambiadoras de iones; la lignina se ha utilizado como modificador de las propiedades finales de resinas fenólicas (Sarkanen, 1980; Funoaka y Abe, 1978; Sukhaya et al, 1978; Kratzl y Obunger, 1980).

En Costa Rica se procesan aproximadamente 2.5 millones de toneladas de caña de azúcar anuales, que significan unos 700 mil toneladas de bagazo seco, con un 28 % de lignina. El bagazo se utiliza casi exclusivamente como combustible para las calderas de los ingenios, a pesar de que su capacidad energética es superior a la demanda real del ingenio. La experiencia de algunos países indica que el bagazo puede ser utilizado en la fabricación de productos capaces de generar un beneficio económico, que justifica superar la tradición de quemar todo el bagazo (Ministerio de Recursos Naturales, 1986).

En el presente trabajo se investiga la utilización de la lignina del bagazo en la síntesis de resinas fenólicas termoestables.

MATERIALES Y METODOS

La lignina se extrajo del bagazo con NaOH 0,5 M, a 100° C por media hora y se precipitó con H₂SO₄ hasta pH 0.5 (León, 1977).

POLIMERIZACION

Etapa A

Se utilizó lignina previamente lavada y seca, fenol al 94,1 % (p/v) y ácido clorhídrico concentrado como catalizador. Las reacciones se llevaron a cabo a 100° C, en un balón provisto de agitador mecánico y condensador. Se ensayaron varias proporciones lignina/fenol, diferentes cantidades de

catalizador y tiempos de reacción. Para la evaluación de cada parámetro se dejaron fijas las otras condiciones. El producto de las condensaciones con fenol se sometió a destilación, a presión reducida (trompa de agua) hasta alcanzar una temperatura de 120° C (Sorenson y Campbell, 1968), y luego se determinó la cantidad remanente de fenol en la muestra.

Etapa B

El polímero obtenido en la etapa A se morterizó y se mezcló con bagazo (80 mesh y 15 % de humedad), hexametilentetraamina (HMT), óxido de magnesio y estereato de zinc. Se moldearon pastillas por comprensión a $4,45 \times 10^7$ N/m² durante cinco minutos a $160 \pm 5^\circ$ C (Sorenson y Campbell, 1968). Se practicaron tratamientos en los que se variaron las relaciones prepolímero/bagazo y prepolímero/hexametilentetraamina y se realizaron pruebas de solubilidad, estabilidad térmica y resistencia a la comprensión de las resinas entrecruzadas (Sorenson, y Campbell, 1968).

METODO ANALITICO

El curso de la reacción en la etapa A se siguió por medio del análisis del fenol residual. Se tomaron muestras de aproximadamente 2 g del producto de la reacción y se pesaron hasta el segundo decimal, se disolvieron en 20 ml de alcohol etílico; se precipitó el polímero vertiendo las soluciones alcohólicas sobre un volumen grande de agua y se aforó a 2.000 L sin separar el sólido. Se filtró una porción y se tomaron alícuotas que se analizaron por fenol mediante espectrofotometría ultravioleta. La curva de calibración se obtuvo a partir de lecturas de soluciones preparadas con fenol al 94,1 % (p/v) a 270 nm. La cantidad de fenol en la solución madre se determinó por titulación potenciométrica con NaOH 5 M.

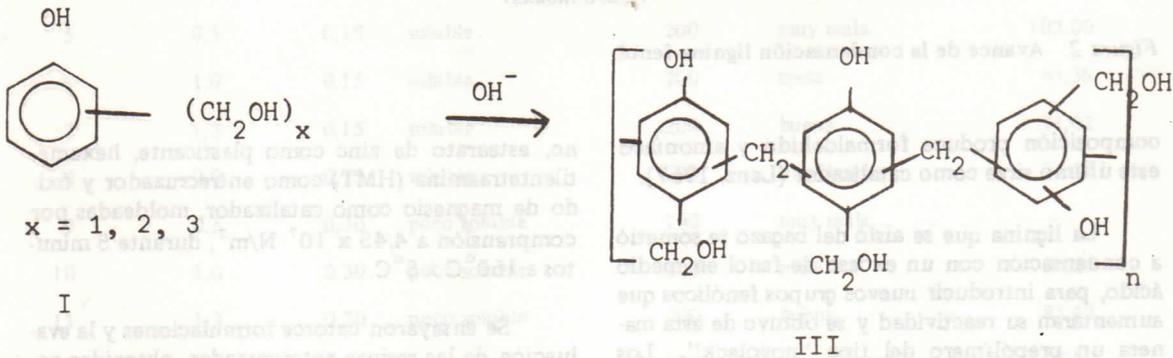
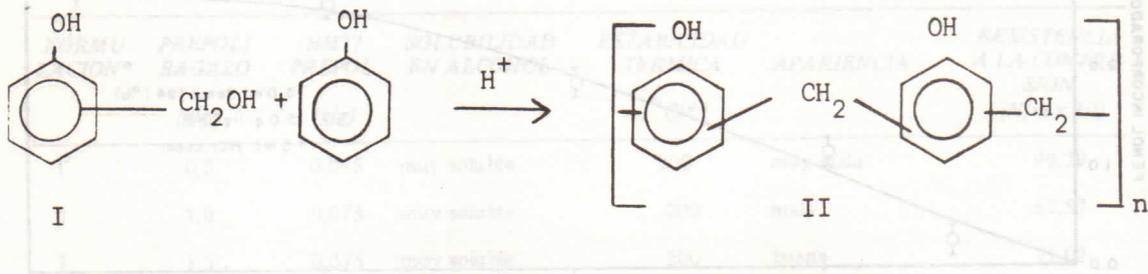
Espectros UV

Todos los espectros UV se corrieron en un espectrofotómetro Beckmann DK-2 A, utilizando celdas de un centímetro de espesor y usando el disolvente como referencia.

RESULTADOS Y DISCUSION

Las resinas fenol-formaldehído se obtienen normalmente en dos etapas: en la etapa A se forman productos de sustitución entre el fenol y el formaldehído llamados metilol-fenoles (I), que pueden condensar en el medio ácido o básico en

que se obtienen para producir prepolímeros lineales:



Las estructuras II se llaman "novolack" y las III resoles. En la producción de novolacas se utiliza una relación molar formaldehído/fenol < 1 para evitar en esta etapa el paso a redes tridimensionales. Los resoles se producen a partir de mezclas de reacción más ricas en formaldehído y por lo tanto se producen derivados hidroximetílicos más sustituidos.

En la etapa B se obtiene una resina termoestable mediante la formulación de redes tridimensionales. Los resoles pueden producir resinas entrecruzadas por acidificación leve del medio de reacción y calentamiento; las "novolacaks", en cambio, necesitan la adición de más formaldehído en la etapa de endurecimiento, lo cual se logra agregando hexametilentetraamina, que por des-

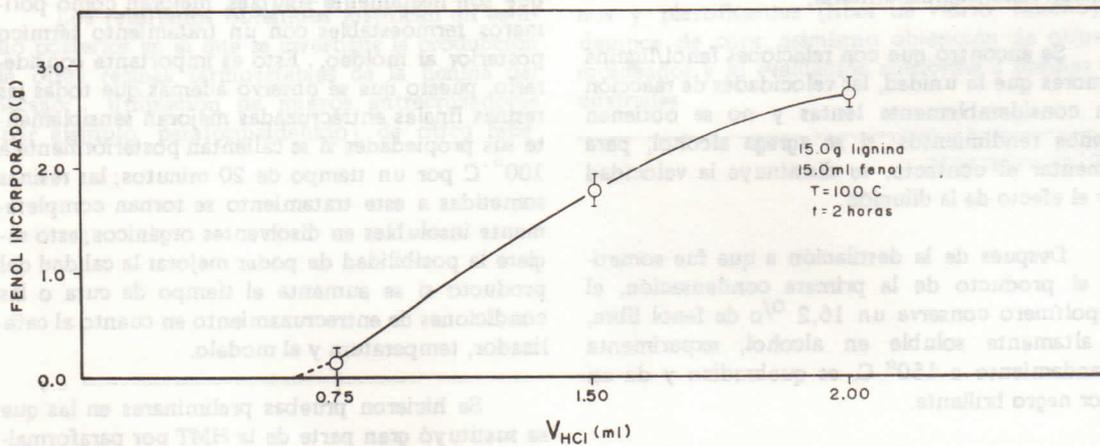


Figura 1. Efecto del catalizador sobre la velocidad de condensación lignina-fenol.

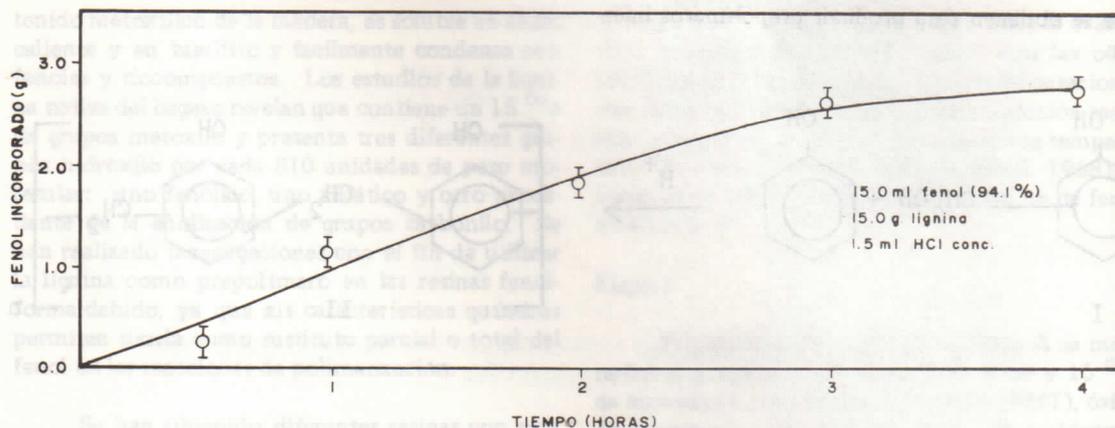


Figura 2. Avance de la condensación lignina-fenol.

composición produce formaldehído y amoníaco; este último sirve como catalizador (Lenz, 1967).

La lignina que se aisló del bagazo se sometió a condensación con un exceso de fenol en medio ácido, para introducir nuevos grupos fenólicos que aumentarían su reactividad y se obtuvo de esta manera un prepolímero del tipo "novolack". Los grupos funcionales de la lignina responsables de esta reacción podrían ser los carbonilos y los hidroxilos alquílicos y bencílicos. Las Figs. 1 y 2 demuestran que se incorporan como límite 0,18 g de fenol/g de lignina y que la cantidad de catalizador aumenta sensiblemente la velocidad de condensación con un 10 % de ácido clorhídrico (calculado sobre el peso de la lignina); la reacción se completa en cuatro horas y este tiempo se reduce a la mitad si se aumenta la cantidad de ácido hasta un 15 %; estos resultados son válidos para una relación fenol/lignina unitaria.

Se encontró que con relaciones fenol/lignina menores que la unidad, las velocidades de reacción son considerablemente lentas y no se obtienen buenos rendimientos; si se agrega alcohol, para aumentar el contacto, se disminuye la velocidad por el efecto de la dilución.

Después de la destilación a que fue sometido el producto de la primera condensación, el prepolímero conserva un 16,2 % de fenol libre, es altamente soluble en alcohol, experimenta ablandamiento a 150° C, es quebradizo y de un color negro brillante.

En la obtención de las resinas termoestables (entrecruzadas) se utilizó bagazo como relle-

no, estearato de zinc como plasticante, hexametilentetraamina (HMT) como entrecruzador y óxido de magnesio como catalizador, moldeadas por compresión a $4,45 \times 10^7$ N/m², durante 5 minutos a 160° C \pm 5° C.

Se ensayaron catorce formulaciones y la evaluación de las resinas entrecruzadas, obtenidas como se describió anteriormente, se presenta en el Cuadro 1. En general se puede afirmar que la HMT lleva a cabo una notable modificación de las propiedades del prepolímero. Del análisis del Cuadro 1 se puede concluir que la mejor resina termoestable, bajo este tratamiento, es aquella que corresponde a la formulación que presenta una relación prepolímero/bagazo igual a 1,33 y una relación HMT/prepolímero igual a 0,30. No obstante lo anterior, es importante advertir que aquellas resinas que no están completamente curadas, o sea que son ligeramente solubles, mejoran como polímeros termoestables con un tratamiento térmico posterior al moldeo. Esto es importante considerarlo, puesto que se observó además que todas las resinas finales entrecruzadas mejoran sensiblemente sus propiedades si se calientan posteriormente a 100° C por un tiempo de 20 minutos; las resinas sometidas a este tratamiento se tornan completamente insolubles en disolventes orgánicos; esto sugiere la posibilidad de poder mejorar la calidad del producto si se aumenta el tiempo de cura o las condiciones de entrecruzamiento en cuanto al catalizador, temperatura y el modelo.

Se hicieron pruebas preliminares en las que se sustituyó gran parte de la HMT por paraformaldehído y se obtuvieron polímeros con buenas propiedades.

CUADRO 1

EVALUACION DE LAS RESINAS ENTRECruzADAS

FORMU- LACION*	PREPOL/ BAGAZO (g/g)	HMT/ PREPOL. (g/g)	SOLUBILIDAD EN ALCOHOL	ESTABILIDAD TERMICA (°C)**	APARIENCIA	RESISTENCIA A LA COMPRESION (N/m x 10)
1	0,5	0,075	muy soluble	200	muy mala	99,29
2	1,0	0,075	muy soluble	200	mala	67,57
3	1,3	0,075	muy soluble	200	buena	71,02
4	2,0	0,075	muy soluble	200	muy buena	48,95
5	0,5	0,15	soluble	200	muy mala	102,00
6	1,0	0,15	soluble	200	mala	81,36
7	1,3	0,15	soluble	200	buena	71,02
8	2,0	0,15	soluble	200	muy buena	74,47
9	0,5	0,30	poco soluble	200	muy mala	--
10	1,0	0,30	poco soluble	200	mala	88,26
11	1,3	0,30	poco soluble	200	buena	83,43
12	2,0	0,30	poco soluble	200	muy buena	59,30
13	2,0	0,50	poco soluble	200	muy buena	46,89
14	2,0	0,60	muy poco soluble	200	muy buena	59,99

Estas resinas son moldeadas durante cinco minutos a 160° C.

(*) En todas las formulaciones se adicionó 27 % de MgO y 15 % de estearato de zinc calculados sobre el peso de HMT.

(**) Ninguna muestra presenta ablandamiento en el ámbito de temperaturas estudiadas.

Los resultados obtenidos justifican un estudio posterior en el que se investigue la producción de otras resinas termoestables de la lignina del bagazo: utilización de nuevos entrecruzadores (por ejemplo, paraformaldehído), de otros rellenos

y plastificantes (fibra de vidrio, caucho) y tiempos de cura; asimismo obtención de objetos moldeados y su evaluación conforme a normas industriales.

29 de agosto de 1988.

LITERATURA CITADA

Funoaka, M. y I. Abe. 1978. The reation of lignin under the presence of phenol and baron triflouride. Mokuzai Gakkaishi 24 (4): 256-61.

Heylin, M. 1984. Lignin is coming of age for use is polymeric materials. Chemical and Engineering 62 (39): 19-20.

Kratzl, K. y M. Obunger, 1980. Condensation reactions of lignin model compounds with fhenol under acid catalysis. Holzforschung 34 (1): 11-16.

Lenz, R. W. 1967. Organic chemistry of synthetic high polymers. Interscience Publishers N.Y. pp. 128-42.

León, S. y F. Sanabria. 1977. Extracción de la lignina del bagazo y análisis de su estructura. Ingeniería y Ciencia Química 1 (2): 35-41.

Ministerio de Recursos Naturales, Energía y Minas. 1986. Dirección Sectorial de Energía. Potencial Bioenergético de Costa Rica, pp. 60.

Sarkanen, K. 1980. Lignin and phenolic polymers. Int. Congr. Pure Appl. Chem. pp. 299-306.

Sorenson, W.R. y T.W. Campbell. 1968. Preparative methods of polymer chemistry. 2a. edición. Interscience Publisher N.Y., pp. 453-56.

Sukhaya, T.V., L.P. Pinovskaya y A.A. Leonovich. 1978. Thermomechanical study of changes in lignin during the production of fiberboards. Izv. Vyssh Uchebn. Zaved, Lesn. Zh. 21(1): 126-31.