

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

Tesis para la obtención del Grado Académico de Doctor en Ingeniería Química

Esta tesis ha sido presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico en Doctor en Ingeniería Química en el campo de Polímeros.

**RESINAS DE FENOL-FORMALDEHÍDO**  
**MODIFICADAS CON LIGNINAS: SÍNTESIS,**  
**CARACTERIZACIÓN Y MODELADO MATEMÁTICO**

Por

Ing. María Eugenia Taverna

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), dependiente de la Universidad Nacional del Litoral (UNL) y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

Directora de Tesis:	Dra. Verónica Nicolau
Codirectora de Tesis:	Dra. Diana Estenoz
Miembros del Jurado:	Dra. Claudia Sarmoria
	Dra. Mirta Aranguren
	Dr. Miguel Angel Zanuttini

---

A mi familia

## AGRADECIMIENTOS

*Deseo expresar mi agradecimiento a todas las personas que he conocido a lo largo de estos años. En primer lugar, quiero agradecer a Rafael y a mi familia por el apoyo que siempre me brindan y por acompañarme para lograr esta meta.*

*El presente trabajo de investigación ha sido realizado en el Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), bajo la dirección de la Dra. Verónica Nicolau y la Dra. Diana Estenoz, a quienes estoy muy agradecida por su supervisión y su apoyo personal. Aprovecho también para agradecer al Dr. Gregorio Meira por su dedicación en investigación, un verdadero ejemplo a seguir.*

*Además agradezco a la empresa CENTRO S.A. por haberme permitido utilizar sus instalaciones, a la UTN por el apoyo económico y especialmente al Ing Javier Saldarini por querer hacer una Facultad Regional (la de San Francisco, Córdoba) más comprometida en investigación. Quiero agradecer además a la Dra. Ma. Cristina Area, al Dr. Fernando Felissi, al Dr. Grandini y a sus grupos por haberme brindado sus conocimientos sobre caracterización de ligninas y análisis dinamomecánico.*

*A la Dra. Patricia Frontini y especialmente al Dr. Juan Moran por su colaboración en el estudio de las propiedades mecánicas de los laminados. También quiero agradecer al Dr. Orlando Rojas y a la Dra. María Auad por darme la oportunidad de presentar mi trabajo en Costa Rica y EE.UU.*

*Tampoco puedo olvidarme del Ing. Benvenuto, por confiar en mí desde hace más de 10 años, a todas las personas que conforman el grupo de Polímeros del INTEC por su amistad y compañerismo, a la "Mesa Pergolera", por hacer los mediodías amenos, a todas las personas de Cultura Científica y a la Dra. Melisa Bertero por enseñarme a no bajar los brazos.*

*Finalmente no quisiera olvidarme de ninguna persona que transitó conmigo este camino, y además quisiera dedicar especialmente esta tesis a mi nona Lucrecia que nos mira desde el cielo.*

## RESUMEN

En la actualidad, existe un renovado interés en el cuidado del medio ambiente y la preservación de los recursos naturales, lo cual ha impulsado, en el área de materiales poliméricos, el uso de materias primas renovables. En este sentido, se procura sustituir (al menos parcialmente) a las materias primas de origen fósil que se utilizan en la síntesis de estos materiales. Así, en la producción de resinas fenólicas se busca sustituir parcialmente fenol (tóxico, costoso y de importación) por ligninas (subproductos de la industria papelera de muy bajo costo), debido a la similitud estructural existente entre este polímero natural de carácter fenólico y las resinas de fenol-formaldehído.

En esta tesis se investiga el uso de ligninas comerciales del tipo Kraft y lignosulfonato de sodio como reemplazo de fenol en la síntesis de resinas fenólicas para la producción de laminados decorativos. Esta alternativa tiene beneficios ambientales y económicos. Por un lado, el uso de ligninas ayudaría a reducir la coloración y demanda química de oxígeno (DQO) de los efluentes de la industria papelera y emplear en menor medida fenol (que es un derivado del petróleo) en la síntesis de resinas de fenol-formaldehído. Por otro lado, el productor de pastas celulósicas rebajaría los costos del proceso al revalorizarse su subproducto principal.

En el Capítulo 1, se introducen los principales antecedentes y conceptos relacionados a las resinas de fenol-formaldehído, se mencionan aspectos generales de su síntesis, historia, el interés de su uso en laminados decorativos y una breve explicación del proceso de obtención. Además, se describe información acerca del uso de ligninas en reemplazo de fenol, de su baja reactividad que hace necesaria su modificación estructural y de la caracterización de las mismas. Por otra parte se exponen los principales trabajos en los cuales se emplean resinas fenólicas modificadas con ligninas.

En el Capítulo 2, se realiza un análisis exhaustivo de la principal bibliografía existente sobre la caracterización de ligninas. Para ello, se tuvieron en cuenta los principales procesos de aislamiento y el origen del cual provienen las ligninas caracterizadas (es decir, si se obtienen de especies madereras o no madereras, o se desconoce su origen). Las principales determinaciones analíticas incluyen humedad e impurezas tales como cenizas y azúcares. Luego se analiza la composición teniendo en cuenta el análisis elemental, el contenido de los distintos grupos funcionales y se estudian otras propiedades físicoquímicas incluyendo la solubilidad, la determinación de pesos moleculares, y propiedades térmicas. Por último, se caracterizan dos ligninas industriales de especies madereras (del tipo Kraft y lignosulfonato de sodio) y una lignina proveniente de fibras no madereras (Organosolv). Se comparan las características de las ligninas y se explican las ventajas y desventajas de su posible empleo como reemplazo de fenol en la síntesis de resinas fenólicas.

En el Capítulo 3, se lleva a cabo la síntesis industrial de resinas tradicionales y modificadas con ligninas (10-30% de reemplazo de fenol) a fin de estudiar el curado de laminados decorativos obtenidos en laboratorio. Para ello, se describe en forma detallada cada una de las etapas involucradas en la obtención de laminados. Luego se caracterizan las resinas bases tradicionales y modificadas mediante el análisis de viscosidad, sólidos, y formaldehído libre, entre otros. Además, se emplea espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) para comparar los procesos de curado de las resinas. Con las resinas se impregnan papeles que se curan por presión y temperatura. En este proceso se modifican tanto las condiciones de presión y temperatura de curado y se tiene en cuenta el espesor y la dirección de las fibras de papel en los laminados. Las propiedades viscoelásticas de los materiales obtenidos se analizan por análisis dinamomecánico (DMTA).

En el Capítulo 4, se evalúa el desempeño mecánico de laminados decorativos sintetizados por reemplazo del 10% m/m de fenol por lignina. El desempeño mecánico de los laminados consiste en la determinación del módulo de Young y la resistencia a la

tracción y a la flexión, la resistencia al impacto biaxial, y la resistencia a la fractura interlaminar en modo I. Los laminados modificados muestran mínimas diferencias estadísticamente significativas en sus propiedades mecánicas en comparación con los laminados tradicionales. Sin embargo, la sustitución parcial de fenol por lignina no produce efectos que deterioren las propiedades finales del material.

En el Capítulo 5, se realiza un estudio teórico y experimental de la activación de ligninas, mediante la reacción de hidroximetilación. En primer lugar se optimizan las condiciones y reactivos iniciales de síntesis para futuros empleos industriales. Luego, se realiza el seguimiento de la reacción mediante el empleo de técnicas volumétricas y espectrofotométricas. Se plantea el esquema cinético de la reacción y en base a dicha cinética se presenta un modelo matemático global novedoso que considera los grupos reactivos que participan en la reacción. El modelo permite predecir la evolución de los reactivos y productos a lo largo de la reacción, y se ajusta a partir de los datos experimentales, obteniéndose las constantes cinéticas de reacción. Se observa una buena concordancia entre los datos experimentales y los datos de simulación obtenidos. Por otra parte, el modelo se valida con los datos experimentales industriales del Capítulo 3.

Finalmente en el Capítulo 6, se presentan las principales conclusiones y algunas sugerencias para trabajos a futuro.

# ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	ii
RESUMEN.....	iii
Índice de Tablas.....	x
Índice de Figuras.....	xii
Abreviaturas .....	xvii
PROLOGO.....	xx
<b>1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....</b>	<b>1</b>
1.1. Revisión Bibliográfica .....	1
1.1.1. Las Resinas Base de Fenol-Formaldehído (PF) y los Laminados Decorativos..	1
1.1.1.1. Síntesis de la Resina Base de PF .....	4
1.1.1.2. Impregnación y Secado de los Papeles.....	9
1.1.1.3. Prensado de Papeles y Obtención de Laminados.....	12
1.1.2. Resinas de Fenol-Formaldehído (PF) Modificadas con Ligninas y su Uso para la	
Síntesis de Laminados Decorativos .....	15
1.1.2.1. Ligninas y Derivados: Caracterización y activación .....	15
1.1.2.2. Síntesis de Resinas Modificadas y su Empleo en la Obtención de	
Laminados Decorativos .....	23
1.2. Objetivos.....	29
<b>2. CARACTERIZACIÓN DE LIGNINAS .....</b>	<b>31</b>
2.1. Introducción.....	31
2.2. Procedimiento Experimental.....	49
2.2.1. Reactivos .....	50
2.2.2. Métodos .....	51
2.2.2.1. Humedad .....	51
2.2.2.2. Cenizas .....	52
2.2.2.3. Determinación de Azúcares por HPLC.....	52

2.2.2.4. Pureza de Lignosulfonato .....	54
2.2.2.5. Composición Elemental .....	55
2.2.2.6. Grupos Funcionales .....	55
2.2.2.7. Contenido de Hidroxilos Fenólicos (Ar-OH).....	55
2.2.2.8. Solubilidad .....	58
2.2.2.9. Determinación de Pesos Moleculares Medios por SEC.....	59
2.2.2.10. Estabilidad Térmica de las Muestras .....	60
2.3. Resultados y Discusión .....	61
2.4. Conclusiones.....	68
<b>3. OBTENCIÓN DE LAMINADOS DECORATIVOS: ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DEL CURADO.....</b>	<b>70</b>
3.1. Introducción.....	70
3.1.1. Análisis Térmico de Resinas Fenólicas (Tradicionales y Modificadas con Ligninas) y su Aplicación en Materiales Compuestos .....	74
3.1.2. Proceso de Producción de Laminados Decorativos de Alta Presión de la Empresa Centro S.A.....	77
3.1.2.1. Síntesis de la Resina Base o Prepolímero .....	77
3.1.2.2. Impregnación y Secado.....	79
3.1.2.3. Curado.....	81
3.2. Trabajo Experimental .....	84
3.2.1. Síntesis Industrial de Resinas Modificadas con Ligninas .....	86
3.2.2. Impregnación, Secado y Curado .....	88
3.2.3. Caracterización Estructural de los Prepolímeros y Resoles .....	90
3.2.3.1. Densidad.....	90
3.2.3.2. Contenido de sólidos.....	90
3.2.3.3. Viscosidad.....	91
3.2.3.4. Determinación de $F_T$ libre .....	91
3.2.3.5. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)...	93
3.2.3.6. Analisis Termogravimétrico (TGA) .....	93

3.2.4. Cinética del Curado de PrePolímero en el Papel Impregnado.....	93
3.2.4.1. Solubilidad en Acetona de los Papeles Impregnados .....	94
3.2.5. Caracterización Físicoquímica de los Laminados .....	95
3.2.5.1. Análisis Dinamomecánico (DMTA).....	95
3.2.5.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	98
3.3. Resultados y Discusión .....	99
3.4. Conclusiones.....	112
<b>4. LAMINADOS DECORATIVOS: PROPIEDADES FINALES .....</b>	<b>114</b>
4.1. Introducción.....	114
4.1.1. Laminado Decorativo como Material Compuesto.....	114
4.1.2. Empleo de Ligninas en Resinas de PF para la Obtención de Materiales .....	118
4.2. Trabajo Experimental .....	120
4.2.1. Fabricación de los Laminados .....	120
4.2.2. Propiedades Finales de los Laminados de Laboratorio.....	122
4.2.2.1. Densidad de los Laminados.....	122
4.2.2.2. Ensayos de Tracción Uniaxial .....	123
4.2.2.3. Ensayos de Flexión en Tres Puntos .....	124
4.2.2.4. Ensayos de Impacto por Caída de Dardo .....	127
4.2.2.5. Ensayos de Fractura Interlaminar .....	130
4.2.3. Propiedades Finales de los Laminados Industriales.....	137
4.2.3.1. Resistencia al Agua Hirviendo .....	137
4.2.3.2. Impacto por Caída de Bola .....	138
4.3. Resultados y Discusión .....	138
4.4. Conclusiones.....	151
<b>5. ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE LA HIDROXIMETILACIÓN DE LIGNINAS .....</b>	<b>153</b>
5.1. Introducción.....	153
5.2. Trabajo Experimental .....	162
5.2.1. Reactivos .....	162
5.2.2. Reacciones de Hidroximetilación .....	164

5.2.3. Mediciones .....	169
5.2.3.1. Determinación de la Acidez de la Solución de F.....	169
5.2.3.2. Determinación del $F_T$ libre [ $F_T$ ] .....	170
5.2.3.2.a. Método del Sulfito .....	170
5.2.3.2.b. Método del Clorhidrato de Hidroxilamina (ISO 11402) .....	171
5.2.3.3. OH fenólicos por Espectroscopía UV .....	172
5.2.3.4. Determinación de DPM por SEC .....	173
5.2.3.5. RMN $^{13}C$ .....	173
5.2.4. Resultados y Discusión .....	173
5.3. Modelado Matemático Global de la Hidroximetilación de Ligninas .....	179
5.3.1. Ajuste de los Parámetros .....	182
5.3.2. Resultados de Simulación .....	185
5.4. Conclusiones .....	188
<b>6. CONCLUSIONES GENERALES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS A FUTURO .....</b>	<b>190</b>
6.1. Conclusiones .....	190
6.2. Sugerencias para Trabajos a Futuro .....	194
NOMENCLATURA .....	196
REFERENCIAS .....	199

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2. 1. a.</b> Ligninas: características. Los valores entre paréntesis de pureza corresponden a la suma de lignina Klason y lignina soluble. <i>MD</i> : madera dura, <i>MB</i> : madera blanda, <i>FNM</i> : fibra no maderera, y <i>OD</i> : origen desconocido .....	36
<b>Tabla 2. 1. b.</b> Ligninas: composición. <i>MD</i> : madera dura, <i>MB</i> : madera blanda, <i>FNM</i> : fibra no maderera, y <i>OD</i> : origen desconocido. ....	37
<b>Tabla 2. 1. c.</b> Ligninas: propiedades fisicoquímicas .....	38
<b>Tabla 2. 2.</b> Características de los reactivos empleados en la caracterización de ligninas. ....	50
<b>Tabla 2. 3.</b> Azúcares patrones en HPLC: tiempos de retención (El Mansouri, 2006) ..	53
<b>Tabla 2. 4.</b> Hidroxilos fenólicos: absorbancias (por duplicado) del lignosulfonato, lignina Kraft y lignina Organosolv .....	57
<b>Tabla 2. 5.</b> Caracterización del lignosulfonato de sodio, la lignina Kraft y la lignina Organosolv .....	61
<b>Tabla 2. 6.</b> FTIR: identificación de bandas características de las ligninas y asignación de acuerdo a Faix (1991) .....	64
<b>Tabla 3. 1.</b> Reactivos empleados en la síntesis y obtención de laminados .....	85
<b>Tabla 3. 2.</b> Activación de las ligninas mediante hidroximetilación. <i>LS</i> : lignosulfonato, <i>K</i> : lignina Kraft.....	87
<b>Tabla 3. 3.</b> Sistemas de laminados. El número entre paréntesis corresponde a la cantidad de papeles.....	89
<b>Tabla 3. 4.</b> Características de las resinas base modificadas con ligninas y la tradicional (muestra testigo) .....	101
<b>Tabla 3. 5.</b> Asignamiento de bandas de absorción en FTIR .....	101
<b>Tabla 3. 6.</b> Propiedad termogravimétricas.....	106
<b>Tabla 3. 7.</b> Características del “crosslinking” de los laminados (Fig. 3. 20. y 3. 21.).	110
<b>Tabla 4. 1.</b> Sistemas de laminados .....	120

<b>Tabla 4. 2.</b> Densidad de los distintos laminados .....	139
<b>Tabla 4. 3.</b> Laminados de laboratorio: propiedades mecánicas medias.....	147
<b>Tabla 4. 4.</b> Laminados de laboratorio: propiedades mecánicas medias.....	148
<b>Tabla 4. 5.</b> Valor $p$ en Test de Tukey .....	149
<b>Tabla 4. 6.</b> Laminados decorativos industriales: propiedades finales. ....	150
<b>Tabla 5. 1.</b> Constante cinética de hidroximetilación asociada a la ec. (5.8) para el lignosulfonato de sodio (Peng y col., 1993). $k_1=k_{1,p} [1+K_{MG} [H_2O]]$ .....	161
<b>Tabla 5. 2.</b> Reactivos empleados en la hidroximetilación, reacción de Cannizaro y caracterización de los productos.....	163
<b>Tabla 5. 3.</b> Reacciones de hidroximetilación y Cannizaro: recetas y condiciones de reacción y resultados.....	166
<b>Tabla 5. 4.</b> Exp. 6: Masas molares a lo largo del tiempo.....	178
<b>Tabla 5. 5.</b> Parametros del modelo. Los valores entre paréntesis corresponden a los ajustados en cada experimento. ....	184

## INDICE DE FIGURAS

<b>Fig. 1. 1.</b> Composición de un laminado decorativo (www.picomat.vn).....	3
<b>Fig. 1. 2.</b> Estructuras químicas de (a) monómeros, (b) dímeros, (c) trímero y (d) oligómero altamente ramificado.....	5
<b>Fig. 1. 3.</b> Reactor tanque agitado empleado para la síntesis de resinas de PF (Brydson, 1999).....	6
<b>Fig. 1. 4.</b> Hidroximetilación del P en medio alcalino (Freemann y Lewis, 1954).....	7
<b>Fig. 1. 5.</b> Mecanismo general de formación de (a) uniones metileno y (b) uniones éter.....	8
<b>Fig. 1. 6.</b> Impregnadora empleada para la producción de laminados decorativos (Brydson, 1999) .....	10
<b>Fig. 1. 7.</b> Esquema de la estructura del papel en distintos niveles (Ek y col., 2009). ZD: dirección z, MD: dirección de la máquina, CD: dirección transversal de la maquina .....	11
<b>Fig. 1. 8.</b> Estructura química de la red tridimensional del polímero ( <a href="http://es.wikipedia.org/">http://es.wikipedia.org/</a> ).....	13
<b>Fig. 1. 9.</b> Separación de los componentes de la biomasa lignocelulósica (Laurichesse y Avérous, 2013).....	16
<b>Fig. 1. 10.</b> Monolignones: a) 3-(4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol (alcohol p-cumarico), b) 3-(3-metoxi-4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol (alcohol coniferilico); y c) 3-(3,5-dimetoxi-4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol (alcohol sinapílico).....	17
<b>Fig. 1. 11.</b> Lignina: fórmula de C9 .....	17
<b>Fig. 1. 12.</b> Estructuras reactivas: a) P; y b)-c)-d) grupos aromáticos de la lignina .....	18
<b>Fig. 2. 1.</b> Composición de la pared celular de las plantas superiores (Khanal, 2009) ..	32
<b>Fig. 2. 2.</b> Modelo estructural de lignina de abeto (Adler, 1977) .....	33
<b>Fig. 2. 3.</b> Enlaces característicos en las ligninas. ....	34

<b>Fig. 2. 4.</b> Enlaces característicos lignina-carbohidrato: a) fenil glicosídico, b) éter del éster del ácido 4-O-metil glucorónico con el Cy de la lignina, y c) éter del C $\alpha$ de la lignina (carbohidrato de 6 C: glucosa, manosa, galactosa; carbohidrato de 5 C: arabinosa).....	35
<b>Fig. 2. 5.</b> Hidroxilos fenólicos (Zakis, 1994) .....	56
<b>Fig. 2. 6.</b> Espectro de infrarrojo de las distintas ligninas entre 4000 y 40cm <sup>-1</sup> .....	63
<b>Fig. 2. 7.</b> DPM de: (a) lignosulfonato de sodio y (b) lignina Kraft.....	66
<b>Fig. 2. 8.</b> (a) TGA y (b) DTG de las distintas ligninas .....	67
<b>Fig. 3. 1.</b> Proceso de obtención de laminados decorativos.....	71
<b>Fig. 3. 2.</b> (a) Módulo de almacenamiento y (b) tangente de pérdidas en resinas de PF sin curar, parcialmente curada y curada (Prime y Turi, 1981) .....	76
<b>Fig. 3. 3.</b> Reactor tipo tanque agitado discontinuo perteneciente a la firma Centro S.A empleado para la síntesis de la resina base de PF .....	78
<b>Fig. 3. 4.</b> Esquema general del perfil de temperatura durante la síntesis del resol ....	79
<b>Fig. 3. 5.</b> Primer cuerpo de la impregnadora marca TOCCHIO (Italia) empleada para la impregnación de papeles destinados a la producción de laminados decorativos marca Karikal .....	80
<b>Fig. 3. 6.</b> Prensa multiapertura marca FJELLMAN (Alemania) empleada para la producción de laminados decorativos de alta presión marca Karikal .....	82
<b>Fig. 3. 7.</b> Representación esquemática de la obtención de laminados y su caracterización en cada etapa del proceso. ....	84
<b>Fig. 3. 8.</b> Prensa hidráulica de laboratorio perteneciente a Centro S.A.....	88
<b>Fig. 3. 9.</b> Esquema de las tres direcciones principales de los laminados: (l) Dirección longitudinal, (z) Dirección del espesor, (t) Dirección transversal.....	89
<b>Fig. 3. 10.</b> Viscosímetro Copa Ford perteneciente a Centro S. A .....	91
<b>Fig. 3. 11.</b> Equipo de análisis de DMTA perteneciente a la UNESP .....	97
<b>Fig. 3. 12.</b> Microscopio electrónico de barrido perteneciente a UNESP.....	98
<b>Fig. 3. 13.</b> Evolución de F <sub>T</sub> libre en las hidroximetilaciones industriales de: (a) lignosulfonato de sodio para obtener LPF, (b) lignina Kraft para obtener KPF10, (c) lignina kraft para obtener KPF20, (d) lignina kraft para obtener KPF30L.....	100

<b>Fig. 3. 14.</b> PF: espectro de infrarrojo en la región de 4000-400 $\text{cm}^{-1}$ y su ampliación en la zona de 1800-400 $\text{cm}^{-1}$ antes y después del curado.....	102
<b>Fig. 3. 15.</b> LPF: Espectro de infrarrojo de la resina base modificada con lignosulfonato de sodio (LPF) en la región de 4000-400 $\text{cm}^{-1}$ y su ampliación en la zona de 1800-400 $\text{cm}^{-1}$ antes y después del curado .....	102
<b>Fig 3. 16.</b> %materia soluble (MS) en acetona para papeles impregnados curados con resoles a 120 °C: (a) PF, (b) LPF10, (c) KPF10, y (d) KPF20. ....	103
<b>Fig 3. 17.</b> TGA y primer derivada del TGA de a) y a') resinas PF y LPF; b) y b') papel tipo Kraft; y c) y c') laminados: PFL, LPFL, KPF10L, KPF20L y KPF30L orientados longitudinalmente (l) y de de 3 papeles (3). ....	105
<b>Fig 3. 18.</b> Efecto de la presión: (a) $E'$ y (b) $\tan \delta$ para PFL(3)longitudinal curado a 150 °C .....	107
<b>Fig 3. 19.</b> Efecto de la temperatura: (a) $E'$ y (b) $\tan \delta$ para PFL(3) longitudinal curado a 70kg/cm <sup>2</sup> .....	107
<b>Fig. 3. 20.</b> $E'$ y $\tan \delta$ para algunos laminados de 0,8 mm de espesor nominal orientados longitudinalmente (a,b) y transversalmente (c y d).....	108
<b>Fig 3. 21.</b> $E'$ y $\tan \delta$ para algunos laminados de 2 mm de espesor nominal orientados longitudinalmente (a,b) y transversalmente (c y d). ....	109
<b>Fig. 3. 22.</b> Ampolla en laminado en KPF30L(3).....	110
<b>Fig. 3. 23.</b> Micrografías de SEM a 2000X de PFL(3) .....	111
<b>Fig. 3. 24.</b> Micrografías de SEM a 2000X del KPF10L(3) .....	111
<b>Fig. 4. 1.</b> Procedimiento de producción de laminados.....	121
<b>Fig 4. 2.</b> Máquina de ensayos de tracción .....	123
<b>Fig. 4. 3.</b> Configuración del ensayo en flexión en tres puntos .....	125
<b>Fig. 4. 4.</b> Máquina de ensayos Fractovis CEAST 6789 .....	127
<b>Fig. 4. 5.</b> Curvas de energía absorbida y carga en función del desplazamiento .....	130
<b>Fig. 4. 6.</b> Modos de propagación de fisura: (a) Modo I (apertura en tensión), (b) Modo II (corte planar), (c) Modo III (corte transversal) (Mitchell 2004) .....	131
<b>Fig. 4. 7.</b> Esquema de la geometría DCB (ASTM D5528-01 2001).....	132

<b>Fig4. 8.</b> Configuración del ensayo de delaminación.....	133
<b>Fig. 4. 9.</b> Inserto de polietileno en probetas destinadas a ensayos de fractura interlaminar .....	133
<b>Fig. 4. 10.</b> Determinación de $\Delta$ por MBT .....	135
<b>Fig. 4. 11.</b> Curva Carga-Desplazamiento y puntos característicos de iniciación de fractura interlaminar .....	136
<b>Fig. 4. 12.</b> Representación del ensayo de resistencia al agua hirviendo.....	137
<b>Fig. 4. 13.</b> Equipo empleado en el ensayo de caída de impacto .....	138
<b>Fig 4. 14.</b> (a) Ensayo de tracción para una probeta. (b) valores medios de modulo elástico.....	139
<b>Fig 4. 15.</b> (a) Ensayo de flexión de una probeta. (b) Modulo elástico medio de los distintos laminados. (c) Resistencia máxima a la flexión .....	141
<b>Fig. 4. 16.</b> Fotografía de una muestra KPFL ensayada en flexión.....	142
<b>Fig. 4. 17.</b> (a) Ensayo de impacto en una probeta. (b) Valores promedios obtenidos del ensayo.....	143
<b>Fig. 4. 18.</b> Fotografías de una muestra PFL luego del impacto. (a) Superficie traccionada. (b) Superficie en contacto con el dardo .....	144
<b>Fig. 4. 19.</b> Fotografías de una muestra KPFL luego del impacto. (a) Superficie traccionada. (b) Superficie en contacto con el dardo .....	145
<b>Fig.4. 20.</b> Curvas Carga-Desplazamiento en delaminación de algunos laminados...	145
<b>Fig 4. 21.</b> (a) Energía de fractura interlaminar $G_{Ic}$ de los distintos laminados. (b) Módulo de la viga en flexión de los distintos laminados .....	146
<b>Fig. 5. 1.</b> RMN $^{13}C$ : Espectro de la solución de F empleada en el Exp. 8.....	164
<b>Fig 5. 2.</b> Experimento discontinuado: lignina Kraft sin disolver luego de 15 min. de reacción a $T=50^{\circ}C$ , $pH=9$ y para $F_T^{\circ}/Lignina^{\circ}=0,06\%m/m$ .....	165
<b>Fig. 5. 3.</b> Representación esquemática del reactor empleado en los Exps. 1-9.....	168
<b>Fig 5. 4.</b> Espectro de absorción de (a) la solución de NaOH 0,1N y (b) F al 12% $m/m$ .....	172

**Fig. 5. 5.** Evoluciones de  $[F_T]$  y  $[-H_{Ar}]$  para  $[F_T]^\circ/[-H_{Ar}]^\circ \cong 70$  con a) lignina Kraft pH=11, b) Organosolv pH=11, c) lignosulfonato de sodio, pH=11, y d) lignosulfonato de sodio, pH=9..... 174

**Fig. 5. 6.** Evolución de  $[F_T]$  para la reacción de Cannizaro empleando: a) pH=11 y b) 9 ..... 175

**Fig. 5. 7.** RMN  $^{13}\text{C}$ : Exp. 8 para (a)  $t=0$  min y (b)  $t=240$  min ..... 176

**Fig. 5. 8.** Evoluciones de  $[F_T]$  y  $[-H_{Ar}]$  durante la hidroximetilación del lignosulfonato de sodio para  $[F_T]^\circ/[-H_{Ar}]^\circ \approx 2,5$  y pH=9. a) 40, b) 50 y c) 70 °C ..... 177

**Fig 5. 9.** Exp. 6: DPM durante la hidroximetilación del lignosulfonato de sodio a los 0, 120 y 240 min ..... 178

**Fig. 5. 10.** Exps. 5-7: Evoluciones de  $[F_T]$ ,  $[-H_{Ar}]$ ,  $[-H_{Al}]$  y  $[-CH_2OH_{Ar}]$  y  $[OH(CH_2O)_2]$  durante la hidroximetilación del lignosulfonato de sodio a pH=9. Los puntos corresponden a las mediciones y las líneas a las predicciones del modelo [ec. (5. 23.-5. 27.)]..... 185

**Fig. 5. 11.** Exp 6: Evoluciones de  $[F_T]$ ,  $[-H_{Ar}]$ ,  $[-H_{Al}]$  y  $[-CH_2OH_{Ar}]$  durante la hidroximetilación del lignosulfonato de sodio a pH=9. Los puntos corresponden a las mediciones y las líneas a las predicciones del modelo [ec. (5. 23.-5. 27.)]..... 186

**Fig. 5. 12.** Evoluciones de  $F_T$  libre durante la hidroximetilación del lignosulfonato de sodio para la obtención de LPF. Los puntos corresponden a las mediciones (Tabla 3. 3.) y las líneas a las predicciones del modelo [ec. (5. 23.-5. 33.)] ..... 187

## ABREVIATURAS

P	Fenol
F	Formaldehído
F°	Formaldehído inicial
P°	Fenol inicial
PF	Fenol-Formaldehído
EE. UU.	Estados Unidos
T	Temperatura
NaOH	Hidróxido de Sodio
Tg	Temperatura de Transición Vítrea
UV-vis	Ultravioleta-Visible
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Performance
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
SEC	Cromatografía de Exclusión por Tamaño
HCl	Ácido Clorhídrico
KI	Yoduro de Potasio
FTIR	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier
H	Hidrógeno
TGA	Termogravimetría
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
p	Presión
C $\gamma$	Carbono Gamma
C $\alpha$	Carbono Alfa
G	Guayacilo
S	Siringilo
HH	<i>para</i> -hidroxifenilo
Na <sub>2</sub> S	Sulfuro de sodio

$\text{SO}_3^{-2}$	Sulfito
DMF	Dimetilformamida
MD	Madera Dura
MB	Madera Blanda
FNM	Fibra no maderera
OD	Origen Desconocido
—S—	Sulfuro
C	Carbono
N	Nitrógeno
O	Oxígeno
S	Azufre
— $\text{SO}_3^-$	Sulfonato
COOH	Carboxilo
—CO	Carbonilo
$\text{CH}_3\text{O}$	Metoxilo
AlOH	Hidroxilo Alifático
ArOH	Hidroxilo Aromático
THF	Tetrahidrafurano
PS	Poliestireno
DTG	Derivada del Termograma
PROCYP	Programa de Celulosa y Papel
$^{13}\text{C}$ RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13
$^1\text{H}$ RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno
DMTA	Análisis Dinamomecánico
$E'$	Modulo de Elasticidad
$E''$	Módulo de Pérdida
$\tan \delta$	Tangente de Pérdidas
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
MF	Melamina Formaldehído

DPM	Distribución de Pesos Moleculares
ZD	Dirección longitudinal
CD	Dirección transversal a la máquina de papel
MD	Dirección de la máquina de papel
C9	Fórmula de C9 para lignina

## PRÓLOGO

Las plantas nacionales de laminados decorativos están realizando ingentes esfuerzos para reducir al menos parcialmente el uso de fenol en la síntesis de resinas de fenol-formaldehído empleadas para impregnar los papeles del tipo Kraft que forman parte de estos materiales. En este sentido, el empleo de ligninas como sustituto de fenol, es una muy buena alternativa. El uso de este polímero natural, subproducto de la industria papelera debe asegurar propiedades viscoelásticas, mecánicas y térmicas en los laminados comparables con las correspondientes a los tradicionales. Por otra parte, se debe tener en cuenta que las condiciones macroeconómicas, la enorme competencia existente, y la rapidez con que cambia el mercado impulsan la mejora continua de los procesos y la obtención de productos con mayores requerimientos de calidad.

La caracterización de las ligninas en términos del contenido de impurezas, composición, distribución de pesos moleculares y propiedades térmicas es vital por su efecto en las propiedades finales de las resinas modificadas y en los materiales obtenidos. Además, se debe tener en cuenta que la reactividad de las ligninas es mucho menor que la del fenol por lo cual se requiere de una etapa de activación que se debe realizar manipulando la receta y las condiciones de reacción (temperatura, concentraciones iniciales de reactivos, entre otros).

En relación a estudios teóricos, los modelos matemáticos de los procesos de síntesis permiten predecir las principales variables de polimerización y analizar el efecto de las condiciones de reacción sobre las propiedades (moleculares, morfológicas y físicas) del producto obtenido. Los modelos se basan en los mecanismos fisicoquímicos fundamentales involucrados en el proceso y constituyen una herramienta importante para el diseño, optimización y control de los reactores y procesos de polimerización.

El objetivo general de esta Tesis es estudiar y diseñar estrategias de síntesis de resinas de fenol-formaldehído con reemplazo de fenol por ligninas comerciales y su

empleo en la obtención de laminados decorativos con propiedades preespecificadas. Se considerarán síntesis a escala laboratorio como industrial. Para este último caso, el proceso estudiado corresponde al de la empresa Centro S.A., localizada en la ciudad de San Francisco (Córdoba) que comercializa laminados destinados a la industria de muebles, electrodomésticos, construcciones civiles, así como también a usuarios de pisos y revestimiento.

El trabajo incluye en una primera etapa, la caracterización de ligninas comerciales y de laboratorio, y el análisis de la performance de las mismas para su empleo en la síntesis de resinas de fenol-formaldehído. Luego, se estudia la síntesis y caracterización de resinas modificadas por reemplazo de un 10-30% m/m de fenol por ligninas del tipo Kraft y lignosulfonato de sodio. Las resinas modificadas se emplean en la fabricación de laminados, estudiándose el efecto de las principales variables del proceso (presión y temperatura) sobre la estructura interna del material. Además, se evalúa el desempeño mecánico y otras propiedades finales, en comparación a laminados convencionales. Por último, se estudia teórica y experimentalmente la reacción de activación de las ligninas mediante hidroximetilación en la cual se generan grupos hidroximetilos por reacción de los hidrógenos aromáticos de la lignina y el formaldehído. Luego, los grupos hidroximetilos condensan con el fenol durante la síntesis de la resina y el prensado de los materiales generando el polímero termoestable.

# 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

## 1.1. Revisión Bibliográfica

### 1.1.1. Las Resinas Base de Fenol-Formaldehído (PF) y los Laminados Decorativos

Las resinas de PF fueron los primeros polímeros totalmente sintéticos fabricados a principio del siglo XX a partir de fenol (P) y formaldehído (F). Su principal aplicación es en la producción de laminados decorativos, aglutinantes de madera, adhesivos, recubrimientos, plásticos moldeados, y componentes aeroespaciales (Pilato, 2013; Detlefsen, 2002).

Todas las aplicaciones involucran una primera etapa de síntesis de la resina base o prepolímero donde se obtiene un oligómero de bajo peso molecular, y una segunda etapa de procesamiento y obtención de un polímero termoestable de peso molecular infinito. El término "resina fenólica" abarca una amplia variedad de materiales basados en fenoles y co-monómeros (Detlefsen, 2002).

Las principales resinas de PF son los resoles y las novolacas. Las primeras se

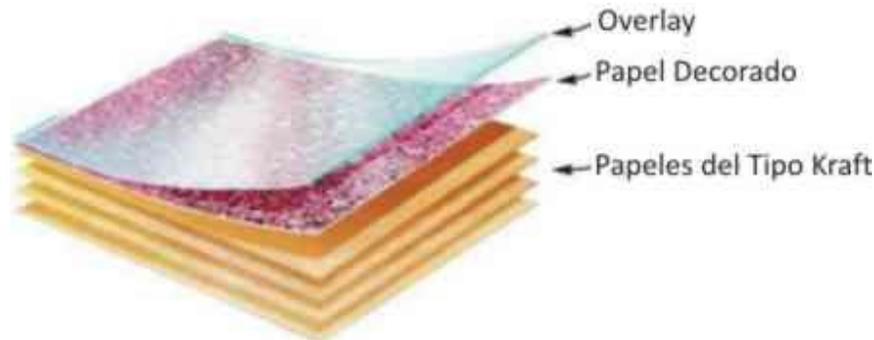
obtienen con un exceso de F y en condiciones alcalinas. En cambio, las novolacas se producen con relaciones molares de F:P entre 0,75 y 0,80 y a pH ácido. Los resoles son estables a temperatura ambiente, pero se curan por aplicación de calor generando polímeros infusibles e insolubles. Las novolacas son productos de condensación básicamente lineales, unidos por puentes metileno. Por ello, para curar a las (altamente *orto*-sustituidas) novolacas, es necesario no sólo aplicar calor sino también agregar un agente entrecruzante como la hexametilentetramina. Su uso principal es en la producción de compuestos por moldeo.

En relación a los resoles, su solubilidad y posterior aplicación quedan determinadas por el pH empleado durante su síntesis. A pH entre 8 y 10 los resoles son inmiscibles con el agua. Por encima de pH 10, son solubles en agua debido a la mayor presencia de grupos fenolatos que se generan durante la reacción lo que permite obtener polímeros solubles de mayor peso molecular y resinas acuosas de menor viscosidad. En la producción de paneles de madera la máxima viscosidad admitida por el proceso determina el grado de polimerización del resol y el ciclo de prensa de estos materiales. Por lo tanto, en la síntesis de resoles empleados como aglutinantes de madera se emplea un pH > 10 donde el agregado de álcali disminuye significativamente la viscosidad de la resina permitiendo alcanzar un mayor grado de polimerización con menor tiempo de curado (Carswell, 1947). Sin embargo, para aplicaciones de impregnación (de papeles o telas) se requiere un bajo grado de condensación para que la resina fluya en forma homogénea durante la impregnación, pero no excesivamente, durante el prensado. De este modo, se emplean resoles obtenidos a pH entre 8 y 10 que se solubilizan en alcohol (previo a la separación del agua generada por condensación). Este solvente disminuye la viscosidad de la resina, favorece la velocidad de la impregnación y el secado de los papeles en comparación con el agua.

Esta tesis está orientada al estudio de resoles destinados a la impregnación de papeles del tipo Kraft para la producción de laminados decorativos.

Los laminados están formados por una superficie decorativa y un sustrato tal como

se muestra en la Fig. 1. 1. La superficie decorativa consiste en un papel de  $\alpha$ -celulosa de color pleno o impreso con motivos simil piedra o madera entre otros (papel decorado) impregnado con resina de melamina-F. El sustrato es un conjunto de papeles del tipo Kraft impregnados con resina de PF del tipo resol. La unión irreversible entre las distintas capas se produce por la acción combinada de la alta presión y la temperatura



**Fig. 1. 1.** Composición de un laminado decorativo (www.picomat.vn).

En aplicaciones donde se requiere mayor resistencia, se agrega un papel de  $\alpha$ -celulosa denominado “overlay” que se torna transparente durante el prensado. Su objetivo es cubrir al papel decorado con una capa de mayor resistencia a la abrasión y dureza, evitando el desgaste del diseño. Los laminados pueden ser rectos o postformables lo cual determinará el tipo de aplicación. Los laminados rectos se usan para cubrir superficies horizontales o verticales mientras que los laminados postformables pueden ser aplicados sobre curvaturas de pequeños radios sin quebrarse ni despegarse, generando cantos redondeados. Básicamente, los laminados postformables son laminados “subcurados” que finalmente completan el curado en la etapa de aplicación sobre la superficie curva. Antiguamente, los laminados postformables se obtenían a partir de resoles con relaciones molares P/F elevadas. En la actualidad se prefiere el uso de plastificantes que no sean perjudiciales para el medio ambiente (Pilato, 2010).

La producción de laminados decorativos involucra 3 etapas básicas: i) síntesis de las resinas base, ii) impregnación y secado de los papeles del laminado; y iii) curado del “sándwich” de papeles impregnados por prensado a alta temperatura.

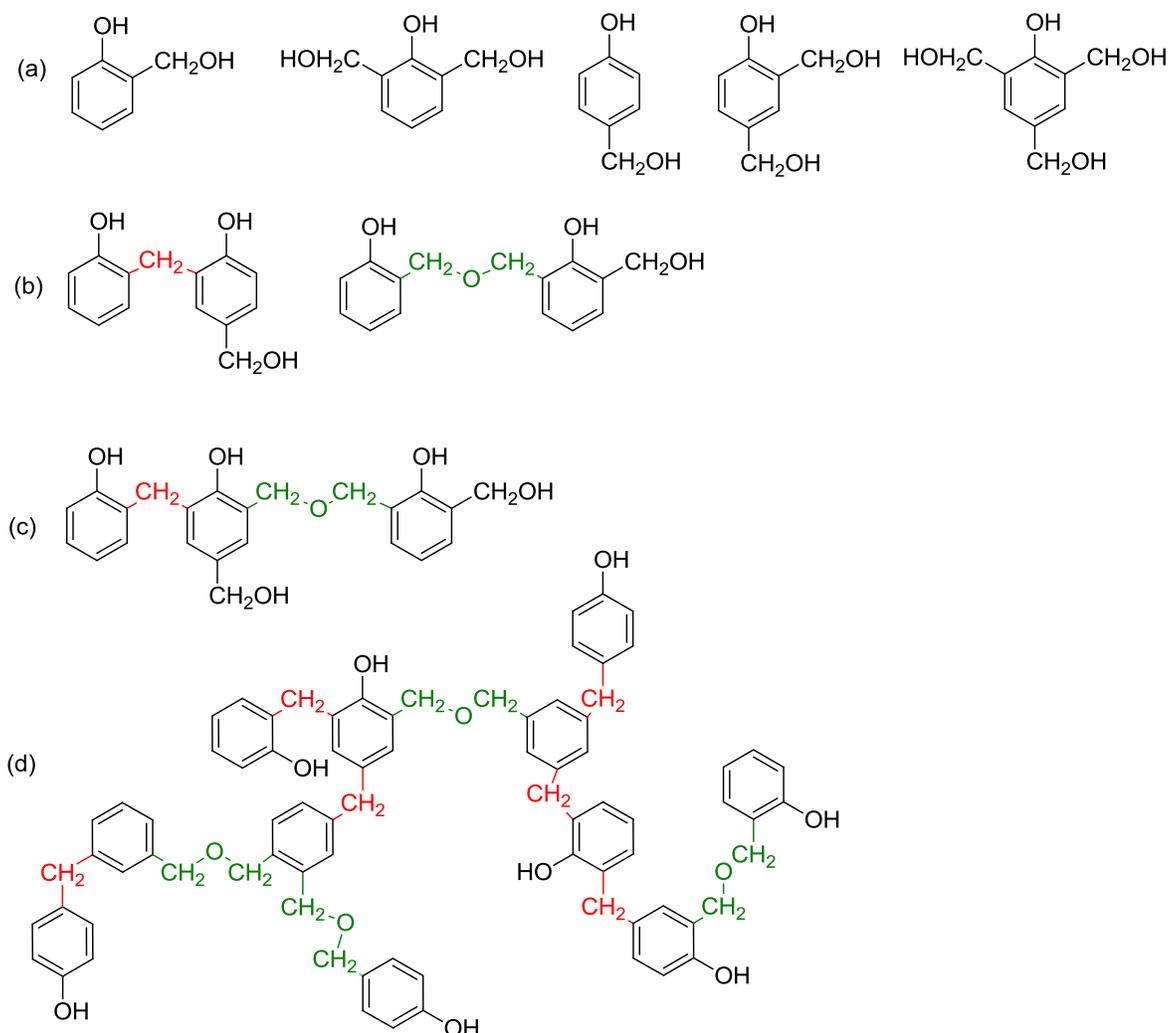
El mecanismo de la polimerización es en todos los casos una policondensación, con eliminación de agua durante la reacción.

#### **1.1.1.1. Síntesis de la Resina Base de PF**

Las resinas base de PF del tipo resol utilizadas para impregnar papeles, son mezclas líquidas de P y derivados hidroximetilados (Fig. 1. 2. a), dímeros (Fig. 1. 2. b), trímeros (Fig. 1. 2. c) y mezclas de oligómeros altamente ramificados de estructura irregular (Fig. 1. 2. d).

El mecanismo de polimerización es por pasos y para aplicaciones de impregnación, la relación molar F/P debe ser cercana a 1 para evitar la formación de oligómeros altamente ramificados (Fig. 1. 2. d) (Pilato, 2010) y disminuir así la fragilidad de los materiales finales.

La estructura química final de los resoles (Fig. 1. 2) no sólo depende de la relación molar F/P sino también del catalizador (NaOH), de la temperatura y del pH utilizado en la reacción (Aierbe y col., 2000; So y Rudin, 1990; Grenier-Loustalot y col., 1996; Méchin y col., 1986; Holopainen y col., 1997).

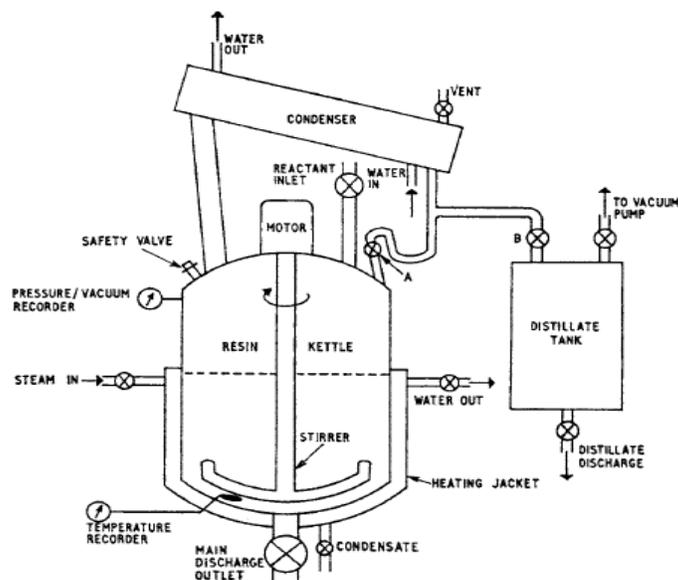


**Fig. 1. 2.** Estructuras químicas de (a) monómeros, (b) dímeros, (c) trímero y (d) oligómero altamente ramificado.

La reacción básicamente consiste en una hidroximetilación-condensación y se lleva a cabo en un reactor discontinuo tanque agitado como el de la Fig. 1. 3.

Para una reacción segura, conviene trabajar a 90 °C y a pH entre 9 y 10. A pH>10 tiene lugar la reacción indeseable de Cannizaro, mediante la cual el F reacciona en medio básico generando formiato y metanol (Walker, 1944). Con el objeto de minimizar la reacción de Cannizaro, primero se mezclan la solución de P y la solución de hidróxido de sodio (catalizador) a fin de generar los iones fenolato que rápidamente reaccionarán con el F (Detlefsen, 2002). La reacción de Cannizaro ha provocado accidentes laborales entre

los cuales se incluye el siniestro ocurrido en la empresa Borden Chemical de Demopolis (EE. UU.) en 1974.



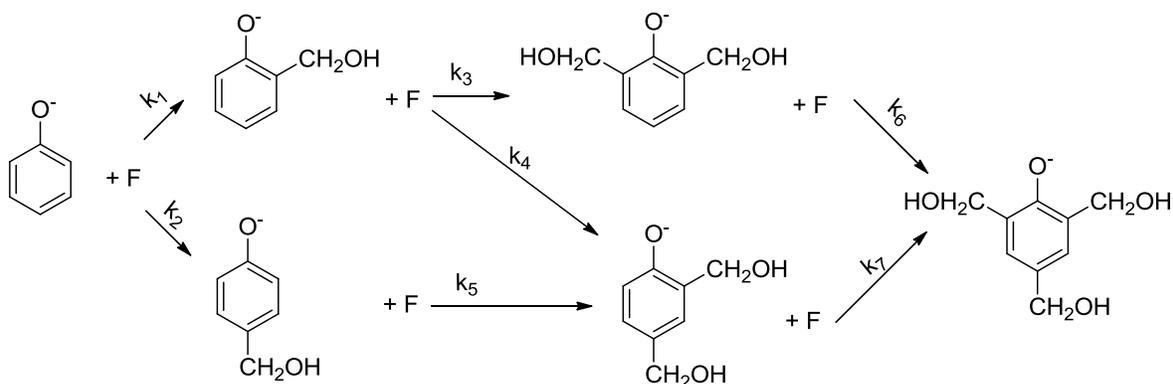
**Fig. 1. 3.** Reactor tanque agitado empleado para la síntesis de resinas de PF (Brydson, 1999).

La hidroximetilación o metilolación es rápida a baja temperatura ( $T < 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y tiene lugar en su mayoría durante la etapa de calentamiento antes de alcanzar la  $T$  final de reacción. Lederer (1894) y Manasse (1894) fueron los primeros en estudiar la hidroximetilación en medio alcalino, por lo cual a esta reacción se la conoce generalmente como reacción de Lederer-Manasse.

La hidroximetilación de P catalizada por NaOH en ausencia de condensación fue revisada por Gardziella y col. (2010) y fue investigada previamente por Freemann y Lewis, (1954); Eapen y Yeddnapalli (1968); Zavitsas y col. (1968); Alderley y Hope (1972) y Higuchi y col. (1999). Todos estos trabajos, ya sea explícita o implícitamente adoptaron el mecanismo de reacción irreversible de la Fig. 1. 4., originalmente propuesto por Freemann y Lewis (1954), donde la especie reaccionante con el F es el anión fenolato.

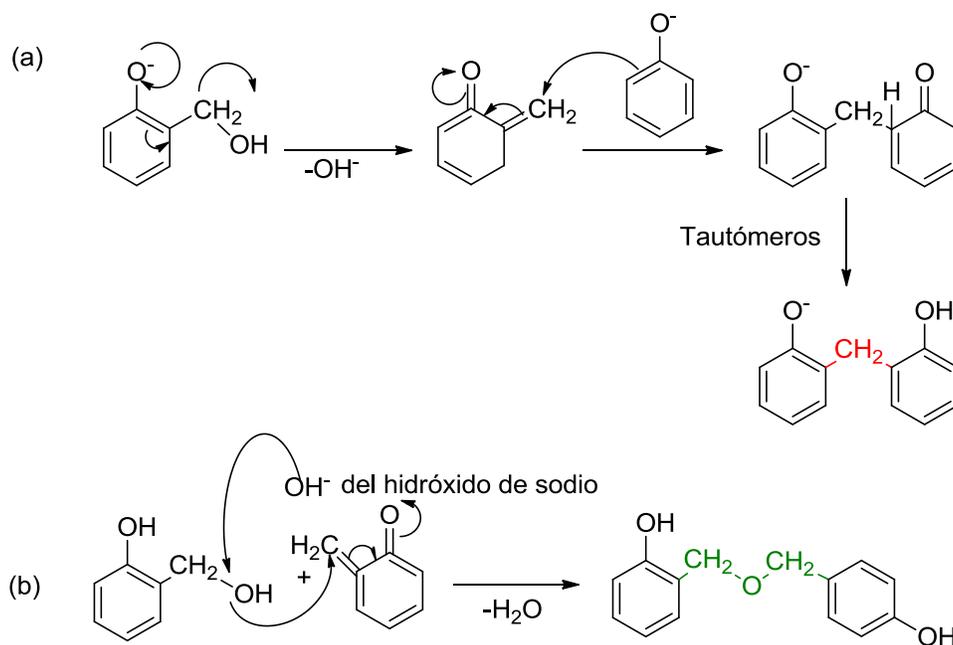
La alquilación ocurre casi exclusivamente en las posiciones *orto*- y *para*-. Sin embargo, existe discrepancia en las constantes cinéticas reportadas en la literatura (Knop

y Pilato, 1985). Recientemente, Nicolau y col. (2013) desarrollaron un modelo matemático para la hidroximetilación del P basado en el mecanismo cinético de Freemann y Lewis (1954). Se recalcularon las expresiones de Arrhenius asociadas a las 7 constantes cinéticas de hidroximetilación a pH 8-10, temperaturas 30–57 °C, y en ausencia de metanol sobre la base de las constantes de Zavitsas y col. (1968) teniendo en cuenta la hidratación/dehidratación del F y otras reacciones secundarias. El modelo predice adecuadamente las mediciones de las publicaciones mencionadas y las de Higuchi y col. (1999). Los parámetros cinéticos fueron tomados directamente o indirectamente de la literatura sin previo ajuste.



**Fig. 1. 4.** Hidroximetilación de P en medio alcalino (Freemman y Lewis, 1954).

En relación a la condensación, las reacciones involucran la formación de uniones metileno y uniones éter (Fig. 1. 5.) con generación de difenilmetanos y dibenciléteres, respectivamente (Martin, 1956; Megson, 1958). Yeddanapalli y Francis (1962), hallaron que en medio fuertemente alcalino se favorece la generación de uniones metileno, siendo poco probable la generación de uniones éter. La formación de uniones éter prevalece en medios neutros o levemente ácidos y a temperaturas por encima de los 130 °C (Kornblum y col., 1955) y predominan entre los 130 °C y 150 °C (Megson, 1958). Astarloa-Aierbe y col. (2000) y Luukko y col. (2001) estudiaron el efecto del pH sobre la estructura de los resoles. En Astarloa-Aierbe y col. (2000) se investigó además el efecto de la concentración del catalizador. La metilolación y las reacciones de condensación son secuenciales. Sin embargo, a pHs bajos y temperaturas elevadas, ambas reacciones se superponen.



**Fig. 1. 5.** Mecanismo general de formación de (a) uniones metileno y (b) uniones éter.

Grenier-Loustalot y col. (1996) estudiaron la cinética de la reacción y la formación de especies utilizando relaciones molares iniciales de  $F^\circ/P^\circ = 1, 1,3$  y  $1,5$ . Las reacciones se llevaron a cabo a  $60^\circ\text{C}$  durante 50 horas a  $\text{pH}=8$ , con hidróxido de sodio como catalizador. Los resultados obtenidos con una relación molar  $F^\circ/P^\circ$  de  $1,5$  mostraron la generación de una elevada concentración de P metilolados. También observaron que los metiloles generados catalizan la reacción favoreciendo la condensación con la formación de dímeros y prepolímeros de alto peso molecular. Por esta razón, para aplicaciones de impregnación la relación molar  $F^\circ/P^\circ$  debe ser cercana a 1 evitando la formación de oligómeros altamente ramificados.

Las técnicas de caracterización de los prepolímeros dependen de su aplicación (Gardziella y col., 2010). Los controles en planta involucran la medición de  $\text{pH}$ , densidad, viscosidad, compatibilidad en agua (solubilidad del prepolímero en agua), monómeros residuales y la medición de los tiempos de gelificación y curado.

Los parámetros de solubilidad describen adecuadamente el estado físico del sistema, pero no arrojan información sobre su estructura molecular. Propiedades como la

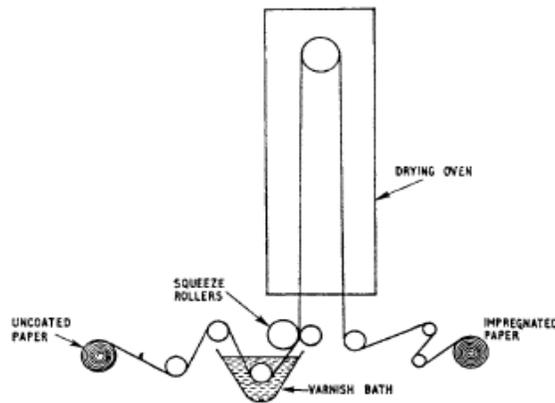
penetrabilidad al papel, la viscosidad, la fluencia y la calidad de la superficie del laminado, están todas ellas influenciadas indirectamente por la estructura molecular de la resina base. Desafortunadamente, se conoce poco sobre las interrelaciones entre estas propiedades del producto final y la estructura molecular.

El tiempo de gelificación y el tiempo de curado son medidas indirectas del grado de entrecruzamiento y son fundamentales para la determinación y el control de los ciclos de curado. El tiempo de gelificación es el tiempo necesario para que la resina gelifique y se realiza calentando la resina a 120 °C en un tubo de ensayo, mientras que el tiempo de curado es el tiempo de endurecimiento sobre una placa a 150 °C.

#### **1.1.1.2. Impregnación y Secado de los Papeles**

La etapa de impregnación de los papeles con resina tiene lugar en una impregnadora. Este equipo consta de una batea con la resina base, un sistema de rodillos (que permiten la dosificación de la resina y el desplazamiento del papel) y un secadero tipo túnel. El papel se impregna con la resina base y se lo seca en un horno para eliminar los volátiles tales como agua y F (Fig. 1. 6.).

Si bien esta segunda etapa involucraría en principio sólo transformaciones físicas, existen evidencias de la presencia de reacciones de policondensación con crecimiento de las masas molares. El producto es un papel impregnado de oligómeros parcialmente curados. Las variables bajo control son la carga de resina y el contenido de volátiles definido como el porcentaje de masa de materia volátil en el papel impregnado seco (luego de pasar por el secadero) que indirectamente refleja la cantidad de material insoluble. Si esta etapa se extiende más allá de un cierto contenido de volátiles, la concentración de compuestos insolubles aumenta rápidamente, y la fluencia de la resina es menor que la requerida.

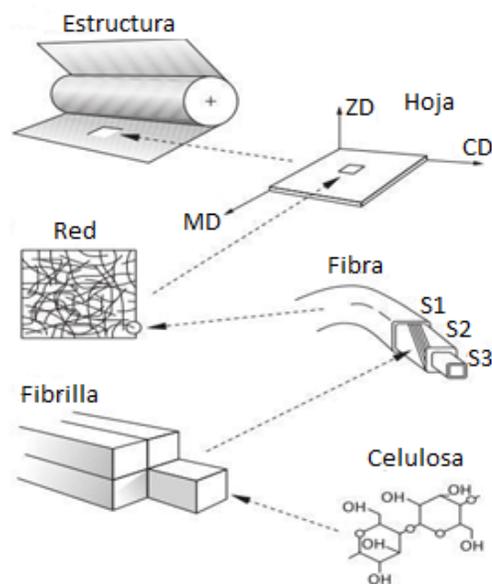


**Fig. 1. 6.** Impregnadora empleada para la producción de laminados decorativos (Brydson, 1999).

Los papeles empleados en la impregnación consisten en una red o entramado de fibras de celulosa dispuestas en forma laminar (Ek y col., 2009; He, 2005; Teschke y Demers, 2001). En la industria del papel, se suelen utilizar fibras provenientes de maderas blandas y duras. Las maderas blandas generalmente poseen fibras largas con un tamaño entre 2-3 mm y flexibles, mientras que las fibras de maderas duras son más cortas con un tamaño aproximado a 1 mm y más rígidas (Zanuttini, 2008). Las diferencias también se observan entre las fibras que crecen durante la primavera -madera temprana- y durante el verano -madera tardía-, siendo las primeras más grandes y con paredes celulares más delgadas que en las de madera tardía (Almgren, 2010).

Las fibras madereras del papel son huecas y poseen una estructura laminar compleja, compuesta por una pared primaria y otra secundaria. La pared primaria es delgada en comparación con la secundaria y su constituyente químico principal es la lignina (Li, 2011). La pared secundaria se compone de tres capas -S1, S2 y S3- (Fig. 1. 7.). Estas capas consisten en cadenas celulósicas insertas en una matriz de hemicelulosa y lignina que forman unidades filiformes llamadas microfibrillas. La capa S2 es la capa más importante, ya que representa aproximadamente el 70-80% del espesor de la pared celular (Almgren, 2010). El ángulo de microfibrillas, o la desviación angular de las microfibrillas con relación al eje longitudinal de la pared celular, es el parámetro que

regula principalmente la rigidez de la fibra. La parte hueca en el centro de la célula se denomina lumen. Como consecuencia de la orientación de fibrillas, las fibras son anisotrópicas con diferentes propiedades en las diferentes direcciones (Ek y col., 2009; Li, 2011; Marklund, 2005). Durante el proceso de fabricación del papel, las fibras de celulosa tienden a orientarse principalmente en dirección de la máquina laminadora. Esto lleva a una diferencia en las propiedades según la dirección de la máquina y la dirección transversal a ella (Caulfield y Gunderson, 1988; Stenberg, 1999). Esta característica se transfiere a los laminados (Jones, 1998).



**Fig. 1. 7.** Esquema de la estructura del papel en distintos niveles (Ek y col., 2009). ZD: dirección z, MD: dirección de la máquina, CD: dirección transversal de la máquina

Las propiedades más importantes de un papel son la saturación y la penetración. La saturación está asociada a la absorción de la resina en la estructura porosa de la celulosa del papel, mientras que la penetración a la distribución de la resina en el papel (Robinson y Benrashid, 1998). La saturación involucra el tiempo comprendido entre la aplicación de la resina y la remoción del exceso. En este proceso, la mayor parte de la resina es absorbida por los poros de diámetro más grande (superiores a 10 micrómetros). Los más pequeños también absorben resina pero la dinámica favorece a los más grandes.

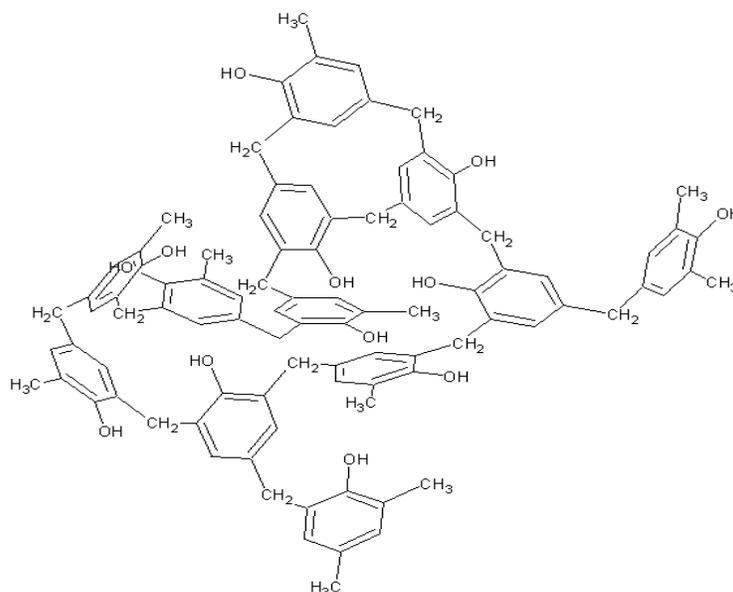
La penetración es un proceso más largo, se inicia con el contacto inicial entre la resina y el papel y probablemente no termina hasta que la resina polimeriza en la prensa. Cuando la penetración es mala, se observan centros secos (blancos) en la hoja saturada. En general, la penetración se favorece cuando aumenta la cantidad de poros pequeños (esto desfavorece a la saturación); o cuando se aumenta la cantidad de resina que desfavorece el costo de fabricación de los laminados debido a que la resina es más costosa que el papel.

El conjunto resina-papel conforman una dupla interdependiente y sinérgica. Los trabajos publicados sobre el estudio de los cambios fisicoquímicos que ocurren en esta etapa son relativamente escasos. Schnieder (1997) evaluó el proceso de impregnación; y Brazier (1993) presentó los requerimientos de saturación de papel Kraft para laminados industriales. Bafna y Baird (1992) propusieron un modelo que describe la preparación de fibras pre-impregnadas termoplásticas. Respecto a la fisicoquímica del proceso, hay varios aspectos aún por dilucidar. Por ejemplo, se desconoce el efecto que tiene la distribución de pesos moleculares de la resina durante la impregnación y las propiedades finales del producto.

### **1.1.1.3. Prensado de Papeles y Obtención de Laminados**

Una vez impregnados y secados los papeles, se apilan y se curan las hojas por presión y temperatura obteniéndose el laminado decorativo.

El polímero se entrecruza o “cura”, generándose una red tridimensional de peso molecular infinito (Fig. 1. 8.).



**Fig. 1. 8.** Estructura química de la red tridimensional del polímero (<http://es.wikipedia.org/>).

A pesar de la cantidad de información en la literatura (Christjanson y col., 2010; Grenier-Loustalot y col., 1996; Christjanson y col., 2008), el mecanismo de reacción de curado de las resinas fenólicas continúa atrayendo de manera considerable el interés científico. Ellas entrecruzan térmicamente principalmente a través de los grupos hidroximetilos o metiloles formando una red tridimensional de uniones metileno. Nótese que de acuerdo a las condiciones de síntesis de las resinas base las uniones pueden ser también del tipo éter. Sin embargo, estudios detallados de curado de resoles en laminados decorativos han sido escasamente reportados (Grenier y Loustalot, 2002; Christjanson y col., 2010).

La etapa de curado durante el prensado para la obtención de laminados determina las propiedades finales del material (Alonso, 2002). Durante las primeras etapas, la reacción está controlada por la reactividad de los grupos funcionales. A medida que la reacción avanza hay un incremento en la ramificación y entrecruzamiento de las cadenas hasta que el sistema gelifica. La gelificación es una transformación irreversible de líquido viscoso a gel elástico (altamente entrecruzado). Más allá de la gelificación, el curado causa un incremento del entrecruzamiento hasta que la movilidad de los centros reactivos están

restringidos y la reacción comienza a estar controlada por la difusión y se detiene por vitrificación. La vitrificación es un proceso que ocurre cuando la temperatura de transición vítrea alcanza la temperatura de curado. La gelificación y vitrificación son fenómenos característicos de los polímeros termoestables. El tiempo de curado depende del tipo de resina, del catalizador, de las condiciones de la prensa, del tipo de papel empleado, y de la aplicación final de los laminados siendo menores para laminados postformables.

La morfología de la red tridimensional (uniforme o heterogénea a nivel microscópico) determina la flexibilidad del laminado (Kohl y col., 1996). Si las láminas entran a la prensa en estado incipiente de gelificación, la resina no se fundirá, alcanzándose el estado vítreo antes de lo previsto. Esto es particularmente serio si se quiere obtener laminados flexibles para aplicaciones de postformado.

Durante el prensado el polímero alcanza sus óptimas propiedades mecánicas como termorrígido o termoestable. La dureza de las resinas de PF curadas se encuentra en un rango de 0,3 a 0,9 GPa y su módulo elástico en 5-11 GPa, siendo este último menor al correspondiente a las resinas de amínicas (Stoeckel y col., 2013).

De acuerdo a Nordin (2001), los laminados producidos a partir de papel Kraft impregnado con resina de PF suelen tener valores de módulo elástico entre 16-25 GPa cuando la fracción en peso de fibras presentes en el papel es superior al 70%. El valor de módulo elástico obtenido en laminados a partir de papel Kraft con un 75% y 69% de fibra en peso fue de 19,4 y 17,5 GPa en dirección longitudinal a las fibras y 12 y 9,9 GPa en dirección transversal a las mismas, respectivamente.

Las normas ISO 4586-2:2004 y NEMA LD-3 (2001) para laminados decorativos de alta presión son las más difundidas e incluyen los ensayos de apariencia, resistencia a la luz, resistencia al agua hirviendo, resistencia al impacto, resistencia a la formación de ampollas, entre otros. En nuestro país existen las normas IRAM N° 13361 a 13373 cuyos ensayos son similares a los descritos por las normas NEMA LD-3 (2001) e ISO 4586-2:2004.

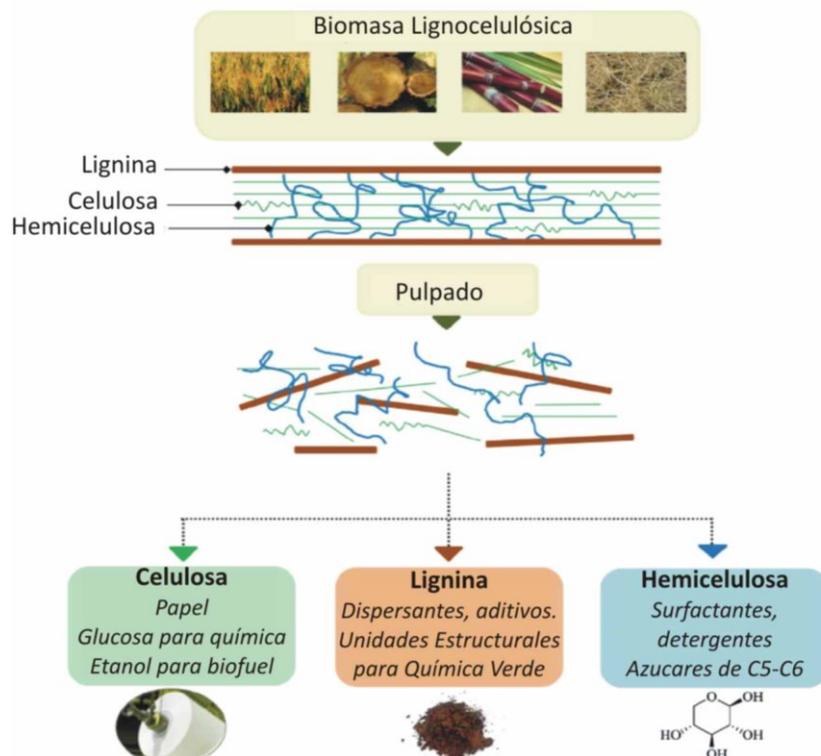
## **1.1.2. Resinas de Fenol-Formaldehído (PF) Modificadas con Ligninas y su Uso para la Síntesis de Laminados Decorativos**

### **1.1.2.1. Ligninas y Derivados: Caracterización y activación**

La lignina es un biopolímero presente en la pared celular de las plantas y junto a la hemicelulosa actúan como matriz cementante de las fibrillas de celulosa. Dentro de sus funciones está la de sostén, flexibilidad y protección a la planta contra insectos y microorganismos (Nada y col., 1988).

Una de las principales fuentes de lignina es la madera proveniente de los árboles. Las maderas blandas o coníferas, como por ejemplo las de pino, se caracterizan por poseer fibras largas; en cambio las maderas duras o frondosas, como el eucalipto, poseen fibras cortas. Existen otras fuentes de biomasa lignocelulósica provenientes de gramíneas como paja de trigo, bagazo de caña, y hierbas, entre otras. El contenido de lignina es de 27-33% en maderas blandas, 18-25% en duras y de 17-24% en hierbas.

Es imposible aislar la lignina nativa tal cual se encuentra en la pared celular. Todo proceso de separación del conjunto celulosa-hemicelulosa-lignina, modifica y degrada a los componentes (Fig. 1. 9.) generando como producto principal, pasta de celulosa. Estos tratamientos se pueden clasificar en: (1) mecánicos, (2) químicos (incluyen al proceso Kraft, Sulfito y Organosolv), (3) semimecánicos, (4) de alto rendimiento, y (5) otros; y su elección depende de la biomasa empleada, de los requerimientos energéticos y de las características de los productos y subproductos obtenidos en cada extracción, que obviamente son factores asociados a los costos.

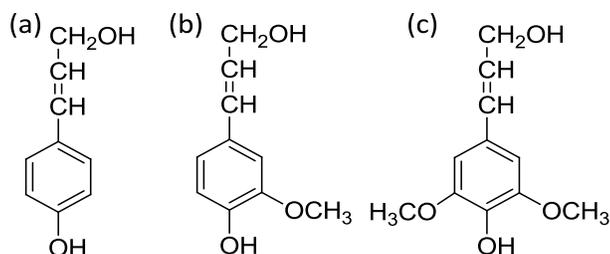


**Fig. 1. 9.** Separación de los componentes de la biomasa lignocelulósica (Laurichesse y Avérous, 2013).

Otra clasificación involucra a procesos y ligninas: 1) con azufre; y 2) libres de azufre (Laurichesse y Avérous, 2013). Las ligninas con azufre (comerciales) se obtienen básicamente como subproducto de los procesos químicos (Kraft y sulfito) de obtención de pastas celulósicas. Las ligninas del tipo Kraft se obtienen en medio alcalino a 170 °C, empleando una solución de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio. Los lignosulfonatos se producen por el método al sulfito que emplean sulfitos y bisulfitos a 140 °C o por sulfonación de las ligninas Kraft o soda. El resto de los procesos poseen poco o nulo contenido de azufre y muchos están en vías de desarrollo.

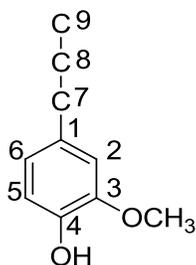
La lignina tiene una estructura aleatoria muy compleja que varía en función de la especie y el proceso de separación o pretratamiento (Lu y Ralph, 2010). Básicamente es una red entrecruzada y ramificada de unidades fenilpropano, biosintetizada por polimerización de las unidades: 3-(4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol (alcohol p-cumárico), 3-(3-

metoxi-4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol (alcohol coniferílico) y 3-(3,5-dimetoxi-4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol (alcohol sinapílico) [Fig. 1. 10.].



**Fig. 1. 10.** Monolignones: a) 3-(4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol (alcohol p-cumarico), b) 3-(3-metoxi-4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol (alcohol coniferílico); y c) 3-(3,5-dimetoxi-4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol (alcohol sinapílico).

La mayoría de los autores adoptan la fórmula de C9 (Fig. 1. 11.) como estructura básica de la lignina.



**Fig. 1. 11.** Lignina: fórmula de C9.

Los monómeros fenilpropano se unen mediante uniones C-C y C-O-C. En la lignina nativa el tipo de unión predominante es la  $\beta$ -O-4, mientras que en las ligninas aisladas de las especies madereras y no madereras esta unión varía según el pretratamiento y se encuentra en menor proporción (Whetten y Sederoff, 1995).

El proceso deslignificante rompe los enlaces covalentes (Sarkanen y Ludwig, 1971; Fengel y Wegener, 1984) solubilizando fracciones de bajo peso molecular (Björkman, 1956) que tienden a asociarse mediante uniones hacia complejos de mayor peso

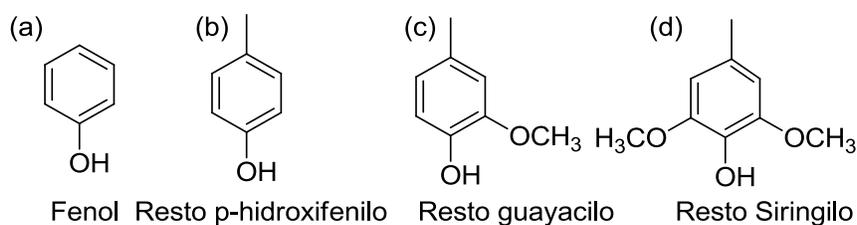
molecular por la formación de muchos puentes de hidrógeno. Este proceso es reversible y dependiente del solvente (Connors y col., 1980) y del tipo de lignina (Ekman y Lindberg, 1956).

Los principales grupos funcionales presentes en la compleja estructura de la lignina incluyen: metoxilos, hidroxilos (fenólicos y alifáticos) y grupos carbonilos.

Para determinar la composición, usos y precios de la lignina es necesaria su caracterización. La caracterización de las lignina, incluye la medición del contenido de humedad por gravimetría (Zakis, 1994), cenizas por gravimetría (Zakis, 1994), azúcares por cromatografía líquida de alta performance -HPLC- (William y col., 1991), la distribución de los pesos moleculares por cromatografía de exclusión por tamaños -SEC- (Lin y Dence, 1992), y grupos funcionales por técnicas espectroscópicas (Lin y Dence, 1992).

Para la medición de grupos hidroxilos (alifáticos y fenólicos), metoxilos, carbonilos, carboxilos y sulfonatos se emplean principalmente espectroscopía UV-vis, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier -FTIR-, y resonancia magnética nuclear -RMN- (El Mansouri, 2006).

En la Fig. 1. 12., se muestra la estructura molecular del P y de los restos aromáticos de la lignina. A diferencia del P, que presenta 3 sitios reactivos en las posiciones *orto*- y *para*-, cada anillo aromático de la lignina presenta sólo 1, 2 o ningún sitios activos en posición *orto*- por anillo (restos guayacilo (G), p-hidroxifenilo (HH), y siringilo (S), respectivamente); pero ninguno en posición *para*-, ya que en esa posición se encuentran todos los H sustituidos por la cadena alifática lateral.



**Fig. 1. 12.** Estructuras reactivas: a) P; y b)-c)-d) grupos aromáticos de la lignina.

La técnica espectroscópica UV-vis mide los OH fenólicos aromáticos de los restos S y G (Zakis, 1994). Los radicales HH no son detectados por esta técnica, pero sí por otras, como la de Mannich (El Mansouri y Salvado, 2006). Los restos HH son prácticamente despreciables en ligninas provenientes de maderas siendo significativos en ligninas de gramíneas (Ghaffar y Fan, 2014). Las ligninas provenientes de maderas blandas son más reactivas que las de maderas duras (Alonso y col., 2001) ya que la relación restos G/S es elevada (Marton y col., 1966).

En relación a los pulpados, las ligninas provenientes de los procesos Kraft y Soda presentan en general mayor contenido de sitios reactivos y pesos moleculares medios más bajos, en comparación con los lignosulfonatos y ligninas obtenidas por procesos libres de azufre (El Mansouri, 2006). Las ligninas Kraft poseen polidispersidades menores que los lignosulfonatos y son solubles en medio acuoso alcalino ( $\text{pH} > 10,5$ ), dioxano, acetona, dimetil formamida y 2-metoxietanol (Laurichesse y Avérous, 2013). Los lignosulfonatos son solubles en agua e insolubles en solventes orgánicos.

La mayor sustitución y el impedimento estérico que presentan las ligninas respecto del P, hacen necesaria su modificación estructural para incrementar su reactividad química.

Existen varios métodos para incrementar la reactividad de la lignina (Hu y col., 2011; Doczekalska y col., 2007), entre ellos se destacan: hidroximetilación (Zhao y col., 1994; Malutan y col., 2008; Alonso y col., 2001; Benar y col., 1999), demetilolación (Campion y Sucking, 1998; Yang y Highstown, 1981), y fenolación (Ysbrandy y col., 1992; Çetin y Özmen, 2002a; Çetin y Özmen, 2002b) entre otros. Para la síntesis de resoles el método más empleado es la hidroximetilación (Alonso, 2002) que se lleva a cabo en el mismo medio alcalino de reacción y permite un incremento de los grupos hidroximetilos necesarios para generar uniones covalentes durante la síntesis de la resina lignina-P-F.

En la hidroximetilación de la lignina, el F reacciona con los H *orto*- de los restos G y HH (Fig. 1. 12.) mediante la reacción de Lederer-Manasse con generación de grupos

metiloles. La reacción de hidroximetilación de los H alifáticos de la cadena lateral con F requiere de una activación del C $\beta$  ya sea por la presencia de un doble enlace C $\alpha,\beta$  (reacción de Tollens) [Zhao y col., 1994; Marton y col., 1966; Vázquez y col., 1999a; Malutan y col., 2008] o la de un carbonilo en el C $\alpha$  (reacción de Prins) [Vázquez y col. 1999a].

De acuerdo a Alonso (2002), sólo los metiloles aromáticos reaccionan durante la síntesis de resoles para generar uniones metileno y uniones éter. Sin embargo, Vázquez y col. (1999a) sostienen que los metiloles alifáticos también condensan. Por otra parte, a pH>10 tiene lugar la reacción indeseable de Cannizaro (Vázquez. y col., 1999a; Marton y col., 1966). Existen numerosos trabajos en la literatura sobre la hidroximetilación de lignina que pueden clasificarse de acuerdo a la especie y/o pretratamiento empleado para su separación.

Malutan y col. (2008); Căpraru y col. (2012); Ungureanu y col. (2009) estudiaron la hidroximetilación de ligninas provenientes de paja de trigo y pastos a T=50 y 90 °C, y pH=10,5 y 12,00 mediante el seguimiento del F libre y caracterización química y física al inicio y final de la reacción. Malutan y col. (2008) y Ungureanu y col. (2009) midieron el F libre mediante la técnica volumétrica del sulfito y del yodo; mientras que Ungureanu y col. (2009) no mencionan el método de medición. Cabe destacar que Malutan y col. (2008) y Căpraru y col. (2012) tuvieron en cuenta el consumo de F por Cannizaro. Ungureanu y col. (2009) observaron que la hidroximetilación incrementa la estabilidad térmica de las ligninas de paja de trigo. Además observaron que el contenido de metiloles y grupos carbonilo aumentan mientras que los hidroxilos fenólicos aromáticos disminuyen luego de 3 horas de reacción. Malutan y col. (2008) y Ungureanu y col. (2009) hallaron que los pastos son más reactivos que la paja de trigo y las condiciones óptimas de hidroximetilación son relaciones iniciales en peso F°/lignina°=0,28 y NaOH°/lignina°=0,08 (pH=10,5). Sin embargo existen discrepancias en la temperatura óptima de hidroximetilación siendo 50 y 90 °C las correspondientes para Malutan y col. (2008) y Căpraru y col. (2012), respectivamente.

Vázquez. y col. (1999b) estudiaron el efecto del catalizador (HCl y KI) empleado durante el pulpado de madera de pino sobre la hidroximetilación a 50 °C de la lignina del tipo Organosolv obtenida en dicho proceso, utilizando relaciones en peso  $F^{\circ}/lignina^{\circ}=0,36$  y  $NaOH^{\circ}/lignina^{\circ}=0,3$ . A partir del análisis elemental y la determinación de grupos metoxilos obtuvieron las correspondientes fórmulas de C9. Emplearon la técnica del clorhidrato de hidroxilamina para la medición de F libre, y FTIR y RMN para el seguimiento de los hidroxilos fenólicos aromáticos en muestras acetiladas. La lignina obtenida a partir de HCl resultó más reactiva que la obtenida a partir de KI. Sin embargo la incorporación de F para todas las ligninas fue superior a 0,5 mol/100 g lignina.

Marton y col. (1966) y Zhao y col. (1994) estudiaron la reacción de Lederer-Manasse y la de Tollens por reacción de lignina de pino del tipo Kraft con F. Con el objeto de impedir la reacción de Tollens los grupos carbonilo presentes en la cadena lateral de las ligninas se redujeron a grupos  $\alpha$ -hidroxilos con borohidruro de sodio a pH=10. Para el estudio de la hidroximetilación emplearon ligninas (con y sin previo tratamiento de reducción) y al final de la reacción midieron los hidroxilos totales por RMN en muestras acetiladas. Zhao y col. (1994) llevaron a cabo las síntesis a pH=12 y T=25 y 50 °C con relaciones molares iniciales de  $F^{\circ}/lignina^{\circ}=0,17; 1; 0,3; 0,6$  (PM de la lignina (C9)=184,8 g/mol); mientras que Marton y col. (1966) emplearon una relación molar  $F^{\circ}/lignina^{\circ}=2$  y T=70 °C (PM de la lignina (C9)=178,12g/mol). Los resultados mostraron que las ligninas de pino del tipo Kraft incorporaron 0,3 molF/C9 ( $\approx 0,17$  mol F/100 g lignina) por la reacción de Lederer Manasse y cantidades despreciables ( $\approx 0,03-0,09$  mol F/C9) por la reacción de Tollens. El mayor grado de metilolación se obtuvo para una relación molar de  $F^{\circ}/lignina^{\circ}=1$  ( $\approx 0,17$  m/m), T=50 °C y 2 horas de reacción. Por otra parte, Marton y col. (1966) estudiaron la hidroximetilación de una lignina proveniente de la molienda Björkman. La lignina Björkman posee la mitad de restos G que la lignina del tipo Kraft con lo cual reaccionaron 0,16 y 0,03 moles de F/C9 por Lederer-Manasse y por Tollens, respectivamente.

En relación a los lignosulfonatos Alonso y col. (2001) y Castillo Torres (2013) estudiaron el efecto de la temperatura, pH, y las relaciones molares iniciales de  $F^{\circ}/\text{lignina}^{\circ}$  y  $\text{NaOH}^{\circ}/\text{lignina}^{\circ}$  sobre la hidroximetilación.

Alonso y col. (2001) realizaron 17 experimentos con 6 lignosulfonatos de amonio, calcio y sodio provenientes de abetos (madera blanda) y eucaliptos (madera dura) a temperaturas de 25, 35, 45, 55 y 65 °C; pH=7,5; 9,6 y 10,4; y relaciones molares iniciales de  $F^{\circ}/\text{lignina}^{\circ}=1; 1,3; 0,7; \text{ y } 0,9$  y  $\text{NaOH}^{\circ}/\text{lignina}^{\circ}=0,55; 0,8; 0,675 \text{ y } 0,425$ ; adoptando un peso molecular medio para la lignina de 180 g/mol. Se tomaron muestras a lo largo de la reacción y se midió el F libre mediante la técnica del clorhidrato de hidroxilamina y los cambios estructurales por RMN. Los lignosulfonatos de maderas blandas, en especial el de amonio, poseen mayor contenido en hidroxilos fenólicos aromáticos que los correspondientes a maderas duras. Las condiciones óptimas de hidroximetilación que minimizan la reacción de Cannizaro corresponden a  $T=45^{\circ}\text{C}$  y relaciones molares iniciales  $F^{\circ}/\text{lignina}^{\circ}=1$  ( $\approx 0,17\% \text{m/m}$ ) y  $\text{NaOH}^{\circ}/\text{lignina}^{\circ}=0,80$ .

De modo similar a Alonso y col. (2001), Castillo Torres (2013) realizó 17 experimentos con lignosulfonato de sodio proveniente de madera dura (eucalipto) a temperaturas de 28,2; 35; 45; 55; 61,8 y relaciones molares iniciales  $F^{\circ}/\text{lignina}^{\circ}=0,8; 1; 1,3; 1,6$  y  $\text{NaOH}^{\circ}/\text{lignina}^{\circ}=0,4; 0,5; 0,65; 0,8; 0,9$ . Al final de las reacciones midió el F libre mediante la técnica del clorhidrato de hidroxilamina, OH aromáticos por espectroscopía UV-vis y pesos moleculares por viscosimetría. El rango de temperatura óptimo de hidroximetilación es 35-45°C. Se prefiere trabajar a bajas relaciones  $\text{NaOH}^{\circ}/\text{lignina}^{\circ}$  y  $F^{\circ}/\text{lignina}^{\circ}$  para obtener un producto reactivo.

La cinética de reacción fue estudiada por pocos autores. Peng y col. (1993) estudiaron la cinética de hidroximetilación de lignosulfonatos de sodio y amonio. Los resultados fueron óptimos para la hidroximetilación de lignosulfonato de amonio.

Teniendo en cuenta que la reactividad de la ligninas durante la hidroximetilación queda determinada por la presencia de H *orto*- sería conveniente emplear relaciones

molares iniciales F°/H° *orto*- en lugar de relaciones iniciales molares o en peso F°/lignina° para la optimización de las síntesis.

Por otra parte, desde el punto de vista teórico, no se ha publicado hasta el momento ningún modelo matemático general de la hidroximetilación de ligninas que prediga las evoluciones de grupos reactivos (H *orto*- y alifáticos) y que tenga en cuenta las reacciones secundarias del F.

### **1.1.2.2. Síntesis de Resinas Modificadas y su Empleo en la Obtención de Laminados Decorativos**

Las viejas tecnologías emplean ligninas como material de relleno o “extendedor” de resinas mediante su incorporación directa previamente a la etapa de procesamiento. Sin embargo, la heterogeneidad y la baja reactividad de la lignina limitan el nivel de sustitución de P y sólo se logran reemplazos de hasta un 20%*m/m* (Turunen y col., 2003), sin modificación de las propiedades mecánicas finales pero con un incremento en los tiempos de prensado. Además, existen en la bibliografía trabajos y patentes que emplean los licores obtenidos en la industria papelera sin purificación (Olivares y col., 1988, Sudan, 2003). Sin embargo, la presencia de materiales inorgánicos y carbohidratos son parcialmente responsables del bajo grado de adhesión (Wang y Chen, 2014).

Para poder incrementar el reemplazo de P por lignina se requiere de la unión covalente de la lignina durante la síntesis del prepolímero. Existen en la literatura diversas formas de sintetizar resinas modificadas con lignina (Ghaffar y Fan, 2014): i) por reacción entre el P, el F y la lignina sin reactivar; y ii) por copolimerización del P y F con la lignina reactivada (siendo la hidroximetilación y la fenolación los métodos más empleados).

Wang y col. (2009) obtuvieron resinas modificadas por reacción entre la lignina, el P (precalentados a 80 °C) y el F en medio alcalino a partir de lignina de pino del tipo

Organosolv por reemplazo de un 25-75%*m/m* de P. Las resinas modificadas mostraron menor estabilidad térmica que las resinas tradicionales. Reemplazos de P superiores al 50%*m/m* incidieron negativamente en el proceso de curado de los resoles. La purificación de las ligninas (eliminación de azúcares) mejoraron las propiedades térmicas de las resinas.

Por otra parte, Domínguez y col. (2013) sintetizaron una resina modificada con un 30%*m/m* de lignosulfonato de amonio (proveniente de una madera blanda) caracterizado e hidroximetilado (Alonso y col., 2011) y determinaron su estructura molecular, entalpía de reacción durante el curado, y estabilidad térmica mediante FTIR, calorimetría diferencial de barrido (DSC), y termogravimetría (TGA); respectivamente. Su reactividad y entalpía resultaron menores que la de un resol tradicional. A diferencia de Wang y col. (2009) que emplearon lignina de pino sin previa modificación, el lignosulfonato hidroximetilado mejoró la estabilidad térmica de los resoles en comparación con los tradicionales. De modo similar, Alonso y col. (2004) obtuvieron resinas modificadas por reemplazo de un 35%*m/m* de P por lignosulfonato de amonio de madera blanda con propiedades finales similares a las tradicionales.

La principal aplicación de las resinas modificadas es en la producción de adhesivos para madera, pero además se suelen emplear en la industria de las pinturas, plásticos, recubrimientos, e impregnación de papeles para laminados (Imam y col., 2001).

Existen numerosos artículos y patentes sobre la producción de adhesivos basados en resinas modificadas para la producción de paneles contrachapados (plywood), y son bastante menores los correspondientes a paneles de virutas (flakeboard), partículas (particleboard), y fibras de madera (fiberboard).

Con relación a la producción de paneles contrachapados, Klašnja y Kopitović (1992) y Danielson y Simonson (1998a y b) emplearon resinas modificadas a partir de lignina sin modificar mientras que Vázquez. y col. (1997), emplearon ligninas modificadas por hidroximetilación y fenolación.

Klašnja y Kopitović (1992) sintetizaron resoles por reemplazo de un 30-70% m/m de P por lignina Kraft provenientes de maderas duras (álamo y sauce) mientras que Danielson y Simonson (1998a y b) emplearon lignina Kraft provenientes de maderas blandas. El reemplazo de hasta un 50% de P por ligninas Kraft provenientes de maderas duras y blandas permite obtener paneles con propiedades mecánicas similares a los tradicionales pero con modificación de los ciclos de prensado. Los tiempos de prensado se incrementaron en un 15 y 30% a 150 °C para paneles obtenidos en laboratorio y en la industria, respectivamente (Danielson y Simonson, 1998a; Danielson y Simonson, 1998b). La reducción de los tiempos de curado se logró por incremento de la temperatura o empleando una solución de sulfato de aluminio al 10% m/m como catalizador (Klašnja y Kopitović, 1992).

Vázquez y col. (1995 y 1997) obtuvieron paneles contrachapados de pino y eucalipto a partir de resoles modificados con un 20-40% m/m de lignina de eucalipto del tipo Organosolv en reemplazo de P. Las síntesis de los resoles modificados se llevaron a cabo por reacción del P, el F y la lignina sin previa modificación (Vázquez y col., 1995) y por copolimerización de la lignina activada por fenolación e hidroximetilación con F y P, respectivamente (Vázquez y col., 1997). Se empleó el tiempo de gelificación (ISO 9396 método B: 1997) como medida de la reactividad de las resinas. La reactividad resultó menor para las resinas modificadas obtenidas sin previa modificación que para las obtenidas por activación de la lignina. Sin embargo, la reactividad de las resinas obtenidas a partir de ligninas fenoladas resultó igual a las resinas tradicionales pero menor a las correspondientes obtenidas por hidroximetilación. Los paneles contrachapados se obtuvieron por prensado de las láminas de madera encoladas con resina (8 min en frío y 6 min a 130 °C). La calidad de los paneles contrachapados (de pino y eucalipto) obtenidos a partir de ligninas sin modificar quedó determinada por las velocidades del ensayo de delaminación (BS 1455:1963) y el ensayo de tracción perpendicular (BS EN 433:1993) previo y posterior al tratamiento en corriente de vapor a 2 kg/cm<sup>2</sup> (Vázquez y col., 1995). Por otra parte se midieron la resistencia al corte y el porcentaje de falla (EN 314-1:1993) y el grado de adhesión determinado por el ensayo del cuchillo (BS 6566: Part 8:1985) de los

paneles contrachapados obtenidos a partir de ligninas reactivadas por fenolación y metilolación (reemplazos de P del 33% y 20-40% $m/m$ , respectivamente) luego de un tratamiento de 12 h en corriente de vapor a 2  $kg/cm^2$ . Las propiedades de los materiales obtenidos a partir de ligninas fenoladas no fueron óptimas pero incrementaron al emplear mezclas con resoles comerciales. Se obtuvieron materiales con propiedades similares a los comerciales cuando el reemplazo de P por ligninas fue menor al 20% $m/m$  para las ligninas sin modificar y hasta del 40% $m/m$  para las ligninas activadas.

Por otra parte, Ludwing y Stout (1972) sintetizaron resinas modificadas por reacción entre un lignosulfonato y P en medio alcalino y posterior co-condensación con el F; y Rosenberg (1985) desarrolló un novedoso método para la producción de paneles contrachapados donde se emplean resoles y ligninas hidroximetiladas de forma alternada como adhesivo de las láminas de madera.

De manera similar a Vázquez y col. (1995 y 1997), Çetin y Özmen (2002a) y Çetin y Özmen (2002b) obtuvieron aglomerados empleando resinas modificadas a partir de lignina de eucalipto proveniente de un proceso Organosolv. Sintetizaron 2 tipos de resoles previa activación de la lignina por fenolación; y por reacción entre el P, el F y la lignina sin modificar (Çetin y Özmen, 2002a). Sin embargo, a diferencia de Vázquez y col. (1995) la lignina se agregó luego de 1 hora de reacción entre el P y el F a 50 °C. El contenido de F libre en las resinas obtenidas sin previa modificación de la lignina fue superior al correspondiente a las resinas con lignina modificadas. La reactividad de las resinas obtenidas a partir de lignina fenolada (medida por el tiempo de curado) resultó superior a las obtenidas a partir de lignina sin modificar. Los reemplazos de P fueron del 20-30% $m/m$  y del 5-40% $m/m$  para las resinas empleando ligninas modificadas y sin modificar, respectivamente. Se midieron las siguientes propiedades finales de los aglomerados: adhesión interna, módulo de ruptura y de elasticidad a la flexión, cambios dimensionales por absorción de agua y resistencia al agua hirviendo (Çetin y Özmen, 2002b). El incremento de lignina sin modificar disminuyó la adhesión interna mientras que los aglomerados obtenidos por reemplazo de hasta un 30% $m/m$  de lignina modificada

presentaron propiedades mecánicas comparables a las correspondientes de los materiales obtenidos a partir resoles tradicionales. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Vazquez y col. (1995 y 1997).

Olivares y col (1988) obtuvieron aglomerados a partir del empleo de licor negro, lignina sin modificar y lignina modificada por hidroximetilación y ultrafiltración (modificación física). Las mejores propiedades mecánicas (resistencia a la flexión) se obtuvieron para las resinas obtenidas a partir del reemplazo de hasta un 45% de P por ligninas modificadas.

En relación a los paneles de virutas de madera, Kuo y Hse (1991) obtuvieron paneles por reemplazo de hasta un 50% de P por lignina de pino del tipo Kraft y evaluaron el efecto que tiene la hidrólisis de la ligninas sobre la hidroximetilación y las propiedades finales de los materiales. Las síntesis de las resinas modificadas involucraron el uso de ligninas hidrolizadas y sin hidrolizar, activadas por hidroximetilación. Además, se emplearon 2 métodos de síntesis: mezcla de un resol tradicional (obtenido por reacción entre P y F) con lignina hidroximetilada con F; y por reacción de la lignina previamente hidroximetilada con P y F. La hidrólisis alcalina no mejoró la reactividad de la lignina. El contenido de OH fenólicos aumentó pero disminuyeron los restos G por condensación. La adhesión interna de los paneles obtenidos a partir de resinas con lignina hidroximetiladas resultó mayor a la correspondiente a las resinas donde la lignina se adicionó en forma directa.

Por otra parte, Winterowd y col. (2013) obtuvieron paneles de virutas del tipo OSB (orientated strand board) por reemplazo de hasta un 20% m/m de P por lignina Kraft de pino y abeto. La síntesis de la resina modificada se llevó a cabo por reacción entre el P, el F y la lignina sin previa activación. Se obtuvieron paneles con buena adhesión interna.

En relación al uso de resoles modificados para la impregnación de papeles en la producción de laminados decorativos la bibliografía es escasa. Seidl y col. (1944) y Sibalis y Rosario (1980) obtuvieron laminados decorativos por incorporación directa de lignina

previo a la etapa de impregnación de papeles (vieja tecnología). Seidl y col. (1944) incorporaron hasta un 60% de lignina Kraft al resol y los papeles impregnados se prensaron a 165 y 180 °C; y 17,5 y 35 Kg/cm<sup>2</sup> para incorporaciones de lignina inferiores y superiores al 50% m/m, respectivamente. Sibalis y Rosario (1980) obtuvieron laminados decorativos a partir de la incorporación de un 15% de lignosulfonato de amonio al resol e impregnaron y secaron papeles a 140 y 170 °C con un contenido de volátiles final entre el 3 y 10% m/m. El conjunto de papeles Kraft con un papel decorado (impregnado con resina de melamina-F) se prensaron a 70 Kg/cm<sup>2</sup>, por 20 minutos entre 120 y 180 °C. La resistencia al impacto de los laminados con lignina aumentó al doble. Sin embargo, los resultados de estabilidad dimensional, resistencia radial y la absorción de los materiales en agua, fue variable. Se observó la formación de algunas ampollas en algunos de los laminados al tercer día de sumergidos en agua.

Seidel y Fuller (1984) obtuvieron laminados resistentes a la humedad mediante el uso de un resol modificado obtenido por reemplazo de un 23% m/m de P por lignina Kraft de madera blanda y una mezcla de catalizadores alcalinos térreos y metálicos. Los óxidos e hidróxidos alcalinos térreos, como el hidróxido de calcio, pueden interactuar con el azufre de las ligninas para generar compuestos insolubles en agua que reducen la presión osmótica del sustrato evitando la formación de ampollas. Esta interacción también ocurre con los hidróxidos de sodio, potasio o litio. Sin embargo, si se usan sólo estos hidróxidos metálicos, sus iones se liberan al medio. Estos iones son solubles en agua y favorecen la absorción de humedad atmosférica. Las síntesis de las resinas modificadas se llevaron a cabo en presencia de catalizadores por reacción entre el P y la lignina a 50 y 100 °C con posterior adición de la solución de F y se midió la resistencia al agua hirviendo de los laminados.

Por otra parte, Mahendran y col. (2010) estudiaron el curado de resinas de PF y modificadas con ligninas para la impregnación de papeles mediante análisis térmico. La velocidad de curado de las resinas modificadas resultó menor en comparación con la del resol tradicional. El agregado de un 4% de carbonato de potasio redujo el tiempo de

curado de la resina modificada en un 50% en comparación con la resina de PF a 160 °C. La síntesis de las resinas modificadas involucró el reemplazo de un 20% de P por lignina Kraft de madera blanda y la reacción entre el P, el F y la lignina sin previa activación.

Si bien la baja velocidad de curado de las resinas modificadas representa un problema en la producción de adhesivos para paneles de madera, esta propiedad junto al comportamiento pseudoplástico puede ser empleada en beneficio de la producción de laminados postformables donde se requiere un material más bien elástico.

Es importante señalar que ninguno de los trabajos sobre laminados empleó lignina reactivada para la síntesis de resinas modificadas y por otro lado, no hubo una caracterización adecuada de las ligninas empleadas en estos trabajos.

## **1.2. Objetivos**

Se investiga la síntesis y la caracterización de resinas modificadas de PF del tipo resol, destinadas a la impregnación de papeles para la obtención de laminados decorativos. A tales efectos, se emplean distintos tipos de lignina a fin de sustituir parcialmente P en la fabricación y uso de resoles. Se caracterizan tanto los resoles modificados base como las propiedades de los laminados que con éstos se produzcan. Se desarrolla un modelo matemático de la reacción de hidroximetilación que se emplea en la obtención de los resoles base con los objetivos de comprender la dinámica del proceso y eventualmente obtener productos con propiedades pre-especificadas y optimizar la producción de laminados decorativos.

Si bien los objetivos de la presente tesis son principalmente académicos, también se procura resolver problemas de interés tecnológico. La empresa Centro S.A. (de San

Francisco, Córdoba) se encuentra interesada en los eventuales resultados tecnológicos de la presente Tesis.

Los objetivos específicos se listan a continuación.

1. Desarrollo de técnicas de caracterización (espectroscópicas, cromatográficas, volumétricas y gravimétricas) para el análisis de los distintos tipos de ligninas y de los resoles base (tanto tradicionales como modificados).

2. Síntesis de resoles base tradicionales y modificados.

3. Curado y evaluación de las resinas base, procurando establecer interrelaciones entre las características moleculares iniciales, las condiciones de curado, y las propiedades mecánicas del laminado decorativo final.

4. Optimización teórico-experimental de la reacción de hidroximetilación de ligninas con F.

Se propone un trabajo teórico-experimental. El trabajo experimental consiste en la síntesis de resinas de PF del tipo resol (tradicionales y modificadas). A tales efectos, se emplean distintas recetas y condiciones operativas, se caracterizan las resinas obtenidas, y se evalúa su desempeño durante la impregnación y secado de papeles, y durante el curado de los laminados. El trabajo teórico se relaciona con el modelado matemático de la reacción de hidroximetilación que se emplea en la síntesis de la resina base modificada. Los modelos matemáticos que se desarrollan permiten simular y optimizar los procesos productivos, como también aplicarlos al desarrollo de nuevas técnicas de caracterización.

## 2. CARACTERIZACIÓN DE LIGNINAS

### 2.1. Introducción

La composición química de la lignina varía en función de su origen biológico y el procedimiento de aislamiento; y determina su reactividad y sus potenciales aplicaciones.

Las ligninas naturales se encuentran presentes en la pared celular de las plantas superiores unidas a la celulosa y las hemicelulosas (Fig 2. 1.). El mecanismo de lignificación es muy complejo, y se viene investigando desde los años 50' (Adler, 1957 y 1959; Adler y Björkuist, 1951 y 1953; Adler y Eriksoo, 1955; Adler y col., 1957; Adler y Gierer, 1957; Bjorkman, 1956 y 1957 a y b). Básicamente, su biosíntesis consiste en la polimerización de los monolignoles (alcohol p-cumárico, alcohol coniferílico, y alcohol sinapílico; Fig. 1. 10. del Capítulo 1), con formación de una red de unidades fenilpropano (restos p-hidroxifenilo, guayacilo, y siringilo; Fig. 1. 12. del Capítulo 1) ordenada al azar (Alonso, 2002; Lin y Dence, 1992), que difiere de la estructura regular que posee la celulosa.

Existen ciertas discrepancias en relación a la distribución y orientación de los monolignoles dentro de la lignina. Algunos autores consideran que la estructura de la lignina es tridimensional (Alonso, 2002, El Mansouri, 2006). Sin embargo, Ralph y col. (2004) demostraron que la biosíntesis de la lignina genera un polímero cuya estructura es

plana. Adler (1977) propuso el modelo plano de la Fig. 2. 2. donde se presenta una distribución al azar de las unidades básicas. Forss y col. (1966) también adoptaron un modelo plano pero con una distribución más ordenada de las unidades.

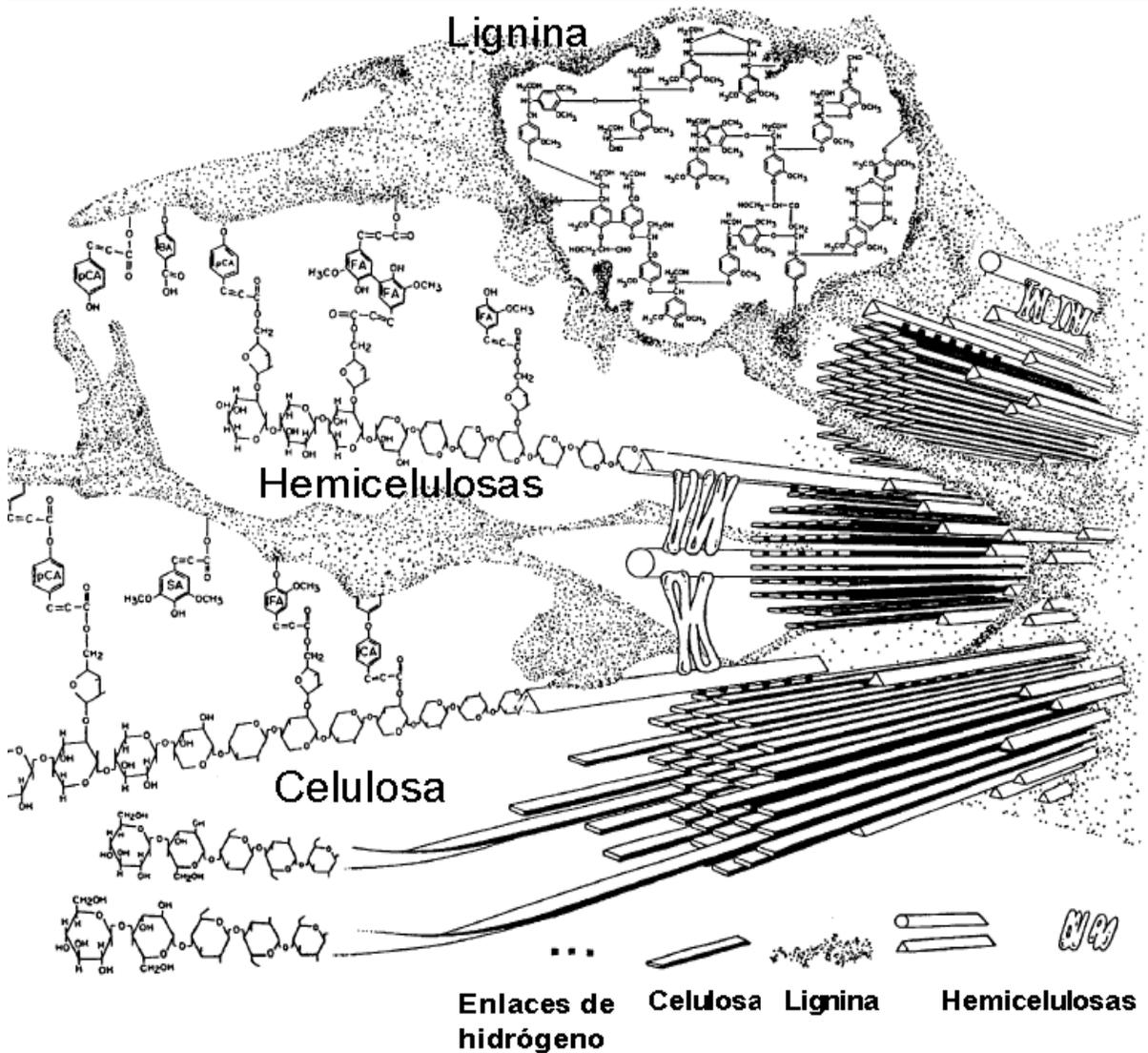
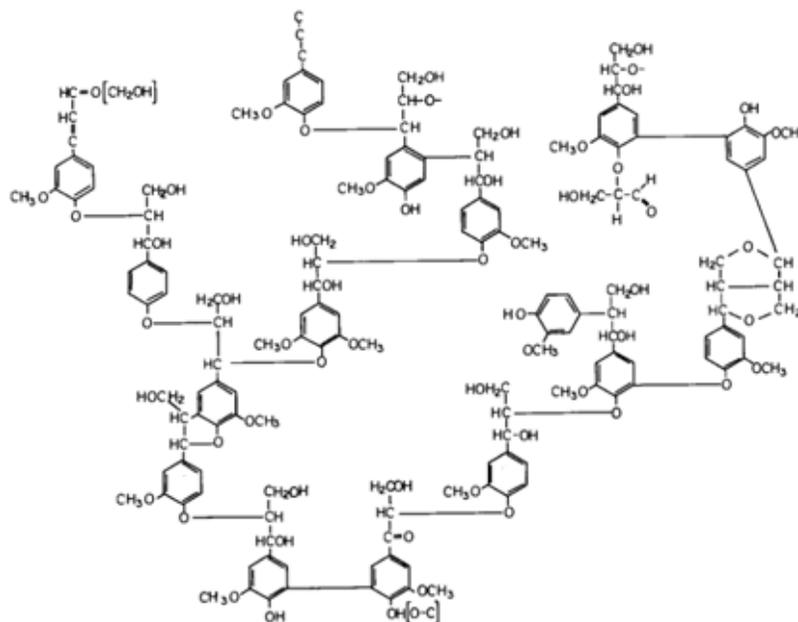
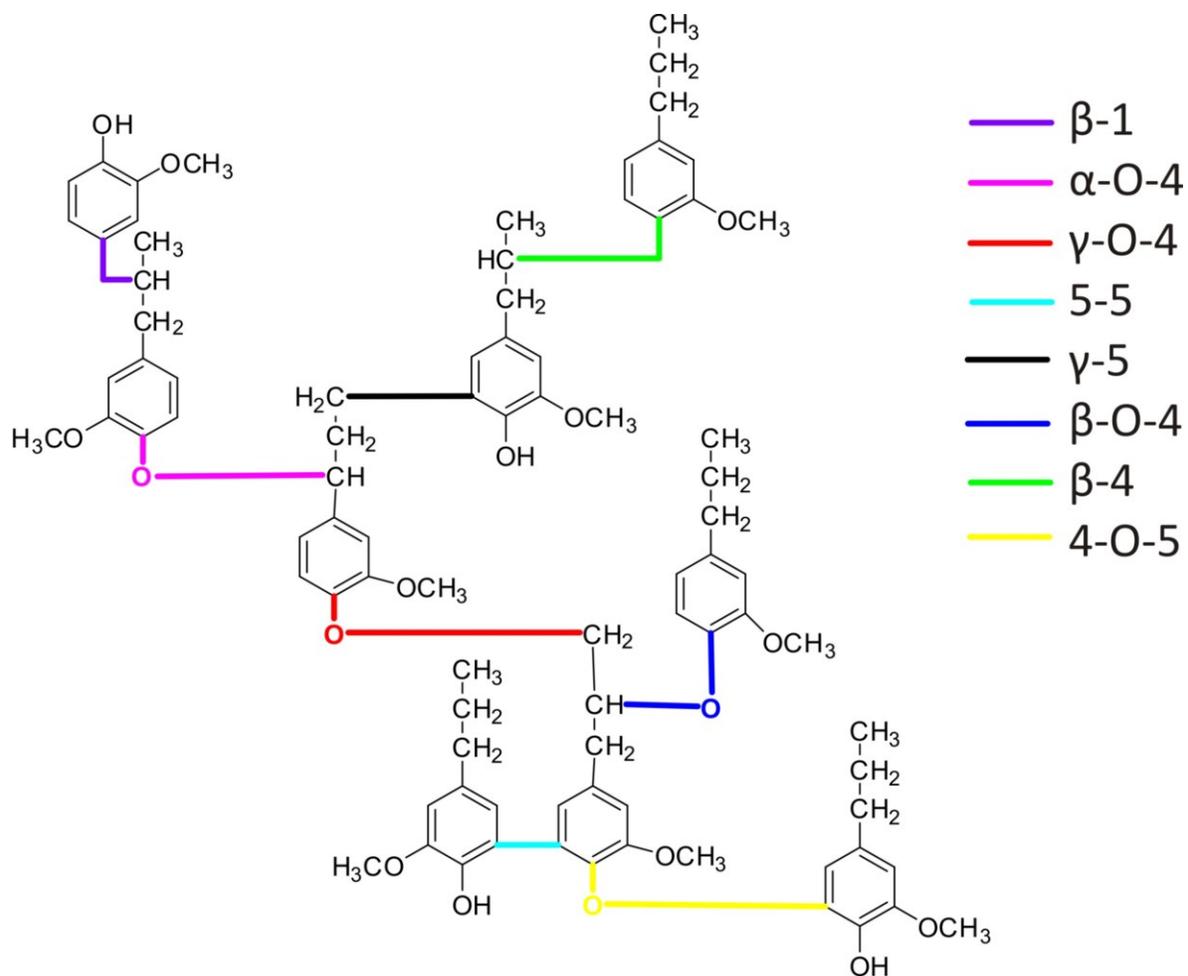


Fig 2. 1. Composición de la pared celular de las plantas superiores (Khanal, 2009).



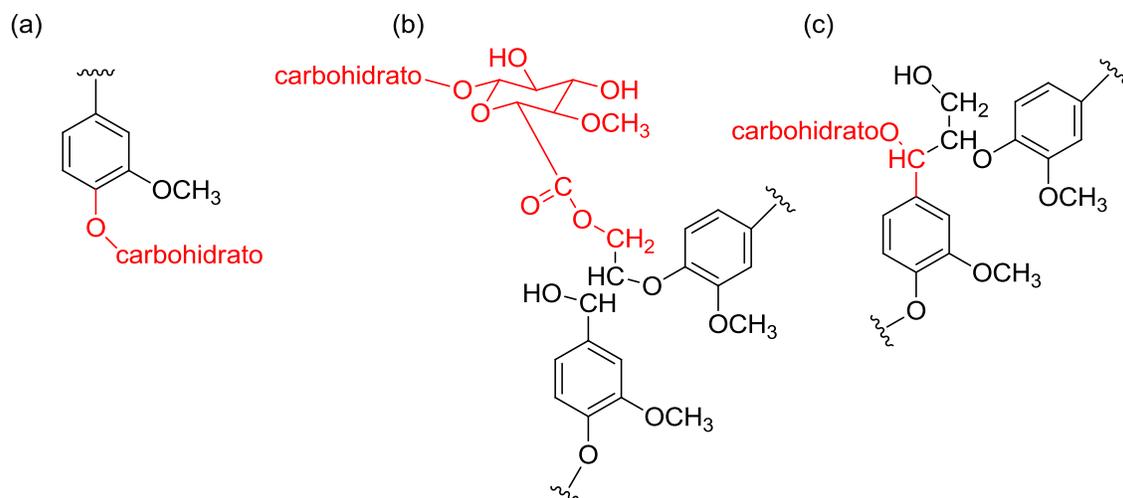
**Fig 2. 2.** Modelo estructural de lignina de abeto (Adler, 1977).

En la Fig. 2. 3. se muestran las principales uniones entre las unidades básicas de las ligninas. Las uniones C-O-C incluyen las del tipo aril-alkil éter:  $\alpha$ -O-4,  $\beta$ -O-4 y  $\gamma$ -O-4, y las del tipo diaril éter: 4-O-5, mientras que dentro de las uniones C-C se encuentran las  $\beta$ -1,  $\beta$ -4,  $\gamma$ -5 y 5-5. La unión  $\beta$ -O-4 representa aproximadamente un 45% y un 60-65% de los enlaces presentes en maderas blandas y duras, respectivamente (Alonso, 2002).



**Fig 2. 3.** Enlaces característicos en las ligninas.

Por otra parte, los carbohidratos presentes en la pared celular se unen a la lignina principalmente mediante enlaces del tipo fenil glucosídicos; éteres del éster del ácido 4-O-metil glucorónico con el C $\gamma$  de la lignina; y éteres del C $\alpha$  de la lignina (Du y col., 2014) (Fig. 2. 4.).



**Fig 2. 4.** Enlaces característicos lignina-carbohidrato: a) fenil glicosídico, b) éter del éster del ácido 4-O-metil glucorónico con el C $\gamma$  de la lignina, y c) éter del C $\alpha$  de la lignina (carbohidrato de 6 C: glucosa, manosa, galactosa; carbohidrato de 5 C: arabinosa).

Las ligninas de las coníferas (maderas blandas) están constituidas básicamente por restos G mientras que la relación restos G/S en frondosas (maderas duras) varía desde 4:1 hasta 1:2. Por otra parte, las ligninas provenientes de fibras no madereras son las que poseen mayor contenido de restos p-hidroxifenilo (HH).

El aislamiento de la lignina natural es imposible ya que como se mencionó en el Capítulo 1 (pág. 15) todo método de separación conlleva a la degradación y obtención de ligninas técnicas. Por otra parte, la unión covalente que existe con los carbohidratos dificulta su purificación.

En la Tabla 2. 1. (a, b, y c) se muestran las principales características y condiciones operativas de los procesos de obtención de algunas ligninas técnicas así como la composición y las principales propiedades fisicoquímicas asociadas a cada lignina teniendo en cuenta su origen (maderas duras, blandas, fibras no madereras o desconocido). Nótese que la información disponible en la literatura para maderas duras es escasa.

**Tabla 2. 1. a.** Ligninas: características. Los valores entre paréntesis de pureza corresponden a la suma de lignina Klason y lignina soluble. *MD*: madera dura, *MB*: madera blanda, *FNM*: fibra no maderera, y *OD*: origen desconocido.

		Lignosulfonatos	Kraft	Soda	Organosolv	Explosión de Vapor	Hidrólisis
<b>Características del Proceso de Aislamiento:</b>							
Escala de producción		Industrial	Industrial	Industrial	Laboratorio/ Piloto	Laboratorio/ Piloto	Industrial/ Piloto
Plantas empleadas		Maderas duras y blandas	Maderas duras y blandas	Fibras no madereras y maderas duras	Maderas duras y blandas, fibras no madereras	Maderas duras y blandas, fibras no madereras	Maderas duras y blandas, fibras no madereras
Reactivos		SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> -HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NaOH+Na <sub>2</sub> S	NaOH	Ácido acético/ ácido fórmico/etanol/fenol/ metanol	Vapor, SO <sub>2</sub>	Ácido sulfúrico-fluorhídrico/ Enzimas
Química del Proceso		Ácido-Alcalino	Alcalino	Alcalino	Ácido	Ácido	Ácido/Enzimático
Temperatura (°C)		≈140,0	≈170,0	≈140	150-200	180-200	140-200/ 40-60
pH		1-12	≈13,0	11-13	3-7	1-4	1-4/7
<b>Características de las Ligninas:</b>							
Enlaces Predominantes		β-O-4 <sup>(a)</sup>	C-C <sup>(a)</sup>	—*	C-C y diaril-éteres <sup>(a)</sup>	β-O-4 <sup>(b)</sup>	—*
Pureza %m/m	<i>MD</i>	64-88 <sup>(c)</sup>	—*	—*	73-90(73-89+0,2-2) <sup>(d)</sup>	71,5(68,6+2,9) <sup>(e)</sup>	—*
	<i>MB</i>	75-80 <sup>(f)</sup> ; 56,5 <sup>(g)</sup>	94,1(91,3+2,8) <sup>(h)</sup>	—*	—*	—*	—*
	<i>FNM</i>	—*	—*	97,9(86,4+11,5) <sup>(i)</sup>	94,2(92,3+1,9) <sup>(j)</sup>	—*	—*
	<i>OD</i>	—*	87-97 <sup>(a)</sup>	—*	—*	—*	60-82 <sup>(k)</sup>
Humedad, %m/m	<i>MD</i>	7-8 <sup>(c)</sup>	—*	—*	—*	4,14 <sup>(e)</sup>	—*
	<i>MB</i>	4-5 <sup>(f)</sup> 5,82 <sup>(g)</sup>	3,9 <sup>(h)</sup> 10-12 <sup>(l)</sup>	—*	—*	—*	—*
	<i>FNM</i>	—*	—*	2,58 <sup>(i)</sup>	7,5 <sup>(j)</sup>	—*	9,0 <sup>(m)</sup>
	<i>OD</i>	—*	14,45 <sup>(n)</sup> ; 3-6 <sup>(o)</sup>	2,5-5 <sup>(o)</sup>	<2 <sup>(p)</sup>	3,32 <sup>(q)</sup>	2-5 <sup>(k)</sup> 4-9 <sup>(o)</sup>
Cenizas, %m/m	<i>MD</i>	3-18 <sup>(c)</sup>	—*	—*	0,1-1 <sup>(d)</sup>	2,86 <sup>(e)</sup>	—*
	<i>MB</i>	6-22 <sup>(f)</sup> 9,30 <sup>(g)</sup>	27,10 <sup>(h)</sup> 18-23 <sup>(l)</sup>	—*	—*	—*	—*
	<i>FNM</i>	—*	—*	0,74 <sup>(i)</sup>	1,7 <sup>(j)</sup>	—*	2 <sup>(m)</sup>
	<i>OD</i>	4-8 <sup>(o)</sup>	0,5-3,0 <sup>(o)</sup> y 9,5 <sup>(n)</sup>	0,7-2,3 <sup>(o)</sup>	—*	2,31 <sup>(q)</sup>	3-5 <sup>(k)</sup> 1-3 <sup>(o)</sup>
Azúcares, %m/m	<i>MD</i>	—*	—*	—*	0,9-2,31 <sup>(d)</sup>	22,37 <sup>(e)</sup>	—*
	<i>MB</i>	3-15 <sup>(r)</sup>	3,28 <sup>(h)</sup>	—*	1,5-2,21 <sup>(s)</sup> 2,15 <sup>(t)</sup>	—*	—*
	<i>FNM</i>	—*	—*	2,39 <sup>(i)</sup>	1,16 <sup>(j)</sup>	—*	—*
	<i>OD</i>	—*	1,0-2,3 <sup>(o)</sup>	1,5-3 <sup>(o)</sup>	1-3 <sup>(o)</sup>	—*	0-27 <sup>(k)</sup> 10-22 <sup>(o)</sup>

**Tabla 2. 1. b.** Ligninas: composición. *MD*: madera dura, *MB*: madera blanda, *FNM*: fibra no maderera, y *OD*: origen desconocido.

		Lignosulfonatos	Kraft	Soda	Organosolv	Explosión de Vapor	Hidrólisis	
Composición elemental	Carbono %m/m	<i>MD</i>	—*	—*	—*	—*	≈53 <sup>(e)</sup>	53 <sup>(u)</sup>
		<i>MB</i>	44,8 <sup>(g)</sup>	48,6 y 65 <sup>(h)</sup>	63,3 <sup>(l)</sup>	—*	66-67 <sup>(s)</sup> 67-69 <sup>(t)</sup>	—*
		<i>FNM</i>	—*	—*	65 <sup>(i)</sup> , 63,2 <sup>(v)</sup>	63 <sup>(j)</sup>	—*	63,6 <sup>(m)</sup>
		<i>OD</i>	37,3 <sup>(w)</sup> , 53,0 <sup>(a)</sup>	66,0 <sup>(a)</sup> , 59,46 <sup>(n)</sup>	—*	63 <sup>(a)</sup>	50-60 <sup>(q)</sup>	—*
	Hidrógeno %m/m	<i>MD</i>	—*	—*	—*	—*	—*	—*
		<i>MB</i>	5,1 <sup>(g)</sup>	5,4 y 4,5 <sup>(h)</sup>	5,6 <sup>(l)</sup>	—*	—*	—*
		<i>FNM</i>	—*	—*	6,12 <sup>(i)</sup> , ≈5,7 <sup>(v)</sup>	5,55 <sup>(j)</sup>	—*	5,6 <sup>(m)</sup>
		<i>OD</i>	5,4 <sup>(a, w)</sup>	5,8 <sup>(a)</sup> 5,07 <sup>(n)</sup>	—*	5,5 <sup>(a)</sup>	—*	—*
	Nitrógeno %m/m	<i>MD</i>	—*	—*	—*	—*	1,26-1,36 <sup>(e)</sup>	0,18 <sup>(u)</sup>
		<i>MB</i>	0,02 <sup>(g)</sup>	0,05 <sup>(h)</sup>	—*	—*	—*	—*
		<i>FNM</i>	—*	—*	0,17 <sup>(i)</sup> 0,4 <sup>(v)</sup>	0,02 <sup>(j)</sup>	—*	0,4 <sup>(m)</sup>
		<i>OD</i>	0 <sup>(a)</sup>	0,05 <sup>(n)</sup>	0,2-1 <sup>(o)</sup>	0-0,3 <sup>(o)</sup>	—*	0,5-1,4 <sup>(o)</sup>
Azufre %m/m	<i>MD</i>	—*	—*	—*	—*	0-1 <sup>(e)</sup>	—*	
	<i>MB</i>	5,85 <sup>(g)</sup>	1,25 y 1,68 <sup>(h)</sup>	—*	—*	—*	—*	
	<i>FNM</i>	—*	—*	0 <sup>(i)</sup>	0 <sup>(j)</sup>	—*	0 <sup>(m)</sup>	
	<i>OD</i>	3,5-8,0 <sup>(o)</sup> 8,6 <sup>(w)</sup>	1,0-3,0 <sup>(o)</sup> 2,15 <sup>(n)</sup>	—*	0 <sup>(o)</sup>	—*	0-1 <sup>(o)</sup>	
Grupos funcionales	Hidroxilos Fenólicos %m/m	<i>MD</i>	1,43-1,54 <sup>(c)</sup>	7-9,5 <sup>(x)</sup>	—*	—*	4,3 <sup>(y)</sup> 2,7 <sup>(z)</sup>	4,7 y 5,4 <sup>(aa)</sup>
		<i>MB</i>	1,12-1,93 <sup>(f)</sup> 2 <sup>(g)</sup>	4,5 <sup>(h)</sup>	—*	3,2-3,4 <sup>(t)</sup>	2,6-4,5 <sup>(bb)</sup>	4,1 <sup>(cc)</sup>
		<i>FNM</i>	—*	—*	4,4 <sup>(i)</sup> , 3 <sup>(v)</sup>	3,33 <sup>(j)</sup>	5,4 <sup>(dd)</sup>	0,98 <sup>(ee)</sup>
		<i>OD</i>	1,9 <sup>(a)</sup>	4,0 <sup>(a)</sup>	—*	4,8 <sup>(a)</sup>	—*	—*
	Hidroxilos Alifáticos %m/m	<i>MD</i>	—*	2,9-3,5 <sup>(x)</sup>	—*	—*	5,3-5,5 <sup>(y)</sup> 2,8 <sup>(z)</sup> 4,7 <sup>(e)</sup>	3,9-5,8 <sup>(aa)</sup>
		<i>MB</i>	—*	10,09 <sup>(h)</sup>	—*	2,4-3 <sup>(s)</sup> 6,7-8,2 <sup>(t)</sup>	1,5-3,2 <sup>(bb)</sup>	7,1 <sup>(cc)</sup>
		<i>FNM</i>	—*	—*	3,1 <sup>(i)</sup>	3,5 <sup>(j)</sup>	3,1 <sup>(dd)</sup>	3,5 <sup>(ee)</sup>
		<i>OD</i>	7,5 <sup>(a)</sup>	9,5 <sup>(a)</sup>	—*	5 <sup>(a)</sup>	—*	—*
	Metoxilos %m/m	<i>MD</i>	—*	—*	—*	—*	15-18 <sup>(y)</sup>	19,3 y 22,8 <sup>(aa)</sup>
		<i>MB</i>	8,7 <sup>(g)</sup>	10,47 <sup>(h)</sup>	—*	15,0-15,8 <sup>(s)</sup> 11,5-15,7 <sup>(t)</sup>	—*	9,3 <sup>(cc)</sup>
		<i>FNM</i>	—*	—*	19,3 <sup>(i)</sup> , 10,9 <sup>(v)</sup>	15,2 <sup>(j)</sup>	10,3 <sup>(dd)</sup>	5,2 <sup>(ee)</sup>
		<i>OD</i>	12,5 <sup>(a)</sup>	14,0 <sup>(a)</sup>	—*	19 <sup>(a)</sup>	—*	—*

**Tabla 2. 1. c.** Ligninas: propiedades fisicoquímicas.

	Lignosulfonatos	Kraft	Soda	Organosolv	Explosión de Vapor	Hidrólisis
Solubilidad	Medio acuoso <sup>(a, ff, gg)</sup>	Medio alcalino (pH>10,5, DMF y 2-metoxietanol <sup>(a, ff)</sup> )	Medio acuoso alcalino <sup>(q, gg)</sup>	Insoluble en agua y soluble en medio alcalino y algunos solventes orgánicos <sup>(a, ff, gg)</sup>	—*	Variedad de solventes orgánicos <sup>(o)</sup>
Peso Molecular en peso $\overline{M}_w$ (g/mol)	20000-50000 <sup>(ff)</sup> 400-150000 <sup>(a)</sup> 90000-400000 <sup>(gg)</sup>	2000-3000 <sup>(ff)</sup> 2500-10500 <sup>(gg)</sup> 1500-5000 (hasta 25000) <sup>(o)</sup>	2160 <sup>(v)</sup> 2000-10500 <sup>(gg)</sup> 1000-3000 (hasta 15000) <sup>(o)</sup>	8400-10000 <sup>(d)</sup> <1000 <sup>(ff)</sup> 750-12500 <sup>(gg)</sup>	2100 <sup>(e)</sup> 1100 <sup>(dd)</sup> 2300-3000 <sup>(y)</sup>	1300-4800 y 10100 <sup>(aa)</sup> 40000 <sup>(cc)</sup>
Peso Molecular en número $\overline{M}_n$ (g/mol)	3300-6250 <sup>(ff)</sup> 15000-50000 <sup>(gg)</sup>	1000-3000 <sup>(ff, gg)</sup>	800-3000 <sup>(gg)</sup> 2410 <sup>(v)</sup>	156-416 <sup>(ff)</sup> 500-5000 <sup>(o, gg)</sup>	1123 <sup>(e)</sup> 900 <sup>(v)</sup> 400 <sup>(dd)</sup>	400-900 y 700 <sup>(aa)</sup> 800 <sup>(cc)</sup> 5000-10000 <sup>(o)</sup>
Polidispersidad	6-8 <sup>(ff, gg)</sup>	2-4 <sup>(ff)</sup> 2,5-3,5 <sup>(o, gg)</sup>	2,5-3,5 <sup>(o, gg)</sup>	2,4-6,4 <sup>(ff)</sup> 1,5-2,5 <sup>(o, gg)</sup> 4,31-5,61 <sup>(d)</sup>	2,65 <sup>(e)</sup> 2,5-3,3 <sup>(y)</sup> 2,75 <sup>(dd)</sup>	3-6 y 14 <sup>(aa)</sup> 50 <sup>(cc)</sup> 4-11 <sup>(o)</sup>
Tg (°C)	130 <sup>(gg)</sup>	140-150 <sup>(gg)</sup>	140 <sup>(gg)</sup>	90-110 <sup>(gg)</sup>	113-139 <sup>(y)</sup> 125 <sup>(dd)</sup> 136,26 <sup>(q)</sup>	95 <sup>(aa)</sup> 96 <sup>(cc)</sup>
Temperatura de degradación (°C)	290 <sup>(hh)</sup> 300 <sup>(w)</sup>	225-450 <sup>(hh)</sup> 400 <sup>(l)</sup>	200-300 <sup>(v)</sup>	350-370 <sup>(hh)</sup> 351-355 <sup>(d)</sup>	316 <sup>(q)</sup> 210 <sup>(hh)</sup>	≈250 <sup>(v)</sup> 250-430 <sup>(k)</sup> 350 <sup>(m)</sup>

- (a) Glasser (1981).  
 (b) Hemmingson, J. A. (1987).  
 (c) Lignosulfonato de amonio, sodio y calcio de *Eucalyptus globulus* (Alonso y col., 2001).  
 (d) variedades de *Eucalyptus* de un proceso etanol/agua (dos Santos y col., 2014).  
 (e) álamo (El Mansouri y Salvado, 2006).  
 (f) Lignosulfonato de amonio, sodio y calcio de pino (Alonso y col., 2001).  
 (g) Lignosulfonato de calcio de Lignotech Iberica S. A., España (El Mansouri y Salvado, 2006).  
 (h) Kraft de Lignotech Iberica S.A., España (El Mansouri y Salvado, 2006).  
 (i) Mezclas de fibras largas provenientes de Celulosa de Levante S. A (El Mansouri y Salvado, 2006).  
 (j) *Miscanthus sinensis* de un proceso Formasolv (El Mansouri y Salvado 2006).  
 (k) Sazanov y col. (2010).  
 (l) pino noruego de Sigma-Aldrich (Carrot y col., 2008).  
 (m) Bagazo de caña (Carrot y col., 2008).  
 (n) Fierro y col. (2006).  
 (o) Vishtal y Kraslawski (2011).  
 (p) Proceso Alcell (Lora y col., 1989).  
 (q) Mezcla de maderas duras y hierbas (Sameni y col. 2013).  
 (r) Lignosulfonato de amonio Empresa Tembec (Leger y col., 2010).  
 (s) Abeto Organocell (Lindner y col., 1988).  
 (t) Pino Organocel (Lindner y col., 1988).  
 (u) Álamo (Poursorkhabi y col., 2013).  
 (v) Bagazo de caña (Mousavioun y Doherty, 2010).  
 (w) Li y Ouyang (2012).  
 (x) Brodin y col. (2009).  
 (y) Proceso Angiolin (Lora y Glasser, 2002).  
 (z) Álamo y betula (Li y Gellerstedt., 2009).  
 (aa) Proceso TVA y NYU (Lora y Glasser, 2002).  
 (bb) Li y col. (2009).  
 (cc) Proceso NYU (Lora y Glasser, 2002).  
 (dd) Proceso Stark Trek (Lora y Glaser, 2002).  
 (ee) Proceso Sucrolin (Lora y Glasser, 2002).  
 (ff) Holladay y col. (2007).  
 (gg) Laurichesse y Avérous (2013).  
 (hh) Brebu y Vasile (2010).  
 \* No disponible.

Industrialmente, las ligninas se obtienen como subproductos de los procesos de obtención de pasta de celulosa y alcohol, entre otros. Sin embargo, la producción de alcohol por hidrólisis química de materiales celulósicos ha caído en desuso debido a su bajo rendimiento (Iranmahboob y col., 2002). Por otra parte, el tipo de proceso de obtención de pasta de celulosa empleado por la industria papelera determina el tipo de lignina industrialmente disponible, o al menos la más asequible en la actualidad. Los principales procesos de fabricación de pasta de celulosa son: al sulfito y Kraft (procesos que emplean reactivos azufrados); y soda (proceso libre de azufre) (Chávez-Sifontes y Domine, 2013, Berlin y Balakshin, 2011). Además, existen otros procesos de obtención de pasta de celulosa que tienen menor desarrollo industrial como son los procesos Organosolv y el proceso de explosión de vapor (Berlin y Balakshin, 2011). Las ligninas libres de azufre son consideradas las más similares a las naturales. La ausencia de azufre les da ventaja sobre las ligninas Kraft y lignosulfonatos para aplicaciones en las que se necesitan flujos térmicos y las emisiones de compuestos sulfurosos volátiles son indeseables.

En los procesos Kraft y al sulfito se utilizan maderas duras y blandas (Laurichesse y Avérous, 2013; Holladay y col., 2007), mientras que en el proceso Soda se utilizan principalmente fibras no madereras provenientes de lino, paja, bagazo; y en menor extensión maderas duras (Saake y Lehnen, 2007; Gonzalez-Garcia y col., 2010; Rodríguez y col., 2010, El Mansouri, 2006). La separación de la lignina de la pasta de celulosa en los procesos Soda no es tan efectiva como en los procesos Kraft y por esa razón se prefiere emplear fibras no madereras que poseen un bajo contenido de lignina. Los procesos Organosolv, de explosión de vapor, y de hidrólisis, emplean todo tipo de fibras (Laurichesse y Avérous, 2013; Jones y Semrau, 1984; Li y col., 2009).

En el método al sulfito, la madera se digiere a una temperatura aproximada de 140 °C en una solución acuosa de sulfito o bisulfito de sodio, amonio, magnesio o calcio; empleando pHs que varían de 1 a 12 dependiendo de la solubilidad y disociación de la sal utilizada (Alonso, 2002; Berlin y Balakshin, 2011; Laurichesse y

Avérous, 2013). Durante el proceso de digestión se produce la ruptura de los enlaces C-O-C y C-C, así como la sulfonación de las cadenas alifáticas. El licor resultante es rico en carbohidratos y para obtener ligninas con mayor grado de pureza se deben emplear procesos adicionales de separación (fermentación alcohólica de los azúcares con posterior destilación, precipitación, degradación química de los azúcares, entre otros). En general, la ultrafiltración del licor es el método de separación más empleado para la obtención de lignosulfonatos. En el mercado se comercializan principalmente los lignosulfonatos de sodio y amonio siendo la relación G/S mayor para estos últimos (Peng y col., 1993).

El proceso del tipo Kraft es más versátil que el proceso al sulfito ya que las pastas celulósicas obtenidas son más resistentes. Por tal motivo, el 85% de la producción mundial de pastas celulósicas es a través del proceso del tipo Kraft. Sin embargo, la recuperación de lignina del tipo Kraft para usos químicos es muy baja en comparación con la obtenida en los procesos al sulfito ya que por combustión de los licores negros se genera parte de la energía utilizada en el proceso. Esta situación podría cambiar en el futuro, debido a las constantes mejoras de eficiencia en las plantas modernas que pueden llegar a generar un exceso de energía en relación a sus necesidades. En el proceso Kraft, la madera se digiere con una mezcla de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio a una temperatura aproximada de 170 °C y a  $\text{pH} \cong 13$  (Berlin y Balakshin, 2011; Alonso, 2002). La despolimerización de la lignina se produce principalmente a través de la ruptura de los enlaces  $\alpha$ -y  $\beta$ -aril éter (C-O-C). El azufre se incorpora como grupo sulfuro ( $\text{—S—}$ ) durante el proceso de digestión. La lignina se separa del licor por precipitación en medio ácido con dióxido de carbono y ácido sulfúrico (Moral y col., 1993; Jönsson y Wallberg, 2009; Forss y Fuhrman, 1976; Uloth y Wearing, 1989), y posterior filtración. En primer lugar, el pH del licor se baja a  $\text{pH}=8$  con dióxido de carbono (proveniente de los gases de chimenea del proceso) a fin de reducir al mínimo los costos de reactivos (Uloth y Wearing, 1989) y luego el pH se ajusta a  $\text{pH} = 2-3$  con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para alcanzar rendimientos del 90% (Loutfi y col., 1991; Alén y col., 1979). Otra alternativa menos empleada, es la precipitación de las ligninas

con alcoholes. La purificación de las ligninas se realiza mediante repetición de las precipitaciones a fin de disminuir el contenido de cenizas.

En el proceso de fabricación de pasta del tipo Soda las fibras no madereras, y en menor extensión las maderas duras, por ser las no madereras más reactivas, se digieren con una solución acuosa de hidróxido de sodio a una temperatura de 140 °C y a pHs = 11 y 13. En este proceso, a diferencia del proceso Kraft, no se emplean nucleófilos fuertes tales como  $\text{—S—}$ . Sin embargo, la posibilidad de romper la estructura química de la celulosa es superior al proceso Kraft y por eso se emplean menores temperaturas (Berlin y Balakshin, 2011). Al igual que en el proceso Kraft, la lignina se recupera por precipitación con ácido y posterior filtración. La repetición del proceso de recuperación permite obtener ligninas más puras con menor contenido de cenizas.

En cuanto a los procesos de obtención de pasta de celulosa menos desarrollados, los del tipo Organosolv surgieron, en principio, con el fin de reemplazar a los procesos convencionales que utilizan reactivos que contienen azufre y que son perjudiciales para el medio ambiente. Además, el rendimiento en celulosa es mayor y la lignina presenta menor grado de degradación (Alonso, 2002). En este sentido, se han empleado como disolventes: alcoholes, ácidos orgánicos, aminas, y ésteres, entre otros (Rodríguez y col., 1998). La denominación de dichos procesos viene dada por el solvente empleado, o el de la empresa que lo ha desarrollado: fenol (Batelle), etanol (Alcell, Repap), metanol (Organocell, Hyssen), ácido acético (Acetosolv, Veba Oel), ácido fórmico (Milox, Finish Pulp and Paper Research Institute) y otros. Los procesos Organocell y Alcell han tenido un avance considerable hacia su implementación industrial. El mayor inconveniente de estos procesos reside en la elevada presión de trabajo y en la inflamabilidad de los solventes. El etanol ha sido más utilizado que el metanol por su menor toxicidad y volatilidad. En general, las condiciones empleadas en los procesos Organosolv son 150 °C y pHs ácidos. Al igual que en las ligninas del tipo Kraft, en las Organosolv predominan los enlaces C-C.

El tratamiento de explosión con vapor de agua de los materiales lignocelulósicos fue patentado en 1926 por Mason para la obtención de fibras de madera destinadas a la producción de tableros de madera. El proceso de explosión con vapor combina un efecto autohidrolítico con una desorganización mecánica de la fibra lignocelulósica por descompresión. Se inyecta vapor a presión (y en algunos casos dióxido de azufre) sobre la biomasa a fin de que penetre en la estructura lignocelulósica del material. Luego se descomprime bruscamente provocando la rotura de la fibra por alteración del empaquetamiento microfibrilar dentro de la pared celular (Li y col., 2009, Jones y Semrau, 1984). Los restos acetilados de las hemicelulosas en presencia del vapor liberan ácidos orgánicos, fundamentalmente ácido acético, que conduce a una autohidrólisis ácida de los enlaces presentes en la lignina cuya extensión depende de la severidad de las condiciones empleadas. Las condiciones óptimas de temperatura y tiempo de reacción varían dependiendo del tipo de material pero en general se emplean temperaturas elevadas y pH ácidos (Berlin y Balakshin, 2011; Li y col., 2009). Una vez finalizado el proceso de aislamiento se realiza una extracción con NaOH. En este tipo de lignina, al igual que en los lignosulfonatos, predominan los enlaces del tipo C-O-C. Cabe destacar que el proceso de explosión de vapor es propuesto (aunque poco usado) para pretatamiento a una hidrólisis enzimática para producir alcohol u otro compuesto.

En las últimas décadas han surgido numerosos trabajos sobre la obtención de ligninas mediante hidrólisis enzimática de las hemicelulosas por tratarse de tecnologías más limpias donde se emplean temperaturas de entre 40 y 60 °C y pH neutros (Domínguez y col., 2012; Sazanov y col., 2010; Spirina y col., 2012). Además la hidrólisis se puede realizar con ácidos empleando temperaturas elevadas y medios ácidos.

Las ligninas obtenidas por este método poseen grupos hidroxilos, sulfonatos, aminos, éteres; entre otros, capaces de formar puentes de hidrógeno con el agua que le confieren cierta hidrofiliidad. Los contenidos de humedad son variables pero no

superan el 15%*m/m* (Tabla 2.1.a). Por otro lado, las principales impurezas de las ligninas corresponden a cenizas y a carbohidratos, siendo los lignosulfonatos una de las ligninas comerciales más impuras.

Las cenizas de las ligninas corresponden básicamente a sales de sodio, azufre, y otras sustancias minerales incorporadas en los procesos de aislamiento (Wallberg y col., 2003). Los lignosulfonatos de sodio presentan mayor contenido de cenizas que los lignosulfonatos de amonio (Alonso y col., 2001) y aquellos provenientes de maderas blandas presentan un contenido levemente superior al correspondiente para maderas duras (Tabla 2.1.a). Cabe destacar que los valores de cenizas reportados por El Mansouri y Salvado (2006) y Carrot y col (2008) son previos a la etapa de purificación de las ligninas. Las ligninas del tipo Organosolv poseen el menor contenido de cenizas ya que los solventes empleados en la separación de la celulosa están exentos de sales inorgánicas. Las cenizas presentes en las ligninas de explosión con vapor corresponden principalmente al  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  generado durante la etapa de extracción alcalina luego de su aislamiento (Li y col., 2009).

En relación a los azúcares, la falta de purificación de los lignosulfonatos hace que su contenido sea elevado en comparación con el resto de las ligninas comerciales. Por otra parte, las ligninas obtenidas por hidrólisis y por explosión de vapor también poseen un contenido elevado de azúcares ya que las condiciones del proceso no favorecen la ruptura de las estructuras de la celulosa y hemicelulosa. El contenido de azúcares para las ligninas obtenidas por procesos Organosolv es levemente superior para las maderas duras en comparación con las maderas blandas (Tabla 2.1.a).

Los contenidos de humedad y cenizas se determinan gravimétricamente. Existen diferentes métodos para la determinación de cenizas que difieren en la preparación de las muestras: TAPPI Standard T15, TAPPI Standard T211 OM-84, TAPPI T245 os-70, ASTM D 1102-84, ASTM D3516-89, APPITA P3s-78. Por otra parte, el método más empleado para la determinación de azúcares es la cromatografía líquida

de alta performance (HPLC) usando una columna Bio-Rad "Polypore" HPX-87P de 7.8 x 300 mm y con un índice de refracción, usando agua ultrapura como eluyente (William y col., 1991).

La pureza puede determinarse analíticamente como la suma de la lignina Klason (TAPPI standard T13) y la lignina ácida soluble mientras que para los lignosulfonatos se emplea el método espectroscópico (UV-vis) desarrollado por Fengel y col (1981). Además, la pureza puede calcularse indirectamente a partir de los contenidos de impurezas mediante la siguiente expresión:

$$\text{Lignina} = 100\% - \% \text{azúcares} - \% \text{cenizas (base seca)} \quad (2.1.)$$

De la Tabla 2.1.a se observa que la pureza de la lignina Soda (97,9) y Organosolv (94,2) provenientes de fibras no madereras y la correspondiente a la lignina obtenida por explosión de vapor y a partir de maderas duras (71,5) es similar a la obtenida a partir de la ec. (2.1) [96,9; 97,1; y 74,8; respectivamente]. Sin embargo, la pureza de la lignina Kraft (69,6) obtenida a partir de la ec. (2.1) es menor que la reportada por El Mansouri y Salvado (2006) ya que las cenizas fueron medidas luego de la etapa de purificación de la lignina. Además, la pureza de la lignina Organosolv para maderas duras resultó mayor que la obtenida a partir de la ec. (2.1) debido a que los valores reportados por dos Santos y col. (2014) corresponden a ligninas provenientes de distintas variedades de *Eucalyptus*.

Por otra parte, el análisis elemental permite conocer los contenidos de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y azufre (S) de las ligninas. En caso de no haber presentes otros elementos, el oxígeno (O) se obtiene por diferencia con los elementos anteriores. De la Tabla 2.1.b se observa que los lignosulfonatos presentan el mayor contenido de S y el menor de C. El contenido de S casi despreciable de las ligninas obtenidas a partir de los procesos por explosión de vapor y por hidrólisis proviene del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> empleado o generado durante su aislamiento. El contenido de H es similar para

todas las ligninas mientras que el correspondiente a N, proveniente del material proteico, es levemente mayor en las ligninas obtenidas a partir fibras no madereras (Whitehead y Quicke, 1960).

Dentro de los principales grupos funcionales mostrados en la Tabla 2. 1. b se encuentran los grupos: hidroxilos fenólicos (ArOH), hidroxilos alifáticos (AlOH), y metoxilos (CH<sub>3</sub>O—). Además, las ligninas presentan otros grupos como son los carbonilos (—CO), carboxilos (—COOH), sulfonatos (—SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y —S—. Las ligninas Kraft y Soda presentan un contenido elevado de grupos —COOH mientras que las ligninas Organosolv y de explosión de vapor poseen contenidos similares de —CO pero menores al lignosulfonato (El Mansouri, 2006). El azufre se presenta en su mayoría como —S— en las ligninas Kraft, en cambio en los lignosulfonatos se presenta como grupos —SO<sub>3</sub><sup>-</sup> y en menor proporción como grupos —S— .

Las características de la lignina, su reactividad y posibles aplicaciones quedan determinadas por el tipo y cantidad de grupos, así como por la distribución de pesos moleculares.

Las ligninas son polifenoles, es decir son compuestos que presentan más de un grupo fenol por molécula. El contenido de ArOH es mayor para las ligninas Kraft en comparación con los lignosulfonatos (Tabla 2. 1. b.).

Existen numerosos métodos analíticos para la determinación de ArOH tales como espectroscopía UV-vis, aminólisis, y potenciometría. La aminólisis y la potenciometría son los métodos más empleados para la cuantificación de ArOH totales (El Mansouri, 2006). La espectroscopía UV-vis es un método rápido que permite cuantificar sólo los ArOH de los restos S y G. Este método es adecuado para maderas no así para ligninas provenientes de fibras no madereras donde el contenido en restos HH es elevado. Por otra parte, la cuantificación de ArOH y AlOH puede realizarse mediante espectroscopía de <sup>1</sup>H RMN (relativa a los grupos metoxilo). Nótese que Alonso y col. (2001); El Mansouri y Salvado (2006) y Mousavioun y Doherty (2010)

emplearon espectroscopía UV; Brodin y col. (2009), Li y Gellerstedt (2009) y Li y col. (2009) RMN; Lindner y col. (1988); Lora y Glasser (2002) y Glasser (1981) no reportaron el método empleado para la determinación de ArOH (Tabla 2.1.b).

En relación a los grupos  $\text{CH}_3\text{O}-$ , Alonso (2002) reportó que las maderas duras contienen más grupos metoxilos que las blandas. Por otra parte, el contenido de  $\text{CH}_3\text{O}-$  para la lignina Organosolv es mayor que el correspondiente para la lignina Kraft y los lignosulfonatos obtenidos de maderas blandas (Tabla 2.1.b). Un menor contenido de  $\text{CH}_3\text{O}-$  indicaría que las ligninas poseen más posiciones *orto*- libres en sus anillos aromáticos. Además estos grupos son inductores, reduciendo así la ionización del anillo aromático.

Con respecto a las propiedades fisicoquímicas de la Tabla 2.1.c, los pesos moleculares medio en número y peso ( $\overline{M}_n$  y  $\overline{M}_w$ ) de los lignosulfonatos son mayores (10 a 15 veces superior) que los correspondientes al resto de las ligninas debido a su menor grado de degradación [rotura de los enlaces  $\alpha$  y  $\beta$ -O-4] (Vishtal y Krawslaky, 2011) que concuerda con su bajo contenido en grupos ArOH (Tabla 2.1.b). El alto peso molecular medio de los lignosulfonatos hace sencillo su aislamiento.

A diferencia de otros polifenoles como los taninos que son solubles en agua, las ligninas poseen mayor peso molecular; por lo tanto, son insolubles en agua, con excepción de los lignosulfonatos. Además, son más hidrofobicas que los taninos. Sin embargo, las ligninas se caracterizan por ser solubles en medios acuosos alcalinos y solventes orgánicos tales como tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF), entre otros. Cabe destacar que su solubilidad en agua disminuye con el descenso del pH y esta propiedad es empleada para su separación del licor negro. Los lignosulfonatos son inmiscibles en solventes orgánicos y son el único tipo de lignina completamente soluble en agua en todo rango de pH debido a la presencia de grupos sulfonatos hidrofílicos. Esta propiedad los hace muy atractivos para aplicaciones como surfactantes, aglutinantes, agentes dispersantes, agentes tensioactivos, adhesivos y

aditivos para cemento (Laurichesse y Avérous, 2013). Además, los lignosulfonatos amónicos son más solubles en disolventes orgánicos que sus homólogos de calcio, sodio y magnesio (Allan y col., 1989) siendo el lignosulfonato de sodio el de mayor aplicación como dispersante.

En general los pesos moleculares medios no superan los 50000g/mol (Tabla 2. 1. c.). Los lignosulfonatos presentan la mayor polidispersidad y en consecuencia una distribución más ancha que el resto de las ligninas. Lange y col. (1983) y Faix y col. (1998) observaron que al aumentar la relación S/G de las ligninas aumentan los pesos moleculares para maderas duras y blandas, respectivamente.

Forss y col. (1976), Alekseev y col. (1978), y Jensen y col. (1962) reportaron el uso de cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) para la determinación de pesos moleculares medios de ligninas con detección UV. La solubilidad de las ligninas determina el tipo de solvente y columna a emplear. En este sentido, para los lignosulfonatos solubles en agua se emplea agua como solvente y columnas de Sephadex con pululanos como patrones de calibración (Pellinen y Salkinoja-Salomen, 1985a, b). Por otra parte, para las ligninas del tipo Kraft, Organosolv y Soda se emplea tetrahidrofurano (THF) como solvente, columnas del tipo  $\mu$ -Styragel o  $\mu$ -Spherogel y poliestireno (PS) como patrón de calibración (Froment y Robert, 1977; Kaneko y col., 1980; Kringstad y col., 1981). A pesar de que el PS es el patrón de calibración más empleado, Gellerstedt y Lindfors (1984) reportó que su uso no es totalmente satisfactorio debido a las diferencias estructurales que existen entre ambos compuestos. La derivatización de las ligninas mediante acetilación o metilación incrementa su solubilidad en los solventes empleados en la cromatografía.

Todas las ligninas son de naturaleza amorfa, por lo cual exhiben temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), que depende no sólo de su estructura molecular y peso molecular sino también del contenido de agua absorbida y la historia térmica del material. Se ha observado que el agua presente en las ligninas actúa como plastificante

y hace reducir la  $T_g$  (Laurichesse y Avérous, 2013). Generalmente las  $T_g$ s están comprendidas en un rango de temperatura de 90-160 °C. Los cambios observados a mayores temperaturas corresponden a la degradación térmica de las ligninas (Chavez y Sifontes, 2013). Para la determinación de la  $T_g$  se emplea calorimetría diferencial de barrido (DSC) empleando cápsulas de media presión para evitar la presencia del pico endotérmico por pérdida de agua (Hatakeyama y col., 1988) y una velocidad de barrido de 5-10 °C/min (Lin y Dence, 1992). Por otra parte, el mecanismo de degradación térmica de las ligninas es muy complejo y ha sido estudiado por varios autores (Lin y Dence, 1992; Nguyen y col., 1981a; Nguyen y col., 1981b; Jakab y col., 1995). Los materiales lignocelulósicos se descomponen térmicamente en un amplio rango de temperaturas según el tipo de enlace químico. En general, la descomposición comienza a bajas temperaturas de entre 150-305 °C producto de la degradación de los grupos hidroxilos fenólicos (Brebú y Vasile, 2010) y la ruptura de los enlaces  $\alpha$  y  $\beta$  aril-alquiléter. Alrededor de los 300 °C, las cadenas laterales alifáticas comienzan a desprenderse de los anillos aromáticos, mientras que la escisión de los enlaces C-C entre las unidades estructurales de la lignina se produce entre 370-400 °C. Por último, la descomposición completa ocurre entre los 500-700 °C que conduce a la generación de 30-50% m/m de carbón y la liberación de productos volátiles ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ) (Nassar y col., 1984). En la Tabla 2. 1. c. se observa que la temperatura de degradación de las ligninas está generalmente comprendida entre los 200 y 400 °C y corresponde a la temperatura donde ocurre la mayor degradación. Sin embargo, Bartkowiak y Zakrzewski (2004) sugieren reportar un rango de descomposición térmica debido a la estructura inhomogénea de las ligninas.

Los procesos de degradación térmica en las ligninas se estudian mediante termogravimetría (TGA). Las curvas termogravimétricas obtenidas por TGA muestran la pérdida de masa de las sustancias en relación con la temperatura. De la derivación de la curva de TGA, se obtiene la curva de la tasa de pérdida de masa (DTG). El pico de esta curva (DTG<sub>max</sub>) se puede expresar como una temperatura de descomposición

térmica única y puede ser utilizado para comparar la estabilidad térmica de las distintas ligninas.

Por último, en lo que respecta al empleo de lignina como sustituto parcial de P, en la síntesis de resinas de PF destinadas a la producción de laminados decorativos, es importante conocer la pureza y la reactividad de las ligninas ya que condicionan el grado de reemplazo de P. La humedad excesiva podría ocasionar problemas de aglutinación y dificultad en su disolución durante la síntesis de las resinas. Se espera un efecto de relleno por parte de las cenizas y un efecto plastificante por parte de los azúcares si no se produce su descomposición. Las mejores ligninas para ser reactivadas por hidroximetilación con F previo a la co-condensación con P (Cap.1, pág 20) serán aquellas que posean mayor cantidad de grupos G y HH en relación a S, bajos pesos moleculares (Pizzi, 1994), y buena solubilidad en la solución de formol en medio alcalino. El proceso de obtención de laminados decorativos emplea temperaturas por debajo de los 170 °C donde las ligninas presentan buena estabilidad térmica.

En este capítulo se estudia la caracterización de un lignosulfonato de sodio y una lignina del tipo Kraft provenientes de mezclas de maderas duras, y de una lignina Organosolv proveniente de fibras no madereras, con el objeto de ser empleadas como reemplazo de P en la síntesis de resinas de PF del tipo resol, destinadas a la producción de laminados decorativos.

## 2.2. Procedimiento Experimental

Se caracterizaron una lignina Kraft y un lignosulfonato de sodio comerciales provistos por las empresas Suzano (Brasil) y Vixilex (Brasil), respectivamente; obtenidos a partir de mezclas de *Eucalyptus grandis* y *viminalis*. Además se caracterizó

una lignina del tipo Organosolv suministrada por el grupo de Celulosa y Papel de la Universidad Nacional de Misiones (PROCyP) obtenida a partir de bagazo de caña. Todas las ligninas fueron conservadas en bolsas herméticamente cerradas antes de proceder a su análisis. Para el análisis de humedad y cenizas se emplearon técnicas gravimétricas (El Mansouri, 2006 y Zakis, 1994; respectivamente); mientras que para la determinación de azúcares se empleó HPLC (William y col., 1991). A partir de las impurezas se determinaron los contenidos de lignina y lignosulfonato. Además, el contenido de lignosulfonato de sodio se cuantificó mediante UV-vis (Fengel y col., 1981). Por otra parte, se realizó un análisis elemental (Lin y Dence, 1992), y se empleó FTIR para la identificación de grupos funcionales (El Mansouri, 2006). La relación de grupos G/S se obtuvo mediante los datos obtenidos por espectroscopía UV-vis (Zakis, 1994). Finalmente, se determinaron propiedades (físicoquímicas y térmicas) como la solubilidad en distintos solventes (agua, NaOH 1 M, THF, HCl 1 M), los pesos moleculares medios mediante SEC (Lin y Dence, 1992) y la degradación térmica por TGA (Lin y Dence, 1992).

### 2.2.1. Reactivos

Los reactivos químicos utilizados en la caracterización de las ligninas se presentan en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2.** Características de los reactivos empleados en la caracterización de ligninas.

Reactivo	Marca	Calidad	Pureza Mínima
Hidróxido de sodio perlas, NaOH	Cicarelli	Pro-análisis	Min 97%
Solución de ácido clorhídrico (HCl) 1 N	Cicarelli	Pro-análisis	—*
Solución de ácido clorhídrico (HCl) 0,1N	Cicarelli	Pro-análisis	—*
Tetraborato de sodio decahidratado, Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	Anedra	Pro-análisis	99,9%

## Caracterización de Ligninas

Reactivo	Marca	Calidad	Pureza Mínima
Fosfato de potasio monobásico anhidro, $\text{KH}_2\text{PO}_4$	Anedra	Pro-análisis	99,4%
Dioxano, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Cicarelli	Pro-análisis	99%
D(+) glucosa	Sigma-Aldrich	HPLC	>99,5%
D(+) xilosa	Sigma-Aldrich	HPLC	>99,5%
D(+) galactosa	Sigma-Aldrich	HPLC	>99,5%
D(+) arabinosa	Sigma-Aldrich	HPLC	>99,5%
D(+) manosa	Sigma-Aldrich	HPLC	>99,5%
Bromuro de potasio, KBr	Cicarelli	Pro-Análisis	>99,5%
Tetrahidrofurano (THF), $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Sintorgan	HPLC	99%
Nitrato de sodio, $\text{NaNO}_3$	Anedra	Pro-análisis	99,6%
Ácido sulfúrico 99%v/v, $\text{H}_2\text{SO}_4$	Cicarelli	Pro-análisis	95-98%
Patrones de poliestireno	SHODEX SM-105	Apto para SEC	>99,5%
Patrones de pululanos	Showa Denko	Apto para SEC	>99,5%

\*sin descripción

## 2.2.2. Métodos

### 2.2.2.1. Humedad

Para determinar la humedad de las ligninas se empleó la metodología propuesta por Zakis (1994). Se pesaron 1-1,5g de lignina y se llevaron a estufa a 105 °C hasta peso constante (aproximadamente 24 horas).

El porcentaje de humedad se determinó por diferencia de peso a partir de la siguiente expresión:

$$\% \text{Humedad} = \frac{M2 - M3}{M2 - M1} \times 100 \quad (2. 2.)$$

donde M1, M2 y M3 corresponden a los pesos (en gramos) del recipiente, del recipiente conteniendo la muestra húmeda, y del recipiente conteniendo la muestra seca; respectivamente.

### 2.2.2.2. Cenizas

Para la determinación de cenizas se empleó la metodología propuesta por Zakis (1994). Se pesaron entre 2 y 5g de lignina de humedad conocida en cápsulas de porcelana (previamente atemperadas en mufla a 575 °C durante una hora y enfriadas en desecador) y se llevaron a mufla a 575 °C durante tres horas. Las cápsulas se retiraron cuando la temperatura de la mufla bajó al menos a 200 °C y las mismas se dejaron enfriar en desecador.

Las cenizas se obtuvieron a partir de la siguiente expresión:

$$\% \text{Cenizas} = \frac{M3 - M1}{(M2 - M1) \times \left( \frac{100 - \% \text{Humedad}}{100} \right)} \times 100 \quad (2. 3.)$$

donde M1, M2 y M3 corresponden a los pesos (en gramos) de la cápsula de porcelana, de la cápsula y la lignina húmeda, y de la cápsula y las cenizas; respectivamente.

### 2.2.2.3. Determinación de Azúcares por HPLC

El contenido de azúcares se determinó mediante HPLC previa hidrólisis de las

muestras.

En medio ácido, los polisacáridos presentes en la lignina se hidrolizan en sus monómeros, tales como glucosa, manosa, etc. La hidrólisis, descrita por William y col. (1991), se basa en una modificación del método Klason (Klason, 1922). En este método rápido, la muestra se hidroliza con ácido sulfúrico y posterior autoclavado a 121 °C, a fin de favorecer la descomposición de los azúcares complejos en azúcares simples. En el autoclave, la muestra debe estar herméticamente cerrada para evitar la pérdida de volátiles tales como 2-furaldehído y ácido acético. Finalmente, se filtra y la solución de azúcares se inyecta en el cromatógrafo.

Se pesaron 0,3 g de lignina en 10 ml de NaOH 0,2 N y se hidrolizaron con 35 µl de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72%v/v a temperatura ambiente durante 1 h. Luego, una alícuota de 7 ml se autoclavó durante 1 hora a 121 °C. Seguidamente, se tomaron 3 ml y se inyectaron en el cromatógrafo previa filtración con filtro millipore de 2 µm.

Los cromatogramas se adquirieron en un cromatógrafo líquido marca Waters equipado con una bomba (modelo 515), una columna AMINEX-HPX87H (BIO-RAD) y un detector de índice de refracción y arreglo de diodos. La fase móvil empleada fue H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 mM con un caudal de 0,6 ml/min a 35 °C. Para la cuantificación de los azúcares se emplearon patrones conocidos de azúcares.

Los patrones de D (+) glucosa, D (+) xilosa, D (+) galactosa, D (+) arabinosa y D (+) manosa se obtuvieron por disolución de 0,1 mg del azúcar en 10 ml de agua deionizada y posterior adición de 248 µl de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72%v/v.

**Tabla 2.3.** Azúcares patrones en HPLC: tiempos de retención (El Mansouri, 2006).

<b>Monosacáridos</b>	<b>Tiempo de Retención (min.)</b>
D (+) glucosa	13,3
D (+) xilosa	14,4
D (+) galactosa	15,1
D (+) arabinosa	16,3
D (+) manosa	17,1

El contenido de azúcares presentes en la lignina se determinó mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{Azúcares} = \frac{C \times v}{w} \times 100 \quad (2.4.)$$

donde C (mg/ml) es la suma de las concentraciones de los azúcares simples, v (ml) es el volumen de inyección y w es el peso (mg) de lignina en base seca.

### 2.2.2.4. Pureza de Lignosulfonato

Para la determinación de la pureza del lignosulfonato, se empleó un espectrofotómetro (UV-vis) Techcomp de doble haz. Se pesaron 0,2774g de lignosulfonato de sodio en base seca y se disolvieron en 50 ml de agua destilada (5548 ppm) ajustando el pH de la solución a pH=5 con NaOH 0,1 N. Seguidamente, una alícuota de 0,2 ml se llevó a 50 ml con agua destilada (dilución 1:250) y se midió su absorbancia (A=0,4837) a una longitud de onda de 280 nm usando como referencia agua destilada. Nótese que no fue necesario realizar una nueva dilución ( $0,2 < A < 0,8$ ).

La pureza del lignosulfonato de sodio se determinó mediante la siguiente expresión:

$$CL = \frac{A}{Abs} \times \frac{f}{CI} \quad (2.5.)$$

donde Abs=35 es la absorptividad específica del lignosulfonato de sodio (UV Absortion Method, analytical test methods), f es el factor de dilución (250) y CI es la concentración inicial de lignosulfonato (g/L) (5,548g/L).

#### **2.2.2.5. Composición Elemental**

Para el análisis elemental de C, H, S y N se empleó el *Analizador elemental CHNSO Seriell*, Perkin Elmer y los datos fueron adquiridos empleando el programa EA 2400 Data Manager.

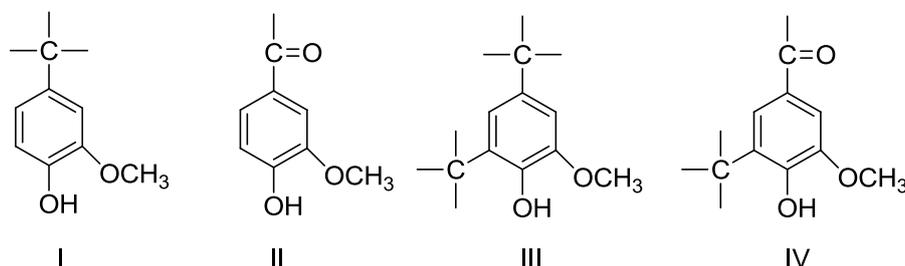
#### **2.2.2.6. Grupos Funcionales**

Los espectros FTIR fueron adquiridos en un espectrofotómetro Shimadzu FTIR-8201 PC de transformada de Fourier en la región de frecuencia de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Se prepararon pastillas de KBr conteniendo 2-3% m/m de muestra seca. Para el análisis de los espectros se empleó el software del equipo Hyper IR.

#### **2.2.2.7. Contenido de Hidroxilos Fenólicos (ArOH)**

El contenido de ArOH se determinó mediante espectroscopía UV-vis diferencial. Este método propuesto por Goldschmid (1954) y revisado por Zakis (1994) se basa en el desplazamiento “batocrómico” que sufren las soluciones alcalinas de lignina como consecuencia de la generación de fenolatos ( $\text{ArO}^-$ ). El contenido de fenolatos se mide a partir del “espectro diferencia” que resulta de la sustracción de los espectros de una solución alcalina y una solución neutra de la muestra de lignina. El espectro diferencia presenta 3 máximos a 250, 300, y 350-360 nm. Los 2 primeros máximos corresponden al corrimiento batocrómico de las bandas benzoicas correspondientes a las estructuras I y III (Fig. 2.5) mientras que el tercer máximo corresponde al corrimiento de bandas de las estructuras fenólicas unidas a grupos  $\alpha$ -carbonílicos correspondientes a las estructuras II y IV (Fig. 2.5). Sin embargo, la intensidad del máximo a 300 nm se ve

disminuida por la presencia de un mínimo (proporcional a la absorción del máximo a 360 nm) correspondiente a las estructuras II y IV.



**Fig. 2. 5.** Hidroxilos fenólicos (Zakis, 1994).

La ionización completa de las estructuras III y IV requiere medios más alcalinos (solución de NaOH 0,2 N) que los correspondientes a las estructuras I y II (solución amortiguadora de pH=12) debido a la sustitución del C5. Cabe destacar que soluciones de NaOH con concentraciones mayores a 1 N incrementan la absorción de la muestra pero no se usan porque provocan la degradación de las ligninas. Por lo tanto, las concentraciones de las estructuras I y II se obtienen a partir del espectro diferencia a pH=12 y a 300 y 360nm, respectivamente. A partir del máximo a 360 nm y empleando la solución de NaOH 0,2 N se obtiene la suma de las estructuras II+IV. De manera similar, la suma de las estructuras I+III se obtiene con la solución de NaOH 0,2 N y a partir de los máximos a 300 y 360 nm.

El espectro diferencia resulta de medir las absorbancias de las muestras de ligninas disueltas en las soluciones alcalinas (solución de NaOH 0,2 N y solución amortiguadora de pH=12, respectivamente) empleando una solución neutra (solución amortiguadora de pH=6) en la celda de referencia del espectrofotómetro.

En un matraz de 10 ml se pesaron 10-15mg de lignina (m) y se enrasó con dioxano. Las muestras de lignosulfonato se solubilizaron previamente en unos pocos ml de agua destilada. Seguidamente, 2 ml de la solución se transfirieron a 3 matraces de 50 ml y se enrasaron con una solución amortiguadora de pH = 6, una solución amortiguadora de pH = 12, y NaOH 0,2N; respectivamente. Para la preparación de 2 L

## Caracterización de Ligninas

de solución amortiguadora de pH=6 se mezclaron 495 ml de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0,2M; 113 ml de NaOH 0,1M y se llevó a volumen con agua deionizada. Por otra parte, la solución amortiguadora de pH=12 se preparó a partir de 40 ml de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  0,1 M y 60 ml de NaOH 0,1M.

Para las mediciones se usó un espectrofotómetro de doble haz UV-vis Perkin Elmer Modelo Lambda 25, empleando la solución de lignina a pH=6 como solución de referencia. Luego se midieron las absorbancias de las soluciones de las ligninas disueltas en NaOH= 0,2N y solución amortiguadora de pH=12 a  $\lambda=300\text{nm}$  (A1' y A2', respectivamente) y a  $\lambda=360\text{ nm}$  (A1'' y A2'', respectivamente). En la Tabla 2.4 se muestran los resultados de las mediciones por duplicado.

**Tabla 2.4.** Hidroxilos fenólicos: absorbancias (por duplicado) del lignosulfonato de sodio, lignina Kraft y lignina Organosolv.

$\lambda(\text{nm})$	Solución	Lignosulfonato de sodio	Lignina Kraft	Lignina Organosolv
300	A1' (NaOH = 0,2 N)	0,19	0,27	0,004
		0,17	0,29	0,02
	A2' (pH = 12)	0,39	0,42	0,11
		0,38	0,41	0,08
360	A1'' (NaOH= 0,2 N)	0,07	0,32	0,63
		0,06	0,34	0,62
	A2'' (pH = 12)	0,05	0,29	0,56
		0,04	0,29	0,53

Los contenidos de las estructuras I, II, III, y IV, y de los ArOH totales en %m/m se obtuvieron a partir de las siguientes expresiones (Zakis, 1994):

$$\text{ArOH}_I (\%m/m) = \frac{A_2' / C \times 1700}{4000} \quad (2.6.)$$

$$\text{ArOH}_{II} (\%m/m) = \frac{A_2'' / C \times 1700}{21000} \quad (2.7.)$$

$$\text{ArOH}_{III} (\%m/m) = \text{ArOH}_{I+III} (\%m/m) - \text{ArOH}_I (\%m/m) \quad (2.8.)$$

$$\text{ArOH}_{IV} (\%m/m) = \text{ArOH}_{II+IV} (\%m/m) - \text{ArOH}_{II} (\%m/m) \quad (2.9.)$$

$$\text{ArOH}_{I+II+III+IV} (\%m/m) = 0,425 \times A_1' + 0,182 \times A_1'' \quad (2.10.)$$

donde C es la concentración de L pura en las soluciones (g/L); A1', A1'', A2' A2'' corresponden al promedio de las absorbancias mostradas en la Tabla 2.4; y ArOH<sub>I+III</sub> y ArOH<sub>II+IV</sub> se obtienen como se detalla a continuación:

$$\text{ArOH}_{I+III} (\%m/m) = \frac{[A_1' / C + 0,238 A_1'' / C] \times 1700}{4000} \quad (2.11.)$$

$$\text{ArOH}_{II+IV} (\%m/m) = \frac{A_2'' / C \times 1700}{21000} \quad (2.12.)$$

Por otra parte, las concentraciones de G y S resultan:

$$G (\%m/m) = \text{ArOH}_I + \text{ArOH}_{II} \quad (2.13.)$$

$$S (\%m/m) = \text{ArOH}_{III} + \text{ArOH}_{IV} \quad (2.14.)$$

#### 2.2.2.8. Solubilidad

Se determinó cualitativamente la solubilidad de las ligninas en agua destilada, THF y soluciones de NaOH 1N y HCl 1N. La ausencia de material en suspensión indicó

disolución total de las muestras.

Para ello se pesaron 1 g de lignina que se disolvieron en 10 ml de agua destilada, THF, NaOH 1 N, y HCl 1 N; respectivamente.

### **2.2.2.9. Determinación de Pesos Moleculares Medios por SEC**

Para la determinación de pesos moleculares medios de la lignina del tipo Kraft se empleó un Cromatógrafo Líquido Waters, compuesto por una bomba modelo binaria 1525 con un inyector automático Waters 717plus, acoplado a un set de columnas de Styragel HR 4E (7,8×300mm) con un detector de índice de refracción diferencial (modelo 2414) y un detector UV-vis dual Waters 2487 ( $\lambda=254$  nm). Se empleó THF como fase móvil y un caudal de 1 mL/min. La temperatura del sistema fue de 25 °C. El volumen de las muestras disueltas en THF fue de 0,25 ml con una concentración nominal de 1 mg/ml. Antes de la inyección las muestras fueron filtradas en filtros de 0,22  $\mu\text{m}$ .

Para la calibración universal se emplearon patrones de poliestireno SHODEX SM-105 (Lote 90601, certificado por Showa Denko K. K.) de masa molar de pico de 1200, 3070, 7210, 19600, 55100, 275000, 133000 y 666000 g/mol.

La curva de calibración resultó:

$$\text{Log } M = ax + b \quad (2. 15.)$$

donde x=volumen de retención, a=-0,70 y b= 9,67. Se obtuvo un  $R^2$  de 0,99.

Para el lignosulfonato de sodio se usó un Cromatógrafo Líquido Waters compuesto por una bomba binaria Waters 1525 con inyector automático Waters 717 plus, acoplado a un set de 5 columnas Ultrahydrogel (Waters) de los siguientes

tamaños de poro: 120, 250, 500, 1000, 2000 Å y con un detector de índice de refracción (Waters 2414). Se empleó solución amortiguadora de pH=7,00 (NaNO<sub>3</sub> 0,1 M) como fase móvil y un caudal de 0,8 mL/min a temperatura ambiente. Se inyectaron 200 µL de muestra. El sistema cromatográfico fue inicialmente calibrado con un set de 7 estándares de Pullulans Shodex Standard P-82, Lote N° 90401 – Showa Denko, de masa molar de pico 5900, 9600, 21100, 107000, 200000, 375000 y 708000 g/mol; respectivamente. Con estos patrones se prepararon 3 mezclas de pululanos con una concentración nominal de 1 mg/mL.

Para la estimación del peso molecular medio absoluto del lignosulfonato de sodio se empleó la calibración universal lineal (Mori y Barth 1999):

$$\text{Log } M = ax + b \quad (2. 16.)$$

donde x=volumen de retención, a=-0,14 y b=9,89. Se obtuvo un R<sup>2</sup>=0,99.

Los cromatogramas de las muestras y de los estándares de calibración fueron directamente adquiridos con el software Breeze (Waters Corp.) y luego exportados a Matlab R2011a para la obtención de las distribuciones de pesos moleculares (DPM) y los  $\overline{M}_w$  y  $\overline{M}_n$ .

### **2.2.2.10. Estabilidad Térmica de las Muestras**

Para el estudio de la estabilidad térmica se empleó una balanza termogravimétrica Mettler Toledo 812e con N<sub>2</sub> y aire como gas de purga a velocidades de barrido de 10 °C/min entre 30 y 900 °C. Se emplearon entre 2 y 4 mg de lignina que fueron colocadas en los crisoles propios del equipo.

### 2.3. Resultados y Discusión

En la Tabla 2.5 se presentan los resultados de caracterización de las distintas ligninas.

**Tabla 2. 5.** Caracterización del lignosulfonato de sodio, la lignina Kraft y la lignina Organosolv.

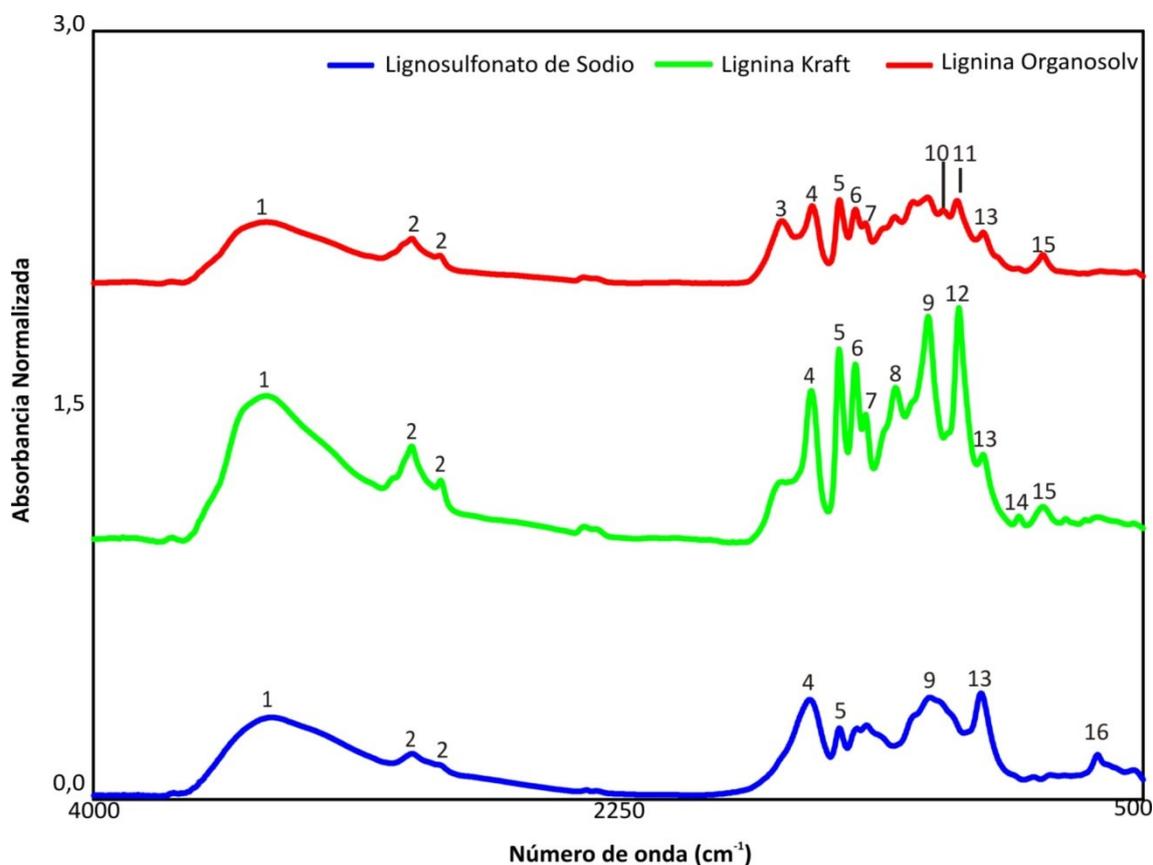
		Lignosulfonato de Sodio	Lignina Kraft	Lignina Organosolv
<b>Humedad, Impurezas y Pureza</b>				
% Humedad		8,89	4,48	3,66
% Cenizas (base seca)		23,45	21,67	0,05
% Azúcares (base seca)		13,63	5,16	4,35
% Pureza (base seca)		62,92 <sup>(a)</sup> 62,28 <sup>(b)</sup>	73,17 <sup>(a)</sup> — <sup>(c)</sup>	95,32 <sup>(a)</sup> — <sup>(c)</sup>
<b>Composición</b>				
Composición Elemental %	C	39,99	49,1	65,34
	H	5,34	3,7	7,99
	N	0,18	0,22	0,26
	S	4,14	1,90	0,72
% Ar-OH	I	1,37	2,39	0,61
	II	0,1	0,37	0,87
	III	0,03	0,9	2,79
	IV	0,53	0,03	0,18
	Total	2,03	3,69	4,46
	G	1,47	2,76	1,48
	S	0,56	0,93	2,97
	G/S (%m/m)	2,6	3,0	0,5
<b>Propiedades Fisicoquímicas</b>				
Solubilidad	THF	NO	SI	SI
	Agua	SI	NO	NO
	NaOH 1 N	SI	SI	SI
	HCl 1 N	SI	NO	NO
$\overline{M}_n$ (g/mol)		1914	1340	— <sup>(c)</sup>
$\overline{M}_w$ (g/mol)		2381	2140	— <sup>(c)</sup>
Polidispersidad		1,24	1,59	— <sup>(c)</sup>
Temperatura de degradación (°C)		≈300	≈400	≈400

<sup>(a)</sup>Obtenido a partir de la ec. (2.1), <sup>(b)</sup>método espectroscópico UV-vis, <sup>(c)</sup>no determinado.

La pureza de las ligninas aumenta en el siguiente orden lignina Organosolv > lignina Kraft > Lignosulfonato de sodio. Como era de esperar, el lignosulfonato de sodio presenta el mayor grado de impurezas debido al mayor contenido de azúcares. El contenido de cenizas es similar para la lignina Kraft y el lignosulfonato siendo despreciable para la lignina Organosolv. La humedad del lignosulfonato duplica la de las lignina Kraft y lignina Organosolv debido a su mayor higroscopicidad y es levemente superior a los rangos reportados por Alonso y col. (2001) (Tabla 2. 1. a.). Del mismo modo, el contenido de cenizas para el lignosulfonato es levemente superior al reportado por Alonso y col. (2001) y su pureza es menor. La lignina Organosolv presenta menor contenido de cenizas y mayor contenido de azúcares que los reportados por El Mansouri y Salvado (2006) posiblemente debido a que los autores emplearon diferentes fibras no madereras y distintos solventes para el aislamiento (Tabla 2. 1. a.).

Como era de esperar, el lignosulfonato presenta el menor contenido de C y el mayor de S. Los contenidos de C y H de la lignina Organosolv son similares a los reportados por El Mansouri y Salvado (2006) (Tabla 2. 1. b.) siendo el contenido de S casi despreciable. Los contenidos de N son similares para todas las ligninas. La presencia de sodio en las lignina del tipo Kraft y el lignosulfonato imposibilitan la cuantificación de O por diferencia con los elementos anteriores.

En la Fig.2. 6. y en la Tabla 2. 6. se muestran los espectros obtenidos por FTIR y la identificación de bandas características para cada lignina, respectivamente. La asignación de las bandas se hizo de acuerdo a Faix (1991).



**Fig 2. 6.** Espectro de infrarrojo de las distintas ligninas entre 4000 y 40 $\text{cm}^{-1}$ .

Si comparamos los espectros de las 3 ligninas se observa que en la lignina Organosolv aparecen 3 señales a 1125, 1162 y 1700  $\text{cm}^{-1}$  (picos 11, 10, y 3; respectivamente) que están ausentes en el resto de las ligninas. Como era de esperar, la señal a 1162  $\text{cm}^{-1}$  es característica de las ligninas obtenidas a partir de fibras no madereras que además de grupos G y S presentan grupos HH; mientras que la señal a 1125  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a S. Por otra parte, la banda a 1700  $\text{cm}^{-1}$  correspondería a aldehídos conjugados y ácidos carboxílicos provenientes de los carbohidratos.

En relación a las ligninas madereras, la intensa señal a 1510  $\text{cm}^{-1}$  (pico 5) y la señal a 1326  $\text{cm}^{-1}$  (pico 8) presentes en la lignina Kraft indicarían un mayor contenido de grupos G condensados en comparación con el lignosulfonato de sodio. Además, la lignina Kraft presenta una intensa señal a 1108 $\text{cm}^{-1}$  (pico 12) debida a la absorción de

## Caracterización de Ligninas

alcoholes secundarios y éteres alifáticos mientras que el lignosulfonato presenta una señal a  $620\text{ cm}^{-1}$  (pico 16) correspondiente al grupo sulfonato.

**Tabla 2.6.** FTIR: identificación de bandas características de las ligninas y asignación de acuerdo a Faix (1991).

N°	LS ( $\text{cm}^{-1}$ )	K ( $\text{cm}^{-1}$ )	LO ( $\text{cm}^{-1}$ )	Faix (1991)		
				Rango* ( $\text{cm}^{-1}$ )	Origen de la banda	Observaciones
1	<b>3415</b>	<b>3411</b>	<b>3429</b>	3412- 3460	Vibración de tensión O—H	—
2	<b>2935</b> <b>2831</b>	<b>2931</b> <b>2831</b>	<b>2945</b> <b>2835</b>	3000- 2842	Vibración de tensión C—H en grupos metilos y metilenos	—
3	—	—	<b>1700</b>	1738- 1709	Vibración de tensión C=O en cetonas no conjugadas; grupos carbonilos y ésteres (frecuentemente de origen carbohidrato).	Los aldehídos conjugados y ácidos carboxílicos absorben alrededor de $1700\text{ cm}^{-1}$
4	<b>1600</b>	<b>1600</b>	<b>1596</b>	1593- 1605	Vibración de tensión y flexión del esqueleto aromático. Vibración de tensión C=O.	Bandas puras aunque a veces pueden superponerse con la banda correspondiente a la vibración aromática (Hergert, 1971). S absorbe más que G. G condensados (C-C, sustitución en C5) absorben más que G eterificados (C-O-C).
5	<b>1514</b>	<b>1510</b>	<b>1514</b>	1505- 1515	Vibración de tensión y flexión del esqueleto aromático.	Banda Pura. G absorbe más que S.
6	—	<b>1454</b>	<b>1461</b>	1460- 1470	Vibración de flexión C—H.	—
7	—	<b>1423</b>	<b>1424</b>	1422- 1430	Vibración del esqueleto aromático. Vibración de flexión en el plano C—H.	—

## Caracterización de Ligninas

8	—	<b>1326</b>	—	1325-1330	Vibración de S y G condensados	—
9	<b>1215</b>	<b>1217</b>	—	1221-1230	Vibración de tensión C—C, C—O y C=O	G condensados absorben más que G eterificados.
10	—	—	<b>1162</b>	1166	Vibración de tensión C=O en grupos ésteres conjugados. Vibración de flexión en el plano C—H aromáticos	Señal típica para ligninas que tienen G, S y H.
11	—	—	<b>1125</b>	1125-1128	Vibración de flexión en el plano C—H aromáticos y alcoholes secundarios. Vibración de tensión C=O.	Señal típica para grupos S
12	—	<b>1108</b>	—	1086	Vibración de flexión C—O de alcoholes secundarios y éteres alifáticos.	—
13	<b>1030</b>	<b>1033</b>	<b>1031</b>	1030-1035	Vibración de flexión C—O en alcoholes primarios.	G absorbe más que S.
14	—	<b>918</b>	—	915-925	Vibración de tensión C=O no conjugados. Vibración C—H aromáticos fuera del plano.	—
15	—	<b>833</b>	<b>833</b>	835-858	Vibración C—H fuera del plano en posición 2, 5 y 6 de unidades G	—
16	<b>620</b>	—	—	620	Vibración de tensión de S-O correspondiente al grupo sulfonato	—

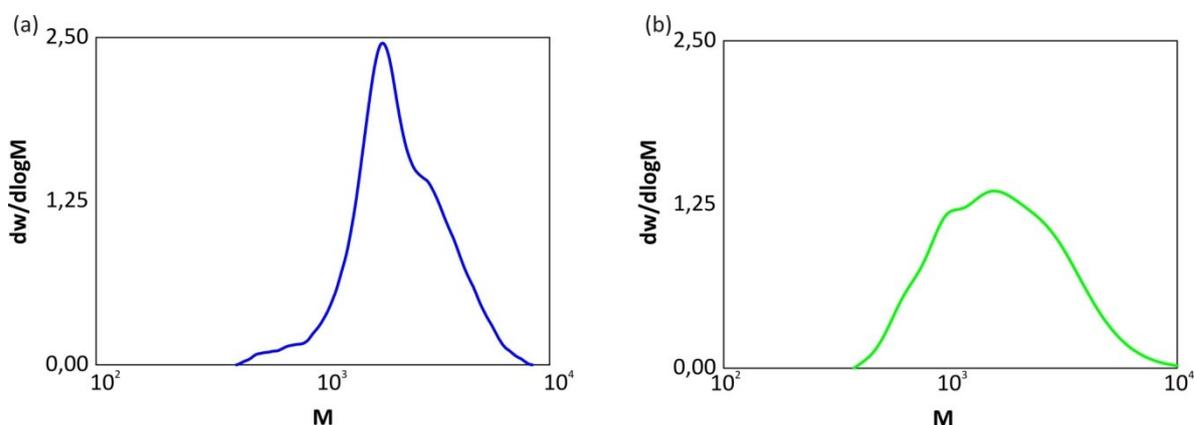
\* rango obtenido para 3 especies de ligninas: *picea* (madera blanda con predominio de G), *haya* (madera dura con predominio de G y S), y bamboo (fibra no maderera con predominio de HH, G y S), LS: lignosulfonato de sodio, K: lignina Kraft, LO: lignina organosolv.

En lo que respecta a los ArOH de las ligninas de acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 2. 5., su contenido es similar a los reportados en la literatura

(Tabla 2. 1. b.) y aumentan en el siguiente orden lignina Organosolv > lignina Kraft > Lignosulfonato de sodio, en todos los casos no se supera los 5 g ArOH por 100 g lignina. Sin embargo, la lignina Kraft presenta la mayor relación G/S siendo seis veces superior a la correspondiente para la lignina Organosolv, lo que determina su mayor reactividad. Nótese, que esta técnica no cuantifica los hidroxilos provenientes de los restos p-hidroxifenilo que son abundantes en las ligninas de fibras no madereras.

Como era de esperar la solubilidad de las ligninas concuerda con lo reportado en la literatura (Tabla 2. 1. c.). A diferencia de la lignina Kraft y la lignina Organosolv, el lignosulfonato resultó soluble en agua y en medio ácido pero insoluble en THF. Todas las ligninas se solubilizaron en medio alcalino. Sin embargo, la velocidad de disolución resultó menor para la lignina Organosolv.

En la Fig. 2. 7. se muestran los cromatogramas obtenidos para el lignosulfonato de sodio y la lignina Kraft, respectivamente.



**Fig. 2. 7.** DPM de: (a) lignosulfonato de sodio y (b) lignina Kraft.

La falta de uniformidad en los picos de ambas distribuciones sugiere que las DPMs no serían unimodales y que las columnas empleadas no serían las adecuadas. En la DPM del lignosulfonato de sodio (Fig. 2. 7. a.) se observa una cola de pesos moleculares bajos que indicaría adsorción entre la lignina y las columnas empleadas. Por otro lado, la calibración se realizó con patrones de pesos moleculares elevados y

las mediciones de bajas masas molares proveerían resultados poco confiables. Los valores de  $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$  y polidispersidad ( $\cong 2$ ) para la lignina Kraft coinciden con los reportados en la literatura (Tabla 2. 1. c.). Cabe destacar que la línea de base para convertir el cromatograma a DPM de la lignina Kraft fue tomada de manera tal que el solvente no interfiriera en la medición. Sin embargo, el  $\overline{M}_n$  y polidispersidad del lignosulfonato son bastante menores a los valores de literatura. Teniendo en cuenta que un mol de fenol pesa 90g las ligninas tendrían en promedio aproximadamente 20 anillos aromáticos en su estructura.

Con respecto a la estabilidad térmica, en la Fig. 2. 8. a. se muestra el termograma obtenido mediante TGA y en la Fig. 2. 8. b. la correspondiente curva de DTG obtenida a partir del termograma de la Fig. 2. 8. a.

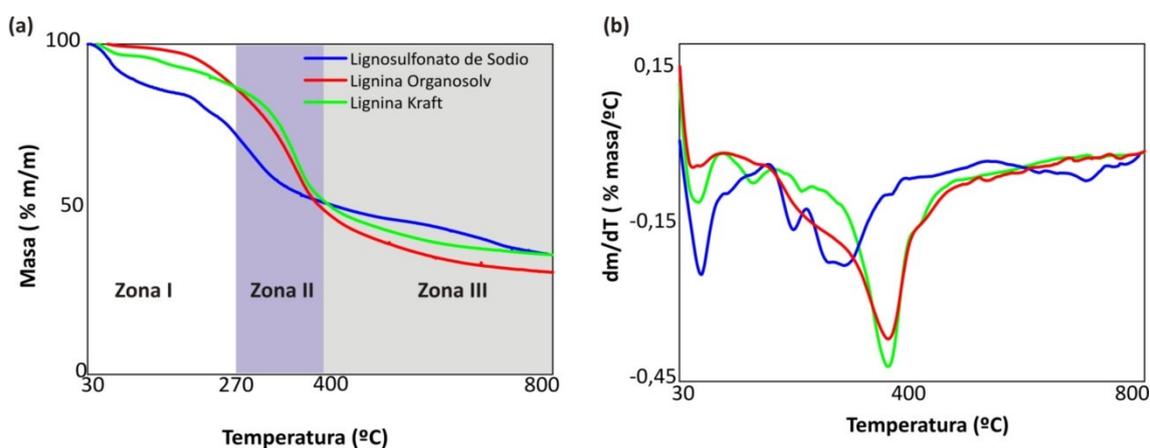


Fig. 2. 8. (a) TGA y (b) DTG de las distintas ligninas.

En la Fig. 2. 8. a. se pueden identificar 3 zonas donde la estabilidad varía de acuerdo al tipo de lignina. En la primera zona entre los 30-270 °C la lignina Organosolv presenta la mayor estabilidad térmica debido a su menor contenido de humedad. A los 100 °C, la pérdida de peso del lignosulfonato (11%) duplica la de la lignina Kraft (3,5%) y coincide con los contenidos de humedad (Tabla 2. 5.). Sin embargo, la lignina Organosolv sólo pierde el 1% de su masa. Entre los 100 y 200 °C la pérdida de peso es del 6,5%; 4,5% y 3% para el lignosulfonato de sodio, lignina Kraft y Organosolv,

respectivamente. En la segunda zona entre los 270-400 °C la lignina Kraft presenta la mayor estabilidad térmica. A los 270 °C el lignosulfonato de sodio pierde un 27% de su masa y la lignina Kraft y la Organosolv un 12,7% y 12,4%, respectivamente. A los 400 °C, las pérdidas son 46,8%; 46,1%; y 42,8% para el lignosulfonato de sodio, la lignina Kraft y la lignina Organosolv, respectivamente. En la última zona, entre los 400-800 °C, el lignosulfonato de sodio presenta la mayor estabilidad térmica. Al final del proceso, el resto carbonado para el lignosulfonato de sodio, la lignina Kraft y la lignina Organosolv fue de 36,5%; 36% y 30%, respectivamente. Estos resultados coinciden con el mayor contenido de cenizas presentes en el lignosulfato y la lignina Kraft y el mayor contenido de C de la lignina Organosolv.

Al comparar las curvas de DTG de las distintas ligninas (Fig 2. 8. b) se observa que la mayor degradación debida a la escisión de los enlaces C-C (Laurichesse y Avérous 2013) tiene lugar a 300 y 400 °C para el lignosulfonato y las ligninas (Kraft y Organosolv), respectivamente. Además, se tienen procesos de degradación a los 100 °C debidos a la humedad de las ligninas (Laurichesse y Avérous, 2013) y en el caso de la lignina Kraft se observa una pequeña degradación a 200 °C que puede ser debida a la escisión de los grupos fenólicos.

## 2.4. Conclusiones

En este capítulo se caracterizaron un lignosulfonato de sodio y una lignina del tipo Kraft obtenidos a partir de *Eucalyptus grandis* y *viminalis*; y una lignina Organosolv proveniente de bagazo de caña.

La lignina Organosolv resultó ser la más pura (menor contenido de cenizas y azúcares) y la más amigable con el medioambiente (menor contenido de S). Sin

embargo, su baja disponibilidad en el mercado limita su aplicación, razón por la cual las ligninas técnicas son económicamente la mejor opción de reemplazo de P. La lignina Kraft presentó mayor reactividad (mayor relación G/S) que el lignosulfonato de sodio pero a diferencia de este último resultó insoluble en agua y su solubilidad en medio alcalino fue baja. Todas las ligninas resultaron térmicamente estables para ser empleadas en la síntesis de resoles y en la obtención de laminados decorativos ya que las temperaturas de dichos procesos ( $\cong 90$  y  $150$  °C, respectivamente) se encuentran por debajo del rango de degradación térmica de las ligninas (300-400 °C).

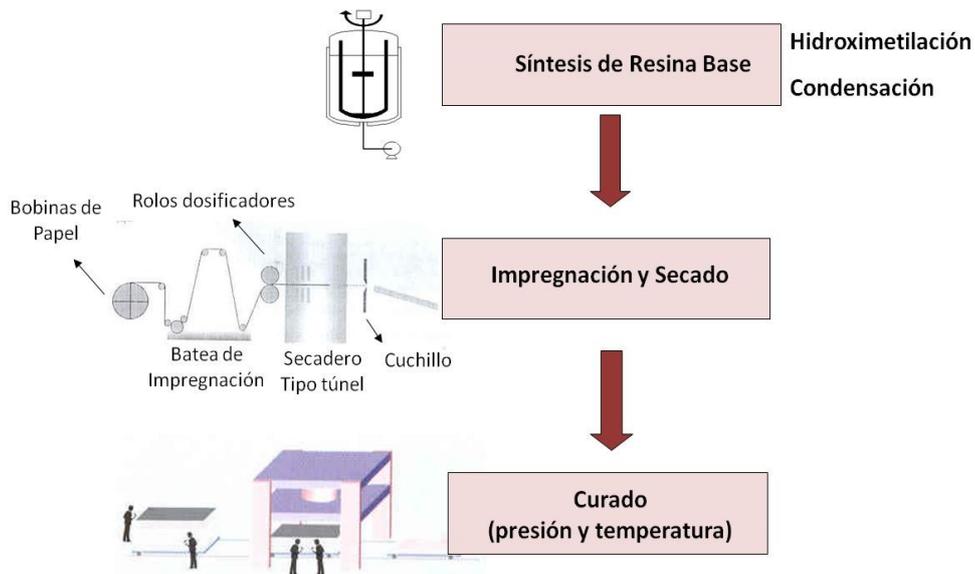
Cualquiera de las ligninas podría adaptarse a las condiciones de síntesis y procesamiento en la obtención de laminados decorativos y ser empleadas en reemplazo parcial de P. Sin embargo, la mejor solución de compromiso entre disponibilidad, reactividad y solubilidad determinan el siguiente orden de uso para el reemplazo de P en resoles lignosulfonato de sodio > lignina Kraft > Organosolv.

# **3. OBTENCIÓN DE LAMINADOS: ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DEL CURADO**

## **3.1. Introducción**

Si bien los objetivos de la presente Tesis son principalmente académicos, también se encararon desarrollos tecnológicos de interés para la empresa regional Centro S.A. de la ciudad de San Francisco, Córdoba, Argentina, relacionada a la obtención de laminados decorativos comerciales empleando las resinas de PF modificadas con ligninas.

Como se mencionó en el Capítulo 1, el proceso de manufactura de laminados decorativos consiste básicamente de tres etapas (Fig. 3. 1.): i) síntesis de la(s) resina(s) base o pre-polímero; ii) impregnación de los papeles con la resina y secado; y iii) curado de las hojas o “sandwich” empleando presión y temperaturas elevadas.



**Fig. 3. 1.** Proceso de obtención de laminados decorativos.

La primera etapa se lleva a cabo en un reactor tipo tanque agitado discontinuo. En esta etapa, se obtiene una resina líquida base o prepolímero que consta de moléculas multifuncionales de bajo peso molecular cuyas estructuras se presentaron el Capítulo 1 (Fig. 1. 2.). En la segunda etapa, se impregna el papel y se lo seca en un horno para eliminar los volátiles (agua, formol, etc.). Si bien esta segunda etapa involucraría en principio sólo a transformaciones físicas, existe evidencia de que ocurren también reacciones de poli-condensación, con crecimiento de las masas molares. Así, el producto es un papel impregnado de oligómeros parcialmente ramificados. Por último, en la tercera etapa, se genera el laminado decorativo por prensado y calor. El polímero se entrecruza o “cura”, generándose una red tridimensional de masa molar infinita. Los sistemas curados, se denominan termoestables o termorrígidos, porque son materiales insolubles e infusibles, de estructura tridimensional. Usualmente, el polímero alcanza sus óptimas propiedades mecánicas como termoestable. El mecanismo de la polimerización es una poli-condensación con eliminación de agua según avanza la reacción.

Las especificaciones físicas de los laminados determinan sus propiedades de uso final y de procesamiento y poseen relaciones en general poco conocidas con la estructura molecular que en muchos casos puede ajustarse en la etapa de polimerización manipulando la receta y las condiciones de reacción. Por ejemplo, las propiedades físicas, y en particular las propiedades mecánicas y térmicas de los polímeros termoestables, dependen en gran medida del grado de entrecruzamiento (Alonso, 2002); y las características de procesamiento de la resina dependen principalmente de la metodología de síntesis y de las condiciones de reacción. Por lo tanto, la producción de resinas base, su impregnación y secado y los ciclos de prensa están todos influenciados por la reactividad de la resina base. Esto explica el interés por controlar y conocer dicha reactividad.

Para la caracterización estructural de los monómeros, prepolímeros y polímeros a lo largo de los procesos de síntesis, impregnación y curado se pueden emplear diversas técnicas de análisis tales como técnicas volumétricas, cromatográficas (SEC) y espectroscópicas (FTIR y RMN). La cinética de curado puede estudiarse empleando principalmente técnicas espectroscópicas (FTIR) y calorimétricas (DSC). Por otra parte, para la caracterización morfológica de los materiales puede emplearse microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los parámetros más importantes a seleccionar durante el curado son la temperatura y el tiempo. El análisis térmico es importante ya que el proceso de curado es irreversible. Para interpretar el ciclo de curado, se deben comprender los conceptos de gelificación y vitrificación. La gelificación es un proceso irreversible y tiene lugar cuando la masa polimérica pasa de un estado líquido a un estado gomoso donde su masa es infinita. La vitrificación es el proceso mediante el cual el polímero pasa a un estado vítreo. Esto puede suceder tanto en el estado líquido como en el gomoso. A diferencia de la gelificación, la vitrificación es un proceso reversible. La identificación de cuando ocurren los procesos de gelificación y vitrificación es importante para la adopción del ciclo de curado. El diagrama de curado es una herramienta muy útil para

mostrar dicha información. Existen tres tipos de diagramas de curado. El más reconocido es el diagrama de curado isotérmico de tiempo-temperatura-transformación (TTT).

Durante la impregnación y secado, la extracción de agua provoca la separación de fases de la resina. Es de suma importancia que el secado finalice antes que comience la gelificación para que la resina conserve su fluidez durante el prensado. Durante el prensado la resina rápidamente gelifica y luego vitrifica debido al aumento de la velocidad de reacción ocasionada por la elevada temperatura y presión.

La caracterización térmica de las resinas fenólicas involucra las siguientes técnicas: *i)* DSC, permite determinar la temperatura de transición vítrea de los materiales ( $T_g$ ) y seguir la cinética de curado mediante mediciones de cambios entálpicos (Barton, 1973; Kay y Westwood, 1975; Kazayawoko y col., 1992a y 1992b; Matuana y col., 1993; Montserrat y col., 1995; Cadenato y col., 1997; Park y col., 2000; Kandelbauer y col., 2009); *ii)* análisis termogravimétrico (TGA) poscurado, aporta información sobre la estabilidad térmica de los materiales y se basa en la medición de la variación de masa del material cuando es sometido a un proceso de calentamiento (Riesen y col., 1996; Waage y col., 1991); y *iii)* análisis dinamomecánico (DMTA), permite determinar el comportamiento viscoelástico y la  $T_g$  de los materiales mediante el estudio de su respuesta ante un determinado esfuerzo y frecuencia (Myers y col., 1991; Follensbee y col., 1993; Cadenato y col., 1997).

A continuación se muestran los principales antecedentes en análisis térmico de resinas fenólicas (tradicionales y modificadas con ligninas) y la descripción del proceso de obtención de laminados decorativos de la empresa Centro S.A.

### **3.1.1. Análisis Térmico de Resinas Fenólicas (Tradicionales y Modificadas con Ligninas) y su Aplicación en Materiales Compuestos**

Los principales estudios asociados al análisis térmico de resinas fenólicas por DSC involucran la determinación de la temperatura de curado y el calor de reacción vinculado a dicho proceso (Pilato, 2010). El curado consiste en una policondensación que tiene lugar entre 98 y 129 °C (Kazayawoko y col., 1992a y b; Christiansen y Gollob, 1985) con valores de T<sub>gs</sub> entre 200 y 300 °C (Pilato, 2010). Lisperguer y col. (2000) obtuvieron termogramas similares para resinas fenólicas tradicionales y modificadas con ligninas. Sin embargo, en algunos trabajos se ha observado que la incorporación de ligninas disminuyó levemente la temperatura de curado pero aumentó la velocidad de curado (Khan y Ashraf, 2007).

Durante las últimas décadas, se han realizado numerosos estudios termogravimétricos para evaluar la degradación térmica de las resinas base y relacionarla con su estructura molecular (Chen y col., 2008). El mecanismo de degradación térmica de las resinas fenólicas es muy complejo con lo cual hay pocos estudios termogravimétricos para resinas fenólicas modificadas con ligninas (Khan y Ashraf, 2007; Tejado y col., 2007; Alonso y col., 2011). De acuerdo a Alonso y col. (2011) los prepolímeros de PF tradicionales y modificados presentan tres etapas de degradación bajo atmósfera inerte de nitrógeno. La primera etapa (25-100 °C) corresponde a la pérdida de masa debido a la liberación de monómeros de bajo peso molecular y volátiles. En la segunda etapa (100-300 °C), la degradación es debida a la pérdida de agua, volátiles y a compuestos que no hayan podido liberarse por problemas difusivos. Los problemas difusivos surgen debido a las primeras reacciones de condensación que ocurren en el sistema. La última etapa (300-900 °C) corresponde a la degradación de las estructuras hidrocarbonadas. La resina modificada con lignina presentó mayor estabilidad térmica que la tradicional con pérdida de masas en cada

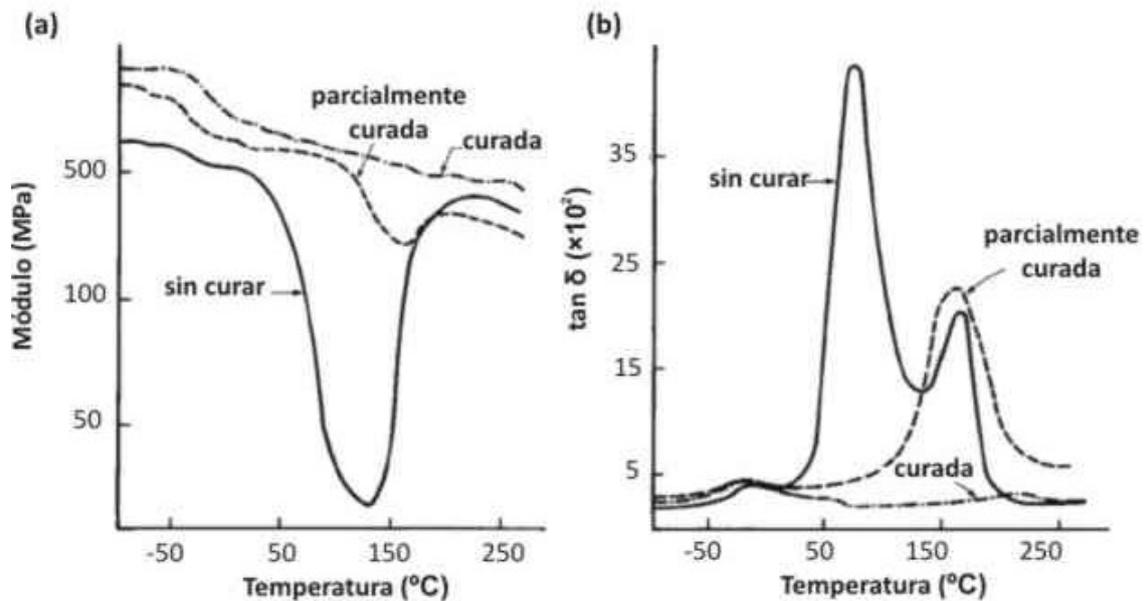
zon de degradación de 19%, 26% y 31%; 21,3%, 31,2% y 38%, respectivamente (Alonso y col., 2011).

En lo que respecta al DMTA, este análisis se ha utilizado ampliamente en resinas epoxi (Lin y col., 2001; Park y col., 2000; Lin y col., 2001; Zhang y col., 2007) pero su campo de aplicación en resinas fenólicas es escaso y más aún en resinas modificadas con ligninas (Alonso y col., 2007; Danielson y col., 1998a). En la Fig. 3.2 se muestran los resultados obtenidos por DMTA reportados por Prime y Turi (1981) para una resina de PF sin curar, parcialmente curada y curada. En la Fig. 3.2 a) se puede observar que la resina curada es el material más rígido (variación despreciable del módulo) mientras que la presencia de valles a 130 °C y a 150 °C para las resinas sin curar y parcialmente curada, indicaría procesos de curado y vitrificación. La densidad de entrecruzamiento de un material termoestable se puede estimar mediante el plateau del modulo de elasticidad en el estado caucho, utilizando la teoría de elasticidad (500 MPa para la resina curada). Esta teoría es estrictamente válida para materiales con baja densidad de entrecruzamiento, y por lo tanto en termoestables sólo se podría emplear en comparaciones semi-cuantitativas de niveles de entrecruzamiento.

En la Fig. 3. 2. b. se observa que la Tg de la resina curada está por encima de los 250 °C (ausencia de pico) mientras que la resina sin curar y la resina parcialmente curada poseen una Tg  $\cong$  150 °C. Estos resultados sugieren que el proceso de curado de las resinas sin curar y parcialmente curadas se vieron interrumpidos por vitrificación. Por otra parte, el intenso pico por debajo de la Tg (“damping”) en la resina sin curar corresponde a la propia reacción de curado. Este efecto es menor en la resina parcialmente curada y se pone de manifiesto en el ensanchamiento del pico a 150 °C.

La densidad de entrecruzamiento de estos materiales queda definida por la tangente de pérdidas, que refleja la movilidad segmental y resulta indicativa del grado de entrecruzamiento. Esto significa que cuanto mayor es la intensidad del pico de la

tangente de pérdidas, menor es la densidad de entrecruzamiento. Así, la resina sin curar es la que posee la menor densidad de entrecruzamiento. Por otro lado, el ancho del pico de la tangente de pérdidas nos permite evaluar la homogeneidad del material, con lo cual tanto la resina sin curar y la resina parcialmente curada son heterogéneas.



**Fig. 3. 2.** (a) Módulo de almacenamiento y (b) tangente de pérdidas en resinas de PF sin curar, parcialmente curada y curada (Prime yTuri, 1981).

Seidel y col. (1984) obtuvieron laminados resistentes a la humedad usando un resol modificado con 23%*m/m* de lignina del tipo Kraft proveniente de madera blanda como sustituyente de P y una mezcla de metales de tierras alcalinas. En un trabajo reciente, Mahendran y col. (2010) estudiaron el curado de resinas tradicionales y modificadas (con reemplazos de hasta el 20%*m/m* con ligninas del tipo Kraft sin activar provenientes de madera blanda) por análisis térmico. De acuerdo a Mahendran y col. (2010) el tiempo de curado de la resina modificada fue menor que la resina tradicional.

Por otra parte, Danielson (1998a) realizó ensayos de DMTA empleando paneles de madera obtenidos a partir de resinas fenólicas modificadas con ligninas del tipo Kraft. En general, el módulo disminuyó con el aumento de temperatura del ensayo (40-

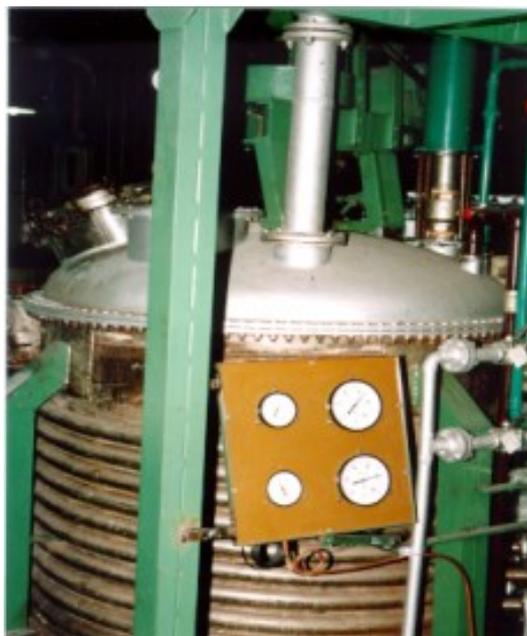
200 °C), lo que significa que la resina se ablanda en el intervalo de temperatura estudiado. Además, se obtuvieron módulos similares para las resinas de PF y las modificadas con ligninas. Cabe destacar que no se encontraron en la literatura mediciones de DMTA para papeles impregnados con resinas ni para laminados.

En relación a los diagramas de curado, Alonso y col. (2007) obtuvieron el diagrama temperatura-transformación-tiempo (TTT) para una resina de PF del tipo resol modificada con lignosulfonato de amonio hidroximetilado empleando DSC y DMTA. Pérez y col. (2011) obtuvieron el diagrama TTT para resinas del tipo novolaca tradicionales y modificadas con ligninas y observaron que la  $T_g$  inicial ( $T_{g0}$ ) y la temperatura incipiente de gelificación ( $T_{gel}$ ) de las novolacas modificadas resultaron más bajas que las correspondientes a la tradicional pero la  $T_g$  del material curado fue superior. Por lo tanto se necesitan mayores temperaturas de curado para obtener buenas propiedades mecánicas.

### **3.1.2. Proceso de Producción de Laminados Decorativos de Alta Presión de la Empresa Centro S.A.**

#### **3.1.2.1. Síntesis de la Resina Base o Prepolímero**

La resina base de PF del tipo resol se produce en un reactor tanque agitado discontinuo de 3000L (Fig. 3. 3.).

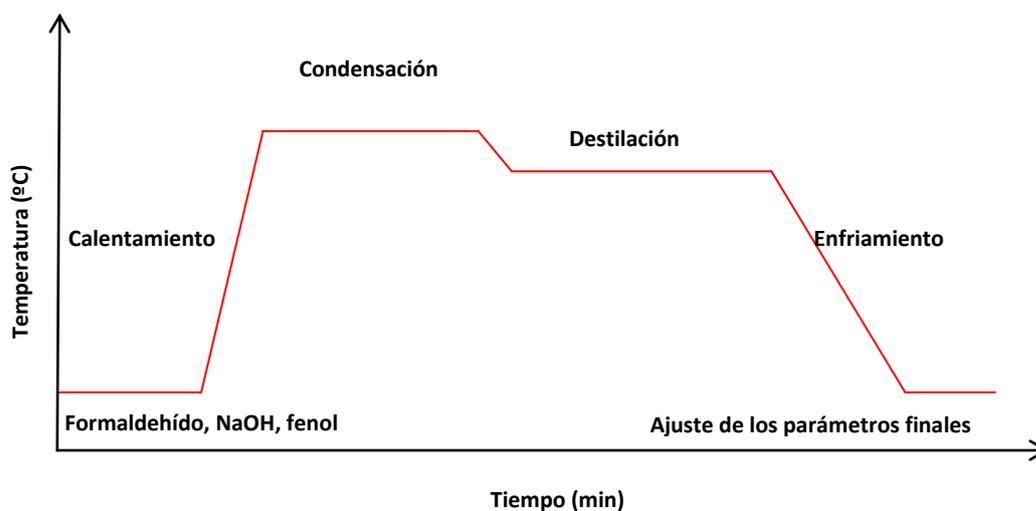


**Fig. 3. 3.** Reactor tipo tanque agitado discontinuo perteneciente a la firma Centro S.A. empleado para la síntesis de la resina base de PF.

En primer lugar, se carga el reactor con formalina o formol (solución al 37% $m/m$ ) y una solución de P 91% $m/m$  con una relación molar inicial de  $F/P=1,05$ . Posteriormente, se ajusta el pH entre 8,5 y 9 con una solución de hidróxido de sodio 34% $m/m$  y se calienta a una velocidad de 4,5  $^{\circ}C/min$  hasta alcanzar la temperatura de reflujo (90  $^{\circ}C$ ). La temperatura se mantiene aproximadamente unos 120 minutos. El monitoreo de la reacción se hace por seguimiento del punto de enturbiamiento. El punto de enturbiamiento permite determinar en forma cualitativa cuán cerca se está del punto final de la reacción. Para este análisis, se dejan caer 1 ó 2 gotas de resina en un recipiente con agua a temperatura ambiente. La determinación visual de un “hilo blanco” indica que la fracción polimérica de mayor peso molecular es insoluble a esa temperatura. Para determinar el punto de corte de la reacción (fin de la prepolimerización) se toma una muestra de la mezcla de reacción, se la enfría a temperatura ambiente y bajo agitación se observa si hay separación de fases (Nusselder, 1998). La separación de fases indica fin del calentamiento e inicio de la

destilación al vacío a 55 cmHg y 65 °C. Finalmente, se adiciona alcohol como solvente, se enfría y se almacena.

En la Fig. 3. 4. se muestra un esquema general del perfil de temperatura durante la síntesis del resol.



**Fig. 3. 4.** Esquema general del perfil de temperatura durante la síntesis del resol.

Al final de la reacción se miden el F total libre ( $F_T$ ), la viscosidad, los sólidos totales y la densidad.

### 3.1.2.2. Impregnación y Secado

La etapa de impregnación tiene lugar en una impregnadora. Este equipo está formado básicamente por 3 cuerpos: batea de impregnación, secadero tipo túnel y guillotina.

En la Fig. 3. 5. se muestra una foto del primer cuerpo de la impregnadora perteneciente a Centro S.A.



**Fig. 3. 5.** Primer cuerpo de la impregnadora marca TOCCHIO (Italia) empleada para la impregnación de papeles destinados a la producción de laminados decorativos marca Karikal.

La impregnadora consta de un sistema de rodillos que permiten el desbobinado y desplazamiento del papel y una batea de impregnación donde se carga la resina base. La batea es de acero inoxidable, y se encuentra calefaccionada con una camisa en la que circula agua caliente. Posee también un rebosadero para asegurar un nivel constante de la resina base. La impregnación se realiza mediante un sistema de “roller-coating” donde el papel ingresa a la batea con un cierto ángulo, y durante una pequeña longitud de papel, éste tiene la parte superior expuesta al aire y la inferior expuesta a la resina. De este modo el papel se satura con la resina por un solo lado, facilitando el desplazamiento del aire contenido en los poros del papel. El papel impregnado pasa entre dos rodillos o “rolos dosificadores” que permiten la regulación manual de la carga de resina. Cuanto menor sea la apertura de los rolos mayor será la presión y menor será la carga de resina. La cantidad de resina debe garantizar el llenado de todos los vacíos. Estos últimos reducen la resistencia a la tracción y al agua y son centros de formación de ampollas.

El papel impregnado entra horizontalmente a un secadero tipo túnel con flujo de aire transversal. Esta operación elimina los volátiles y ocurre un lento progreso de la polimerización. En esta etapa, es importante el control de la temperatura y de la velocidad con que el papel avanza. El secado tiene que finalizar antes que ocurra un curado prematuro.

A la salida del secadero, el papel es enfriado mediante toberas que soplan aire a temperatura ambiente evitando que las hojas lleguen demasiado calientes a la guillotina y causen problemas en el cortado. En este estadio del proceso se controla el contenido de volátiles, definido como la masa de materia volátil en el papel impregnado seco (luego de pasar por el secadero) expresado en %m/m, que indirectamente refleja la cantidad de material insoluble (mayor contenido de volátiles menor contenido de material insoluble y viceversa). La resina de un papel impregnado seco debe estar compuesta fundamentalmente por oligómeros de baja masa molar. Las hojas de papel cortadas e impregnadas son apiladas y almacenadas en un depósito a una temperatura entre 22 y 24 °C; y una humedad entre 50-60% $m/m$ .

### **3.1.2.3. Curado**

Luego de un apropiado apilado o “armado” de las distintas láminas, se produce el laminado decorativo de alta presión en una prensa discontinua multiapertura marca Fjellmann (Fig. 3. 6.).

La prensa está constituida por diez platos huecos calefaccionados por vapor. Entre cada uno de estos platos se ubican alrededor de 16 “sandwichs” (separados de a 2 por chapas de acero inoxidable).



**Fig. 3. 6.** Prensa multiapertura marca FJELLMAN (Alemania) empleada para la producción de laminados decorativos de alta presión marca Karikal.

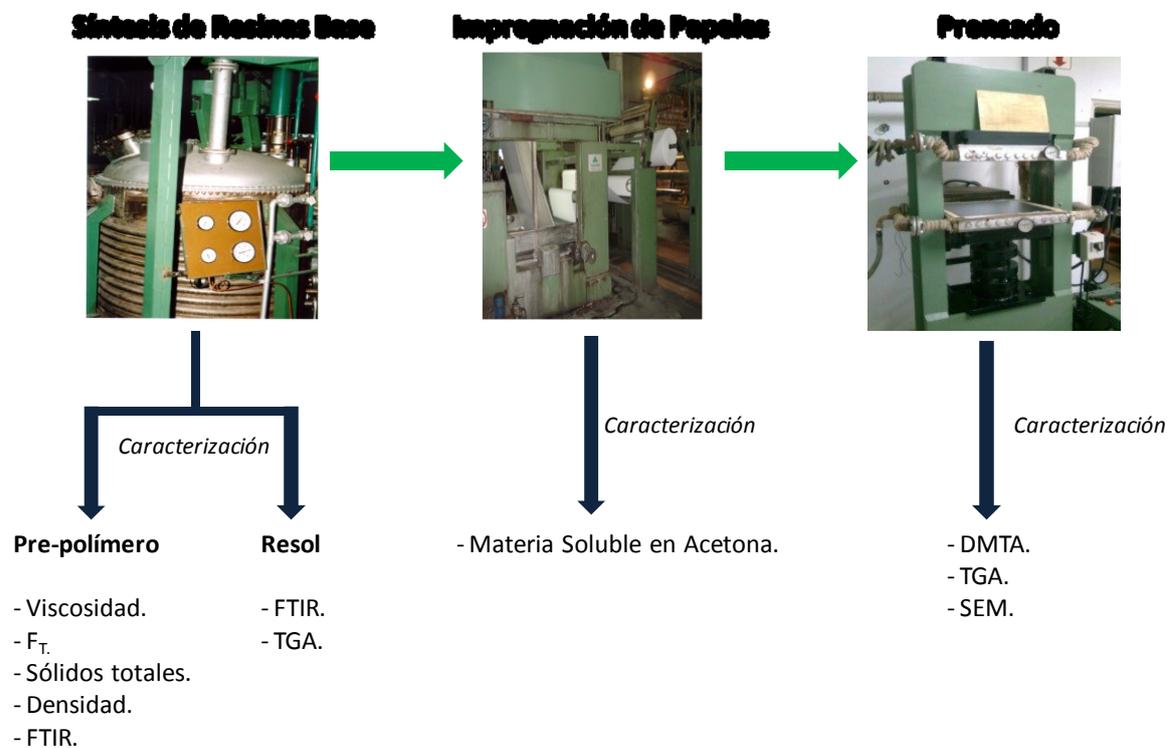
Para texturas brillantes de laminados, se usan chapas de acero inoxidable pulido a espejo doble faz; para texturas “semimate” se utilizan chapas de acero inoxidable pulido semimate. Se obtienen así unas 160 láminas por prensada. La pila de “sandwichs” se ubica entre dos chapas negras para su manipuleo. Entre las chapas negras y la pila, se coloca un colchón de papeles kraft sin impregnar para uniformar presiones y evitar que la primera lámina copie las imperfecciones de la chapa negra. El proceso consta primero de un período de calentamiento con vapor a 152 °C, y luego un enfriamiento con agua fría. Se trabaja a una presión de 70 Kg/cm<sup>2</sup>. El ciclo de prensado para un laminado recto es de aproximadamente 65 min., y se distribuyen como sigue: 15 min. de calentamiento, 35 min. de mantenimiento, y 15 min. de enfriamiento. Para los laminados postformables, se usan ciclos de prensa un poco más largos y menor temperatura (142 °C).

En este capítulo, se realiza la síntesis de 4 resoles modificados con 10%*m/m* de lignosulfonato de sodio y 10, 20 y 30%*m/m* de lignina Kraft, en colaboración con la

empresa Centro S. A, productora de laminados decorativos, de San Francisco, Córdoba, Argentina. En primer lugar, se reactivan las ligninas mediante hidroximetilación y se sintetizan y caracterizan las resinas industriales. La caracterización involucra FTIR y mediciones de planta tales como  $F_T$  libre, viscosidad, sólidos totales y densidad. Luego, se estudia el curado de los pre-polímeros mediante FTIR, la cinética de curado de los papeles impregnados industrialmente por medición de la materia soluble en acetona, y la estabilidad térmica de los resoles por TGA. Por último, se obtienen laminados a escala laboratorio sin superficie decorativa y se miden propiedades térmicas como la  $T_g$  y la temperatura de degradación por DMTA y TGA, respectivamente; así como propiedades morfológicas por SEM. La técnica de DMTA permite evaluar la influencia de la dirección de las fibras del papel, la presión y la temperatura de curado, y el espesor de los laminados sobre las propiedades viscoelásticas de los materiales.

### 3.2. Trabajo Experimental

La metodología experimental se muestra en la Fig. 3. 7. e involucró la obtención de los laminados (síntesis industrial de los resoles modificados; impregnación y secado industrial de los papeles, y obtención de los laminados a escala laboratorio), la caracterización estructural de los prepolímeros y resoles, y la caracterización físico-química de los materiales.



**Fig 3. 7.** Representación esquemática de la obtención de laminados y su caracterización en cada etapa del proceso.

En la Tabla 3. 1. se presentan los reactivos usados en la síntesis de resinas y obtención de laminados.

**Tabla 3. 1.** Reactivos empleados en la síntesis y obtención de laminados.

<b>Reactivos</b>	<b>Marca</b>	<b>Calidad</b>	<b>Pureza Mínima</b>
<b>Síntesis de Resinas</b>			
<i>Síntesis:</i>			
P	Dalgar S.A.	Industrial	—*
Solución de F al 37% <i>m/m</i>	Alto Paraná	Industrial	—*
NaOH	S/D	Industrial	—*
Lignosulfonato de sodio	Vixilex	S/D	62,92****
Lignina Kraft	Suzano	S/D	73,17****
<i>Mediciones:</i>			
Hidróxido de sodio perlas, NaOH	Cicarelli	Pro-análisis	Min 97%
Cloruro de hidroxilamina, NH <sub>2</sub> OH.HCl	Anedra	Pro-análisis	Min 97%
Metanol, CH <sub>3</sub> OH	Cicarelli	Pro-análisis	Min 97%
Bromuro de potasio, KBr	Cicarelli	Pro-Análisis	Min 97%
<b>Obtención de Laminados</b>			
<i>Impregnación:</i>			
Papel Kraft 180 g/ <i>m</i> <sup>2</sup>	Estora Enso	Industrial	Humedad**: 9% <i>m/m</i> Cenizas***: 11,9% <i>m/m</i>
<i>Mediciones:</i>			
Acetona	Cicarelli	Pro-Análisis	97,5%

\* sin descripción.

\*\* Medición gravimétrica realizada en esta tesis (100 °C, 2h).

\*\*\* Medición gravimétrica realizada en esta tesis (500 °C, 5h).

\*\*\*\* Obtenida del capítulo 2 (Tabla 2.5).

La caracterización completa de las ligninas se encuentra en el Cap. 2 (Tabla 2.5).

Se empleó un resol tradicional (PF) como testigo sintetizado según la metodología descrita en la Sección 3.1.2.1 y cuya caracterización se muestra en la Tabla 3. 4.

### 3.2.1. Síntesis Industrial de Resinas Modificadas con Ligninas

Se sintetizaron cuatro resoles modificados con un 10%*m/m* de lignosulfonato de sodio comercial (LPF) y un 10%*m/m* (KPF10), 20%*m/m* (KPF20) y 30%*m/m* de lignina Kraft (KPF30) en reemplazo de P.

Las síntesis se llevaron a cabo en el reactor de la Fig 3.3 y las recetas involucraron el reemplazo de un 10%*m/m* y un 10, 20 y 30%*m/m* de P (de la receta del resol tradicional de Centro S.A.) por lignosulfonato de sodio y lignina Kraft, respectivamente. En primer lugar, se reactivó la lignina mediante hidroximetilación a  $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El reactor se cargó con una solución de F 37%*m/m* y una masa de lignina equivalente al correspondiente reemplazo de P hasta completar 1/3 del volumen total del reactor. La agitación del reactor se mantuvo constante. El pH inicial de la mezcla resultó 9,6 y 8,6 para el lignosulfonato de sodio y la lignina Kraft, respectivamente. En el caso de la lignina Kraft, el pH se incrementó a pH= 10-11 con una solución de NaOH al 34%*m/m* a fin de favorecer la disolución de la lignina. Sin embargo, la disolución fue incompleta y por ello se emplearon mayores tiempos de reacción durante la hidroximetilación.

En la Tabla 3. 2. se muestran las recetas y condiciones empleadas en las hidroximetilaciones.

## Obtención de Laminados: Estudio y Caracterización del Curado

**Tabla 3. 2.** Activación de las ligninas mediante hidroximetilación. LS: lignosulfonato, K: lignina Kraft.

	LPF		KPF10		KPF20		KPF30	
<b>Receta:</b>								
	$F_T^\circ$ (%m/m) =30,61		$F_T^\circ$ (%m/m) =28,74		$F_T^\circ$ (%m/m) =27,50		$F_T^\circ$ (%m/m) =25,50	
	$F_T^\circ/LS^\circ$ (m/m)=1,77*		$F_T^\circ/K^\circ$ (m/m)=1,29		$F_T^\circ/K^\circ$ (m/m)=1,26		$F_T^\circ/K^\circ$ (m/m)=0,92	
<b>Condiciones de Reacción:</b>								
	T=50 °C		T=50 °C		T=50 °C		T=50 °C	
	pH=9,6		pH=10,5		pH=10,6		pH=10,5	
<b>Mediciones:</b>								
Tiempo (min.)	$F_T$ (%m/m)	pH	$F_T$ (%m/m)	pH	$F_T$ (%m/m)	pH	$F_T$ (%m/m)	pH
0**	27,24	9,6	27,77	10,5	24,95	10,6	21,45	10,5
15	27,15	—	26,94	—	24,78	—	20,9	—
30	27,10	—	26,92	—	24,7	—	20,64	—
45	27,07	—	26,74	—	24,43	—	20,09	—
60	27,06	8,4	26,34	8,5	24,05	—	20,22	—
90	—	—	25,22	8,4	—	—	20,26	—
150	—	—	25,31	—	22,52	—	21,45	9,9
180	—	—	—	—	14,22	10,5	—	—

\*\*El tiempo cero corresponde al tiempo de la primera medición. \*relación en peso (lignina impura).

A lo largo de las reacciones de hidroximetilación se tomaron muestras para la determinación de  $F_T$  mediante la técnica del clorhidrato de hidroxilamina y se midió el pH final (Tabla 3. 2.).

En una segunda etapa se adicionó el resto de la solución de F 37%m/m y la solución de P al 91%m/m disminuida en un volumen equivalente al reemplazo del 10, 20, y 30% m/m de P según corresponda. Las condiciones de reacción fueron las mismas que las empleadas en la síntesis del resol tradicional (pH = 9 y T= 90 °C). A diferencia del resol tradicional las resinas modificadas con ligninas resultaron miscibles en agua y el punto de corte se estableció en base al tiempo de reacción (120 min). Debido a la miscibilidad del prepolímero en agua se eliminó la etapa de destilación y el volumen de alcohol adicionado para cumplir con las especificaciones de viscosidad resultó menor en comparación a un resol tradicional.

### 3.2.2. Impregnación, Secado y Curado

Las resinas base (LPF, KPF10, KPF20 y KPF30) se emplearon para la impregnación industrial de papeles del tipo Kraft. Esta etapa se llevó a cabo de acuerdo a los procedimientos de planta. Los valores de carga y volátiles fueron 38% $m/m$  y entre 4-6% $m/m$ , respectivamente.

A partir de los papeles impregnados se obtuvieron laminados de laboratorio de 40 × 40 cm sin superficie decorativa (sin papel de  $\alpha$ -celulosa impregnado con resina base de melamina-formaldehido) a fin de evaluar el desempeño viscoelástico del sustrato (papeles impregnados con resoles). El curado se llevó a cabo en una prensa de laboratorio que emplea vapor de agua como fluido calefactor y agua para el enfriamiento (Fig 3. 8.).



**Fig. 3. 8.** Prensa hidráulica de laboratorio perteneciente a Centro S.A.

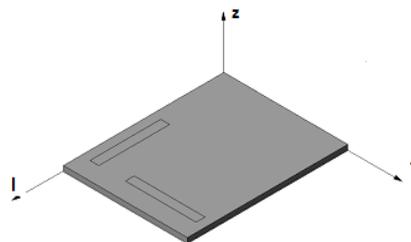
En primer lugar se evaluó el efecto de la temperatura (120, 150 y 170 °C) y la presión de curado (35 y 70  $kg/cm^2$ ) sobre las propiedades viscoelásticas de los

laminados tradicionales (sin superficie decorativa) de 0,8 mm de espesor nominal. Además, se obtuvieron 12 laminados a 150 °C y 70 kg/cm<sup>2</sup> cuya composición y nomenclatura se muestran en la Tabla 3. 3. El ciclo de curado involucró una rampa de calentamiento desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de curado la cual se la mantuvo por 10 min. y una etapa de enfriamiento (idéntica para todos los laminados) hasta alcanzar nuevamente la temperatura ambiente.

**Tabla 3. 3.** Sistemas de laminados. El número entre paréntesis corresponde a la cantidad de papeles.

	Nomenclatura	Resina empleada
T= 150°C P=70 kg/cm <sup>2</sup> 0,8 mm	PFL(3)	PF
	LPFL(3)	LPF
	KPF10L(3)	KPF10
	KPF20L(3)	KPF20
	KPF20L(3)	KPF30
T=150°C P=70 kg/cm <sup>2</sup> 5mm	PFL(10)	PF
	LPFL(10)	LPF
	KPF10L(10)	KPF10
	KPF20L(10)	KPF20
	KPF30L(10)	KPF30

En todos los ensayos se tuvo en cuenta la orientación de las fibras del papel (longitudinal -l- o transversal -t- (Fig. 3. 9.) debido a la anisotropía de los materiales.



**Fig. 3. 9.** Esquema de las tres direcciones principales de los laminados: (l) Dirección longitudinal, (z) dirección del espesor, (t) dirección transversal.

### 3.2.3. Caracterización Estructural de los PrePolímeros y Resoles

La caracterización de los prepolímeros (PF, LPF, KPF10, KPF20 y KPF30) involucró mediciones de planta tales como densidad, viscosidad, contenido de sólidos y  $F_T$  libre.

Por otra parte, los prepolímeros se curaron en una estufa a 150 °C durante 30 min. y se midió la estabilidad térmica de los resoles por TGA. Además, se usó FTIR a fin de determinar los cambios estructurales durante el curado para LPF y PF.

#### 3.2.3.1. Densidad

En primer lugar se ajustó la temperatura de la resina a la indicada en el densímetro (20 °C). Luego se colocó la resina en una probeta, evitando salpicaduras y la formación de burbujas, y se sumergió el densímetro en el líquido. Cuando el densímetro se estabilizó, apartado de las paredes, se realizó la lectura sobre la escala del densímetro.

#### 3.2.3.2. Contenido de Sólidos

El contenido de sólidos en las resinas se determinó gravimétricamente pesando la muestra antes y después de la eliminación de volátiles (agua, formaldehído, entre otros) a 105 °C durante 2 h.

$$\text{Sólidos} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (3.1.)$$

donde  $m_i$  es la masa inicial de resina, y  $m_f$  la masa final de resina luego del calentamiento; expresadas en g.

### 3.2.3.3. Viscosidad

La medición de viscosidad se realizó mediante el método de la Copa Ford empleando una copa de orificio N° 4 (Fig. 3. 10.). Este método consistió en medir el tiempo de vaciado de la copa.



**Fig. 3. 10.** Viscosímetro Copa Ford perteneciente a Centro S. A.

El procedimiento consistió en tapan el orificio de la parte inferior de la copa y llenar con resina base hasta enrasar. Posteriormente se liberó el orificio y se midió el tiempo en s, hasta corte ininterrumpido del flujo.

### 3.2.3.4. Determinación del $F_T$ Libre

Existen numerosas técnicas analíticas para determinar el contenido de  $F_T$  (Walker, 1944). El  $F_T$  involucra a todas las especies presentes en una solución acuosa de F: el F monomérico, el metilenglicol ( $\text{HOCH}_2\text{OH}$ ), y los polímeros del F.

El método del sulfito es el más versátil y empleado para la medición de  $F_T$  en soluciones de F comerciales. Sin embargo, en presencia de compuestos o impurezas

que reaccionan con los álcalis, tales como cresoles, fenoles y materiales resinosos, se debe emplear el método del clorhidrato de hidroxilamina (Walker, 1944).

*Método del clorhidrato de hidroxilamina (ISO 11402)*

Se pesaron 1,5g de muestra (PF, LPF, KPF10, KPF20 y KPF30 así como las mezclas de reacción a lo largo de la hidroximetilación) y las muestras basadas en lignosulfonato de sodio se disolvieron en 50 ml de agua destilada mientras que las muestras basadas en lignina Kraft en 50 ml de metanol. Luego, el pH se ajustó a pH = 4 con una solución de HCl 0,1 M y 0,01 M (ajuste grueso y fino, respectivamente) y se añadieron 15 ml de una solución de clorhidrato de hidroxilamina 10%*m/m* bajo agitación durante 10 min. Para cada tipo de muestra, se efectuó un blanco.

El F (HCOH) reacciona con el clorhidrato para generar HCl de la siguiente manera:



El HCl generado [ec. (3.2)] se tituló con NaOH 0,1 N hasta pH = 4 y la concentración de  $F_T$  libre se obtuvo a partir de la siguiente expresión:

$$F_T (\%m / m) = \frac{3 \cdot N \cdot f \cdot (Vg - Vb)}{m} \quad (3. 3.)$$

donde N y f son la normalidad teórica y el factor de corrección de la solución de NaOH, respectivamente; Vg la cantidad de NaOH (ml) empleada en la valoración, Vb es el volumen del blanco (ml) y m la cantidad de muestra (g) analizada y 3 es el factor para que la concentración quede expresada en %*m/m*

### **3.2.3.5. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)**

Los espectros fueron adquiridos en un espectrofotómetro Shimadzu FTIR-8201 PC de transformada de Fourier en la región de frecuencia de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Para el análisis de los espectros se empleó el software del equipo (Hyper IR).

La preparación de muestras líquidas (resina base) incluyó primero el prensado de pastillas de KBr y su recubrimiento con las resinas base. Luego se secaron en un desecador de vacío a temperatura ambiente durante 3 días y finalmente se adquirió el espectro de esa pastilla. Para las muestras sólidas correspondientes a las resinas curadas, un 2-3% m/m de resinas, secadas en estufa de vacío a 40 °C, se mezclaron con KBr en un mortero de ágata, a fin de obtener pastillas que se colocaron en el portamuestra del espectrofotómetro.

### **3.2.3.6. Análisis Termogravimétrico (TGA)**

La estabilidad y degradación térmica de los resoles y del papel Kraft se estudió en un analizador termogravimétrico dinámico Mettler Toledo TGA/SDTA851e/LF/1100 con  $\text{N}_2$  y aire como gas de purga a velocidades de barrido de 10 °C/min desde 20 a 800 °C. Se trabajó aproximadamente con 10 mg de muestra que fueron colocadas en crisoles de aluminio propios del equipo.

### **3.2.4. Cinética del Curado de Prepolímero en el Papel Impregando**

Se estudió la velocidad de curado a 120 °C de los papeles impregnados empleando el método de materia soluble en acetona.

### 3.2.4.1. Materia Soluble en Acetona

Esta técnica permite cuantificar la materia soluble (MS) en acetona de los papeles impregnados con resina base e indirectamente el contenido de gel aproximado de las resinas.

Se cortaron 5 tiras (15 x 2,5 cm) de papel impregnado con las resinas PF, LPF, KPF10 y KPF20, respectivamente. Una de las 5 bandas (muestra 0) se pesó (A) y se sumergió en acetona por 10 minutos. De esta manera, se determinó el contenido de materia soluble inicial del papel impregnado ( $MS_0$ ) a partir de la siguiente expresión [ec. (3.4)]:

$$MS_0(\%m/m) = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad (3.4.)$$

donde A y B, son los pesos iniciales y finales de los papeles, respectivamente.

El resto de las bandas debidamente pesadas (de masa [ma]) se curaron durante 5, 15, 30 y 45 min. a 120 °C en estufa (muestras 1, 2, 3, 4, respectivamente) y se pesaron (de masa [mb]). Seguidamente se sumergieron en acetona durante 10 min., y se llevaron a estufa por 5 min. Finalmente, se enfriaron en desecador y se pesaron (de masa [mc]). El contenido de materia soluble en acetona (MS) para cada una de las muestras (1,2, 3 y 4) se calculó de la siguiente manera [ec. (3. 5.)]:

$$MS(\%m/m) = \frac{100 \times (mb - mc)}{MS_0 \times ma - (ma - mb)} \quad (3.5.)$$

donde ma, mb, mc y son las masas en g de las tiras de papel impregnadas, las tiras de papel impregnadas y curadas, las tiras de papel impregnadas, curadas y sumergidas en acetona.

### 3.2.5. Caracterización Físicoquímica de los Laminados

La caracterización de los materiales involucró el análisis térmico mediante DMTA y TGA, y morfológico por SEM. Para las mediciones de TGA se empleó el equipamiento y metodología descritos en la Sección 3.2.3.6.

#### 3.2.5.1. Análisis Dinamomecánico (DMTA)

Los experimentos termodinamomecánicos pueden llevarse a cabo en condiciones isotérmicas o en condiciones dinámicas de calentamiento (intervalo de temperatura). El análisis consiste en someter una muestra del material a una tensión oscilatoria sinusoidal desfasada, que se expresa de la siguiente manera:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (3.6.)$$

donde  $\sigma_0$  es la amplitud de la tensión aplicada,  $\omega$  es la frecuencia de la misma durante un tiempo  $t$  y  $\delta$  es el ángulo de desfase (retraso), ya que a diferencia de los sólidos elásticos y de los líquidos viscosos donde la tensión aplicada y la deformación están en fase y en oposición de fases, respectivamente; en los polímeros la tensión se desplaza con un ángulo de fase  $\delta < 90^\circ$ . La expresión de la tensión aplicada se puede escribir como:

$$\sigma = \sigma_0 [\sin(\omega t) \cos \delta + \cos(\omega t) \sin \delta] \quad (3.7.)$$

Por otro lado, la deformación que se produce también oscilará de forma sinusoidal. y viene expresada como:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (3.8.)$$

donde  $\epsilon_0$  es la máxima deformación experimentada por la muestra. La relación  $\sigma_0/\epsilon_0$  se conoce como módulo del material. Del cociente de las ecs. (3. 7.) y (3. 8.) resulta:

$$\frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{\sigma_0 \cos\delta}{\epsilon_0} + \frac{\sigma_0 \cos(\omega t)\sin\delta}{\epsilon_0 \sin(\omega t)} \quad (3. 9)$$

Si definimos:

$$E'_0 = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \quad (3. 10.)$$

$$E''_0 = \frac{\sigma_0 \cos(\omega t)}{\epsilon_0 \sin(\omega t)} \quad (3. 11.)$$

$$E' = E'_0 \cos\delta \quad (3. 12.)$$

$$E'' = E''_0 \sin\delta \quad (3. 13.)$$

Y reemplazamos en la ec. (3.9) expresándolo como número complejo se obtiene:

$$E = \frac{\epsilon_0}{\sigma_0} = E' + E''i \quad (3. 14.)$$

donde  $E'$  es el modulo elástico o de almacenamiento [ec. (3. 12.)] y  $E''$  es el módulo imaginario o de pérdidas. [ec. (3. 13.)]. La relación entre estos dos parámetros conocida como tangente de pérdidas, se muestra a continuación:

$$\tan\delta = E''/E' \quad (3. 15.)$$

El  $E'$  representa la parte de energía que el material absorbe en cada ciclo de deformación y que después devuelve al sistema como energía de recuperación, asociándose a la parte del material que se comporta de forma elástica. Por el contrario, el  $E''$  representa la parte de la energía que no se recupera y que se disipa en forma de calor, asociándose a la parte viscosa del material. La  $\tan \delta$  refleja la relación entre la energía disipada y la que se almacena en cada ciclo de deformación.

Los ensayos dinamomecánicos se llevaron a cabo en un equipo de análisis dinamo-mecánico (DMTA) 25150 MetraVIB 01dB (Fig. 3. 11.) perteneciente al grupo de Materiales del Laboratorio de Física de la Universidad Estadual San Paulista (UNESP), Baurú, Brasil. Se trabajó en modo flexión, empleando una velocidad de calentamiento de  $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en un intervalo de temperatura de  $30$  a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , empleando frecuencias de  $1$ ,  $5$  y  $10\text{ Hz}$ . Las probetas de  $3,6\text{ mm}$  de ancho  $\times$   $22\text{ mm}$  de largo se cortaron con un disco de diamante.



**Fig. 3. 11.** Equipo de análisis de DMTA perteneciente a la UNESP.

### 3.2.5.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

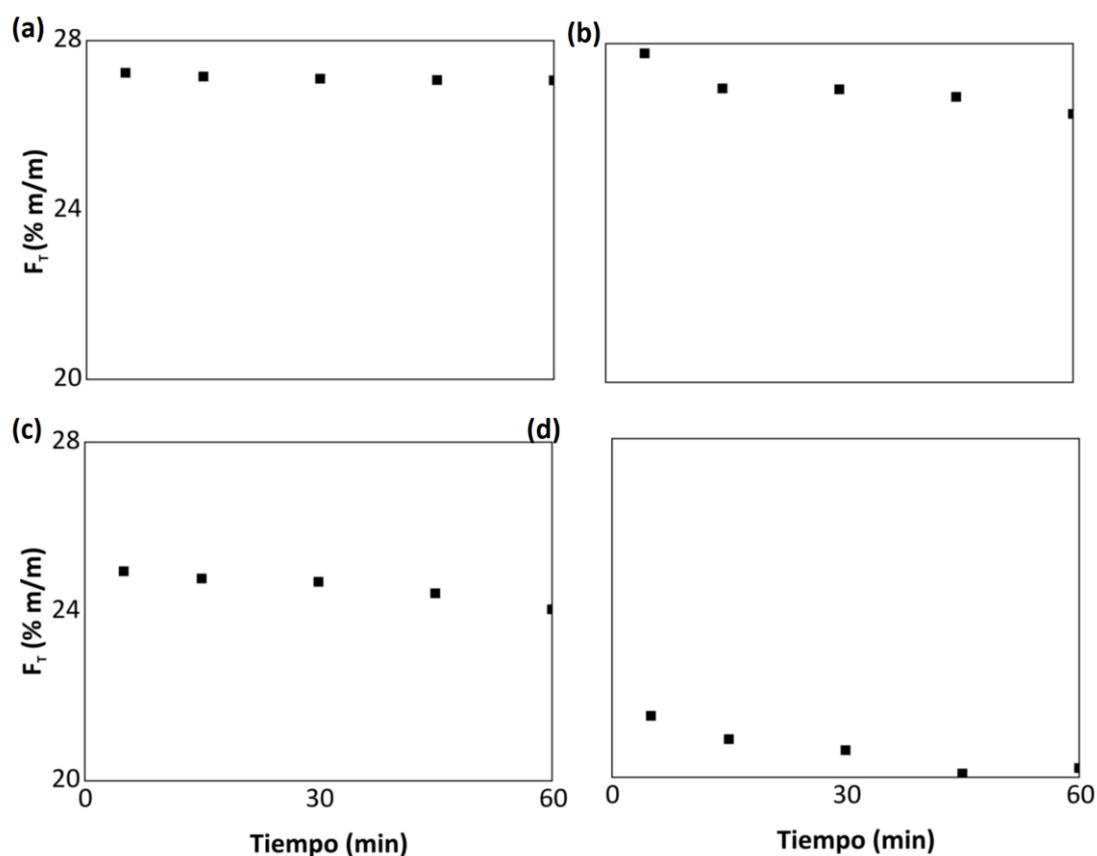
El análisis morfológico se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido, perteneciente al Laboratorio de Anelasticidade e Biomateriais, de la UNESP-Bauru-SP (Fig. 3.12). Las muestras de los materiales se recubrieron superficialmente con oro en una cámara al vacío y posteriormente fueron observadas transversalmente en el equipo.



**Fig. 3. 12.** Microscopio electrónico de barrido (SEM) perteneciente a UNESP.

### 3.3. Resultados y Discusión

En la Fig. 3. 13. y Tabla 3. 2. se muestran las evoluciones de  $F_T$  libre durante la hidroximetilación de las ligninas. Nótese que industrialmente se realiza una hidroximetilación previa a cada síntesis. La conversión final de  $F_T$  teórica y experimental fue de 1 y 0,07 para LPF; 3,5 y 8,9 para KPF10; 3,9 y 9,7 para KPF20 y 3,5 y 5,5% KPF30, respectivamente. Los datos teóricos se obtuvieron a partir de la pureza (62,92 y 73,17%) y la concentración de H reactivos (restos G=1,47 y 2,76% $m/m$ ) determinadas en el Cap. 2 (Tabla 2.5) y correspondientes al lignosulfonato de sodio y la lignina Kraft. Estos resultados sugieren hidroximetilación casi completa del lignosulfonato de sodio a 60 min. y consumo de F por Cannizaro para la lignina Kraft ( $pH > 10$ ). En todas las reacciones se observó descenso del pH (Tabla 3. 2.).



**Fig 3.13.** Evolución de  $F_T$  libre en las hidroximetilaciones industriales de: (a) lignosulfonato de sodio para obtener LPF, (b) lignina Kraft para obtener KPF10, (c) lignina kraft para obtener KPF20, (d) lignina kraft para obtener KPF30.

La caracterización de las resinas modificadas con ligninas (LPF, KPF10, KPF20 y KPF30) y la resina testigo (PF) se muestran en la Tabla 3.4. No se observaron diferencias apreciables en los valores de densidad, sólidos y viscosidad pero el contenido de  $F_T$  libre resultó superior para los resoles modificados en comparación a PF como resultado de la menor reactividad de la lignina en comparación con el P. Nótese que resultados similares se observaron en otros trabajos (Çetin y col., 2002a).

**Tabla 3. 4.** Características de las resinas base modificadas con ligninas y la tradicional (muestra testigo).

	PF	LPF	KPF10	KPF20	KPF30
<b>Densidad, g/ml</b>	1,05	1,06	1,05	1,05	1,04
<b>% Sólidos (2h 105 °C)</b>	48,2	49,2	50,8	47,72	48,2
<b>Viscosidad (Copa Ford N°4, 30°C), s</b>	15,6	16,3	15,8	14,74	15,7
<b>% F libre (m/m)</b>	1,01	1,31	1,42	1,30	1,40

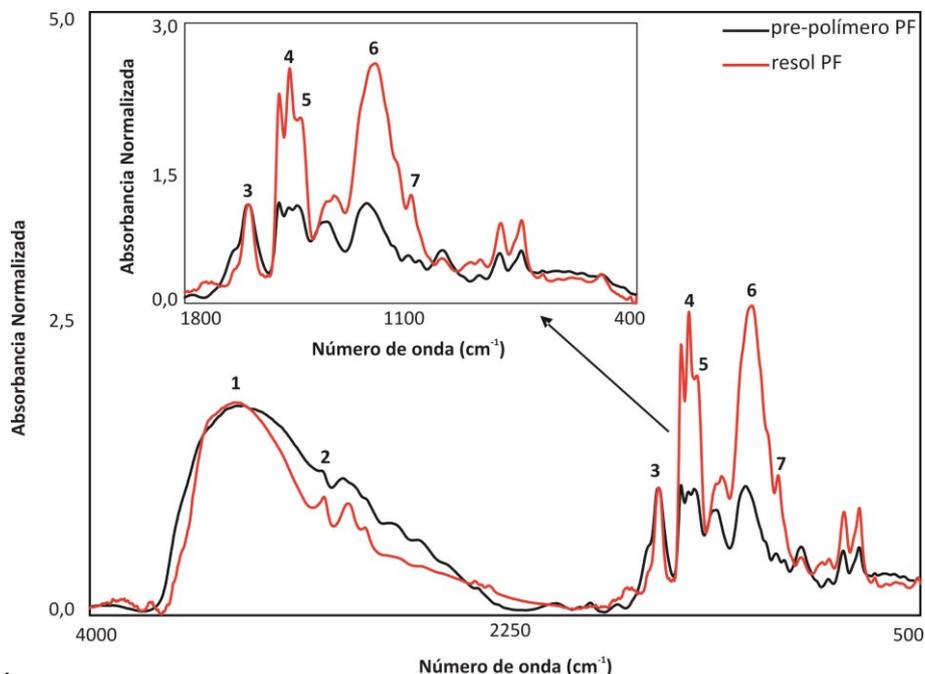
Por otra parte, en las Fig. 3.14 y 3.15 se muestran los espectros FTIR de PF y LPF y de los correspondientes resoles obtenidos por curado de los anteriores. La identificación y asignación de bandas se muestra en la Tabla 3. 5 [Poljanšek y Krajnc (2005); Myers y col. (1991); Yamao y col. (1971); Ebeuele y col. (1992)].

**Tabla 3. 5.** Asignación de bandas de absorción en FTIR.

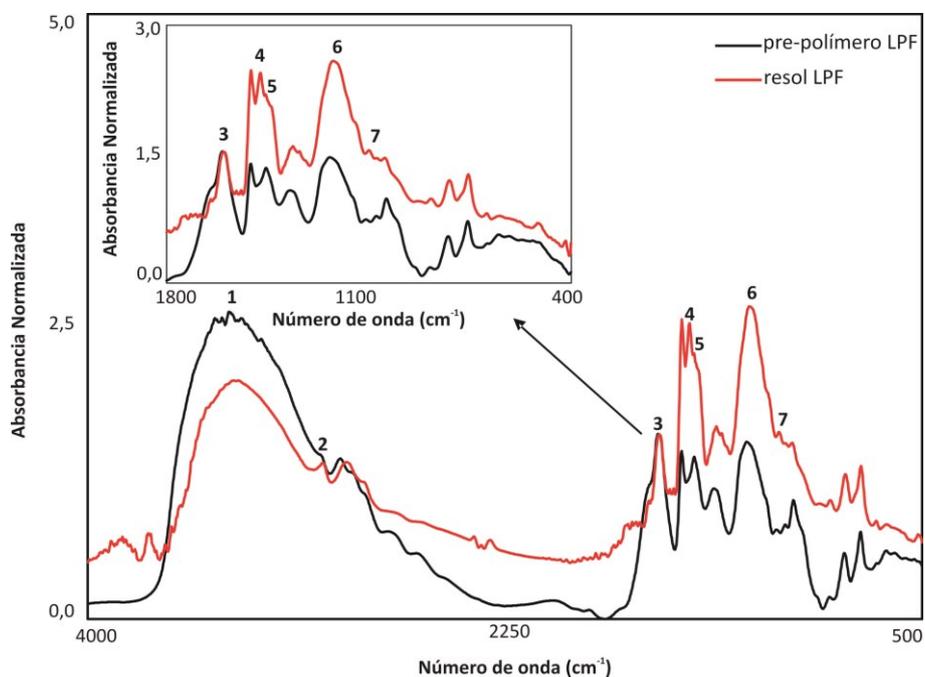
N° de banda		Numero de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación de bandas
1	OH	3400	OH polimérico caracterizada por ser una banda ancha.
2	-CH	2925	Vibración de tensión en fase de -CH <sub>2</sub> - y los átomos de hidrógenos
3	-C=C	1600	Vibración de tensión característico del esqueleto de enlaces carbono-carbono semisaturado del anillo bencénico
4	-C=C	1480	Banda fuerte característica de 1, 2, 3, 4, 5 y 1,2,3 bencenos sustituidos debido a C-C semisaturados de anillos bencénicos
5	-C=C	1450	Vibración de tensión del esqueleto C-C del benceno, obstruido por deformaciones de la banda -CH <sub>2</sub> -
6	-OH	1237	Vibración de flexión en el plano de OH fenólicos (ancho)
7	C-O-C	1100	Vibración de tensión antisimétrica de puentes éter

Nótese que el número de anillos aromáticos se mantiene invariable durante la polimerización y por lo tanto la señal a 1600 cm<sup>-1</sup> (3) correspondiente a vibraciones C=C del anillo aromático puede ser adoptada como señal de referencia (Myers y col.,

1991). Para ambas resinas se observa un incremento relativo de puentes metileno (4) y puentes éter (7) [relación de áreas bajo los picos (4)/(3) y (7)/(3)] durante el curado.

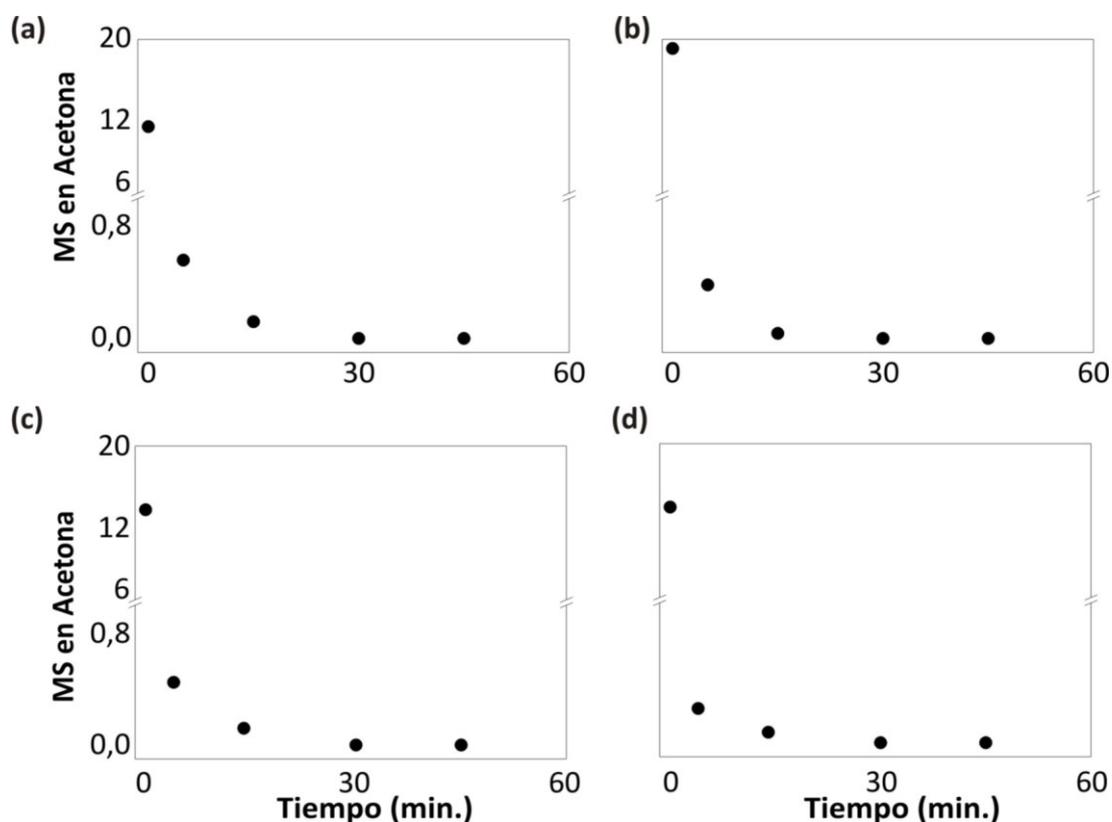


**Fig. 3.14.** PF: Espectro de infrarrojo en la región de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  y su ampliación en la zona de 1800-400  $\text{cm}^{-1}$  antes y después del curado.



**Fig. 3.15.** LPF: Espectro de infrarrojo en la región de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  y su ampliación en la zona de 1800-400  $\text{cm}^{-1}$  antes y después del curado.

En relación a los papeles impregnados, la Fig. 3. 16, muestra el contenido de materia soluble en acetona durante el proceso de curado.

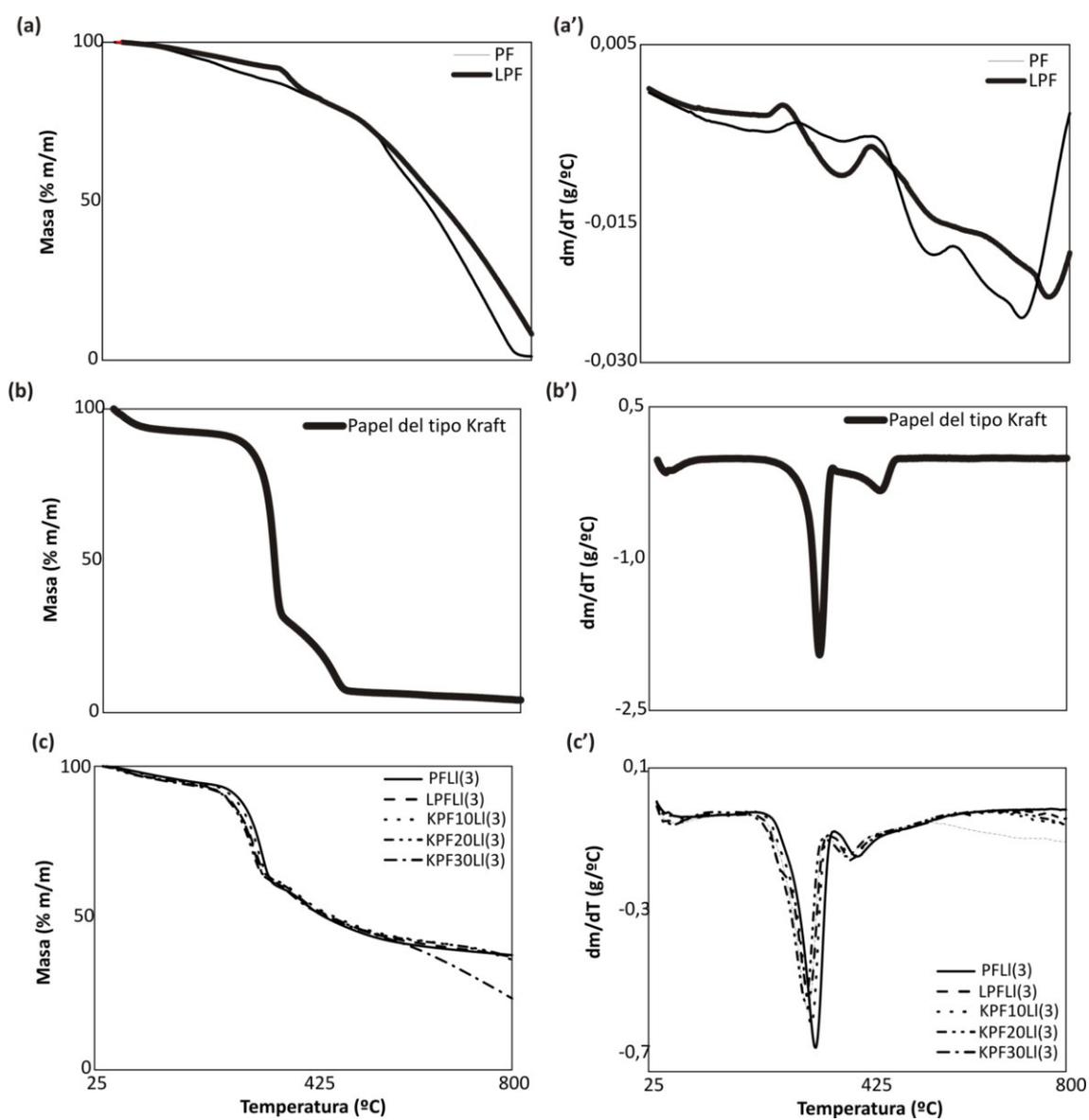


**Fig 3.16.** %materia soluble (MS) en acetona para papeles impregnados curados con resoles a 120 °C: (a) PF, (b) LPF10, (c) KPF10, y (d) KPF20.

El contenido de materia soluble inicial (MSo) fue de 11,5; 19,1; 13,8 y 13,2 %m/m para los papeles impregnados con PF, LPF10, KPF10 y KPF20; respectivamente. Si se supone que el grado de condensación determinado por el contenido de volátiles y ajustado durante la impregnación (4-6%) es el mismo para todas las resinas; el menor contenido de MSo para PF sugiere menor solubilidad de los oligómeros de la resina en acetona. De modo similar, MSo para LPF es mayor que para KPF10 y KPF20 debido a la mayor solubilidad de los oligómeros o al mayor contenido en impurezas solubles en acetona de la resina modificada con lignosulfonato de sodio. Sin embargo, la velocidad

de curado prácticamente no se vio afectada por el agregado de lignina ya que todos los materiales curaron a 30 min.

En la Fig. 3.17 se muestran los resultados de TGA para las resinas PF y LPF [Fig. 3. 17 a. y a'.], el papel Kraft [Fig. 3. 17. b. y b'.] y los laminados PFLI(3); LPFLI(3); KPF10LI(3); KPF20LI(3) Y KPF30LI(3) orientados longitudinalmente [Fig. 3. 17. c. y c'.]. Además, en Tabla 3.6 se resumen los principales resultados termogravimétricos. La estabilidad térmica de PF y LPF resultaron similares [Fig. 3.17a)] con gran pérdida de masa a temperaturas superiores a 430 °C. Sin embargo, el rendimiento en carbón resultó mayor para la resina modificada respecto de la tradicional [Fig 3. 17 a. y Tabla 3. 6.] (Alonso y col., 2011). Por otra parte, la estabilidad térmica de los papeles (Fig 3. 17. b.) resultó menor que la correspondiente para las resinas con una pérdida de masa importante por encima de los 300 °C. El rendimiento en carbón fue  $\cong 10\%$  (Tabla 3. 6.) y concuerda con el contenido en cenizas (11,9% $m/m$ ) (Tabla 3. 1.). En lo que respecta a los laminados, los materiales compuestos presentaron un perfil térmico similar al correspondiente para el papel hasta los 300 °C pero con mayor rendimiento en carbón (20-30%) que incrementó en el siguiente orden PFLI(3) > LPFI(3) > KPF10I(3)  $\cong$  KPF20I(3) > KPF30I(3). La estabilidad térmica de KPF30I(3) por encima de 700 °C resultó menor en comparación al resto de los laminados como posible resultado de un menor contenido de lignina unida covalentemente. Se puede apreciar que el menor contenido en carbón del laminado modificado con un 30% $m/m$  de lignina Kraft indica que es el material con menor estabilidad térmica. Además, se puede observar para todos los laminados modificados que el rendimiento en carbón corresponde aproximadamente a la suma de las cenizas del papel ( $\approx 10\%m/m$ ) y las propias de las ligninas ( $\approx 23\%$ ).



**Fig. 3.17.** TGA y primer derivada del TGA de a) y a') resinas PF y LPF; b) y b') papel tipo Kraft; y c) y c') laminados: PFL, LPFL, KPF10L, KPF20L y KPF30L orientados longitudinalmente (l) y de 3 papeles (3).

**Tabla 3. 6.** Propiedad termogravimétricas.

Muestras	T <sub>5%</sub> <sup>(a)</sup>	T <sub>10%</sub> <sup>(b)</sup>	T <sub>50%</sub> <sup>(c)</sup>	T <sub>máx</sub> <sup>(d)</sup>	Rendimiento en carbón a 800 °C
PF	191	439	607	530 706	1,16
LPF	231	436	630	320 793	8,21
Papel del tipo Kraft	61	318	344	314	9,41
PFL	198	322	460	403	38,8
LPFL	151	306	469	318	37,9
KPF10L(3)	168	313	472	326	36,3
KPF20L(3)	136	300	460	313 379	36,9
KPF30L(3)	144	305	457	319	23,3

(a) Temperatura a la cual se pierde el 5%*m/m* de masa.

(b) Temperatura a la cual se pierde el 10%*m/m* de masa.

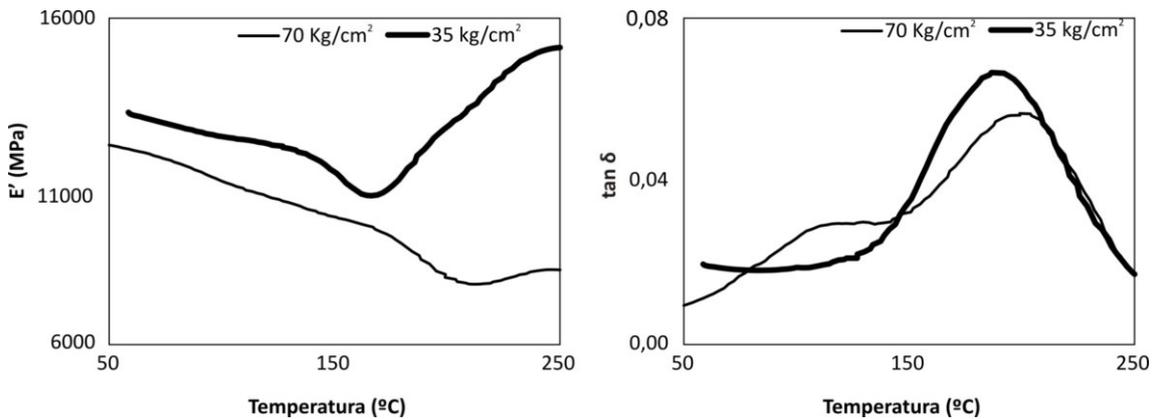
(c) Temperatura a la cual se pierde el 50%*m/m* de masa.

(d) Temperatura máxima de pérdida de masa.

De los valores de temperatura observados en la Tabla 3. 6. para una pérdida de masa del 50%*m/m* se observa que la estabilidad térmica aumentó en el siguiente orden resinas > materiales compuestos > papel del tipo Kraft.

En relación a las mediciones de DMTA, no se observaron cambios significativos en los resultados al modificar las frecuencias de los ensayos; por esa razón se muestran los ensayos realizados a 1 Hz.

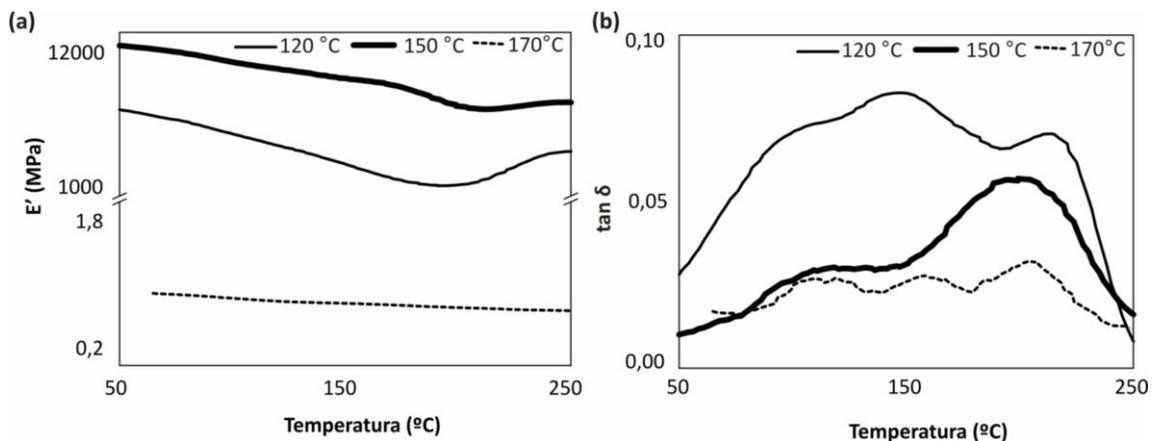
En primer lugar, se evaluó el efecto de la presión (35 y 70 kg/cm<sup>2</sup>) en el curado de laminados tradicionales orientados longitudinalmente y prensados a 150 °C (Fig. 3.18).



**Fig. 3. 18.** Efecto de la presión: (a)  $E'$  y (b)  $\tan \delta$  para PFL(3) longitudinal curado a 150 °C.

La presencia de valles en la Fig. 3.18 (a) y un pico ancho en la Fig 3.18 (b) para el laminado prensado a 35kg/cm<sup>2</sup> indican falta de curado del material (Prime y Turi, 1981). La menor altura del pico del material prensado a 70 kg/cm<sup>2</sup> en la Fig. 3.18 (b) sugiere mayor grado de curado que el correspondiente a 35 kg/cm<sup>2</sup>. Además, el ensanchamiento del pico de  $\tan \delta$  indica heterogeneidad del material compuesto.

Seguidamente se analizó el efecto de la temperatura de curado (120, 150 y 170 °C) para laminados tradicionales orientados longitudinalmente y prensados a 70 kg/cm<sup>2</sup> (Fig. 3. 19.).



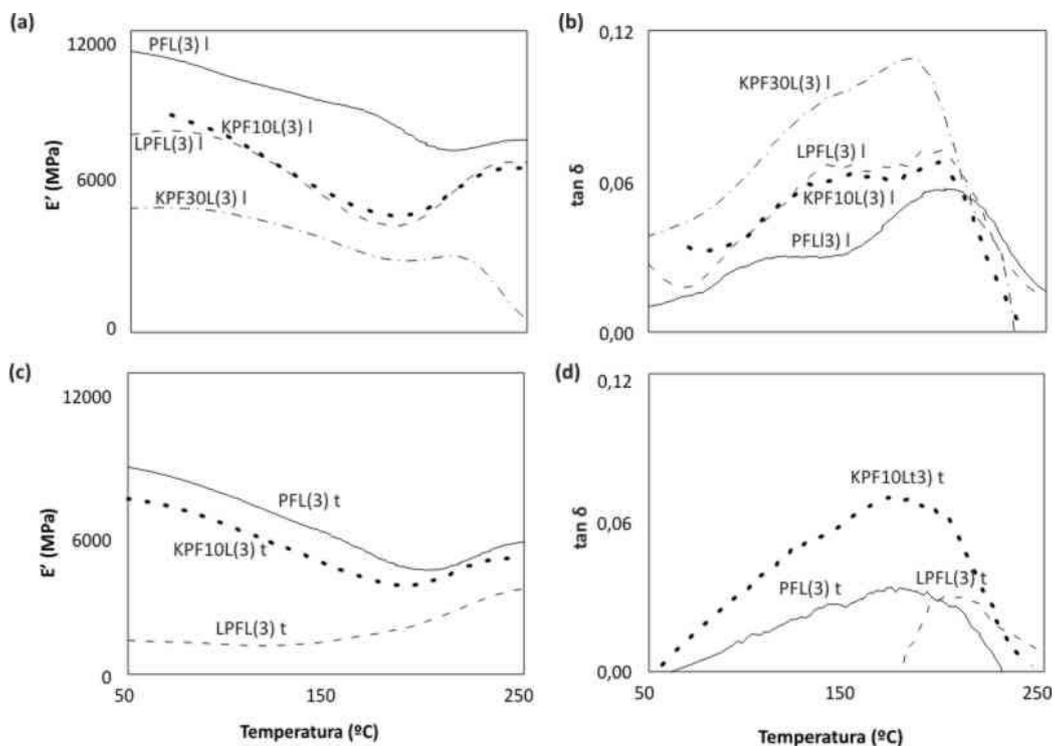
**Fig 3. 19.** Efecto de la temperatura: (a)  $E'$  y (b)  $\tan \delta$  para PFL(3) longitudinal curado 70kg/cm<sup>2</sup>.

Como era de esperar la densidad de entrecruzamiento de los materiales

aumenta con la temperatura de curado (Fig. 3. 19. a.) y este resultado está en concordancia con la menor altura de la  $\tan \delta$  (Fig. 3. 19. b.). A 170 °C el resultado obtenido no fue muy bueno, probablemente debido a una degradación del material a esa temperatura y tiempo de curado.

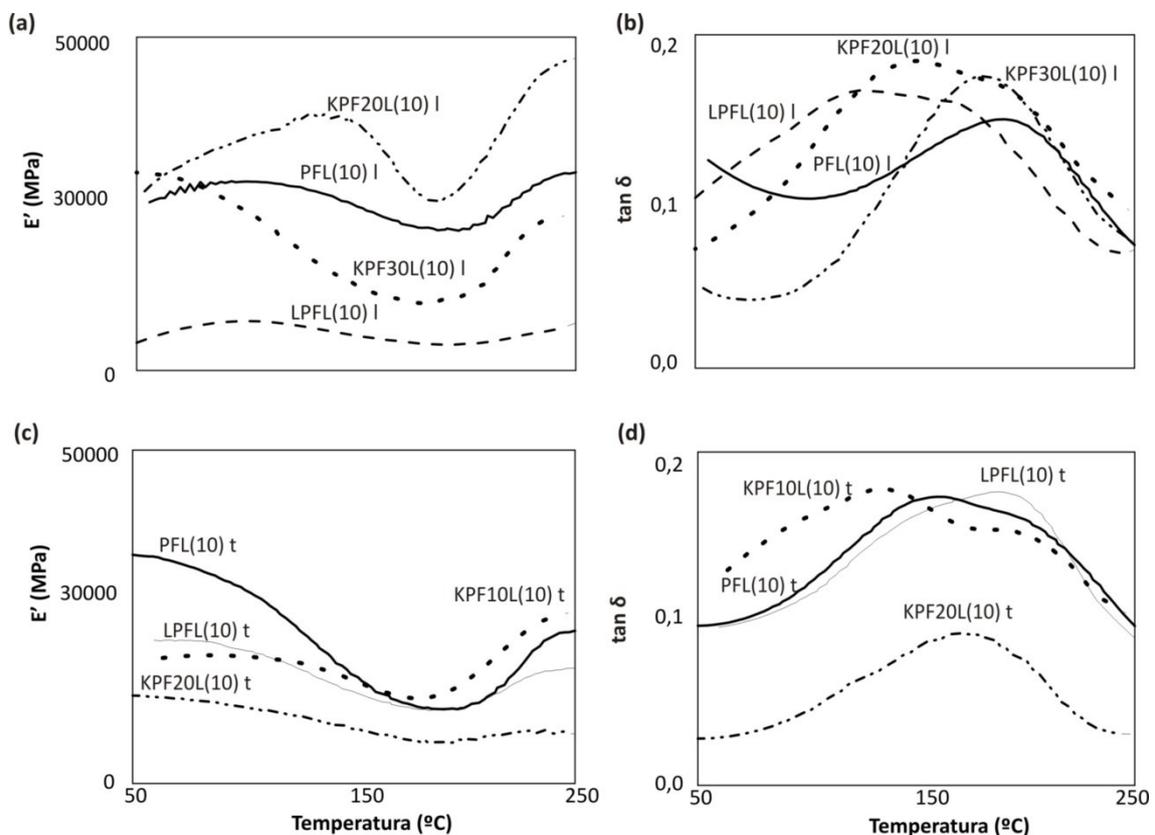
Los resultados de DMTA para los sistemas de laminados curados a 150°C y 70 kg/cm<sup>2</sup> (Tabla 3. 3.) se muestran en las Fig. 3. 20., Fig. 3. 21. y Tabla 3. 7. Sólo se muestran los resultados de aquellos sistemas que no presentaron problemas durante el ensayo, asociadas a la complejidad del material compuesto y a la falta de repetitividad de los ensayos.

En la Fig. 3. 20. se presentan las mediciones de DMTA para los laminados de 0,8 mm de espesor nominal en dirección longitudinal [Fig. 3. 20. a. y b.] y transversal [Fig. 3. 20. c. y d.] de las fibras del papel; respectivamente. Notese que no se han obtenido resultados para el laminado KPF30L(3) t.



**Fig 3. 20.** E' y  $\tan \delta$  para algunos laminados de 0,8 mm de espesor nominal orientados longitudinalmente (a y b) y transversalmente (c y d).

Como era de esperar, la orientación de las fibras del papel influyó en los resultados de los ensayos, obteniéndose módulos elásticos más altos para orientaciones longitudinales [Fig. 3. 20. a. y Tabla 3.7] en comparación con las transversales [Fig. 3. 20. c. y Tabla 3. 7.]. Todos los materiales en ambas orientaciones resultaron heterogéneos por el ancho del pico de la  $\tan \delta$  y el laminado tradicional resultó el más entrecruzado. El grado de entrecruzamiento (intensidad de la  $\tan \delta$ ) y la  $T_g$  (corrimiento del máximo) de los materiales disminuyeron con el incremento de lignina Kraft en reemplazo de P [Fig. 3. 20. b.].



**Fig. 3.21.**  $E'$  y  $\tan \delta$  para algunos laminados de 2 mm de espesor nominal orientados longitudinalmente (a y b) y transversalmente (c y d).

De modo similar en la Fig. 3.21 se muestran los resultados de DMTA para los laminados de 2 mm de espesor con orientación longitudinal [Fig. 3.21 a. y b.] y transversal [Fig.3.22. c. y d.] de las fibras del papel; respectivamente. Al aumentar el

espesor de los laminados se puede observar mayores intensidades de la  $\tan \delta$  que indican menor densidad de entrecruzamiento en el material y que se corrobora con el valor de  $E'$ . Nuevamente, los módulos de elasticidad más altos se obtienen en la orientación longitudinal de las fibras del papel en el laminado (Fig. 3. 21. a. y Tabla 3. 7.). Notese que en la Tabla 3. 7, se da el valor de  $E''$  que es similar al de la  $\tan \delta$ .

**Tabla 3. 7.** Características del “crosslinking” de los laminados (Figs. 3. 20. y 3.21.).

	Longitudinal			Transversal		
	DMTA			DMTA		
	Tg (°C)		E'* (MPa)	Tg (°C)		E'* (MPa)
	tan $\delta$	E''		tan $\delta$	E''	
PFL(3)	199	199	7700	185	170	4500
LPFL(3)	154	150	4600	203	180	2100
KPF10L(3)	194	152	5020	180	150	3700
KPF30L(3)	182	142	3000	—	—	—
PFL(10)	194	190	21000	230	116, 226	11240
LPFL(10)	181	117, 221	10600	191	187	11240
KPF10L(10)	—	—	—	193	180	12894
KPF20L(10)	180	170	25431	171	110, 216	600
KPF30L(10)	132	130	3776	—	—	—

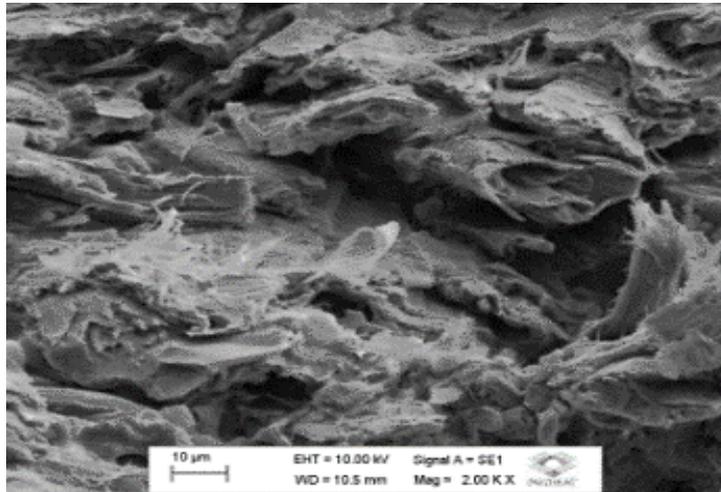
\*Calculado en el mínimo del  $E'$  del ensayo de DMTA.

Cabe destacar que se observó la formación de ampollas luego del ensayo de DMTA para KPF30L(3) (Fig 3. 22.). Estos resultados coinciden con lo reportado por Çetin y col. (2002a) quienes manifestaron reemplazos de hasta el 30%*m/m* de P por ligninas en la obtención de materiales con buenas propiedades mecánicas.

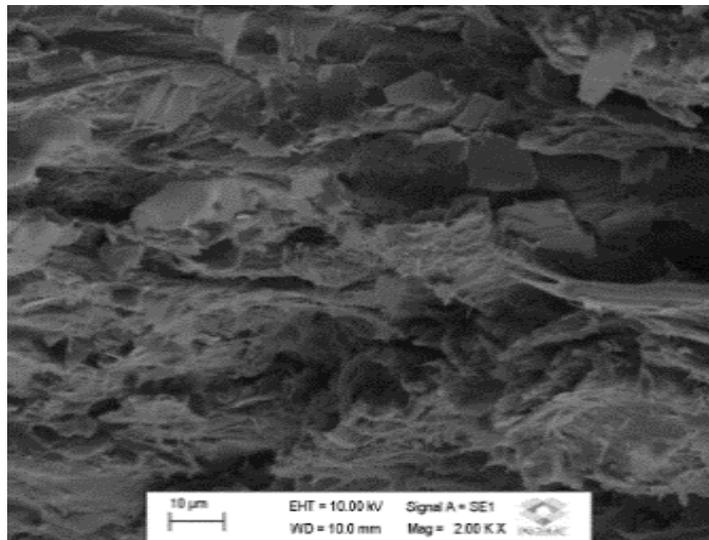


**Fig. 3.22.** Ampolla en laminado KPF30L(3).

Por último, en la Fig 3. 23. y 3.24 se muestra la caracterización morfológica de PFL(10) y KPF10L(10) de un corte transversal superficial del material. Las micrografías obtenidas por SEM revelan heterogeneidad en los materiales.



**Fig. 3. 23.** Micrografías de SEM a 2000X del laminado PFL(3).



**Fig. 3. 24.** Micrografías de SEM a 2000X del laminado KPF10L(3).

### 3.4. Conclusiones

Se sintetizaron y caracterizaron 4 resoles industriales modificados con ligninas comerciales (lignosulfonato de sodio y lignina Kraft) destinados a la impregnación de papeles del tipo Kraft para la obtención de laminados decorativos con reemplazo de un 10, 20 y 30% m/m de P. La síntesis de los resoles involucró la activación de las ligninas mediante hidroximetilación a  $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La hidroximetilación del lignosulfonato se completó en 60 min a  $\text{pH}=9$ . La hidroximetilación de la lignina Kraft se vio dificultada por su baja solubilidad en la solución de F a pesar de su mayor reactividad (mayor contenido de hidrógenos reactivos en posición *orto*-, restos G, en comparación con el lignosulfonato). Para garantizar la solubilidad de la lignina Kraft en la solución de F la hidroximetilación se llevó a cabo a  $\text{pH}=10,5$  durante 180 min. Se evidenció consumo de F por Cannizaro ( $\text{pH}>10$ ) con lo cual el método del clorohidrato de hidroxilamina resultó inapropiado para estimar el grado de hidroximetilación de la lignina del tipo Kraft.

Si bien el contenido de F libre resultó superior para las resinas modificadas con ligninas en comparación a la tradicional este valor podría ajustarse en la receta durante la etapa síntesis teniendo en cuenta la menor reactividad de la lignina en comparación con el P.

Las resinas modificadas con ligninas y los procesos de obtención de laminados presentaron beneficios económicos y medioambientales en comparación con los tradicionales. La mayor solubilidad en agua de las resinas modificadas con ligninas permitió eliminar la etapa de destilación al final de la síntesis y el empleo de menor cantidad de alcohol como solvente que luego se elimina en la etapa de impregnación y secado.

La velocidad de curado a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  de los papeles impregnados con resinas modificadas y tradicionales resultó similar. El curado completo se alcanzó a los 30 min.

La incorporación de ligninas en los resoles disminuyó levemente la estabilidad térmica, la densidad de entrecruzamiento, y la Tg de los materiales siendo el efecto algo mayor al incrementar el contenido de lignina. Las mejores propiedades viscoelásticas se obtuvieron para los materiales obtenidos a 150 °C y 70 kg/cm<sup>2</sup> (condiciones de planta) en la dirección longitudinal del papel y disminuyeron con el incremento del espesor de los laminados. Reemplazos de lignina inferiores al 30% de P garantizan propiedades térmicas y viscoelásticas similares a los materiales tradicionales. La temperatura de degradación para un 10% de pérdida de masa en los laminados tradicionales fue de 322 °C y de  $\cong$  300 °C para los modificados con 10 y 20% de ligninas mientras que la Tg disminuyó en el siguiente orden PFL>KPF10L>KPF20L (199>194>182 °C, respectivamente).

Por último, las fibras y las diferentes capas de papel del material compuesto no pudieron distinguirse por SEM, pero esta técnica pudo corroborar la heterogeneidad del material.

# 4. LAMINADOS DECORATIVOS.

## PROPIEDADES FINALES

### 4.1. Introducción

#### 4.1.1. Laminado Decorativo como Material Compuesto

Un material compuesto consiste en una mezcla o combinación de dos o más materiales que se distinguen en su forma o composición, a fin de obtener un material con propiedades y características específicas (Jones, 1998; Mitchell, 2004). En los materiales compuestos se pueden identificar dos tipos de fases: una discontinua llamada refuerzo, que determina la estructura interna del compuesto, y una fase continua o matriz, cuya función es soportar la carga aplicada y transmitirla al refuerzo a través de la interfase manteniendo la integridad del compuesto (Arias Maya y Vanegas Useche, 2004; Mitchell, 2004). Los laminados decorativos de alta presión (HPLs) son materiales compuestos de tipo laminar reforzados con fibras constituidos por una superficie decorativa y un sustrato. La superficie decorativa consiste en un papel de  $\alpha$ -celulosa impregnado con una resina base de MF y el sustrato consiste en un conjunto de papeles de tipo Kraft impregnados con resinas de fenol-formaldehído (PF) del tipo resol (Fig. 1. 2. del Capítulo 1) donde los papeles son el refuerzo y la resina es la matriz.

El papel como refuerzo en el laminado consiste en una red o entramado de fibras de celulosa dispuestas en forma laminar (Ek y col., 2009; He, 2005; Teschke y Demers, 2001). En la industria del papel, se suelen utilizar fibras provenientes de maderas blandas y duras tal como se mencionó en el Cap. 1, pág. 10.

Las propiedades mecánicas de un material compuesto están regidas por las propiedades elásticas, la fracción volumétrica y la estructura molecular del material compuesto, además de la naturaleza de la interfase (Marklund, 2005). Asimismo, el proceso de fabricación es otro factor importante, en particular, todos aquellos detalles del procesamiento que influyen en el grado de adhesión entre la fibra y la matriz, la integridad física y la calidad general de la estructura final (Hodgkinson, 2000). En el caso de los laminados, las propiedades de cada lámina, el número de láminas, la secuencia del apilamiento y el ángulo que forma la dirección principal de la lámina con la del laminado son características que afectan las propiedades finales del compuesto (Greene, 1999; Jones, 1998).

Un aspecto importante de gran influencia en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos es la adhesión interfacial entre las fibras y la matriz. La resistencia a la compresión, a la flexión, al corte y al impacto puede aumentar con un mayor nivel de adhesión (Graupner, 2008; Gustafsson, 2012; Tamin, 2012). En el caso de los laminados decorativos la adhesión entre las resinas de PF y las fibras de celulosa puede explicarse principalmente por un mecanismo de adsorción superficial (Pizzi, 2003; Sandlund, 2004). Este mecanismo se basa fundamentalmente en la formación de uniones mediante puentes de hidrógeno entre la estructura de la resina y los grupos hidroxilo presentes en la celulosa, hemicelulosa y lignina. La penetración por difusión de la resina dentro de la estructura porosa de la fibra también contribuye a potenciar la adhesión (Suárez Cerquera, 2010). Finalmente, la superficie del papel es un buen sustrato de adhesión debido a que posee alta energía superficial y estructura porosa, la que provee gran área de contacto (Zhao y Kwon, 2011).

En la industria de los HPLs, los controles finales involucran ensayos tales como la resistencia al agua hirviendo, al manchado, al desgaste y al impacto, entre otros. Estas determinaciones industriales no dan información directa sobre la estructura molecular del material. En este sentido, Nordin (2001) observó que las buenas propiedades mecánicas de los laminados obtenidos a partir de papeles impregnados eran debidas a la elevada relación de aspecto (longitud/diámetro) y la orientación en una dirección de las fibras de celulosa. El módulo elástico de los laminados de papeles del tipo Kraft con una elevada fracción de fibras (por encima de 70 %m/m) está en el intervalo de 16-25 GPa (Coffin y col., 2011).

Las propiedades mecánicas determinan el tipo de aplicación de los laminados. Para aplicaciones curvas se requieren laminados con buena flexibilidad. Se puede mejorar la flexibilidad de los laminados empleando resoles con altas relaciones molares P/F que garanticen un menor grado de entrecruzamiento. Sin embargo, es preferible el uso de plastificantes amigables con el medio ambiente (Pilato, 2010). Los mismos actúan como extensores de cadena y sustitutos de F durante la síntesis de la resina de PF (Pilato, 2010; Wang y col., 2010).

La anisotropía (Cap. 3, pág 89) y la heterogeneidad microestructural son las principales causas de los distintos modos de falla de los materiales compuestos. Algunos de ellos se encuentran relacionados con la falla de los constituyentes, y otros relacionados con la falla de la interfase (Vargas, 2011). El daño en materiales compuestos puede dividirse en dos tipos: intralaminar e interlaminar (Camanho, 2005). El mecanismo de daño intralaminar corresponde a las fracturas de las fibras y la rotura de la matriz, mientras que el mecanismo de daño interlaminar corresponde a la separación de laminas (delaminación). La fisuración de la matriz se da cuando existe marcada diferencia en las propiedades mecánicas entre la matriz y las fibras. Este fallo consiste en la aparición de pequeñas fisuras a lo largo del espesor de una lámina que avanzan paralelas a las fibras. Aunque no se trata de un modo de falla catastrófico, puede llevar a la iniciación de otros mecanismos de falla tales como la delaminación, la

separación fibra-matriz o la rotura de las fibras, los cuales generalmente dan por resultado la fractura del material. Asimismo, las fisuras en la matriz incrementan de forma drástica la permeabilidad del material permitiendo el acceso de líquidos y gases contaminantes que pueden degradar las fibras y la interfase causando una reducción de las propiedades mecánicas y una redistribución de las tensiones hacia las láminas adyacentes (Matesanz Herráez, 2012; Tamin, 2012; Vargas, 2011).

Respecto a la falla de las fibras, de acuerdo a la longitud de las mismas, en lugar de romperse pueden ser despegadas y arrancadas de la matriz. Este fenómeno se conoce como “pull out” y tiene lugar cuando la longitud de las fibras es menor que una cierta longitud crítica de manera que se alcanza antes el valor crítico de esfuerzos de corte en la interfase que la resistencia máxima de las fibras (Arias Maya y Vanegas Useche, 2004; Kim y Yiu-Wing, 1998). Cuando ocurre la rotura de las fibras, se pueden considerar dos modos de falla diferentes dependiendo del modo de carga al cual están sometidas las láminas: tracción o compresión. En el primer caso, es común que las fibras no se deformen plásticamente, por lo que la falla de una fibra sometida a tracción está relacionada con un fenómeno de redistribución de esfuerzos a las fibras vecinas. Esta redistribución puede causar una nueva ruptura de la fibra. En el caso de las fibras sometidas a compresión, se genera en ellas un micro pandeo progresivo que tiene lugar hasta que se produce la rotura (Vargas, 2011).

La delaminación es uno de los modos de falla más críticos en los materiales compuestos laminados por su repercusión en la integridad del componente y su dificultad de predicción. Se define como la formación de grietas entre dos láminas adyacentes y consiste en la pérdida de adhesión entre las mismas. Este modo de falla es inducido por la aparición de un esfuerzo interlaminar que crece debido a diferentes factores, tales como los efectos de borde libre, discontinuidades estructurales, defectos localizados durante la fabricación, cargas de impacto, variaciones de temperatura y humedad, y mecanismos internos de falla, como por ejemplo microfisuración de la matriz. En muchas ocasiones, el inicio de delaminación no es

detectado fácilmente por inspección visual superficial y puede comenzar a crecer en respuesta a un determinado modo de carga, reduciendo drásticamente la resistencia del componente (Greene, 1999; Harris, 1999; Vargas, 2011). Este mecanismo no sólo es responsable de una importante reducción de la rigidez y resistencia del laminado sino que además puede facilitar la absorción de humedad por parte del compuesto, un exceso de vibraciones en la estructura, y el pandeo bajo el efecto de cargas a compresión (Álvarez y col., 2003; Kim y Yiu-Wing, 1998; Moore y col., 2001). Este modo puede aparecer en cualquier momento durante la vida útil de la estructura, sea en su fabricación, transporte, montaje y servicio y bajo condiciones de carga tanto estáticas como dinámicas (Vargas, 2011). Por lo tanto, resulta de gran importancia la caracterización de la tenacidad a la fractura interlaminar.

#### **4.1.2. Empleo de Ligninas en Resinas de PF para la Obtención de Materiales**

Con respecto al uso de ligninas en resinas de PF y las propiedades finales de los materiales con ellas obtenidos se han realizado exhaustivas investigaciones que incluyen el uso de resinas modificadas en la producción de madera contrachapada, tableros de virutas, tableros de partículas y tableros de fibra (Danielson y Simonson, 1998a, 1998b; Klašnja y Kopitović, 1992; Kuo y Hse, 1991; Olivares y col., 1988; Vázquez y col., 1995; Vázquez y col., 1997; Winterowd y col., 2013; Çetin y Özmen, 2002a; 2002b; Suarez Cerquera, 2010). Sin embargo, el uso de resoles modificados con ligninas para la impregnación de papel ha sido poco estudiado (Mahendran y col., 2010; Seidel y Fuller, 1984; Seidl y col., 1944; Sibalis y Rosario, 1980).

Seidl y col. (1944) y Sibalis y Rosario (1980) obtuvieron laminados decorativos mediante la adición de lignina como carga o extendedor de resinas fenólicas (sin modificación química) tal como se mencionó en el Cap. 1, pág. 28. Seidl y col. (1944)

incorporaron hasta 60% $m/m$  de lignina proveniente del pulpado Soda en resinas de PF y no observaron cambios apreciables en los resultados de compresión y tracción de los laminados. Se pudo observar que con el incremento de incorporación de lignina hubo una disminución en la resistencia a la tracción y compresión y un aumento en la dureza de los laminados. Sibalis y Rosario (1980) prepararon laminados decorativos mediante la síntesis de una resina de PF con un contenido de hasta el 15% $m/m$  de lignosulfonato de amonio. En esta síntesis los papeles impregnados con las resinas modificadas se secaron a 127 °C. El papel impregnado seco resultante presentó un contenido de resina de 28% $m/m$  (basado en el peso seco del papel). El conjunto de papeles de tipo Kraft impregnados con las resinas modificadas y un papel decorativo (impregnado con resina base de MF) se prensaron a 98  $kg/cm^2$ , durante 20 minutos a 135-145 °C. La resistencia al impacto del laminado modificado duplicó la del laminado tradicional. Sin embargo, los resultados de cambio dimensional, resistencia a la fisura radial y absorción de agua fueron variables.

Las impurezas presentes en las ligninas actúan desmejorando las propiedades de adhesión de los materiales (Wang y Chen, 2014). Sin embargo, se ha reportado que la resistencia a la flexión de tableros modificados con resinas de lignina-fenol-formaldehído, aumenta con el contenido de azúcares presente en la lignina empleada (Pizzi, 1994).

Hasta el momento, no se sintetizaron laminados a partir de ligninas modificadas químicamente.

En este capítulo, se presenta la obtención de laminados a escala laboratorio (empleando 26 papeles) e industrial (3 papeles Kraft y 1 papel decorativo) por reemplazo de un 10% $m/m$  de P por ligninas activadas previamente por hidroximetilación (material más entrecruzado de acuerdo a las Conclusiones del Cap. 3) y la evaluación de su desempeño mecánico en comparación con los laminados tradicionales. Se realizó una evaluación rigurosa de las propiedades mecánicas tales

como tracción, flexión, impacto biaxial y fractura interlaminar en modo I considerando la orientación de las fibras del papel. Además, se estudió el efecto de los azúcares sobre las propiedades finales de los laminados.

## 4.2. Trabajo Experimental

### 4.2.1. Fabricación de los Laminados

Se obtuvieron laminados de laboratorio e industriales a partir de los papeles impregnados industrialmente con resoles tradicionales y modificados con 10%*m/m* de ligninas (ver Capítulo 3). A fin de evaluar el efecto de los carbohidratos en las propiedades finales de los laminados modificados se hizo una nueva impregnación de papeles Kraft adoptando la metodología del Cap. 3 previa adición de un 6% de Sucrodex a la resina LPF10. La composición de los laminados y la nomenclatura adoptada se muestran en la Tabla 4. 1.

**Tabla 4.1.** Sistemas de laminados

Tipo de Laminado (largo × ancho × espesor en mm)	Nomenclatura	Cantidad de papeles	Resina de impregnación
Laboratorio (400×400×5)	PFL	26 papeles impregnados con resinas PF tradicional y modificada	PF
	LPFL		LPF10
	LSPFL		LPF10+6%Sucrodex*
	KPFL		KPF10
Industrial (3060×1220×0,8)	PFLi	1 papel impregnado con MF	PF
	LPFLi	2 papeles impregnados con	LPF10
	LSPFLi*	resinas PF tradicional y	LPF10+6%Sucrodex*
	KPFLi	modificada	KPF10

La composición del Sucrodex es: 20%*m/m* de fructosa, 33%*m/m* de dextrosa, 9%*m/m* de maltosa, 4,5%*m/m* de maltotriosa, 2,5%*m/m* de maltodextrina y 31%*m/m* de otros azúcares.

La cantidad de papeles no se indica entre paréntesis como en el Cap. 3 debido a que no hubo variaciones del espesor de los laminados de laboratorio.

Notese que la cantidad de papeles que se emplearon se debe a un requerimiento de espesor por parte de los ensayos.

En la Fig. 4. 1. se muestra el proceso de fabricación, las condiciones operativas y las propiedades finales medidas. Nótese que los laminados de laboratorio fueron fabricados sin la superficie decorativa a fin de evaluar el desempeño mecánico del sustrato.

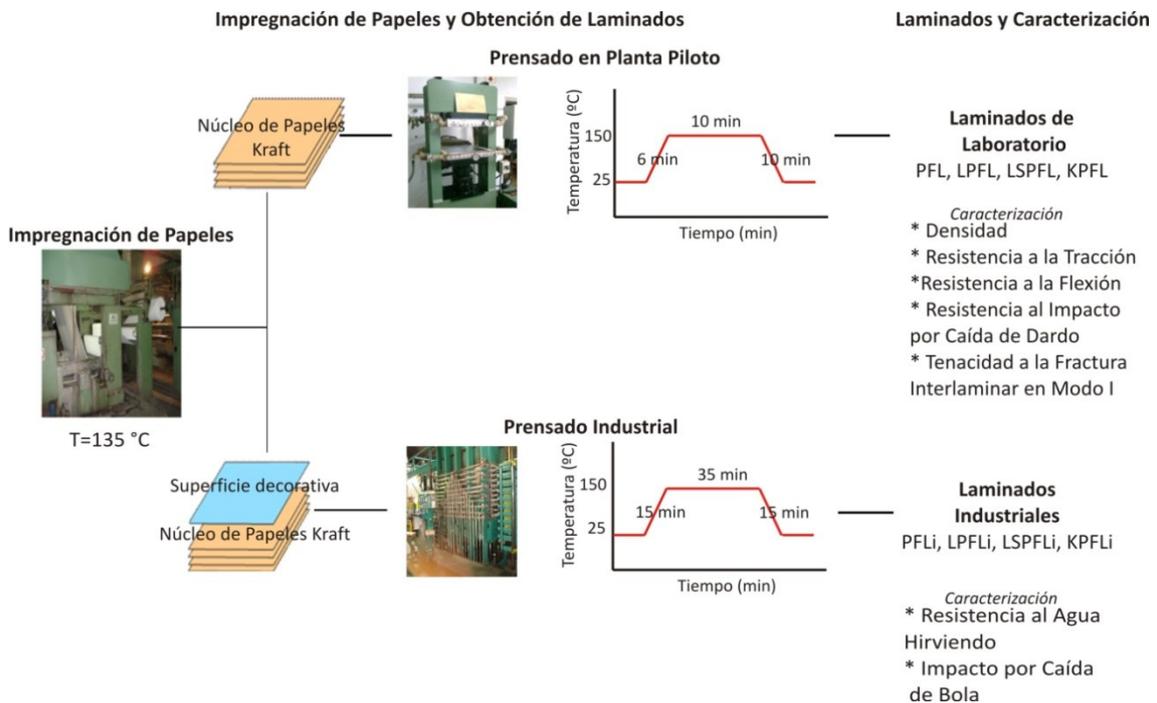


Fig. 4. 1. Procedimiento de producción de laminados.

Los laminados de laboratorio (PFL, LSPFL, LPFL y KPFL) se obtuvieron en la prensa hidráulica de laboratorio descrita en el Cap .3.

La caracterización de los laminados de laboratorio consistió en la medición de la densidad, el módulo de tracción [ASTM D3039/D 3039M-00 (2000)], el módulo de flexión y la resistencia a la flexión [ASTM D790-00 (2002)], la resistencia al impacto [ASTM D5628-06 (2006)], y la tenacidad a la fractura interlaminar en modo-I [ASTM D5528-01 (2001)]. Las propiedades mecánicas se determinaron teniendo en cuenta la orientación de las fibras del papel: en paralelo o longitudinal -l- y perpendicular o transversal -t- a la dirección de laminación (las direcciones de los laminados se pueden observar en el Cap. 3, pág 89).

Los laminados decorativos industriales (PFLi, LSPFLi, LPFLi, KPFLi) se obtuvieron en una prensa discontinua Fjellman a 70 kg/cm<sup>2</sup> durante 35 min a 150 °C después de un tiempo de calentamiento de 15 minutos (pág. 82, Cap. 3). Los laminados fueron caracterizados mediante el ensayo de agua hirviendo (IRAM 13367) y el impacto por caída de bola (IRAM 13370).

## **4.2.2. Propiedades Finales de los Laminados de Laboratorio**

### **4.2.2.1. Densidad de los Laminados**

La densidad ( $\rho$ ) de los laminados se determinó a partir de la siguiente expresión (ec. 4. 1.):

$$\rho(\text{g/cm}^3)=m/V \quad (4. 1.)$$

donde  $m$  es la masa de los laminados (en g) y  $V$  el volumen de los laminados (en  $\text{cm}^3$ ). La masa se midió con una balanza analítica con una precisión de 0,1 mg y las dimensiones de las muestras con un calibre.

#### 4.2.2.2. Ensayo de Tracción Uniaxial

Se realizaron ensayos de tracción uniaxial según la norma ASTM D 3039 M-00 (2000). Se cortaron al menos 5 muestras rectangulares de cada laminado en la dirección longitudinal y 3 muestras en la dirección transversal. Se utilizó una sierra circular de banco Makita MLT100 equipada con un disco HM de 255mm de diámetro. Las probetas midieron 120 mm de largo y 10,5 mm de ancho.

Los ensayos se llevaron a cabo en una máquina universal INSTRON modelo 4467 (Estados Unidos), a temperatura ambiente, equipada con mordazas de cuña y una celda de carga de 30kN. Se utilizaron extensómetros INSTRON de 12,5 y 37,5mm, y se aplicó una velocidad de desplazamiento de 2mm/min. La configuración de la máquina puede observarse a partir de la imagen de la Fig 4. 2.



**Fig. 4. 2.** Máquina de ensayos de tracción.

Las curvas tensión-deformación se determinaron para las direcciones longitudinal y transversal respecto de las fibras. La tensión ( $\sigma_i$ ) y deformación ingenieril ( $\varepsilon_i$ ) en tracción uniaxial fueron calculadas con las ecuaciones (4. 2.) y (4. 3.).

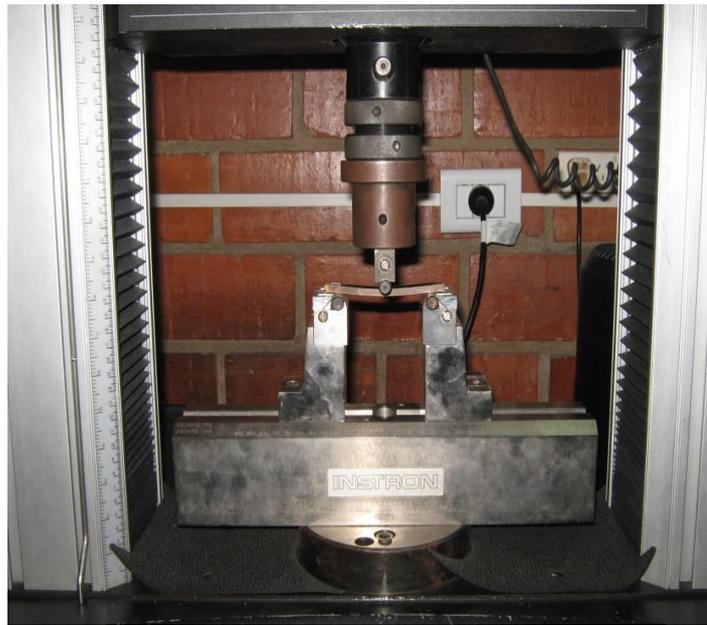
$$\sigma_i = \frac{Q}{A} \quad (4. 2.)$$

$$\varepsilon_i = \frac{\delta}{L_\delta} \quad (4. 3.)$$

donde  $Q$  es el valor de la carga,  $A$  el área transversal promedio de la muestra,  $\delta$  el desplazamiento registrado por el extensómetro, y  $L_\delta$  la longitud calibrada inicial del extensómetro (distancia entre mordazas). El módulo elástico se calculó mediante una regresión lineal de las curvas tensión versus deformación, entre los puntos 0,1% y 0,3% de deformación especificados por norma [ASTM D3039/ D3039 M-00 (2000)].

#### 4.2.2.3. Ensayo de Flexión en Tres Puntos

Se realizaron ensayos de flexión en 3 puntos según la norma ASTM D790-00 (2002). Se determinaron los valores de resistencia a la flexión y módulo elástico en dirección longitudinal y transversal a las fibras. Los ensayos se efectuaron en una máquina universal de ensayos INSTRON modelo 4467 equipada una celda de carga de 30kN. La configuración de la máquina se muestra en la Fig. 4. 3.



**Fig. 4. 3.** Configuración del ensayo en flexión en tres puntos.

Se ensayaron 6 muestras de cada tipo de laminado en dirección longitudinal y 4 transversalmente, a temperatura ambiente y una velocidad de travesa de 2mm/min. Las probetas rectangulares midieron 100 mm de largo y 15 mm de ancho. La distancia entre apoyos se fijó para cada muestra respetando una relación de 16:1, a fin de garantizar que el ensayo se lleve a cabo en modo flexión y se evite cualquier efecto de corte que pudiera modificar los resultados, como recomienda la norma ASTM (ASTM D790-00 2002; Klyosov 2007).

La tensión en flexión ( $\sigma_f$ ) y deformación ( $\epsilon_f$ ) fueron determinados para la fibra más extendida a partir de la ecuación de flexión de una viga en tres puntos que se muestran en las expresiones (4. 4.) y (4. 5.), respectivamente:

$$\sigma_f = \frac{3 \times Q \times L_a}{2 \times b \times d^2} \quad (4. 4.)$$

$$\varepsilon_f = \frac{6 \times D \times d}{L_a^2} \quad (4. 5.)$$

siendo  $Q$  la carga aplicada,  $L_a$  la distancia entre apoyos,  $D$  la máxima deflexión en el centro de la muestra,  $b$  y  $d$  el ancho y espesor de la misma, respectivamente. Se graficaron las curvas tensión versus deformación, y se determinó el valor de resistencia máxima en flexión de cada muestra. El módulo elástico tangente se calculó a partir de la expresión (4. 6.), teniendo en cuenta la pendiente ( $m$ ) de la curva carga versus deflexión de cada muestra.

$$E_f = \frac{L_a^3 \times m}{4 \times b \times d^3} \quad (4. 6.)$$

#### 4.2.2.4. Ensayo de Impacto por Caída de Dardo

En la mayoría de las aplicaciones de los laminados decorativos de alta presión, éstos pueden estar expuestos a cargas de impacto. Para caracterizar la respuesta mecánica frente a este tipo de cargas, se decidió utilizar una configuración que reproduzca de la mejor manera posible las condiciones de carga en servicio, por lo que se realizaron ensayos de impacto biaxial por caída de dardo.

Según las recomendaciones de la norma ASTM D5628–96 (2001). Se utilizó una máquina Fractovis Gravity Drop CEAST 6789 (Italia), equipada con un dardo de acero de 12,7 mm de diámetro y un soporte de 76 mm de diámetro. La misma se muestra en la Fig. 4. 4.



**Fig. 4. 4.** Máquina de ensayos Fractovis CEAST 6789.

Se utilizaron 4 muestras de forma cuadrada de cada tipo de laminado de

distinto espesor. En este tipo de ensayo, el dardo cae libremente, desde una altura prefijada ( $h$ ) de 0,625m, con un sistema de masas variable ligado a él. Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente, a una velocidad de 3,5m/seg, con una masa total de 18,490 kg, y un valor de energía impuesta de 113,25 J. La masa utilizada no se modificó durante los ensayos ya que se verificó que la energía absorbida en el impacto no superó el 20% de la energía impuesta, condición requerida por norma (ASTM D5628-06 2006). Esto significa que la energía disponible utilizada para la prueba debe ser tal que la desaceleración de la velocidad del percusor no sea más que un 10% desde el inicio de la prueba hasta el final de ensayo, para asegurar que la muestra sea perforada a una velocidad aproximadamente constante.

Durante el ensayo se obtuvo un registro de carga, velocidad del percusor y tiempo. Con estos datos se determinó el desplazamiento del percusor con la integral de la velocidad ( $v$ ) respecto del tiempo ( $t$ ), como se indica en la expresión (4. 7.).

$$\delta(t) = \int_0^t v(t) \times dt \quad (4. 7.)$$

El desplazamiento inicial  $\delta_0$  se fijó igual a cero, correspondiente al desplazamiento en el instante previo al impacto de la placa. Se graficaron las curvas carga ( $Q$ ) –desplazamiento ( $\delta$ ), y se calculó el área bajo la curva, correspondiente a la energía absorbida durante el impacto, como indica la siguiente expresión:

$$E_{abs} = \int_0^x Q(\delta) \times d\delta \quad (4. 8.)$$

Para poder comparar materiales con distintos espesores, se calculó la energía absorbida por unidad de espesor de material o laminado. Se determinó además la carga máxima alcanzada en el impacto y el índice de ductilidad como indica la ecuación (4.9).

$$I_d = \frac{E_t - E_i}{E_t} \quad (4.9.)$$

donde  $E_t$  es la energía total requerida para perforar completamente la probeta y  $E_i$  la energía de inicio del daño. La diferencia de la  $E_t$  y  $E_i$  es la energía de propagación ( $E_p$ ). Este parámetro provee información acerca de la cantidad relativa de energía total que es utilizada para propagar las fisuras. Es decir, cuanto más cercano al valor de la unidad sea este índice, mayor será la proporción de energía absorbida utilizada para propagar las fisuras después del punto de carga máxima. Sin embargo, un valor cercano a cero, indica que la mayor parte de la energía fue absorbida antes que se produzca el primer evento significativo de daño (Helfinstine, 1977). Para el cálculo del área total de la etapa inicial, se consideró el área debajo de la curva hasta este último punto (Driscoll, 1987).

La correcta interpretación de los resultados de un ensayo de impacto permite identificar distintos puntos característicos y etapas correspondientes a los distintos modos de falla, según Knackal e Ireland (1986). En la Fig. 4. 5. se identifican las distintas etapas anteriormente mencionadas. En la zona inicial de la curva (hasta el punto A), se observan oscilaciones típicas de la carga requerida para acelerar la muestra desde cero a la velocidad del punzón, y de los efectos dinámicos inherentes al ensayo. El punto B indica el punto de daño incipiente, y se caracteriza por una disminución en la carga, que coincide con la aparición de las primeras fisuras radiales. La carga máxima se alcanza en el punto C. Este punto representa la carga necesaria para que las fisuras previamente iniciadas comiencen a propagar y se refiere usualmente como la resistencia al impacto. La etapa previa a este punto corresponde a la de iniciación de daño, mientras que la etapa de propagación comienza a partir de este punto. En la misma figura se muestra la forma de la curva de energía en función del desplazamiento con ambas etapas marcadas -curva roja-. Finalmente, el comienzo de la falla inestable, o delaminación, se indica en el punto D.

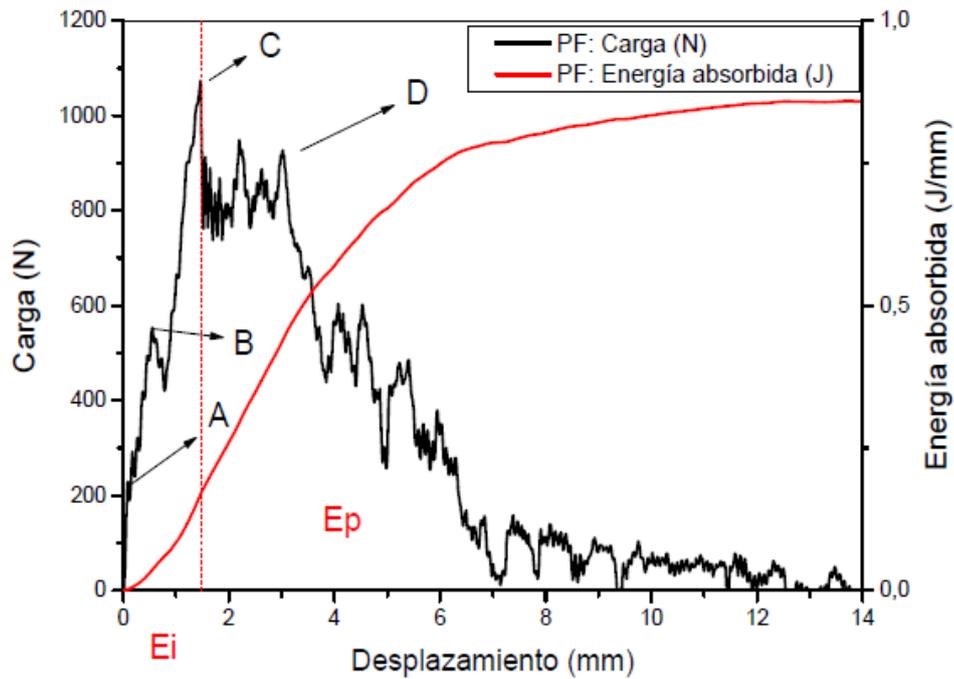
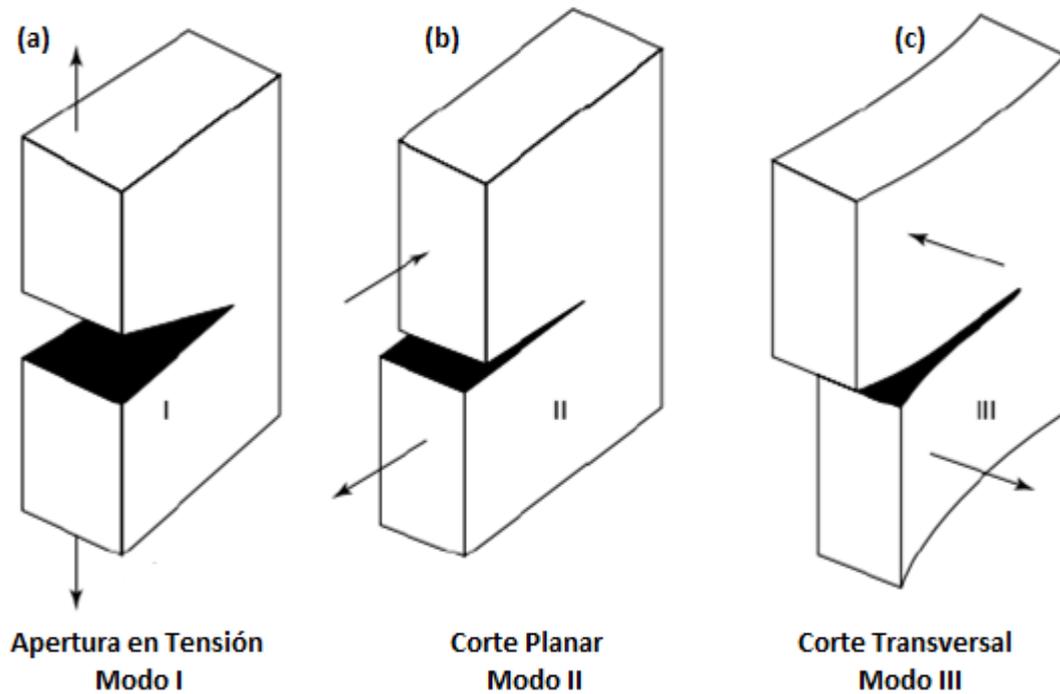


Fig. 4. 5. Curvas de energía absorbida y carga en función del desplazamiento.

#### 4.2.2.5. Ensayo de Fractura Interlaminar

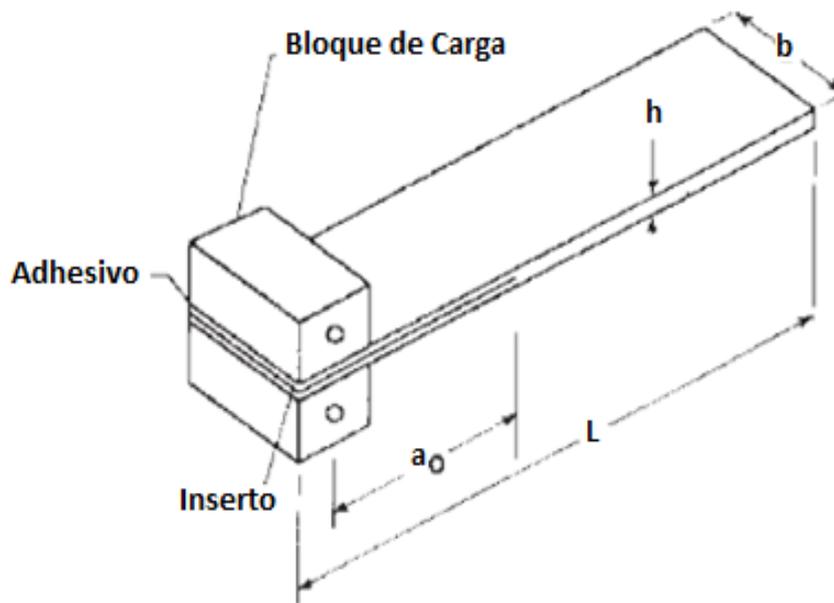
El crecimiento de una fisura interlaminar puede ocurrir bajo una combinación de tres modos de apertura básicos, denominados Modo I, Modo II y Modo III, como se muestra en el esquema de la Fig. 4. 6. Estos modos están basados en los movimientos relativos de las superficies de una fisura. Uno de los ensayos más comunes es el de fractura interlaminar en Modo I que se desarrolla a continuación (Greene, 1999; Hertzberg, 1996; Zhao, 2011).



**Fig. 4. 6.** Modos de propagación de fisura: (a) Modo I (apertura en tensión), (b) Modo II (corte planar), (c) Modo III (corte transversal) (Mitchell, 2004).

Los ensayos de fractura interlaminar en Modo I se realizaron de acuerdo a la norma ASTM D5528-01 (2001). Con el objetivo de determinar la tenacidad a la fractura interlaminar ( $G_{Ic}$ ) y el módulo elástico de la viga en flexión ( $E_{DCB}$ ) longitudinal y transversal a las fibras, se utilizaron muestras rectangulares tipo viga en doble voladizo (DCB, del inglés “Double Cantilever Beam”), cuya geometría se presenta en la Fig. 4. 7.

Para los ensayos, se utilizó una máquina universal INSTRON modelo 4467 (Estados Unidos), equipada con una celda de carga de 500 N. Los ensayos se llevaron a cabo a una temperatura de 23 °C y una velocidad de travesa de 2 mm/min. La carga se aplicó a través de bloques de aluminio adheridos a los extremos de las muestras, como se indica en la Fig. 4. 7.



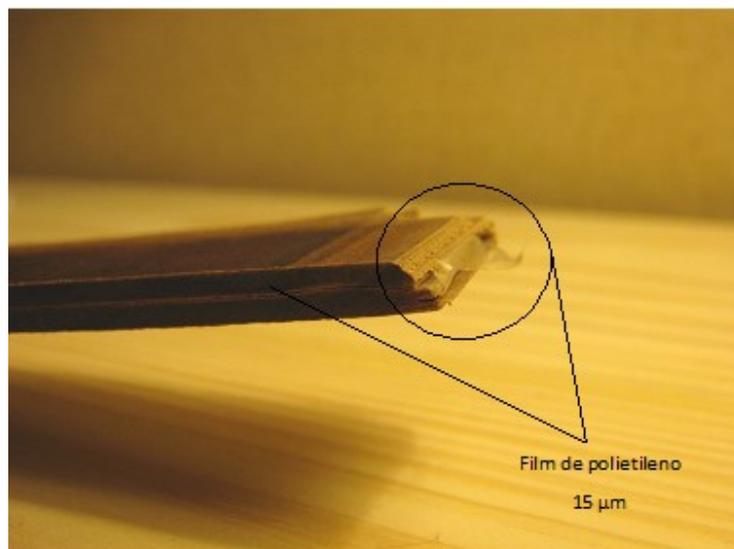
**Fig. 4. 7.** Esquema de la geometría DCB [ASTM D5528-01 (2001)].

Durante el ensayo se registraron simultáneamente la carga, el desplazamiento de los puntos de aplicación de carga y la longitud de la fisura. Esta última se determinó con la ayuda de una cámara de video de alta resolución y una escala graduada adherida a la probeta. Se aplicó sobre el borde de la probeta una fina capa de tinta blanca para incrementar el contraste y facilitar la lectura de la escala. La configuración del ensayo se muestra en la Fig. 4. 8.



**Fig. 4. 8.** Configuración del ensayo de delaminación.

Con el fin de evaluar las propiedades a la fractura interlaminar, durante el apilamiento de las láminas, se incorporó un defecto artificial mediante un inserto ubicado entre las dos láminas centrales (12 y 13). Se utilizó film antiadherente de polietileno de 10-15 micrones de espesor (Fig 4. 9).



**Fig 4. 9.** Inserto de polietileno en probetas destinadas a ensayos de fractura interlaminar

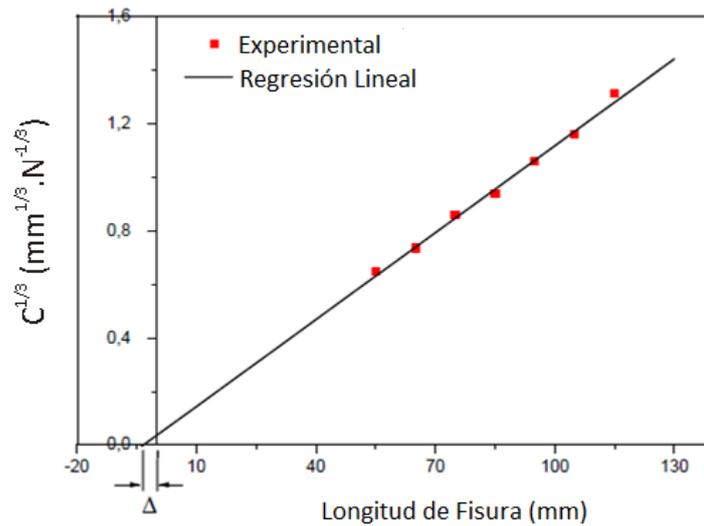
Los valores de  $G_{Ic}$ , energía de fractura interlaminar crítica en modo I, se pueden determinar a partir de los valores de carga,  $Q$ , desplazamiento,  $\delta$ , ancho de la muestra,  $w$ , y longitud de la grieta,  $a$ , mediante la expresión de la ec. (4. 10) de la teoría clásica de la viga (Diehl, 2005).

$$G_{Ic} = \frac{3 \times Q \times \delta}{2 \times w \times a} \quad (4. 10.)$$

Sin embargo en la práctica, los brazos de la muestra no se encuentran perfectamente sujetos, lo que lleva a una pequeña rotación en el frente de la delaminación (Hodgkinson, 2000). Esto conduce a una sobreestimación del valor de  $G_{Ic}$ . Por consiguiente, en este trabajo se utilizó la teoría de la viga modificada (MBT, del inglés "Modified beam theory"), que tiene en cuenta un factor de corrección  $\Delta$  para incluir este efecto. De esta manera, el efecto de rotación se representa como un aumento aparente en la longitud de la delaminación,  $a+\Delta$ , expresando el valor de  $G_{Ic}$  como indica la siguiente expresión:

$$G_{Ic} = \frac{3 \times Q \times \delta}{2 \times w \times (a + \Delta)} \quad (4. 11)$$

El factor de corrección  $\Delta$  se determinó a partir de una regresión lineal de la raíz cúbica de la complianza ( $C=\delta/Q$ ) en función de la longitud de la grieta  $a$ , y la intersección con el eje x, como se muestra en la Fig. 4. 10.



**Fig. 4. 10.** Determinación de  $\Delta$  por MBT.

Con este método, además, se determinó el módulo elástico de la viga en flexión ( $E_{DCB}$ ), mediante la ec. (4. 12.), donde  $h$  corresponde al espesor de cada muestra.

$$E_{DCB} = \frac{64 \times (a + |\Delta|)^3 \times Q}{\delta \times w \times h^3} \quad (4. 12.)$$

En la Fig. 4. 11. (Hodgkinson 2000; Moore y col. 2001) se muestran los principales puntos determinados en el ensayo de fractura interlaminar.

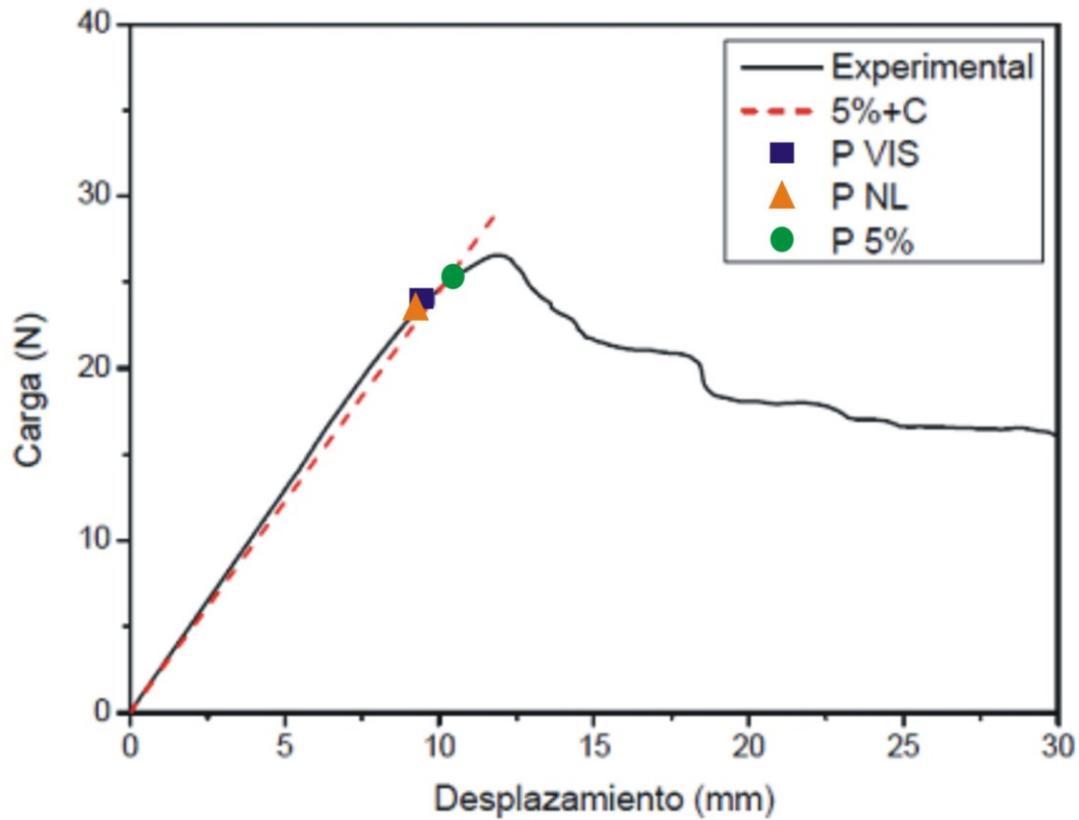


Fig. 4. 11. Curva Carga-Desplazamiento y puntos característicos de iniciación de fractura interlaminar.

Los puntos corresponden a:

- Iniciación mediante observación visual (PVIS): que corresponde a la carga en el punto donde se observa que la fisura comienza a moverse, a partir del extremo del inserto o defecto artificial.
- Iniciación determinada por la desviación de la linealidad (PNL): en las curvas carga-desplazamiento existe una zona no lineal antes de alcanzar la carga máxima. El punto en el cual comienza esta desviación se supone que corresponde al inicio de la delaminación desde el centro del inserto, dentro de la muestra.
- Iniciación a partir del 5% o máximo: el punto 5% corresponde al punto que interseca la curva carga-desplazamiento con la recta de la complianza

incrementada en un 5%. Si la carga máxima ocurre antes de este punto se debe considerar el máximo como el punto de iniciación.

### 4.2.3. Propiedades Finales de los Laminados Industriales

#### 4.2.3.1. Resistencia al Agua Hirviendo

Se realizaron ensayos de acuerdo a la norma IRAM 13367. Se cortaron 3 probetas cuadradas de 50 mm de lado y se lijaron sus bordes. Se midió el espesor en los 4 vértices de cada probeta. Luego se sumergieron en agua hirviendo durante 2 h (Fig. 4. 12.) y se dejaron enfriar durante 15 min. en agua destilada a temperatura ambiente. Se secaron y se volvieron a pesar y a medir los espesores de los 4 vértices. Se determinaron los incrementos de masa y espesor promedio para cada probeta.



**Fig. 4. 12.** Representación del ensayo de resistencia al agua hirviendo.

#### 4.2.3.2. Impacto por Caída de Bola

Se siguieron los lineamientos de la norma IRAM 13370. Se cortó una probeta rectangular de 240×320 mm. Se dejó caer libremente la bola de acero inoxidable (38,1 mm de diámetro y 226,80 g) desde una altura ( $h=760$  mm) sobre la superficie del laminado (Fig. 4. 13). Se efectuaron cuatro impactos distantes al menos 60 mm de los bordes de la probeta. La bola debe golpear una sola vez sobre la superficie de la probeta. El cambio visual del acabado superficial (rotura, depresión, etc) en la zona del golpe de la bola determina si el laminado es afectado o no.



Fig. 4. 13. Equipo empleado en el ensayo de caída de impacto.

### 4.3. Resultados y Discusión

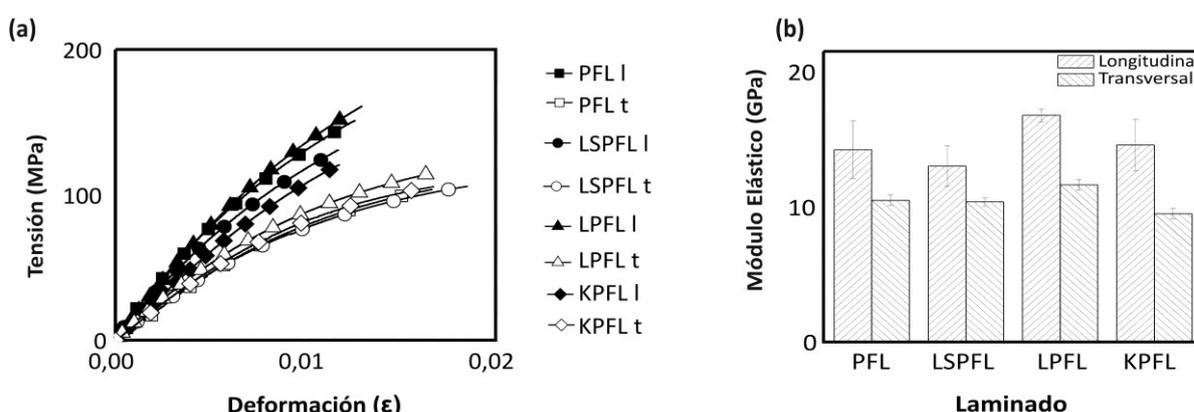
La densidad obtenida para cada laminado se presenta en la Tabla 4. 2. Se observa que la máxima diferencia encontrada no supera el 3,5% y que este valor se encuentra dentro del error de la técnica empleada. Se considera que todas las resinas tienen una densidad similar. A pesar de esta similitud y que los laminados poseen el

mismo contenido de fibras, la diferencia se puede atribuir a una posible porosidad en el papel originada durante el proceso de fabricación (Nordin, 2001).

**Tabla 4. 2.** Densidad de los distintos laminados

Laminados	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
PFL	1,36 (±0,02)
LSPFL	1,41 (±0,02)
LPFL	1,40 (±0,02)
KPFL	1,41 (±0,02)

Los resultados de ensayos de tracción que se presentan en la Fig. 4. 14. a. muestran las curvas de tensión-deformación para una probeta de PFL, LSPFL, LPFL y KPFL en la dirección longitudinal y transversal. En todos los casos, se observa un comportamiento elástico lineal seguido por una pequeña zona no lineal hacia el final de las curvas. Existen diferencias considerables entre las curvas de las pruebas en las direcciones longitudinal y transversal. Los valores medios y la desviación estándar para todos los ensayos se presentan en la Fig. 4. 14. b.



**Fig 4. 14.** (a) Ensayo de tracción para una probeta. (b) valores medios de módulo elástico.

Tanto los laminados PFL como los modificados poseen un valor de módulo mayor en dirección longitudinal respecto de la dirección transversal. De esta manera se verifica la presencia de anisotropía en todos los laminados. Asimismo, se observó que la modificación de la resina con los distintos tipos de lignina, no produjo un

cambio apreciable en el módulo elástico de los laminados.

En este ensayo no se determinó la resistencia máxima a la tracción, debido a que la mayoría de las muestras fallaron dentro de la zona de agarre de la mordaza. De acuerdo a la norma utilizada, ASTM D 3039 (2000), estos resultados no son confiables, por lo que los valores de resistencia no fueron reportados. Consecuentemente, se realizaron ensayos con muestras donde se utilizaron “tabs” en las zonas de contacto con las mordazas, para evitar el deslizamiento, pero en todos los casos falló el adhesivo por lo que los datos no se registraron. Todas las muestras con esta configuración fallaron de la misma manera. Se observó que en las superficies existe una mala adhesión entre las láminas, ya que si se utiliza una menor presión de sujeción en las mordazas durante el ensayo se produce el deslizamiento de la probeta. Este comportamiento se observó tanto en las muestras tradicionales como en las modificadas con lignosulfonato.

Las curvas tensión-deformación obtenidas en los ensayos de flexión para los distintos sistemas se presentan en la Fig. 4. 15. a., observándose un comportamiento inicial lineal, seguido de una pequeña parte no lineal, hasta alcanzar el valor de máxima tensión. Luego la resistencia cae abruptamente, sin que se produzca la ruptura total. La carga remanente puede atribuirse a los pequeños ligamentos de papel que permanecen unidos luego de la rotura principal. El material ya ha perdido totalmente su integridad estructural. Se puede ver que con la modificación de la resina, en todos los casos se obtiene mayor deformación en las muestras, tanto en dirección longitudinal como transversal. Se determinó el valor de resistencia máxima en flexión y módulo elástico de cada muestra, como se muestra en la Fig. 4. 15. b. y la Fig. 4. 15. c. La resistencia máxima fue coincidente con la resistencia a la rotura del material en todas las muestras.

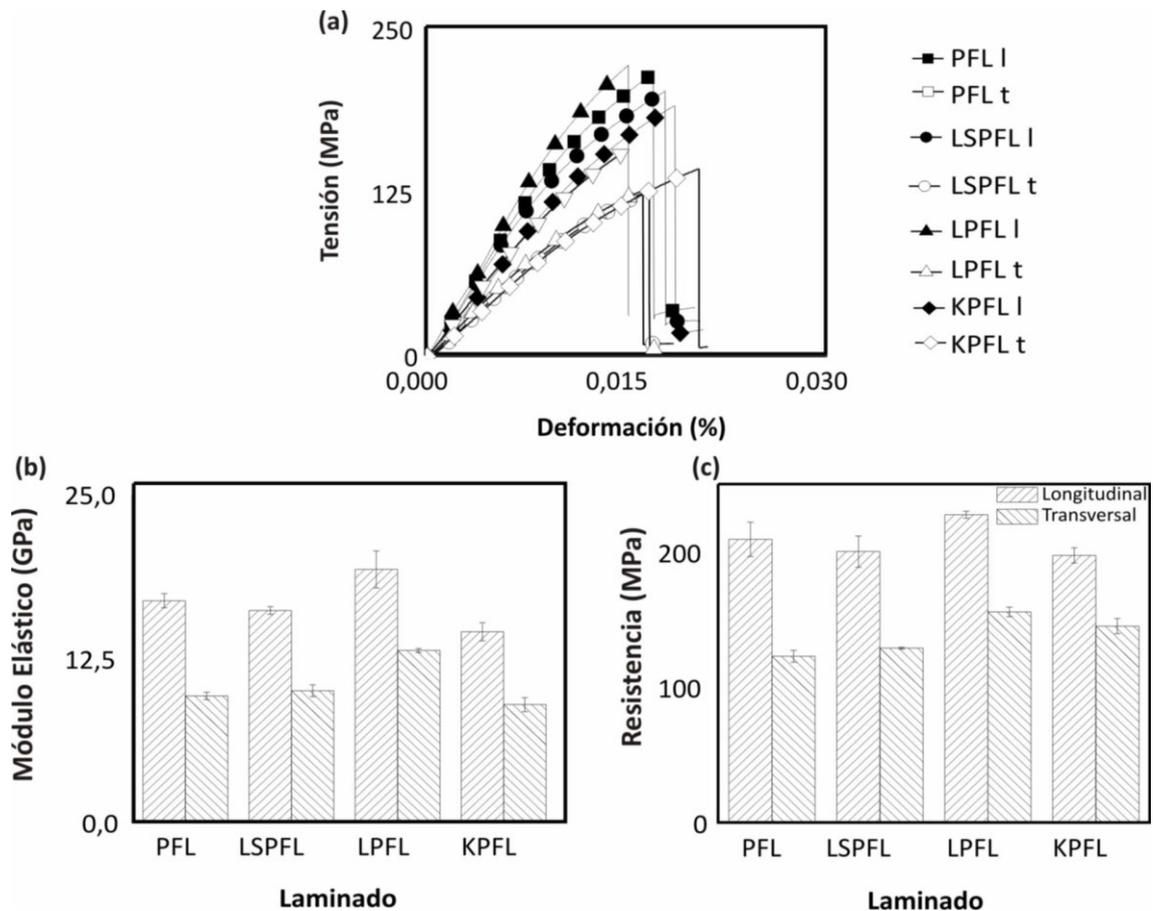
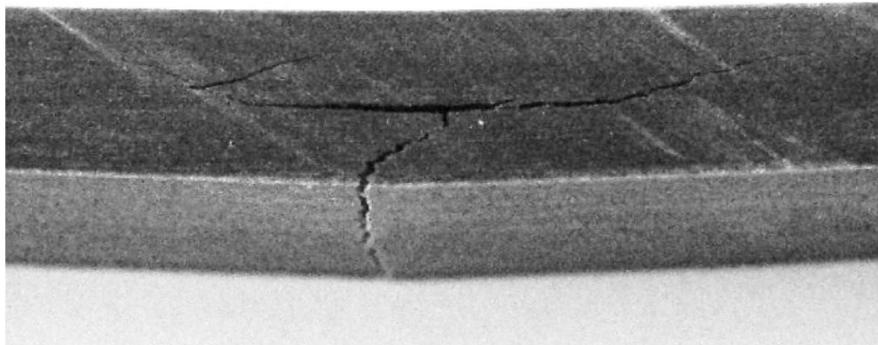


Fig 4. 15. (a) Ensayo de flexión de una probeta. (b) Modulo elástico medio de los distintos laminados. (c) Resistencia máxima a la flexión.

La resistencia a la flexión resulta similar entre los distintos materiales. Sin embargo, existe una clara diferencia entre los laminados longitudinales y transversales, como se encontró en los resultados del ensayo de tracción uniaxial. La resistencia es máxima en la dirección longitudinal ya que los esfuerzos de tracción actúan en la misma dirección de las fibras. Como era de esperar, este efecto también se observa en el análisis del módulo elástico. En los laminados PFL y LPFL no existe una gran variación en el módulo, sin embargo se observa una leve tendencia a la disminución del mismo con el agregado de los distintos modificadores. Esto se puede ver en la Fig. 4. 15. a. Los laminados KPFL en dirección longitudinal presentan una disminución del 14%, respecto de PFL. En lo que respecta a la dirección transversal, esta tendencia no es apreciable si se tienen en cuenta los valores de desviación estándar.

Al comparar los resultados de  $E'$  obtenidos en el Cap. 3 (Tabla 3. 7.) para los ensayos de DMTA, se observaron tendencias similares con los modulos de flexión hallados en este Capítulo.

La Fig. 4. 16. muestra la fotografía tomada luego del ensayo de una probeta de laminado KPFL. Se puede ver que el principal modo de falla ocurre por tracción en la superficie opuesta a la aplicación de carga, que aparece como una fisura en dirección del espesor. En todos los casos se observa claramente este tipo de daño. El mecanismo de falla por tracción se encuentra acompañado por delaminación de las capas que componen el material, que en la imagen se pueden ver como fisuras en la dirección de la longitud de la muestra.



**Fig. 4. 16.** Fotografía de una muestra de laboratorio KPFL ensayada en flexión.

En relación al ensayo de impacto, las curvas carga-desplazamiento obtenidas para cada tipo de laminado se presentan en la Fig. 4. 17. a. A efectos de poder comparar muestras de distinto espesor, los resultados se expresan como carga por unidad de espesor en función del desplazamiento. En todos los casos la carga máxima se alcanza en los instantes iniciales de desplazamiento, con una gran cantidad de energía absorbida posterior a ese punto. Se observan valores de carga aproximadamente constantes cercanos a los 100N/mm. Esta corresponde a la fuerza que necesita el percusor para atravesar la muestra, una vez impactada, al empujar las láminas en la cara opuesta que sólo han sido despegadas. Por lo que en el análisis de

energía absorbida, este efecto no se ha tomado en cuenta.

Se obtuvieron valores de energía de impacto similares entre los laminados PFL y LPFL. Tanto en los resultados experimentales de energía absorbida como de carga máxima se observa una dispersión importante, lo cual es normal encontrar en este tipo de ensayo. El promedio y la desviación estándar por unidad de espesor de ambos resultados se muestran en la Fig. 4. 17. b.

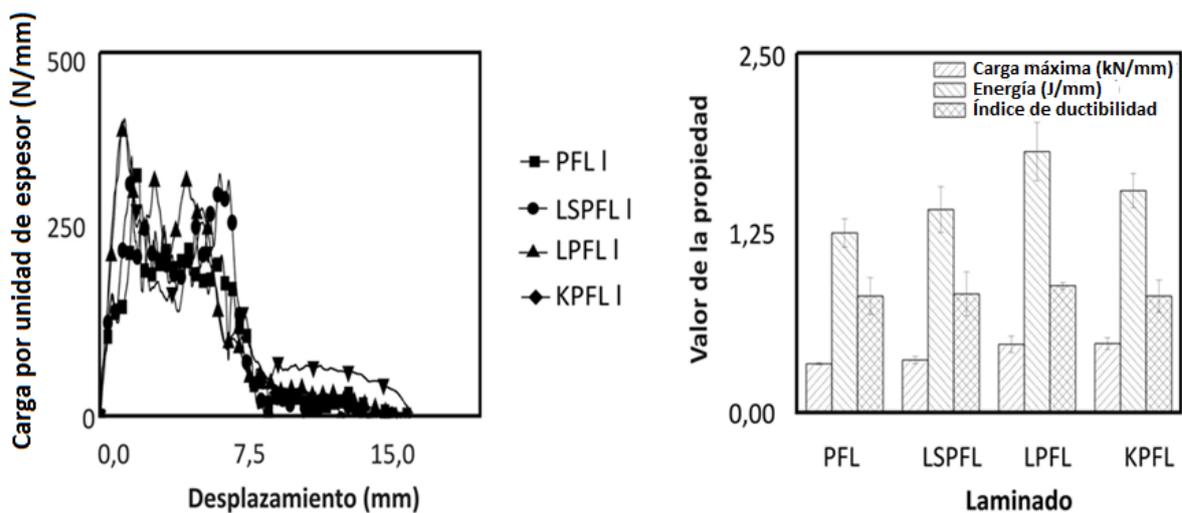
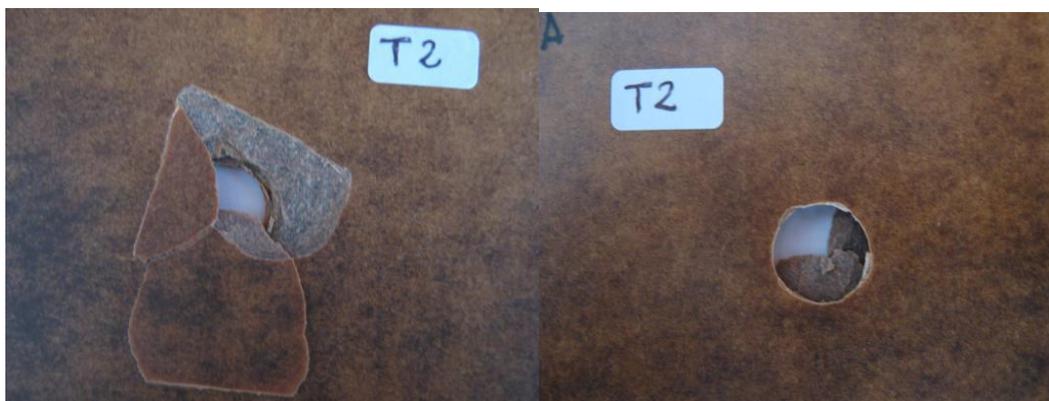


Fig. 4. 17. (a) Ensayo de impacto en una probeta. (b) Valores promedio obtenidos del ensayo.

Según Abrate (2011), el daño que se produce durante el impacto en estructuras de materiales compuestos laminados involucra tres tipos de fenómenos físicos: la fisuración de la matriz, delaminación, y la falla de la fibra. La matriz puede fallar principalmente a través de dos tipos de mecanismos, tracción y corte. En la superficie traccionada, opuesta a la de contacto con el dardo, se observan fisuras en dirección del espesor debido al esfuerzo de tracción producido por flexión. Mientras que los mecanismos de corte en el área de contacto hasta la mitad del espesor aproximadamente, forman fisuras a 45° del eje de aplicación de la carga. Los esfuerzos de tracción producidos por esfuerzos de flexión aumentan con la distancia a la fibra neutra. Esta diferencia de deformación entre las fibras contiguas produce

delaminación en modo II. La delaminación en modo I puede ocurrir cuando existe la apertura de las láminas. Por lo que en este caso se puede convertir en modo mixto. Finalmente, la falla de la fibra ocurre una vez producida la delaminación y puede encontrarse principalmente en la superficie traccionada (Abrate, 2011; Tamin, 2012).

El modo de falla general encontrado en las placas de los distintos materiales es similar, como se observa en las fotografías de la Fig. 4. 18. y 4. 19. Se puede ver que el dardo perfora parcialmente la placa, hasta un cierto espesor, y luego la superficie opuesta a la de contacto falla por delaminación. Hay evidencia de delaminación en la superficie de tracción y perforación de la cara impactada por el dardo. Sin embargo, en el caso de los KPFL de mayor espesor, se observa un cambio en el modo de falla. Estas muestras presentan mayor despegue de láminas cercanas a la superficie opuesta al impacto respecto de LPFL y PFL. Este efecto se verifica en las curvas carga-desplazamiento analizadas anteriormente.

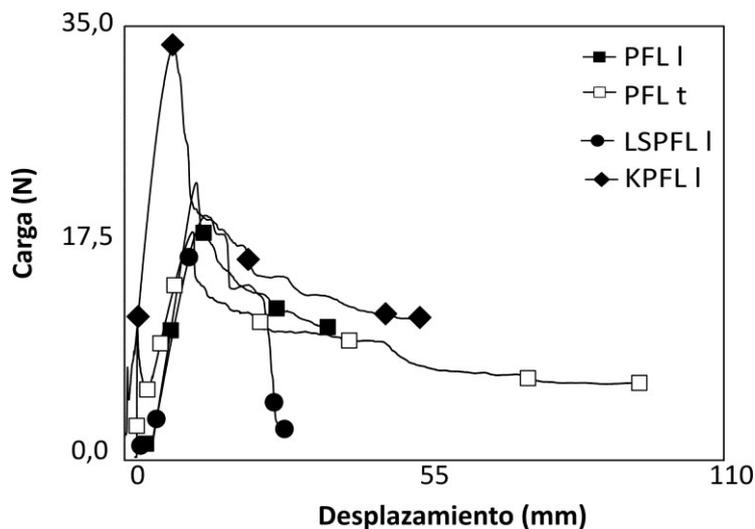


**Fig. 4. 18.** Fotografías de una muestra PFL luego del impacto. (a) Superficie traccionada. (b) Superficie en contacto con el dardo.



**Fig. 4. 19.** Fotografías de una muestra KPFL luego del impacto. (a) Superficie traccionada. (b) Superficie en contacto con el dardo.

En la Fig. 4. 20. se muestran las curvas carga-desplazamiento correspondientes al ensayo de delaminación. En algunos ensayos, durante el comienzo de la delaminación, se observaron altos valores de  $G_{Ic}$ . Este efecto, encontrado en los cuatro materiales, puede atribuirse a una acumulación de resina en el borde del inserto (Moore y col., 2001), por lo que esos puntos fueron descartados del análisis. Asimismo, en los laminados KPFL, 6 muestras fueron descartadas ya que se observaron cambios en el plano de propagación dado por errores en la colocación del inserto durante el apilamiento de las láminas.



**Fig.4. 20.** Curvas Carga-Desplazamiento en delaminación de algunos laminados.

A partir de estas curvas se pueden determinar los puntos característicos de la iniciación de la fractura interlaminar, Los valores de  $G_{Ic}$  obtenidos para cada material se presentan en la Fig. 4. 21. a. Se determinó además el módulo elástico de la viga en flexión ( $E_{DCB}$ ) para cada caso y se muestra en la Fig. 4. 21. b.

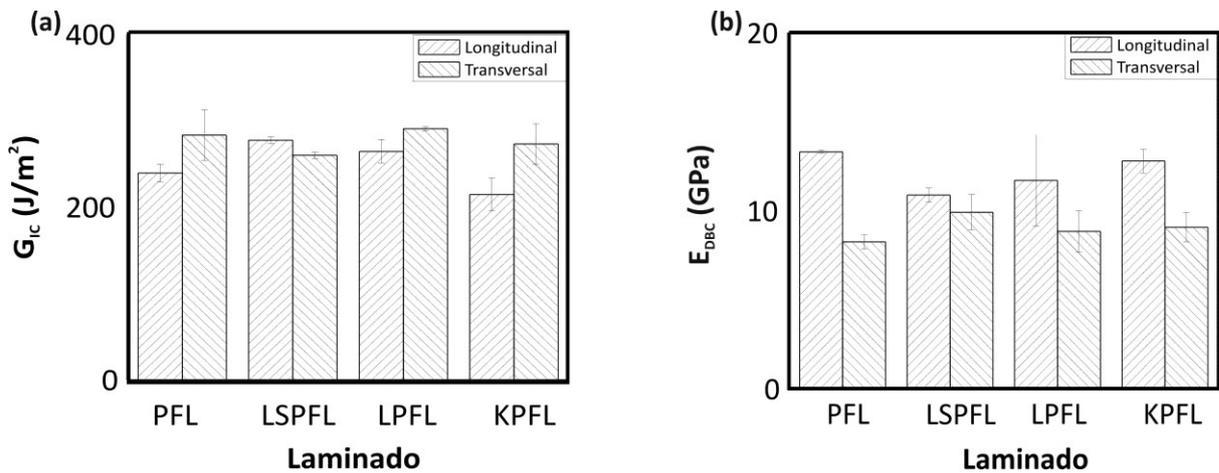


Fig 4. 21. (a) Energía de fractura interlaminar  $G_{Ic}$  de los distintos laminados. (b) Módulo de la viga en flexión de los distintos laminados.

Tanto los laminados PFL, como aquellos LPFL Y KPFL, liberan una cantidad de energía  $G_{Ic}$  similar. Con respecto a la orientación de las fibras, no se encuentra una tendencia apreciable. Esto se debe a que la carga es aplicada en el eje del espesor, perpendicular a cualquier dirección respecto de las fibras.

El  $E_{DCB}$  de los distintos materiales no presenta variación respecto de los valores de desviación estándar, como se observa en la Fig. 4. 21. b. De acuerdo al módulo elástico obtenido en los ensayos de flexión en tres puntos, estos valores resultan comparables. Según lo mencionado por Moore y col. (2001), el módulo calculado en este tipo de ensayos suele ser mayor que el obtenido en un ensayo de flexión en tres puntos, y se atribuye generalmente a la ocurrencia de efectos del tipo de “bridging fibre” en el cual las fibras aumentan la resistencia a la rotura (Sørensen y col. 2008). Esto no ha sido observado en nuestros resultados.

Todos los resultados se compararon estadísticamente mediante análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de confianza del 95% implementando el software libre R program versión 2.15.1.

Para las mediciones de flexión y tracción se propuso un diseño bifactorial 2×2 donde los factores fueron el tipo de material (PFL, LSPFL, LPFL y KPFL) y la orientación de la fibra (longitudinal y transversal). Para las mediciones de impacto se propuso un diseño unifactorial completamente aleatorizado por ser las mediciones independientes de la dirección de la fibra.

Se comprobó la idoneidad de los modelos (errores independientes y distribuidos normalmente con media cero y variancia constante para todos los niveles del factor) y se observó que las mediciones de resistencia a la flexión y módulo de tracción no cumplían con los supuestos de homocedastidad y normalidad de los residuos. Por tal motivo, para estas mediciones se adoptó un ANOVA modificado no paramétrico que emplea como teoría el test de permutaciones.

En la Tabla 4. 3. se presentan los valores medios de las mediciones de propiedades mecánicas y en la Tabla 4.4. el nivel de significancia  $p$  obtenido a partir de los ensayos y en combinación con el tratamiento estadístico.

**Tabla 4. 3.** Laminados de laboratorio: propiedades mecánicas medias

	Tracción		Flexión		Impacto*		Delaminación	
	E (GPa)	E (GPa)	$\sigma$ (MPa)	Carga Máxima (kN/mm)	Energía (J/mm)	$G_{IC}$ (J/m <sup>2</sup> )	E (GPa)	
PFLI	14,26	16,91	209,7	0,34	1,25	239,8	13,30	
PFLt	10,53	9,66	123,3			283,6	8,24	
LPFLI	13,05	16,17	200,5	0,36	1,41	277,8	10,87	
LPFLt	10,41	10,06	129,2			260,2	9,90	
LSPFLI	16,82	19,29	227,8	0,47	1,81	264,7	11,70	
LSPFLt	11,67	13,12	156			291,0	8,83	
KPFLI	14,62	14,55	197,8	0,48	1,54	214,9	12,77	
KPFLt	9,53	9,00	145,5			273,4	9,06	

\* No se tuvo en cuenta la dirección de las fibras de papel en este ensayo.

**Tabla 4. 4.** Laminados de laboratorio: análisis estadístico (ANOVA) de las propiedades mecánicas.

Test	Medida	Valor $p$ ANOVA	
		Material	Orientación
Ensayo de Tracción	Módulo Elástico (GPa)	$1 \times 10^{-3}$	$< 2 \times 10^{-16}$
Ensayo de Flexión	Módulo Elástico (GPa)	$< 2 \times 10^{-16}$	$< 2 \times 10^{-16}$
	Resistencia (MPa)	$6,77 \times 10^{-6}$	$< 2 \times 10^{-16}$
Impacto por caída de bola	Energía Absorbida (J/mm)	$1,4 \times 10^{-4}$	—
	Carga Máxima (kN/mm)	$< 2,6 \times 10^{-4}$	—
Fractura Interlaminar	$G_{IC}$ (J/m <sup>2</sup> )	0,11	$3,6 \times 10^{-3}$
	$E_{DBC}$ (GPa)	0,77	$2,9 \times 10^{-8}$

\*  $p$  es el nivel de significancia ( $p = 0,05$  para un nivel de confianza del 95%). Si  $p < 0,05$  existen diferencias significativas entre las muestras. Si  $p > 0,05$  no existen diferencias significativas entre las muestras.

El análisis de los resultados obtenidos permite identificar la contribución de la sustitución parcial de P por lignina en el desempeño mecánico de los materiales estudiados. En los ensayos de tracción y de flexión las propiedades del laminado son controlados por las hojas de papel cuya anisotropía influye fuertemente en la respuesta. Las pruebas de impacto presentan la influencia del fallo adhesivo de la resina con el papel. Por otra parte, la fractura interlaminar no mostró diferencias significativas entre los laminados.

Por último, con el fin de realizar comparaciones múltiples entre los materiales, se realizó la prueba de Tukey no paramétrico que se implementó para los ensayos de tracción, flexión y la prueba de impacto. Los resultados se muestran en la Tabla 4. 5.

**Tabla 4. 5.** Valor  $p$  en Test de Tukey.

Materiales	Test				
	Ensayo de Tracción	Ensayo de Flexión		Test de Impacto	
	Módulo Elástico (GPa)	Módulo Elástico (GPa)	Resistencia (MPa)	Energía Absorbida (J/mm)	Carga Máxima (kN/mm)
PFL-LPFL	0,30	<b>0</b>	<b><math>7,3 \times 10^{-5}</math></b>	<b><math>1,0 \times 10^{-4}</math></b>	<b><math>2,8 \times 10^{-3}</math></b>
PFL-LSPFL	0,14	0,14	0,92	0,36	0,70
PFL-KPFL	0,35	<b>0</b>	0,12	<b><math>3,6 \times 10^{-2}</math></b>	<b><math>5,9 \times 10^{-4}</math></b>
LPFL-LSPFL	<b><math>2,3 \times 10^{-3}</math></b>	<b>0</b>	<b><math>1,1 \times 10^{-5}</math></b>	<b><math>2,9 \times 10^{-3}</math></b>	<b><math>1,1 \times 10^{-2}</math></b>
LPFL-KPFL	<b><math>5,9 \times 10^{-3}</math></b>	<b>0</b>	$5,2 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-2}$	1,00
LSPFL-KPFL	0,88	<b><math>1,0 \times 10^{-7}</math></b>	<b><math>2,9 \times 10^{-2}</math></b>	0,53	<b><math>2,7 \times 10^{-3}</math></b>

De acuerdo con la Tabla 4. 4. y Fig. 4. 14., 4. 15. y 4. 17. las propiedades mecánicas aumentan en el siguiente orden:

Módulo Elástico en Tracción	PFL=LSPFL=KPFL; LSPFL=KPFL<LPFL
Módulo Elástico en Flexión	KFPL< PFL=LSPFL< LPFL
Resistencia a la flexión	LSPFL=PFL< KPFL<LPFL
Energía absorbida	PFL=LSPFL<KPFL<LPFL
Carga máxima	PFL=LSPFL<KPFL=LPFL

Como era de esperar, el laminado LPFL exhibe el mejor desempeño a la tracción, a la flexión, y el impacto probablemente como consecuencia de su elevado contenido de cenizas y azúcares en comparación con el laminado que posee lignina de

tipo Kraft (KPFL). Se observó una disminución de las propiedades mecánicas de LSPFL en comparación con LPFL. Las propiedades mecánicas de LSPFL son similares a los laminados tradicionales, pero inferiores a KPFL a excepción de módulo elástico debido probablemente al tamaño de molécula más pequeña de lignina en comparación a la molécula de lignosulfonato. Del mismo modo, el desempeño mecánico de KPFL es menor que el correspondiente a LPFL en todos los casos debido al mayor contenido de azúcares del lignosulfonato. Los resultados indican que tanto KPFL y LSPFL son adecuados para aplicaciones de laminados postformables. Además, KPFL es más apropiado que LSPFL debido a su menor módulo elástico y mayor resistencia a la flexión.

Finalmente, en la Tabla 4.6. se muestran las mediciones de las propiedades finales de los laminados industriales: PFLi, LPFLi, LSPFLi y KPFLi.

**Tabla 4.6.** Laminados decorativos industriales: propiedades finales.

	<b>Incremento</b>	<b>PFLi</b>	<b>LPFLi</b>	<b>LSPFLi</b>	<b>KPFLi</b>
<b>Resistencia al agua hirviendo</b>	<b>Masa, %</b>	8,43	10,4	10,8	8,09
	<b>Espesor, %</b>	11,7	13,2	14,4	7,48
<b>Impacto por caída de bola</b>	---	<b>No afectado</b>			

Los laminados LPFLi y LSPFLi presentan mayores incrementos de masa y espesor en comparación con el PFLi. A pesar de ello no se delaminaron ni ampollaron luego de las 2 h en agua hirviendo lo que indica una buena adhesión entre las láminas. Posiblemente este resultado sea producto de la higroscopicidad del lignosulfonato de sodio que posee elevado contenido en azufre debido a la presencia de grupos sulfónicos hidrofílicos. Se observa una buena resistencia al impacto por caída de bola para ambos laminados.

La similitud en las propiedades finales obtenidas para los laminados modificados y los tradicionales, está en concordancia con resultados reportados de

ensayos realizados en aglomerados que indicaron la posibilidad de obtener materiales de características comparables con hasta un 30% m/m de sustitución de P por ligninas (Çetin y Özmen, 2002a).

#### **4.4. Conclusiones**

En este capítulo, se obtuvieron laminados de alta presión de laboratorio e industriales mediante el empleo de una relación en peso de lignina comercial: P de 10:90. Además se realizaron pruebas mecánicas que se combinaron con técnicas estadísticas a fin de obtener una mejor evaluación de las propiedades estudiadas.

Debido a la anisotropía del papel, las propiedades mecánicas en la dirección longitudinal de las fibras de papel fueron superiores a las experimentadas en la dirección transversal. Este mismo resultado se observó en el Cap. 3. No se observaron diferencias entre los resultados obtenidos en el ensayo de fractura interlaminar, debido probablemente a un fallo adhesivo de las resinas.

Los laminados a base de lignosulfonato de sodio (LPFL) exhiben mayor resistencia a la tracción, a la flexión y las propiedades de impacto, mientras que los laminados basados en lignina de tipo Kraft (KPFL) mostraron una disminución en el módulo elástico en comparación con los laminados tradicionales. Debido a la flexibilidad de KPFL, se considera que estos laminados son más adecuados para aplicaciones de superficie curvadas. Las propiedades mecánicas de LPFL fueron similares a las correspondientes a los laminados tradicionales, haciendo de este laminado más adecuado para aplicaciones planas.

Por otro lado, para los LPFL modificados, la adición de carbohidratos durante la impregnación de papel causó una disminución en el rendimiento de las propiedades mecánicas.

Se pudo observar que es posible producir laminados a escala industrial con las propiedades pre-especificadas de la industria.

# 5. ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE LA HIDROXIMETILACIÓN DE LIGNINAS

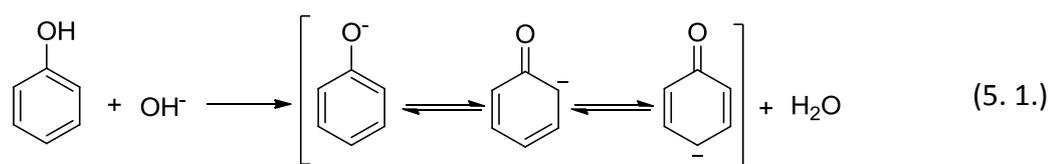
## 5.1. Introducción

Como se mencionó en el Capítulo 1, la activación de la lignina garantiza mayores reemplazos de P en la síntesis de resinas de PF y mejores propiedades mecánicas de los materiales obtenidos en comparación a los producidos a partir de lignina sin modificar (Olivares y col., 1988; Vázquez y col., 1997; Çetin y Ozmen, 2002a y b; Lewis y Lantzy, 1989).

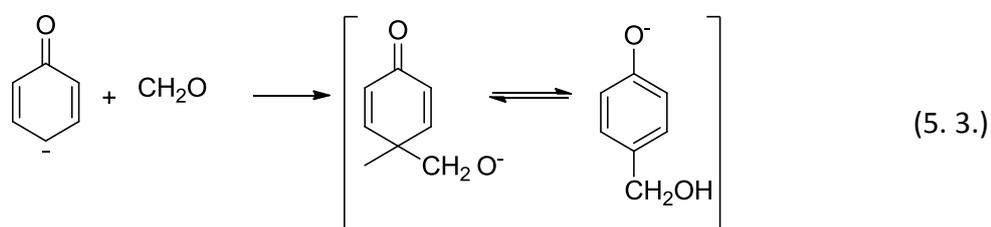
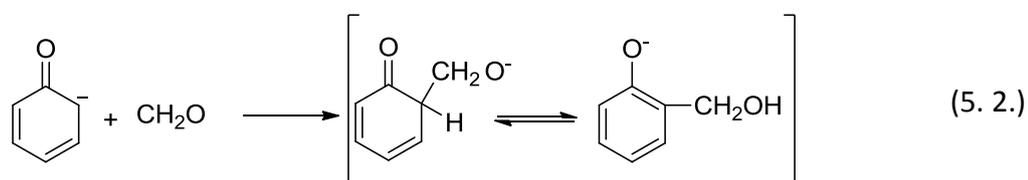
La activación de la lignina puede realizarse por distintos métodos, siendo el más empleado para la síntesis de resoles la hidroximetilación (o metilolación) con F en medio alcalino (Alonso y col., 2001). La hidroximetilación se lleva a cabo a T=40-50 °C y pH=9-12. Para la hidroximetilación de lignosulfonatos, las condiciones óptimas son T=45 °C y pH=9 (Alonso y col., 2001).

En relación al P, la reacción de hidroximetilación se conoce como reacción de Lederer-Manasse y fue observada por primera vez en 1894. Esta reacción tiene lugar a temperatura ambiente en presencia de ácidos y álcalis diluidos (Smith y March, 1994).

En la síntesis de resoles, el P reacciona con el hidróxido de sodio dando lugar a la formación del ión fenolato que se estabiliza por resonancia:

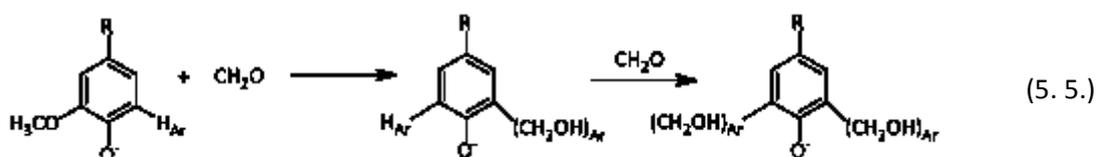
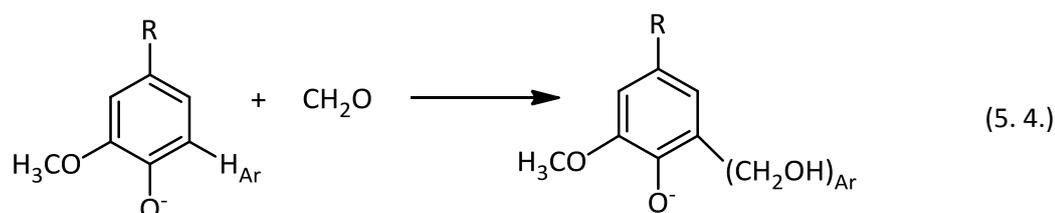


Luego, el F (CH<sub>2</sub>O) reacciona con el ión fenolato en sus posiciones *orto*- y *para*- y se generan 5 hidroximetilfenoles (pág. 7 del Capítulo 1). Este mecanismo puede describirse por las correspondientes reacciones globales de formación de *orto*- y *para*-hidroximetilfenoles:



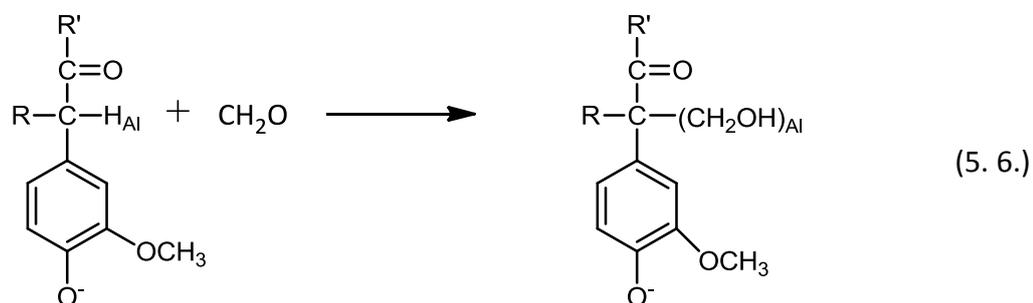
De manera similar al P, las ligninas reaccionan con una base fuerte para generar los aniones correspondientes, mientras que los fenolatos derivados de los lignosulfonatos se obtienen por disolución de las correspondientes sales en agua

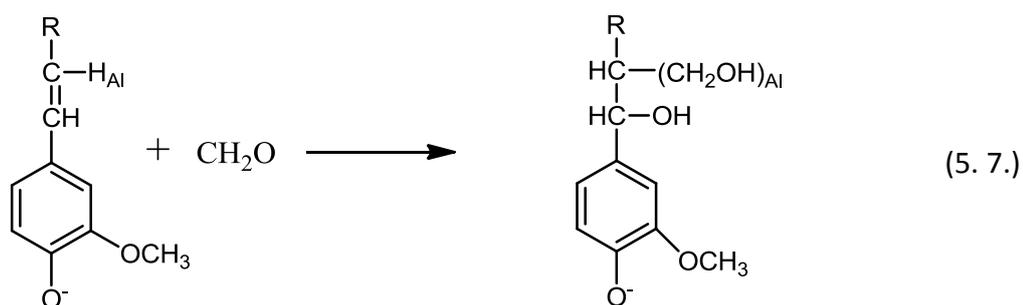
(Ernsberger y France, 1948). A diferencia del P que presenta 3 sitios reactivos, los restos G, HH, y S de la lignina presentan sólo 1, 2 o ningún sitio reactivo *orto*- por anillo, ya que las posiciones *para*- están sustituidas (Fig. 1. 12. del Capítulo 1). De esta manera, las correspondientes hidroximetilaciones de G [ec. (5. 4.)] y HH [ec. (5. 5.)] resultan:



donde  $-\text{H}_{\text{Ar}}$  y  $-(\text{CH}_2\text{OH})_{\text{Ar}}$  son los hidrógenos aromáticos y metiloles reactivos.

Además, el F puede reaccionar con los hidrógenos alifáticos ( $-\text{H}_{\text{Al}}$ ) de las cadenas alquídicas en posición *para*- de la lignina mediante las reacciones de Tollens y Prins, [ecs. (5. 6.) y (5. 7.), respectivamente] (Vazquez y col., 1999):





donde  $-(\text{CH}_2\text{OH})_{\text{Al}}$  corresponden a los metiloles alifáticos de la lignina.

La reactividad de  $-(\text{CH}_2\text{OH})_{\text{Al}} < -(\text{CH}_2\text{OH})_{\text{Ar}}$ ; y sólo los  $-(\text{CH}_2\text{OH})_{\text{Ar}}$  reaccionarán durante la síntesis de resoles para generar uniones metileno y metilén-éter por condensación con el P (Alonso, 2002). Por tal motivo, las ecs. (5. 6.) y (5. 7.) son indeseables ya que consumen F con generación de grupos hidroximetilos no reactivos. Sólo el 8-10% m/m del F reacciona por Tollens en la lignina del tipo Kraft (Marton y col., 1966; Zhao y col., 1994).

Las ecs. (5. 4.) y (5. 5.) pueden expresarse mediante la siguiente reacción global de hidroximetilación de  $-\text{H}_{\text{Ar}}$ :



Del mismo modo las ecs. (5. 6.) y (5. 7.) pueden reemplazarse por la siguiente reacción global de hidroximetilación de  $-\text{H}_{\text{Al}}$ :

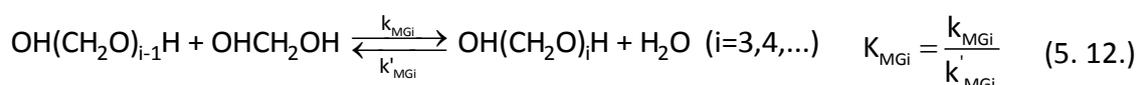
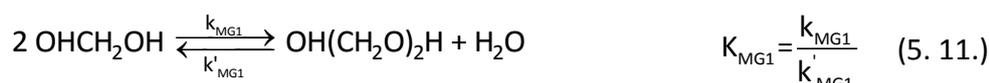


El sistema es más complejo, ya que el F presente en la solución de F sufre hidratación/deshidratación y se encuentra principalmente como metilén-glicol ( $\text{HOCH}_2\text{OH}$ ) (Walker, 1944):



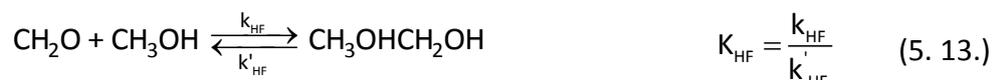
donde  $k_h$  y  $k_d$  son las constantes cinéticas de formación y de deshidratación del metilénol, respectivamente (Schecker y Schulz, 1969) y  $K_{\text{MG}}$  es la constante de equilibrio de hidratación/deshidratación del F (Siling y Akselrod, 1968).

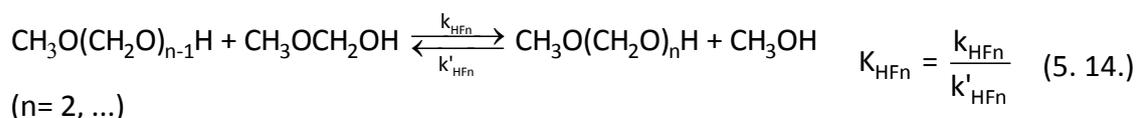
Además, el  $\text{HOCH}_2\text{OH}$  polimeriza parcialmente como poli(oximetilénol)  $[\text{OH}(\text{CH}_2\text{O})_i]$  y su solubilidad disminuye con el aumento del peso molecular precipitando como “paraformaldehído” (Walker, 1944):



donde  $k_{\text{MG1}}$ ,  $k_{\text{MGi}}$  y  $k'_{\text{MG1}}$ ,  $k'_{\text{MGi}}$  son las constantes de velocidad de reacción directa e inversa de las reacciones de formación de poli(oximetilénol), y  $K_{\text{MG1}}$  y  $K_{\text{MGi}}$  son las correspondientes constantes de equilibrio (Hahnenstein y col., 1994).

Por otro lado, el F reacciona con el metanol  $[\text{CH}_3\text{OH}]$  presente en las soluciones comerciales de F y adicionado como estabilizante (evita la precipitación de los polímeros del F) formando hemiformal  $[\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})\text{H}]$  y hemiformales superiores  $[\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_i\text{H}]$  (Hahnenstein y col., 1994):

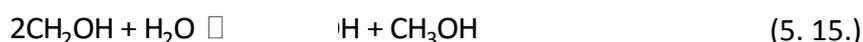




donde  $k_{\text{HF}}$ ,  $k_{\text{HF}n}$  y  $k'_{\text{HF}}$ ,  $k'_{\text{HF}n}$  son las constantes de velocidad de reacción directa e inversa de las reacciones de formación de hemiformales y  $K_{\text{HF}}$  y  $K_{\text{HF}i}$  son las correspondientes constantes de equilibrio (Hahnenstein y col., 1994).

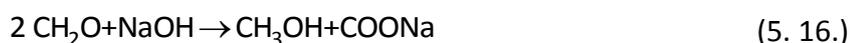
Los hemiformales son solubles y aumentan la solubilidad de los glicoles, causando la depolimerización del poli(oximetilénglicol). Generalmente, en una solución al 37%*m/m* de F a temperatura ambiente, la concentración de metanol puede variar de 6 a 15 %*m/m* (Walker, 1994); de este contenido alrededor de 40%*m/m* se convierte en hemiformal monomérico, 30%*m/m* en dimérico, y el resto en hemiformales poliméricos. Por lo tanto, las soluciones acuosas de F consisten en sistemas multicomponentes, cuyas especies (F monomérico, metilénglicol, poli(oximetilénglicol) y hemiformales del F) se encuentran en equilibrio fisicoquímico.

Además, las soluciones de F son ligeramente ácidas debido a la formación de ácido fórmico [Wadano y col., 1934], según:



En las soluciones comerciales de F, la acidez expresada como ácido fórmico es de aproximadamente 0,02%*m/m* (Walker, 1944).

A  $\text{pH} > 10$ , el F sufre la reacción de Cannizaro que es una desproporción del F en medio básico que genera metanol y formiato (Smith y March 1994) [ec. (5. 16.)].



Por lo tanto, el grado de hidroximetilación de las ligninas queda determinado básicamente por la cantidad de  $-H_{Ar}$  y  $-H_{Al}$  presentes en la lignina y su reactividad [ec.( 5.8) y ec. (5.9), respectivamente] y las propias del F [ecs. (5.10-5.14)].

Para monitorear la reacción de hidroximetilación, pueden emplearse métodos directos que miden G o las posiciones C-3 y C-5 no sustituidas, así como técnicas indirectas que miden el F total libre sin reaccionar:

$$[F_T] = [F] + \sum_{i=1}^I i [HO(CH_2O)_i H] + \sum_{n=1}^N n [CH_3O(CH_2O)_n H] \quad (5.17.)$$

En los métodos indirectos se comete errores por exceso debido al consumo de F por las reacciones secundarias [ec. (5. 9.) y ec. (5. 16.)]. Sin embargo, la simplicidad del método volumétrico del clorhidrato de hidroxilamina para determinar F libre (Walker, 1944) hizo que haya sido adoptado por numerosos autores (Alonso, 2002; Vazquez y col., 1997; Alarcón y col., 2010).

Como se mencionó en el Capítulo 2, la técnica espectroscópica UV-vis (Zakis, 1994) es una técnica sencilla que mide los ArOH ( $-H_{Ar}$ ) correspondientes a los restos G y se emplea fundamentalmente para ligninas madereras donde los restos para-HH son despreciables. Los radicales HH no son detectados por esta técnica y para ello debe emplearse la técnica de Mannich que cuantifica posiciones C-3 y C-5 no sustituidas (El Mansouri y Salvado, 2006).

Ungureanu y col. (2009) midieron el contenido de G por espectroscopía ultravioleta (UV-vis) en ligninas obtenidas a partir de fibras no madereras extraídas por métodos alcalinos y de ligninas hidroximetiladas luego de 3 horas de reacción y secadas en estufa de vacío. Del mismo modo, Căpraru y col. (2012) midieron el contenido de ArOH al final de la hidroximetilación a partir de muestras secas. Hasta el momento, en ningún artículo de la literatura se ha monitoreado la hidroximetilación de muestras líquidas por espectroscopía UV-vis.

Por otra parte, la mayoría de los autores llevaron a cabo sus experimentos con relaciones iniciales en peso o molares de  $F_T^\circ/\text{Lignina}^\circ$  calculadas a partir de un peso molecular de lignina determinado en base a la fórmula de C9 descrita en el Cap. 1., Fig.1. 11 (Vazquez, 1999; Alonso, 2002, Peng y col., 1993). Sin embargo, el empleo de relaciones molares iniciales de  $F_T$  y grupos reactivos presentes en la lignina,  $F_T^\circ/(-H_{Ar})^\circ$ , permitiría diseñar los experimentos y la optimización de la hidroximetilación de una manera novedosa.

En relación a la cinética de reacción, Peng y col. (1993) estimaron las expresiones de Arrhenius de las constantes de hidroximetilación de dos tipos de lignosulfonatos (amonio y sodio) de origen desconocido adoptando el mecanismo basado en la ec. (5. 8.), despreciando la reacción de hidroximetilación de las cadenas alifáticas [ec. (5. 9.)] y la reacción de Cannizaro [ec. (5. 16.)]. Nótese que Peng y col. (1993) no tuvieron en cuenta las reacciones propias del F [ecs. (5. 10.-5. 15.)].

Peng y col (1993) llevaron a cabo 4 experimentos para cada uno de los lignosulfonatos a 20, 40, 50 y 60 °C con relaciones en peso  $F_T^\circ/\text{Lignina}^\circ = 0,16$  y  $\text{NaOH}^\circ/\text{Lignina}^\circ = 0,15$ , y  $\text{pH} = 10,5$ . En todas las reacciones se empleó un buffer para mantener el pH constante. Para el seguimiento de las reacciones se midió el  $F_T$  libre por el método del Averall (técnica del sulfito modificado) y la entalpía de reacción por DSC. Además, se llevó a cabo una reacción sin lignina (blanco) que permitió corroborar consumo de  $F_T$  despreciable por Cannizaro [ec (5. 16.)] y se observó que la hidroximetilación de los lignosulfonatos se favoreció a temperaturas menores de 50 °C en comparación a la hidroximetilación del P.

En la Tabla 5. 1., se muestran los valores de las constantes de la hidroximetilación del lignosulfonato de sodio asociadas a la ec. (5. 8.) halladas por Peng ( $k_{1,p}$ ).

**Tabla 5. 1.** Constante cinética de hidroximetilación asociada a la ec. (5.8) para el lignosulfonato de sodio (Peng y col., 1993).  $k_1=k_{1,p} [1+K_{MG} [H_2O]]$ .

Método	$k_{1,p} \times 10^6$ [L.mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]				$k_1$ [L.mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]			
	Temperatura (°C)				Temperatura (°C)			
	20	40	50	60	20	40	50	60
Volumétrico	6,88	21,3	35,0	57,7	0,18	0,31	0,39	0,52
DSC	—*	4,75	7,75	12,3	—**	—**	—**	—**

\*No disponible.

\*\*No corresponde.

Hasta el momento, no se han desarrollado modelos matemáticos de la hidroximetilación de ligninas que tengan en cuenta las reacciones secundarias de las cadenas alifáticas de la lignina así como las del F.

En este capítulo, se estudia la hidroximetilación de las ligninas en forma teórica y experimental. El trabajo experimental involucra el estudio de la hidroximetilación de las ligninas caracterizadas en el Capítulo 2 (lignosulfonato de sodio, lignina Kraft y Organosolv) a temperaturas de 40, 50 y 70 °C y pH= 9 y 11; así como la reacción de Cannizaro para las condiciones de reacción estudiadas. El monitoreo de las reacciones se realiza mediante la medición de  $F_T$  y de restos G por UV-vis empleando muestras de reacción sin tratamiento previo. Por otra parte, el trabajo teórico consiste en el desarrollo de un modelo matemático global de la hidroximetilación de las ligninas que tiene en cuenta la reacción entre los hidrógenos reactivos de la lignina ( $-H_{Ar}$  y  $-H_{Al}$ ) y el F, y las reacciones propias del F (hidratación/deshidratación, polimerización del F, y formación de hemiformales en presencia de metanol). El modelo se ajusta a partir de las mediciones para el lignosulfonato de sodio y se hallan las expresiones de Arrhenius de las constantes cinéticas de hidroximetilación globales. Finalmente el modelo se usa para simular el experimento de Peng y col (1993) y la hidroximetilación industrial del lignosulfonato (Cap. 3) a fin de ser empleado como herramienta para control y

optimización del proceso de síntesis con el propósito final de obtener materiales con calidad pre-especificada.

## **5.2. Trabajo Experimental**

### **5.2.1. Reactivos**

En la Tabla 5. 2., se muestran las características (marca, calidad y pureza) de todos los reactivos empleados en las reacciones de hidroximetilación, en las reacciones de Cannizaro, y en los análisis volumétricos, espectroscópicos y cromatográficos que se detallan en las secciones 5.2.3.1-5.2.3.5.

**Tabla 5. 2.** Reactivos empleados en la hidroximetilación, reacción de Cannizaro y caracterización de los productos.

Reactivo	Marca/ Origen	Calidad	Pureza
<i>Reacciones:</i>			
Paraformaldehído	Cicarelli	Pro-análisis	Min 97%
Lignosulfonato de sodio	Vixilex	Comercial	62,92*
Lignina Kraft	Suzano	Comercial	73,17*
Lignina Organosolv	PROCyP	—**	95,32*
<i>Mediciones:</i>			
Hidróxido de sodio perlas, NaOH	Cicarelli	Pro-análisis	Min 97%
Ácido clorhídrico solución 1 N, HCl	Cicarelli	Pro-análisis	—**
Ácido clorhídrico solución 0,1N, HCl	Cicarelli	Pro-análisis	—**
Tetraborato de sodio decahidratado, Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	Anedra	Pro-análisis	99,9%
Fosfato de potasio monobásico anhidro, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Anedra	Pro-análisis	99,4%
Dioxano, C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Cicarelli	Pro-análisis	99%
Tetrahidrofurano (THF), C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Sintorgan	HPLC	99%
Nitrato de sodio, NaNO <sub>3</sub>	Anedra	Pro-análisis	99,6%
Ácido sulfúrico, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cicarelli	Pro-análisis	95-98%
Solución de timolftaleína 0,1% <i>m/v</i>	—**	—**	—**
Solución de fenolftaleína 0,1% <i>m/v</i>	—**	—**	—**
Clorhidrato de hidroxilamina	Anedra		99,7%

\* determinada en el Cap. 2 (Ec. 2.1), \*\* sin descripción.

A partir del NaOH en perlas, se prepararon soluciones de NaOH 3%*m/v*; 34%*m/m*, 0,1M, y 1M.

Para las reacciones de hidroximetilación, se emplearon las ligninas caracterizadas en el Capítulo 2 y soluciones de F<sub>T</sub> 12%*m/m*.

Las soluciones de F<sub>T</sub> 12%*m/m* se obtuvieron por depolimerización del paraformaldehído 24 h antes de ser empleadas en cada reacción. A tales efectos, se pesaron 60 gramos de paraformaldehído en 500 ml de agua destilada. Seguidamente, se ajustó la solución a pH=10 (con NaOH 1M) y se calentó a T=70 °C hasta disolución completa del paraformaldehído. Para todas las soluciones, se midió la acidez y F<sub>T</sub> mediante los procedimientos que se describen en las secciones 5.2.3.1 y 5.2.3.2.a, respectivamente. La acidez de todas las soluciones resultó aproximadamente de

0,01%*m/m*. En la Fig. 5. 1., se muestra el espectro de resonancia magnética nuclear de C (RMN <sup>13</sup>C) de una de las soluciones de F<sub>T</sub>. A 83 ppm y 87 ppm, se observan las señales características de los C metilénicos del metilenglicol y de los polímeros del F (de Breet y col., 1977) y ausencia de las señales de metanol y grupos metoxi a 50 ppm y 51 ppm, respectivamente.

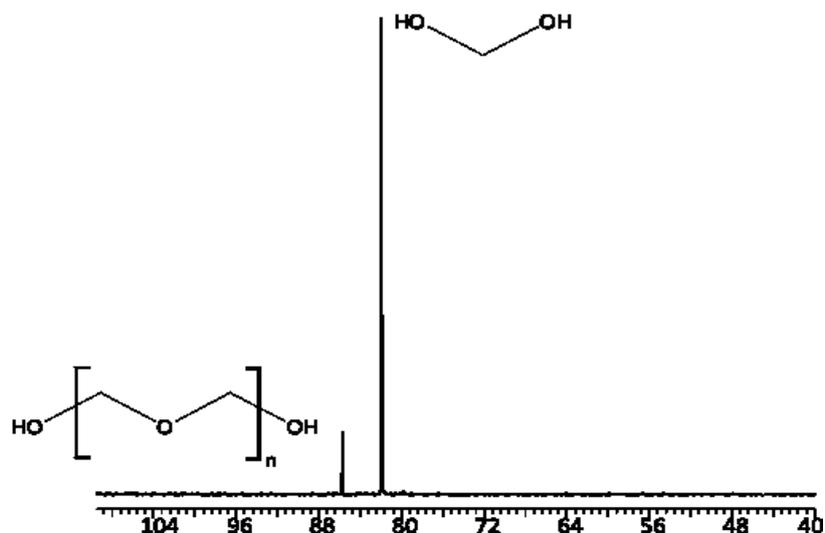


Fig. 5. 1. RMN <sup>13</sup>C: espectro de la solución de F empleada en el Exp. 8.

### 5.2.2. Reacciones de Hidroximetilación

Se llevaron a cabo 7 reacciones entre las ligninas y el F en medio alcalino (Exp.1-Exp. 7) y 2 blancos (sin lignina) para estudiar el consumo de F por la reacción indeseable de Cannizaro (Exp. 8 y Exp. 9). Las recetas y condiciones operativas se muestran en la Tabla 5.3. En los Exp. 1-Exp. 3, se estudió el efecto del tipo de lignina a T=50 °C y pH=11 empleando una relación inicial en peso F<sub>T</sub><sup>o</sup>/Lignina<sup>o</sup>=1,47 *m/m* de acuerdo a las condiciones de reacción industriales (Cap. 3). De modo similar, en el Exp. 4 se estudió el efecto del pH sobre la reacción de hidroximetilación del lignosulfonato

de sodio a  $\text{pH}=9$ ,  $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $F_T^{\circ}/\text{Lignina}^{\circ}=1,47\text{ \%m/m}$  según las condiciones de reacción industriales (Cap.3). Por otra parte, en los Exps. 5-7 se estudió el efecto de la temperatura sobre la hidroximetilación del lignosulfonato de sodio para relaciones iniciales en peso  $F_T^{\circ}/\text{Lignina}^{\circ}$  menores a las empleadas en planta industrial ( $F_T^{\circ}/\text{Lignina}^{\circ}=0,06\text{ \%m/m}$ ). Nótese que no se logró la disolución total de la lignina Kraft a  $\text{pH}=9$ ,  $F_T^{\circ}/\text{Lignina}^{\circ}=0,06\text{ \%m/m}$  y  $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$  y el experimento se discontinuó. En la Fig. 5. 2. se muestra el interior del balón donde se observan los grumos de lignina.



**Fig 5. 2.** Experimento discontinuado: lignina Kraft sin disolver luego de 15 min. de reacción a  $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=9$  y para  $F_T^{\circ}/\text{Lignina}^{\circ}=0,06\text{ \%m/m}$ .

Los Exps. 8 y 9 corresponden a los blancos de reacción a  $\text{pH}=11$  y  $\text{pH}=9$ , respectivamente.

En todos los experimentos, se emplearon soluciones de F libres de metanol (Fig. 5. 1.) a fin de despreciar las reacciones de formación de hemiformales [ecs. (5. 13.) y 5. 14.)]. Además, se trabajó con sistemas diluidos para desfavorecer las reacciones de polimerización del F [ecs. (5. 11. y 5. 12.)].

Estudio Teórico y Experimental de la Hidroximetilación de ligninas

**Tabla 5.3.** Reacciones de hidroximetilación y Cannizaro: recetas y condiciones de reacción y resultados.

	Exp. 1		Exp. 2		Exp. 3		Exp. 4	
<b>Receta:</b>								
	L=Lignina Kraft		L=Lignina Organosolv		L=Lignosulfonato de sodio		L=Lignosulfonato de sodio	
	$[F_T]^\circ=3,01$		$[F_T]^\circ=3,00$		$[F_T]^\circ=3,00$		$[F_T]^\circ=2,99$	
	$[-H_{Ar}]^\circ=0,04$		$[-H_{Ar}]^\circ=0,05$		$[-H_{Ar}]^\circ=0,05$		$[-H_{Ar}]^\circ=0,05$	
	$[H_2O]^\circ=45,4$		$[H_2O]^\circ=46,3$		$[H_2O]^\circ=46,5$		$[H_2O]^\circ=47,1$	
	$[NaOH]^\circ=0,35$		$[NaOH]^\circ=0,33$		$[NaOH]^\circ=0,40$		$[NaOH]^\circ=\text{trazas}$	
	$[F_T]^\circ/[-H_{Ar}]^\circ=73,1$		$[F_T]^\circ/[-H_{Ar}]^\circ=60$		$[F_T]^\circ/[-H_{Ar}]^\circ=60$		$[F_T]^\circ/[-H_{Ar}]^\circ=74,7$	
	$F_T^\circ/L^\circ=1,47 \text{ m/m}^*$		$F_T^\circ/L^\circ=1,47 \text{ m/m}^*$		$F_T^\circ/L^\circ=1,47 \text{ m/m}^*$		$F_T^\circ/L^\circ=1,47 \text{ m/m}^*$	
<b>Condiciones de Reacción:</b>								
	T=50 °C		T=50 °C		T=50 °C		T=50 °C	
	pH=11±0,5		pH=11±0,5		pH=11±0,5		pH=9±0,5	
<b>Mediciones:</b>								
Tiempo (min)	$[F_T]$ (mol/L)	$[-H_{Ar}]$ (mol/L)						
0**	2,87	0,04	2,71	—	2,98	0,05	2,97	—
15	2,83	—***	2,51	—	2,91	—	2,98	—
30	2,70	—	2,45	—	2,82	—	2,96	—
45	2,64	—	2,41	—	2,81	—	2,99	—
60	2,60	—	2,43	—	2,75	—	2,95	—
90	2,53	—	2,37	—	2,7	—	2,99	—
120	2,55	0,04	2,40	—	2,64	0,05	2,98	—
150	2,60	—	2,39	—	2,70	—	2,97	—
180	2,55	—	2,38	—	2,63	—	2,98	—
240	2,49	0,04	2,36	—	2,61	0,05	2,99	—

\* relación en peso (lignina impura); \*\* El tiempo cero corresponde al tiempo de la primera medición; \*\*\* No disponible

Estudio Teórico y Experimental de la Hidroximetilación de ligninas

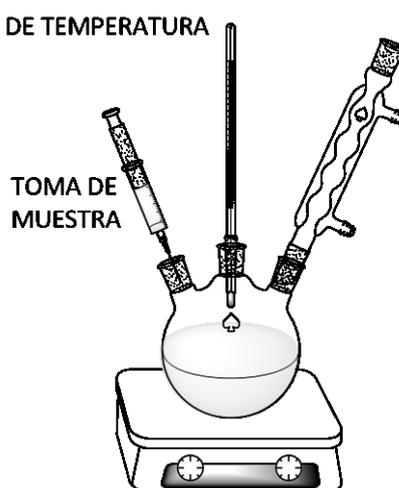
Tabla 5.3. (Continúa)

		Exp. 5	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8	Exp. 9
<b>Receta</b>						
		L=Lignosulfonato de Sodio [F <sub>T</sub> ] <sup>o</sup> =0,46 [-H <sub>Ar</sub> ] <sup>o</sup> =0,19 [H <sub>2</sub> O] <sup>o</sup> =35,4 [NaOH] <sup>o</sup> =trazas [F <sub>T</sub> ] <sup>o</sup> /[-H <sub>Ar</sub> ] <sup>o</sup> =2,42 F <sub>T</sub> <sup>o</sup> /L <sup>o</sup> =0,06%m/m*	L= Lignosulfonato de sodio [F <sub>T</sub> ] <sup>o</sup> =0,42 [-H <sub>Ar</sub> ] <sup>o</sup> =0,20 [H <sub>2</sub> O] <sup>o</sup> =33,7 [NaOH] <sup>o</sup> =trazas [F <sub>T</sub> ] <sup>o</sup> /[-H <sub>Ar</sub> ] <sup>o</sup> =2,1 F <sub>T</sub> <sup>o</sup> /L <sup>o</sup> =0,06%m/m*	L= Lignosulfonato de sodio [F <sub>T</sub> ] <sup>o</sup> =0,43 [-H <sub>Ar</sub> ] <sup>o</sup> =0,21 [H <sub>2</sub> O] <sup>o</sup> =35,4 [NaOH] <sup>o</sup> =trazas [F <sub>T</sub> ] <sup>o</sup> /[-H <sub>Ar</sub> ] <sup>o</sup> =2,04 F <sub>T</sub> <sup>o</sup> /L <sup>o</sup> =0,06%m/m*	Ausencia de L [F <sub>T</sub> ] <sup>o</sup> =2,98  [H <sub>2</sub> O] <sup>o</sup> =49,8 [NaOH] <sup>o</sup> =0,34	Ausencia de L [F <sub>T</sub> ] <sup>o</sup> =3,00  [H <sub>2</sub> O] <sup>o</sup> =50,6 [NaOH] <sup>o</sup> =trazas
<b>Condiciones de reacción</b>						
		T=40°C pH=9±0,5	T=50 °C pH=9±0,5	T=70 °C PH=9±0,5	T=50 °C pH=11±0,5	T=50°C pH=9±0,5
<b>Mediciones</b>						
Tiempo (min)	[F <sub>T</sub> ] (mol/L)	[-H <sub>Ar</sub> ] (mol/L)	[F <sub>T</sub> ] (mol/L)	[-H <sub>Ar</sub> ] (mol/L)	[F <sub>T</sub> ] (mol/L)	[-H <sub>Ar</sub> ] (mol/L)
o	0,45	0,21	0,41	0,180	0,42	0,21
15	—	—	—	—	—	—
30	0,42	0,11	0,37	0,14	0,37	0,13
45	—	—	—	—	—	—
60	0,40	0,10	0,35	0,11	0,29	0,12
90	—	0,08	0,35	0,12	0,28	—
120	0,39	0,09	0,34	0,11	0,31	0,05
150	0,38	—	0,33	0,13	0,25	0,06
180	0,36	—	0,33	—	0,26	—
240	0,38	0,07	0,31	0,12	0,24	0,07

\* relación porcentual en peso (lignina impura); \*\* El tiempo cero corresponde al tiempo de la primera medición; \*\*\* No disponible

Las concentraciones molares iniciales de  $-H_{Ar}$  provenientes de restos G,  $[-H_{Ar}]^0$ , se obtuvieron a partir de la masa de lignina empleada en cada reacción corregida por la pureza (Tabla 2.5) y la concentración de G en %m/m (Tabla 2.5). Se supusieron las siguientes hipótesis: *i)* contenido de HH despreciable en ligninas madereras, *ii)* cada mol de G equivale a un mol de  $-H_{Ar}$ ; y *iii)* la densidad de la solución es aproximadamente 1 g/ml.

Las reacciones se llevaron a cabo en un balón de 3 bocas de 1000 ml provisto de agitación magnética con toma de muestra y control de temperatura. En la Fig. 5. 3., se muestra un esquema del reactor.



**Fig. 5. 3.** Representación esquemática del reactor empleado en los Exps. 1-9.

En los Exps. 1-3, el balón se cargó con aproximadamente 230 g de una solución de NaOH 3%m/m y la lignina se agregó lentamente bajo agitación para evitar la formación de grumos y garantizar una buena disolución, mientras que en los Exps. 4-7 el lignosulfonato se disolvió en agua destilada. Se calentó a la temperatura de reacción hasta disolución completa de la lignina y luego se adicionó la solución de F a la misma

temperatura. El pH de la mezcla de reacción se ajustó con una solución de NaOH 34% m/m a pH=11 para los Exps. 1- 4 y pH=9 para los Exps. 5-7.

Para el monitoreo de las reacciones, se midió: *i)*  $F_T$  mediante el método volumétrico del clorhidrato de hidroxilamina (Sección 5.2.3.2.b); *ii)* la distribución de pesos moleculares (DPM) para el Exp. 6 mediante cromatografía de exclusión por tamaños (SEC), y *iii)*  $-H_{Ar}$  por espectroscopía UV-vis mediante el método de Zakis (Sección 5.2.3.3) incorporando una modificación que permite disminuir los tiempos de análisis.

En los Exp. 8 y 9, el reactor se cargó con agua destilada bajo agitación magnética y se calentó hasta la temperatura de reacción. Luego, se agregó la solución de F previo ajuste al pH de reacción. A lo largo de las reacciones, se midió el  $F_T$  libre por el método volumétrico del sulfito (Sección 5.2.3.2.a) y se confirmó la generación de metanol por RMN  $^{13}C$  (Sección 5.2.3.5) al final de las reacciones.

### 5.2.3. Mediciones

#### 5.2.3.1. Determinación de la acidez de la solución de F

Se pesó 1 g de solución de F y se tituló con una solución de NaOH 0,1 N en presencia de fenolftaleína como indicador. El ácido fórmico (HCOOH) presente en las soluciones de F reacciona con el hidróxido de sodio según:



La acidez puede determinarse mediante la siguiente expresión:

$$\text{HCOOH} [\%m/m] = \frac{0,046 \times N \times f \times 100}{m} \quad (5. 19.)$$

donde N y f son la normalidad teórica y el factor de corrección de la solución de NaOH, respectivamente; y m es la masa de la solución de F en g.

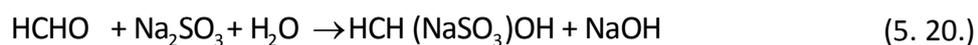
### 5.2.3.2 Determinación del F<sub>T</sub> libre (F<sub>T</sub>)

Como se mencionó en el Cap. 3, existen numerosas técnicas analíticas para determinar el contenido del F<sub>T</sub>, (Walker 1944).

Para la medición de F<sub>T</sub> en las soluciones de formol y para su monitoreo en los Exp. 8 y 9 se empleó el método del sulfito, mientras que en los Exps. 1-7 se empleó el método del clorhidrato de hidroxilamina.

#### 5.2.3.2.a. Método del sulfito

Se hicieron reaccionar 1 g y 2,5 g de muestra (soluciones de F y mezclas de reacción obtenidas a lo largo del tiempo en los Exps. 8 y 9, respectivamente) con 50 ml de solución fría de sulfito de sodio 1 M. El F reacciona con el sulfito de sodio en exceso, generando hidróxido de sodio según:



Esta reacción es muy rápida, de modo que el equilibrio de hidratación del F [ec. (5. 10.)] y los equilibrios de formación de polímeros y hemiformales del F [ec. (5. 12.)- (5. 14.)] se desplazan totalmente a la izquierda, transformándose todas las especies en

F (Winkelman, 2003). De esta manera, la técnica mide la concentración de F total [ $F_T$ ] [ec. (5. 17.)].

La solución obtenida de la reacción con el sulfito de sodio se tituló con una solución de HCl 1 N a fin de determinar la cantidad de NaOH generado de acuerdo a la ec. (5. 20.), empleando timolftaleína como indicador.

La concentración de F total se puede determinar a partir de la siguiente expresión:

$$[F_T] = \frac{N \times f \times (V_g - V_b)}{m} \times \rho \quad (5. 21.)$$

donde N y f son la normalidad teórica y el factor de corrección de la solución de HCl, respectivamente,  $V_g$  y  $V_b$  son los volúmenes gastados en ml de HCl para la muestra y el blanco, respectivamente; m es la masa en g de la muestra; y  $\rho$  es la densidad de la muestra.

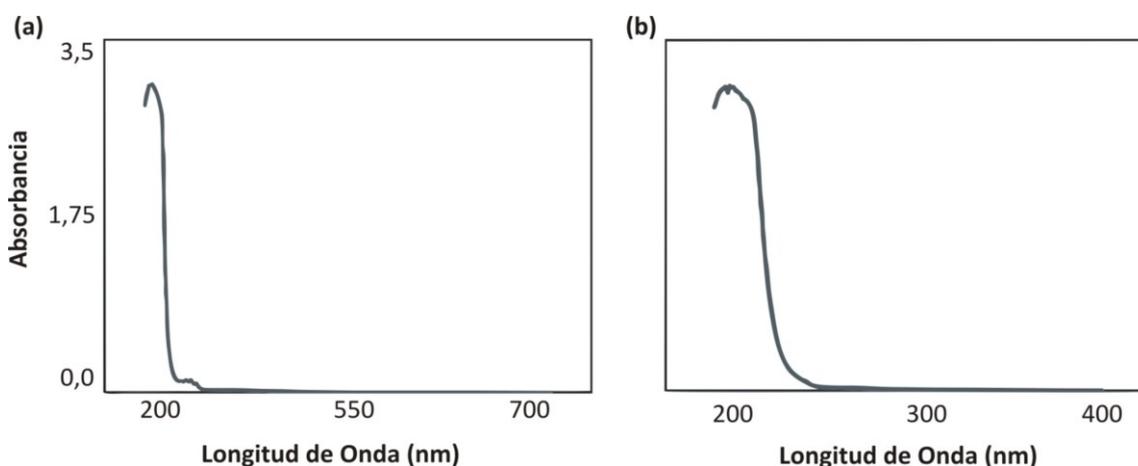
#### 5.2.3.2.b. Método del clorhidrato de hidroxilamina (ISO 11402)

El fundamento y metodología de este método ya fueron descritos en el Cap. 3. En relación a la dilución de las muestras para su posterior valoración, se empleó metanol para los Exps. 1-3 y agua destilada para los Exps. 4-7. Por otro lado, los pesos de las muestras fueron 1,5 g para los Exps. 1-4 y 5 g para los Exps. 5-7.

### 5.2.3.3. OH fenólicos por espectroscopía UV

Para el seguimiento de los  $-H_{Ar}$  provenientes de G a lo largo de las hidroximetilaciones se empleó el equipamiento y una modificación de la técnica de Zakis (1994) mostrada en el Capítulo 2. A diferencia de la técnica de Zakis (1994) que emplea lignina en polvo, se emplearon 10-15  $\mu$ l de muestras líquidas de reacción que se disolvieron en 10 ml de dioxano de acuerdo a la metodología mostrada en la Sección 2.2.2.7 del Capítulo 2. Nótese que para los Exps. 5-7 las muestras se disolvieron previamente en 1 ml de agua destilada.

En primer lugar se verificó que la matriz de las muestras (agua, NaOH, y F entre otras impurezas) no interfiere en la cuantificación de G. En las Figs. 5. 4. a. y b. se muestran los espectros UV-vis de una solución de NaOH 1N y de la solución de F 12%*m/m* empleada en el Exp. 6 donde se observa que las soluciones no absorben a  $\lambda > 290$  nm.



**Fig 5. 4.** Espectro de absorción de (a) la solución de NaOH 1 N y (b) F al 12%*m/m*.

Además se supuso que la masa de lignina hidroximetilada es igual a la masa de lignina inicial y que las absorptividades de los compuestos modelos no cambian.

La modificación de la técnica permitió un análisis inmediato de las muestras eliminando los largos tiempos de secado al vacío.

#### **5.2.3.4. Determinación de DPM por SEC**

Se midieron las DPM del material lignocelulósico del Exp. 6. a lo largo de la reacción (120 y 240 min.) y se comparó con la DPM del lignosulfonato de sodio caracterizado en el Cap. 2. A tales efectos, se empleó el equipo, patrones, y metodología descrita en la Sección 2.2.2.9 del Capítulo 2. Por cada muestra, se tomaron 50  $\mu\text{l}$  que fueron disueltos en 4 ml de buffer de  $\text{NaNO}_3$  y posteriormente inyectados en el cromatógrafo Líquido Waters del grupo de Polímeros de INTEC.

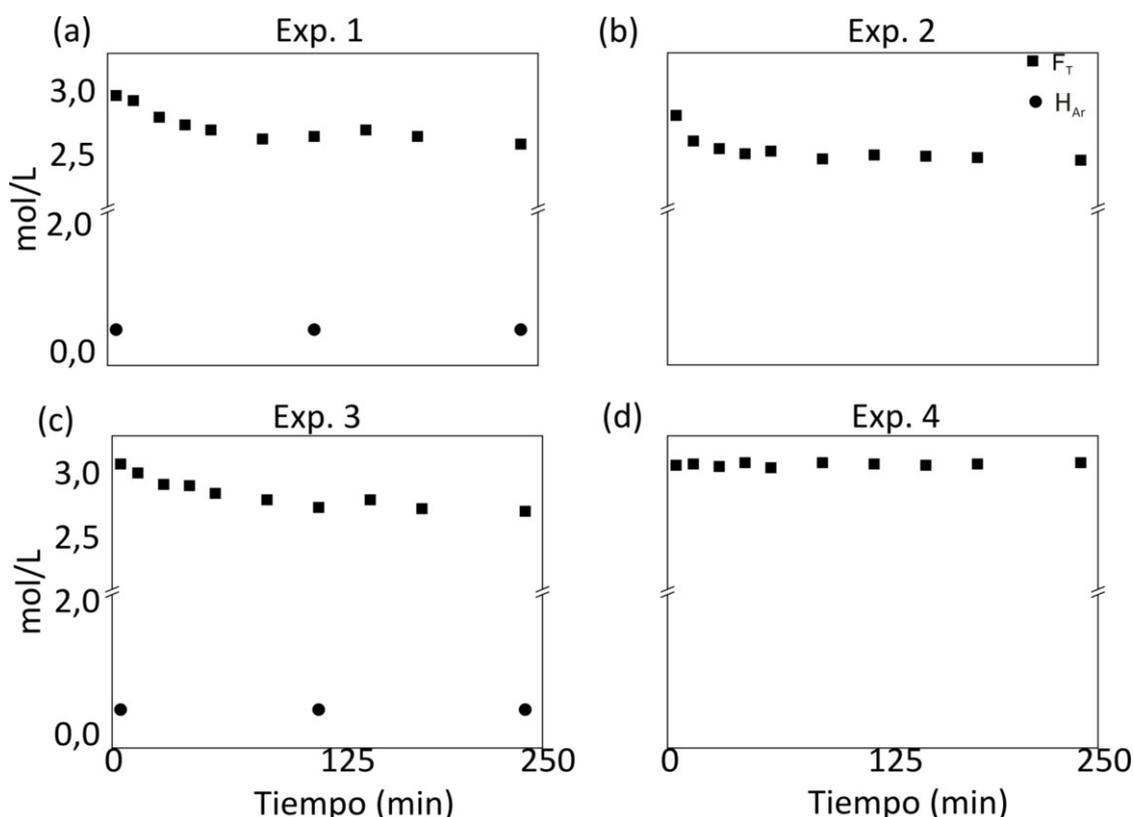
#### **5.2.3.5. RMN $^{13}\text{C}$**

Los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  correspondientes al Exp. 8 fueron adquiridos en un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear Bruker FT-300, operando a 75,04 MHz en  $^{13}\text{C}$ , y empleando agua deuterada ( $\text{H}_2\text{O}-d_6$ ) como solvente. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se expresan en ppm, relativos a soluciones de reactivos puros que intervienen en la reacción de Cannizaro. Las constantes de acoplamiento ( $J$ ) se expresan en Hz.

### **5.2.4. Resultados y Discusión**

En la Fig. 5. 5. se muestran las evoluciones de  $F_T$  libre durante la hidroximetilación de las ligninas para  $F_T^\circ/L^\circ = 1,47\text{m/m}$  (Exps. 1-4) y en la Fig. 5. 6. las correspondientes a Cannizaro (Exps. 8 y 9). La conversión de F fue de 13,24%; 12,9% y

12,42% para la lignina Kraft, Organosolv y lignosulfonato de sodio a pH=11 (Fig. 5. 5. a., b. y c.), 0% para el lignosulfonato a pH=9 (Fig. 5. 5. d.), y 19,13% y 0,99% para las reacciones de Cannizaro (Fig. 5 .6.). De la comparación de los resultados de las hidroximetilaciones y las correspondientes reacciones de Cannizaro a pH= 9 y pH=11 se observa una disminución en la conversión de F en presencia de ligninas. Por otra parte, a partir de la pureza (73,17%; 95,32% y 62,92%) y la concentración de  $-H_{Ar}$  (restos  $G=2,76$ ; 1,48 y 1,47% $m/m$ ) de las correspondientes lignina Kraft, Organosolv y lignosulfonato de sodio determinadas en el Cap. 2 (Tabla 2.5), se estimó la conversión total teórica de F que resultó 1,84%; 1,68%; 1,39%; y 1,38% (Exps. 1-4, respectivamente). Nótese que el consumo de F en los Exps. 1-3 sugiere la presencia de reacciones indeseables (Cannizaro a pH >10) mientras que los resultados del Exp. 4 indican insensibilidad de la técnica volumétrica. De modo similar, el consumo de  $-H_{Ar}$  fue despreciable debido a la baja sensibilidad de la técnica Uv-vis.



**Fig. 5. 5.** Evoluciones de  $[F_T]$  y  $[-H_{Ar}]$  para  $[F_T]^0/[-H_{Ar}]^0 \cong 70$  y  $T=50$  °C: a) lignina Kraft, pH=11 b) Organosolv, pH=11, c) lignosulfonato de sodio, pH=11, y d) lignosulfonato de sodio, pH=9.

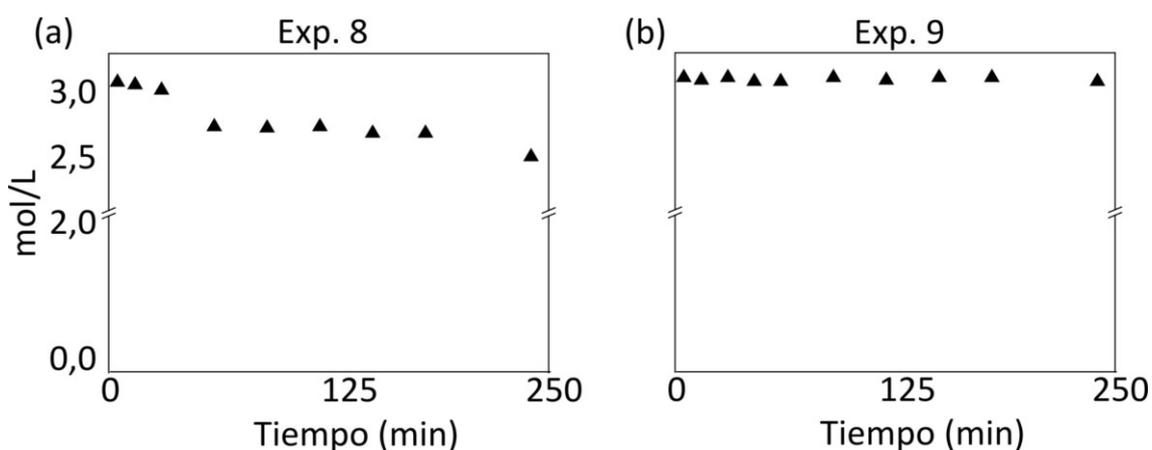


Fig. 5. 6. Evolución de  $[F_7]$  para la reacción de Cannizaro a  $T=50\text{ }^\circ\text{C}$ : a)  $\text{pH}=11$ , y b)  $\text{pH}=9$ .

Los resultados de RMN  $^{13}\text{C}$  para el Exp. 8 se muestran en la Fig. 5.7. En el espectro de la muestra al inicio (Fig 5. 7. A.) y al final (Fig. 5. 7. b.) de la reacción se observan las señales características a 83 y 87 ppm correspondientes al metilenglicol y poli(oximetilenglicol). Además, en el espectro de la muestra al final de la reacción (Fig. 5. 7. b) aparecen los picos a 60 y 180 ppm correspondientes al metanol y al carbonilo del formiato de sodio. Estos resultados sugieren formación de metanol y formiato de sodio por reacción de Cannizaro y concuerdan con los resultados obtenidos por volumetría (Fig 5. 6.).

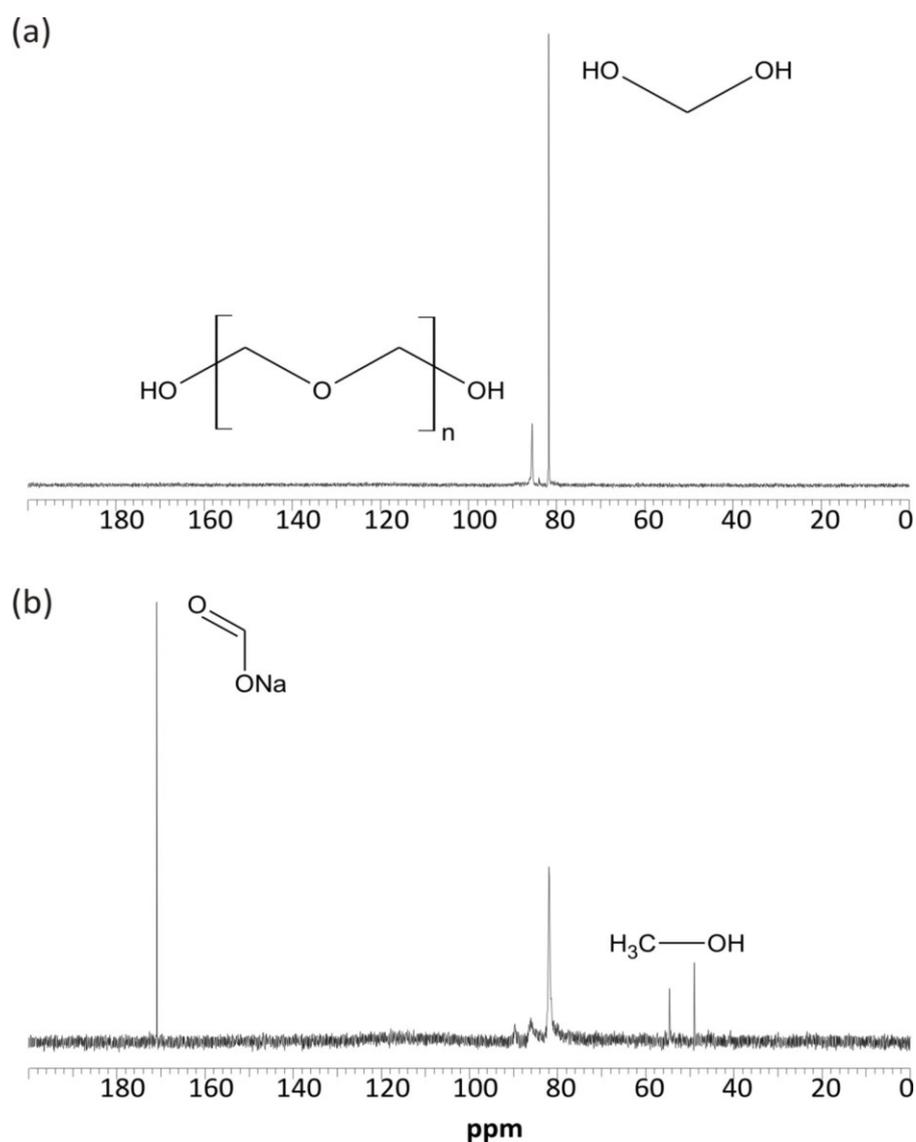
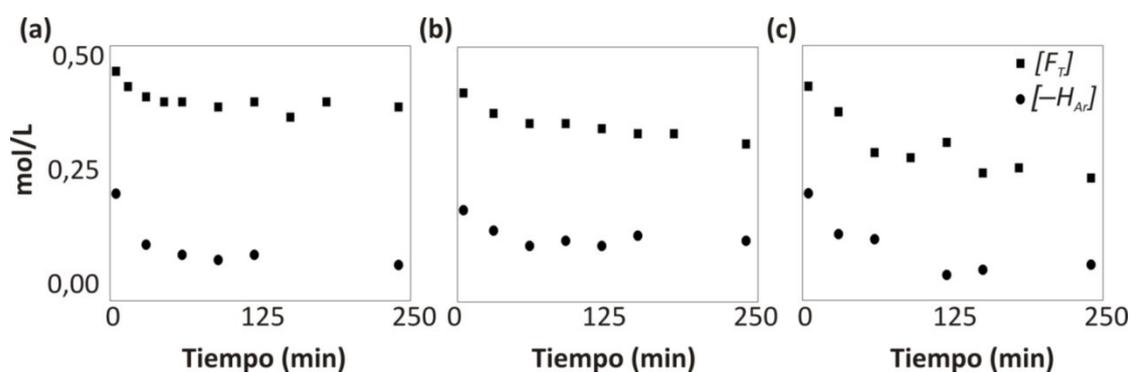


Fig. 5. 7. RMN  $^{13}\text{C}$ : Exp. 8 para (a)  $t=0$  min y (b)  $t=240$  min.

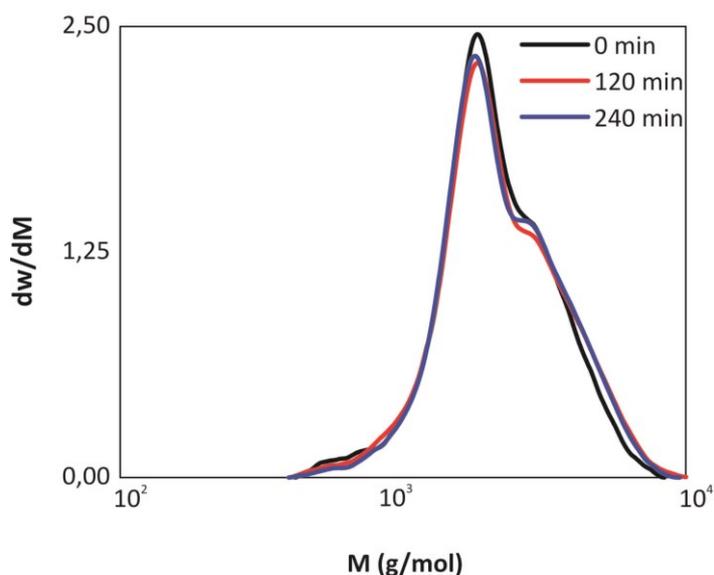
En las Figs. 5. 8. se muestran las evoluciones de  $F_T$  y  $-H_{Ar}$  para los Exps 5-7 a  $\text{pH}=9$  (reacción de Cannizaro despreciable) y  $F^\circ_T/L^\circ = 0,06\text{m/m}$ . Nótese que la técnica volumétrica y la técnica UV-vis resultaron sensibles a los cambios de concentración de  $F_T$  y  $-H_{Ar}$  como resultado de la disminución de la relación de  $F^\circ_T/L^\circ$  que favorece el incremento de  $[-H_{Ar}]^\circ$ .



**Fig. 5. 8.** Evoluciones de  $[F_T]$  y  $[-H_{Ar}]$  durante la hidroximetilación del lignosulfonato de sodio para  $[F_T]^\circ/[-H_{Ar}]^\circ \approx 2,5$  y  $\text{pH}=9$ : a)  $40^\circ\text{C}$ , b)  $50^\circ\text{C}$  y c)  $70^\circ\text{C}$ .

Nótese que el equilibrio se alcanzó a los 125 min. y el consumo de  $F_T$  al final de la reacción (0,08; 0,10; 0,19 mol/L) está en concordancia con el correspondiente a los  $-H_{Ar}$  (0,10; 0,08 y 0,14 mol/L). Estos resultados corroboran que las reacciones de los  $-H_{Al}$  son despreciables en comparación a la reacción de Lederer-Manasse. Por otro lado, se observó una mayor velocidad de hidroximetilación a  $40^\circ$  pero conversiones finales de  $-H_{Ar}$  similares a las temperaturas estudiadas (67; 40; 67%, respectivamente).

Los resultados de SEC para el Exp. 6 se muestran en la Fig. 5. 9. y la Tabla 5. 4.



**Fig 5.9.** Exp. 6: DPM durante la hidroximetilación del lignosulfonato de sodio a 0, 120 y 240 min.

Como resultado de la hidroximetilación, la DPM del lignosulfonato sufrió un pequeño ensanchamiento (Fig 5. 9.), en especial para altos pesos moleculares, debido a la incorporación de grupos metiloles de muy bajo peso molecular (31g/mol). Estos resultados corroboran ausencia de condensación y sugieren que las especies más reactivas serían las de mayor peso molecular.

**Tabla 5. 4.** Exp. 6.: Masas molares a lo largo del tiempo

Muestra	Masas Molares		
	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	D
0 min*	1913	2381	1,24
120 min	1961	2503	1,28
240 min	1990	2497	1,25

\* lignosulfonato de sodio caracterizado en el Cap. 2.

La polidispersidad (D) resultó relativamente baja y no sufrió cambios a lo largo de la reacción (Tabla 5. 4.).

A partir de  $[-H_{Ar}]^0$ ,  $[-H_{Ar}]$  y la masa de lignosulfonato inicial,  $L^0$ , de la Tabla 5.3. y el  $\overline{Mn}$  inicial del lignosulfonato de sodio ( $\overline{Mn}^0$ ) de la Tabla 2.5 del Capítulo 2, se puede calcular el  $\overline{Mn}$  de la lignina hidroximetilada de la siguiente manera:

$$\overline{Mn} = \frac{L^0 + 30g([-H_{Ar}]^0 - [-H_{Ar}])}{\frac{1}{\overline{Mn}^0} L^0} \quad (5. 22.)$$

donde 30 g corresponde al peso molecular de un metilol disminuido en una unidad. Nótese, que el  $\overline{Mn}$  a los 120 min. resultó 1940 g/mol y está en concordancia con la medición de SEC (Tabla 5. 4.).

### 5.3. Modelado Matemático Global de la Hidroximetilación de Ligninas

Se desarrolló un modelo matemático global de la hidroximetilación de ligninas para sistemas homogéneos y pH constante menor a 10 que se basa en el mecanismo cinético de las ecuaciones (5. 8.)-(5. 17.).

Las siguientes hipótesis fueron adoptadas: (a) volumen de reacción constante; (b) equilibrio instantáneo de la hidratación/ deshidratación del F [ec. (5. 32.)], (c) equilibrio instantáneo de la formación de hemiformal [ec. (5. 33.)], y (d)  $n=2$  para poli(oximetilénglicol) y hemiformales superiores [ecs. (5. 30.) y (5. 31.)].

A partir de la cinética se derivan los siguientes balances de masa para reactivos y productos:

$$\frac{d[F]}{dt} = -k_1[F][\text{---}H_{Ar}] - k_2[F][\text{---}H_{Al}] \quad (5.23.)$$

$$\frac{d[\text{---}H_{Ar}]}{dt} = -k_1[F][\text{---}H_{Ar}] \quad (5.24.)$$

$$\frac{d[\text{---}(CH_2OH)_{Ar}]}{dt} = +k_1[F][\text{---}H_{Ar}] \quad (5.25.)$$

$$\frac{d[\text{---}H_{Al}]}{dt} = -k_2[F][\text{---}H_{Al}] \quad (5.26.)$$

$$\frac{d[\text{---}(CH_2OH)_{Al}]}{dt} = +k_2[F][\text{---}H_{Al}] \quad (5.27.)$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -k_{MG1}[H_2O][OH(CH_2O)_2H] - k'_{MG1}[OHCH_2OH]^2 \quad (5.28.)$$

$$\frac{d[OH(CH_2O)_2H]}{dt} = +k_{MG1}[H_2O][OH(CH_2O)_2H] - k'_{MG1}[OHCH_2OH]^2 \quad (5.29.)$$

$$\frac{d[CH_3OH]}{dt} = +k_{HFn}[CH_3OCH_2OH]^2 - k'_{HFn}[CH_3O(CH_2O)_2H][CH_3OH] \quad (5.30.)$$

$$\frac{d[CH_3O(CH_2O)_2H]}{dt} = +k_{HFn}[CH_3OCH_2OH]^2 - k'_{HFn}[CH_3O(CH_2O)_2H][CH_3OH] \quad (5.31.)$$

$$[HOCH_2OH] = K_{MG}[F][H_2O] \quad (5. 32.)$$

$$[CH_3OCH_2OH] = K_{HF}[F][CH_3OH] \quad (5. 33.)$$

La hipótesis (b) de hidratación instantánea del F [ec. (5. 32.)] se justifica comparando  $k_h$  y  $k_d$  (Schecker y Schulz, 1969) a 40, 50 y 70 °C calculadas a partir de las ecs. (5. 34.) y (5. 35.):

$$k_h = (1+870 \times 10^{-pH} + 6,3 \times 10^{(pH-8)}) e^{(8,962-1913/T)} \quad (5. 34.)$$

$$k_d = \frac{(1+870 \times 10^{-pH} + 6,3 \times 10^{(pH-8)}) e^{(8,962-1913/T)}}{e^{(-2,325+2579/T)}} \quad (5. 35.)$$

donde  $k_h = 1106, 1337, 1888 \gg \gg k_d = 2,98; 4,66, 5,19$ ; respectivamente.

Del mismo modo, la hipótesis (c) de formación instantánea del hemiformal se justifica comparando las constantes  $k_{HF}$  y  $k'_{HF}$  (Tabla 5. 5.) a 40, 50 y 70 °C, donde  $k_{HF} = 84,34; 94,44; 125, \gg \gg k'_{HF} = 0,0076; 0,012; 0,030$ , respectivamente.

Para ligninas madereras  $[-H_A]^\circ = 0$  y  $d[-H_A]/dt = 0$  [ec. (5. 26.)]. De modo similar, en ausencia de metanol,  $[CH_3OH] = [CH_3O(CH_2O)H] = [CH_3O(CH_2O)_nH] = 0$  y  $d[CH_3OH]/dt = d[CH_3O(CH_2O)_nH]/dt = 0$  [ecs. (5. 30.) y (5. 31.) y (5. 33.)].

El programa de computación fue escrito en Matlab R2011a y el sistema de ecuaciones [ec. (5. 23.-5. 33.)] y la ec. (5. 17.) se resolvió mediante rutinas para sistemas no lineales (ode45). Una simulación típica insumió unos pocos minutos empleando un Pentium T4500.

### 5.3.1. Ajuste de Parámetros

Los parámetros del modelo se muestran en la Tabla 5. 5. Las constantes cinéticas y de equilibrio asociadas a las reacciones propias del F [ec. (5. 28-5. 33.)] se tomaron de la literatura y se ajustó la constante cinética  $k_1$  de la reacción de hidroximetilación [ec. (5. 24.)] para los Exps. 5-7 empleando las concentraciones iniciales de  $[F_T]^\circ$ ,  $[H_2O]^\circ$  y  $[-H_{Ar}]^\circ$  y las mediciones de  $F_T$  y  $-H_{Ar}$  (Tabla 5. 3.). Nótese que para estos experimentos  $[-H_{Al}]^\circ=0$  y  $[CH_3OH]^\circ=[CH_3O(CH_2O)H]^\circ=[CH_3O(CH_2O)_nH]^\circ=0$ . Para los Exps. 5-7, las concentraciones iniciales de metilenglicol y poli(oximetilenglicol)-se hallaron suponiendo el equilibrio de las especies [ec (5. 36.-5. 37.)]:

$$[HOCH_2OH]^\circ = K_{MG} [F]^\circ [H_2O]^\circ \quad (5. 36.)$$

$$[OH(CH_2O)_2H]^\circ = \frac{K_{MG1} [HOCH_2OH]^\circ [HOCH_2OH]^\circ}{[H_2O]^\circ} \quad (5. 37.)$$

Todos los ajustes se realizaron en forma iterativa empleando un algoritmo de mínimos cuadrados (función `fminsearch`) con la siguiente función objetivo:

$$E_j = \frac{\sum_{j=1}^J (x_{expj} - x_{simj})^2}{J x_{expj}} \quad (5. 38.)$$

donde  $x_{exp}$  y  $x_{sim}$  son los valores experimentales y simulados a un tiempo determinado y  $J$  es la cantidad de mediciones realizadas.

A partir de las constantes cinéticas ajustadas a 40, 50 y 70 °C, se estimó la correspondiente expresión de Arrhenius (Tabla 5. 5.).

Las constantes de hidroximetilación de Peng ( $k_{1,p}$ ) se corrigieron a fin de tener en cuenta que solo el F sufre metilolación (el método volumétrico en realidad determina  $F_T$  en lugar de F). Las constantes corregidas de la Tabla 5. 1. se obtuvieron a partir de la siguiente expresión:

$$k_1 = k_{1,p} \times (1 + K_{MG} \times [H_2O]) \quad (5. 37.)$$

donde en la ec (5. 37.) se supone hidratación/deshidratación instantánea.

Nótese que los valores de las constantes corregidas son un orden de magnitud menor que las correspondientes constantes halladas en esta Tesis (última fila de la Tabla 5. 1.). Las diferencias observadas podrían ser el resultado de: (a) pH de reacción diferentes [Peng y col. (1994) emplearon pH=10,5], (b) empleo de técnicas volumétricas diferentes, y (c) desconocimiento del origen del F empleado en los experimentos de Peng (presencia de metanol).

**Tabla 5.5.** Parámetros del modelo. Los valores entre paréntesis corresponden a los ajustados en cada experimento.

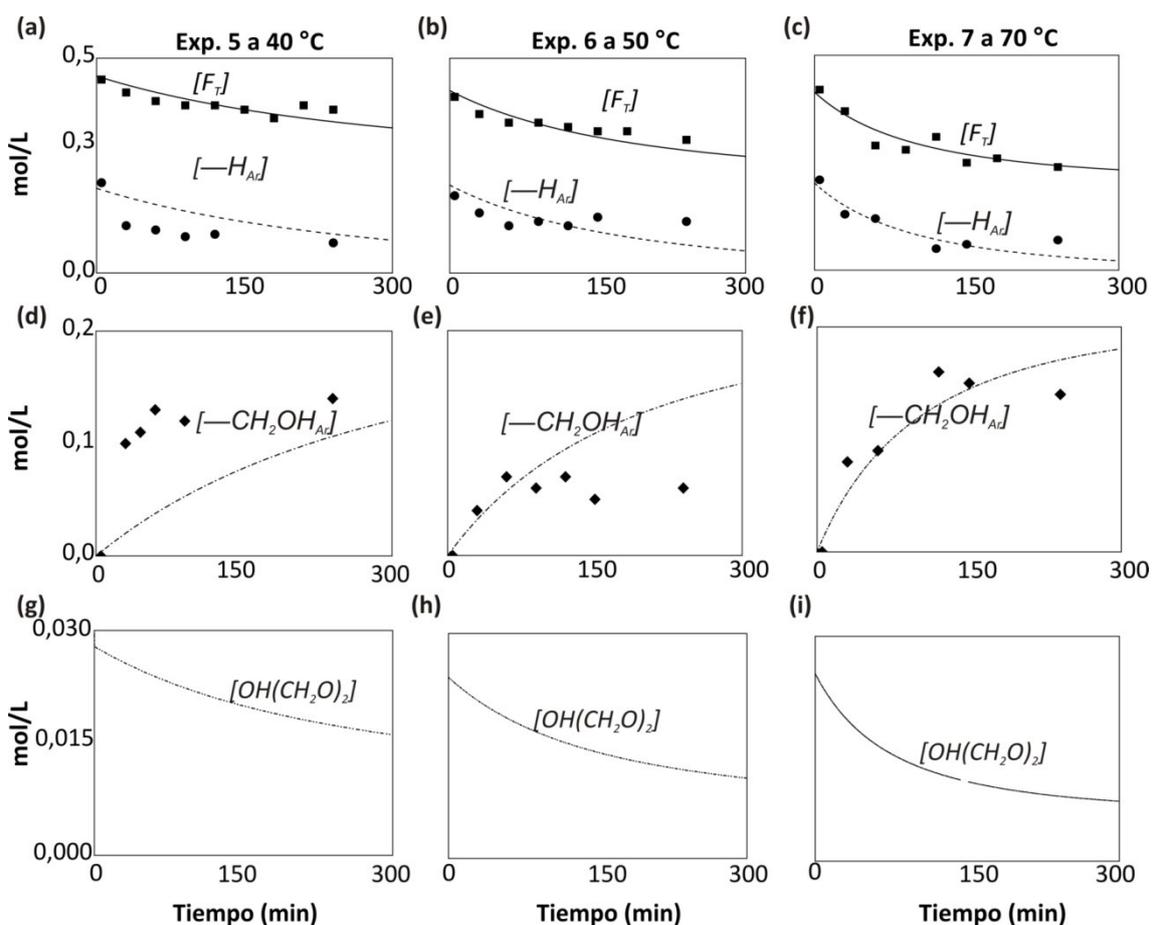
	Exp. 5.	Exp. 6.	Exp. 7.	Arrhenius	Ref
$K_{MG}$ [L mol <sup>-1</sup> ]	370	287	180	$e^{(-2,325+2579/T)}$	[1]
$k_{MGI}$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	0,02	0,04	0,16	$(1+247,3 \times 10^{-pH} + e^{(-0,838-3102/T)} \times 10^{pH}) e^{(23,12-8551/T)}$	[2]
$k'_{MGI}$ [s <sup>-1</sup> ]	0,003	0,0061	0,0314	$\frac{k_{MGI}}{e^{(0,01449+560,9/T)}}$	[3]
$K_{MGI} = k_{MGI}/k'_{MGI}$ [L mol <sup>-1</sup> ]	6,09	5,76	5,21	$e^{(0,01449+560,9/T)}$	[2]
$k'_{HF}$ [s <sup>-1</sup> ]	$7,6 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{-2}$	$e^{10,9 - 4939/T}$	[2]
$K_{HF} = k_{HF}/k'_{HF}$ [L mol <sup>-1</sup> ]	$1,1 \times 10^4$	$7,9 \times 10^3$	$4,1 \times 10^3$	$e^{-1,902+3512/T}$	[2]
$k_{HFn}$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$2,1 \times 10^{-5}$	$5,8 \times 10^{-5}$	$3,7 \times 10^{-4}$	$(1+1413 \times 10^{-pH} + e^{(-5,574-2228/T)} \times 10^{pH}) \times e^{(21,79-1,019 \times 10^4/T)}$	[3]
$K_{HF} = k_{HFn}/k'_{HFn}$ [L <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]	0,14	0,15	0,16	$e^{-0,35-503,2/T}$	[2]
$k_1$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	2,09 (2)	2,33 (2,5)	2,84 (2,77)	$70,10 \times e^{(-1099/T)} (R^2=0,86)^*$	[4]

[1] Schecker y Schulz (1969); [2] Hahnestein y col. (1994); [3] Rudnev y col. (1977); [4] Esta tesis

\*coeficiente de regresión lineal

### 5.3.2. Resultados de Simulación

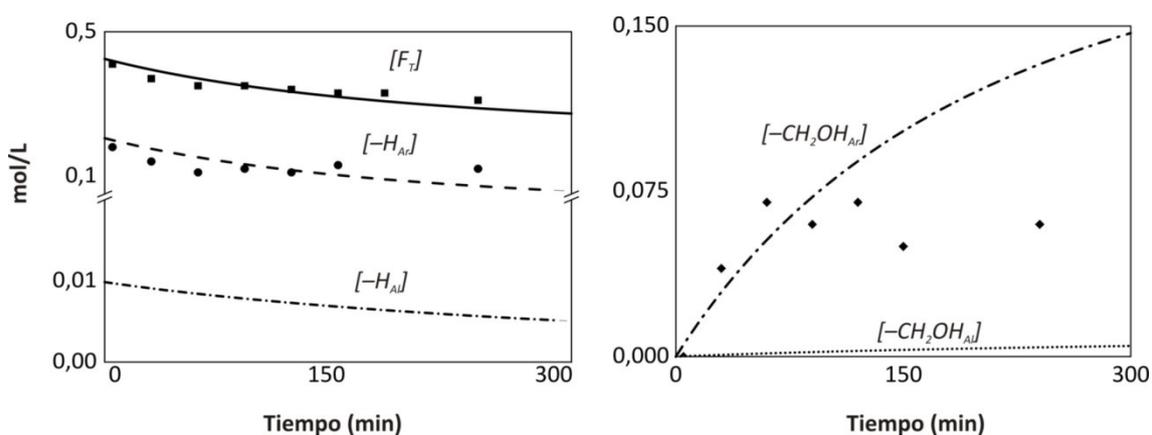
En la Fig. 5. 10., se muestran las predicciones del modelo y la mediciones para los Exps. 5-7. Nótese que los valores de metiloles fueron obtenidos a partir de los  $-H_{Ar}$  ( $[-(CH_2OH)_{Ar}] = [-H_{Ar}]^o - [-H_{Ar}]$ ).



**Fig. 5.10.** Exps. 5-7: Evoluciones de  $[F_T]$ ,  $[-H_{Ar}]$ ,  $[-CH_2OH_{Ar}]$  y  $[OH(CH_2O)_2]$  durante la hidroximetilación del lignosulfonato de sodio a pH=9. Los puntos corresponden a las mediciones (Tabla 5. 3.) y las líneas a las predicciones del modelo [ec. (5. 23.) y (5. 27)].

Se observa una buena concordancia entre las predicciones y los resultados experimentales. Además, el poli(oximetilénglico) presente en la solución de F sufre depolimerización y su efecto es mayor con el incremento de la temperatura.

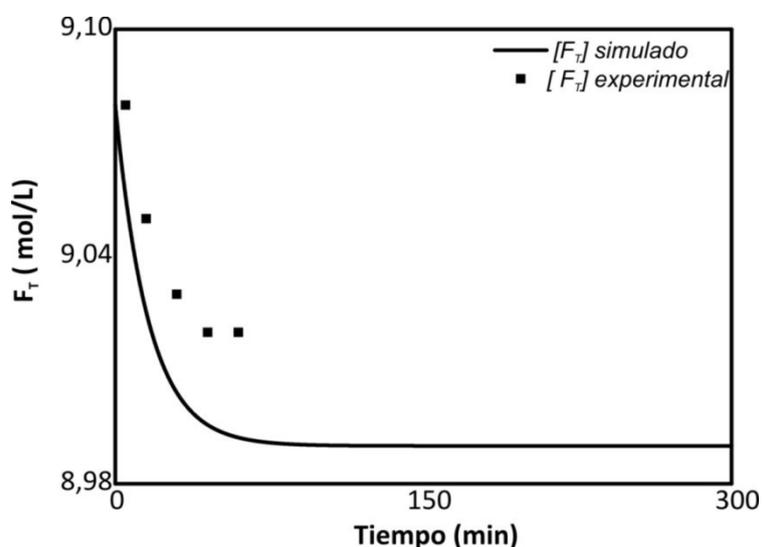
A fin de evaluar el efecto de la hidroximetilación de las cadenas alifáticas de la lignina sobre la hidroximetilación global, se hizo un ajuste del modelo a  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  donde se supuso  $[-H_{Al}]^{\circ} = 5\% [-H_{Ar}]$ ,  $25\% [-H_{Ar}]$ , y  $50\% [-H_{Ar}]$ . La constante cinética de hidroximetilación de los  $[-H_{Ar}]$  [ec. (5. 24)] resultó un 2,5% menor a la de la Tabla 5. 5. (tercera columna),  $k_1=2,27\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ , y duplicó la correspondiente a la de hidroximetilación de las cadenas alifáticas [ec. (5. 26.)],  $k_2=1,21\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ , para  $[-H_{Al}]^{\circ} = 5\% [-H_{Ar}]$ . Nótese que para concentraciones mayores al 5% el modelo dejó de tener sentido físico (las constantes obtenidas fueron negativas). En la Fig. 5. 11. se muestran los resultados de simulación. Se observó una mínima mejora en la concordancia entre mediciones y predicciones, en especial para  $[-H_{Ar}]$ , en comparación a los resultados de la Fig 5. 10. b.



**Fig. 5. 11.** Exp 6: Evoluciones de  $[F_T]$ ,  $[-H_{Ar}]$ ,  $[-H_{Al}]$  y  $[-CH_2OH_{Ar}]$  durante la hidroximetilación del lignosulfonato de sodio a pH=9. Los puntos corresponden a las mediciones (Tabla 5. 3.) y las líneas a las predicciones del modelo.

Finalmente el modelo [ecs (5. 23.-5. 33.) y ec. (5. 17.)] se validó empleando las mediciones de  $F_T$  para la hidroximetilación del lignosulfonato de sodio industrial (obtención de LPF de la Tabla 3. 3. del Cap. 3). Se usaron los parámetros de la Tabla 3.3. a  $T= 50\text{ }^\circ\text{C}$  y  $\text{pH}=9$  y las concentraciones iniciales de  $[F_T]$  y  $[-H_{Ar}]$  de la Tabla 3. 3. del Cap. 3. Además, las concentraciones iniciales de metilenglicol, poli(oximetilenglicol), hemiformal y hemiformales superiores se hallaron suponiendo el equilibrio entre las especies.

En la Fig 5. 12. se muestran las mediciones de  $F_T$  y las predicciones del modelo. Se observa una muy buena concordancia entre las mediciones y la simulación.



**Fig. 5.12.** Evoluciones de  $F_T$  libre durante la hidroximetilación del lignosulfonato de sodio a escala industrial para la obtención de LPF. Los puntos corresponden a las mediciones (Tabla 3.3.) y las líneas a las predicciones del modelo [ec. (5. 23.-5. 33.)].

## 5.4. Conclusiones

Se optimizó la hidroximetilación de ligninas y se introdujo una modificación en la técnica OH fenólicos de Zakis (1994) que permitió el monitoreo inmediato de la reacción de hidroximetilación eliminando tediosos tiempos de secado de las muestras.

Se llevaron a cabo 7 reacciones de hidroximetilación a  $T=40, 50$  y  $70$  °C,  $\text{pH}=9$  y  $11$ , y relaciones en peso  $F^\circ/L^\circ=1,47$  y  $0,06$ . A  $\text{pH} > 10$  se favoreció la reacción indeseable de Cannizaro. Además, las correspondientes técnicas volumétricas y espectroscópicas para la determinación de  $F_T$  y  $-H_{Ar}$  reactivos resultaron de poca sensibilidad a los cambios de concentraciones de  $F_T$  y  $-H_{Ar}$  para  $F^\circ/L^\circ=1,47$  debido a la muy baja concentración de  $-H_{Ar}$  presentes en las ligninas. Las condiciones óptimas de hidroximetilación del lignosulfonato de sodio fueron  $\text{pH}=9$  y  $F^\circ/L^\circ=0,06$ . A  $40$  °C se observó la mayor velocidad de reacción pero en las condiciones estudiadas la conversión fue similar para cualquier temperatura. La cromatografía de exclusión por tamaños permitió corroborar ausencia de condensación durante la hidroximetilación y mayor reactividad de las especies de mayor peso molecular.

Además, se desarrolló un modelo matemático de la hidroximetilación de ligninas para sistemas homogéneos a  $\text{pH}$  constante y menor a  $10$  que tiene en cuenta las reacciones indeseables de: *i*) hidroximetilación de los  $-H_{Al}$ , *ii*) hidratación/deshidratación del F; *iii*) formación de poli(oximetilénglicol); y *iv*) formación de hemiformales en presencia de metanol. El modelo se ajustó a partir de las mediciones de  $F_T$  y  $-H_{Ar}$  y se estimó la expresión de Arrhenius de la constante de hidroximetilación de  $-H_{Ar}$ . La constante de hidroximetilación resultó un orden de magnitud mayor a la publicada por Peng y col. (1993). Para  $[-H_{Al}]^\circ=5\%[-H_{Ar}]^\circ$  la constante de hidroximetilación de  $-H_{Ar}$  duplicó a la constante de hidroximetilación de  $-H_{Al}$  y resultó un 2,5% menor a la correspondiente constante para  $[-H_{Al}]^\circ=0$ . Por último, el modelo se validó satisfactoriamente a partir de las mediciones industriales

de  $F_T$  correspondientes a la hidroximetilación de lignosulfonato de sodio a  $T=50\text{ }^\circ\text{C}$  y  $\text{pH}=9$  (Cap. 3).

# 6. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

## 6.1. Conclusiones

La sustitución parcial de P por materiales naturales renovables tales como lignina se realizó en esta Tesis principalmente debido a motivos ambientales y económicos.

A pesar de la gran información que existe sobre el uso de resinas de PF modificadas con ligninas en diversos materiales, hay escasa bibliografía sobre el uso de ligninas en las resinas empleadas para la obtención de laminados decorativos. Por otro lado, la revisión bibliográfica de la caracterización de ligninas de acuerdo al tipo de aislamiento y origen de las mismas arrojó un resultado muy pobre. Además, la información existente en la literatura relacionada al modelado matemático de las reacciones de activación de ligninas, más específicamente sobre hidroximetilación, es escasa. Las investigaciones realizadas en esta Tesis han involucrado la caracterización de distintos tipos de ligninas, la síntesis y caracterización de resinas de fenol-formaldehído y la evaluación del desempeño térmico y mecánico de laminados decorativos, las variables de procesamiento de los laminados y el estudio teórico y

experimental de la hidroximetilación de ligninas a fin de incrementar la reactividad de las ligninas.

Las características químicas y la estructura molecular de las ligninas determinan muchas de las propiedades finales de las resinas de fenol-formaldehído. Su caracterización es vital para desarrollar estrategias de síntesis para poder producir resinas con propiedades predeterminadas. En este trabajo, se caracterizaron ligninas provenientes de maderas duras aisladas de un proceso Kraft y al sulfito y una lignina de fibras no madereras del tipo Organosolv. Se ha observado que la composición de la lignina es muy variable y que la mejor alternativa de reemplazo de fenol es el lignosulfonato de sodio, ya que es soluble en medio acuoso, al igual que las resinas fenólicas.

Una vez caracterizadas las ligninas, se sintetizaron y caracterizaron 4 resoles industriales modificados, destinados a la impregnación de papeles del tipo Kraft para la obtención de laminados decorativos con reemplazo de un 10, 20 y 30% m/m de P. La síntesis de los resoles involucró la activación de las ligninas mediante hidroximetilación a  $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La hidroximetilación del lignosulfonato se completó en 60 min. a  $\text{pH}=9$ , en cambio, la hidroximetilación de la lignina Kraft se vio dificultada por su baja solubilidad en la solución de F. Las características finales de las resinas modificadas resultaron similares a las tradicionales. Sin embargo, el contenido de F libre resultó superior para las resinas modificadas con ligninas en comparación a la tradicional. Este valor podría ajustarse en la receta durante la etapa de síntesis teniendo en cuenta la menor reactividad de la lignina en comparación con el P. Es importante resaltar que las resinas modificadas presentaron alta solubilidad en agua, que permitió eliminar la etapa de destilación al final de la síntesis y el empleo de menor cantidad de alcohol como solvente que luego se elimina en la etapa de impregnación y secado, lo que hace que este proceso sea medioambientalmente atractivo.

Mediante el empleo de los resoles obtenidos anteriormente, se obtuvieron laminados de alta presión de laboratorio e industriales. La incorporación de ligninas en los resoles disminuyó levemente la estabilidad térmica, la densidad de entrecruzamiento, y la Tg de los materiales siendo el efecto algo mayor al incrementar el contenido de lignina. Las mejores propiedades viscoelásticas se obtuvieron para los materiales obtenidos a 150 °C y 70 kg/cm<sup>2</sup> (condiciones de planta) en la dirección longitudinal del papel y disminuyeron con el incremento de espesor de los laminados. Reemplazos de lignina inferiores al 30% de P garantizan propiedades térmicas y viscoelásticas similares a los materiales tradicionales. Las fibras y las diferentes capas de papel del material compuesto no pudieron distinguirse por SEM, pero esta técnica pudo corroborar la heterogeneidad del material. Además, para los laminados con reemplazos de un 10% de P por ligninas, se realizaron pruebas mecánicas tales como ensayos de flexión, tracción, impacto por caída de bola y fractura interlaminar que se combinaron con técnicas estadísticas a fin de obtener una mejor evaluación de las propiedades estudiadas. Los laminados a base de lignosulfonato de sodio (LPFL) exhiben mayor resistencia a la tracción, a la flexión y las propiedades de impacto, mientras que los laminados basados en lignina de tipo Kraft (KPFL) mostraron una disminución en el módulo elástico en comparación con los laminados tradicionales. Debido a la flexibilidad de KPFL, se considera que estos laminados son más adecuados para aplicaciones de superficie curvadas. Las propiedades mecánicas de la LPFL fueron similares a los de los laminados tradicionales, haciendo de este laminado más adecuado para aplicaciones rectas. Por otro lado, la adición de carbohidratos durante la impregnación de papel causó una disminución en el rendimiento de las propiedades mecánicas.

Se pudo observar que es posible producir laminados modificados con lignina a escala industrial con las propiedades pre-especificadas de la industria. Nótese, que los resultados obtenidos en esta tesis, se transfirieron de forma directa a la planta industrial Centro S.A.

Finalmente, en busca de una mayor reactividad de las ligninas, se optimizó la hidroximetilación de ligninas y se introdujo una técnica espectroscópica que permitió el monitoreo inmediato de la reacción de hidroximetilación. Se llevaron a cabo 7 reacciones de hidroximetilación a  $T=40, 50$  y  $70^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=9$  y  $11$ , y relaciones en peso  $F^{\circ}/L^{\circ}=1,47$  y  $0,06$ . A  $\text{pH} > 10$  se favoreció la reacción indeseable de Cannizaro. Además, las correspondientes técnicas volumétricas y espectroscópicas resultaron poco sensibles a los cambios de concentraciones para  $F^{\circ}/L^{\circ}=1,47$ . Las condiciones óptimas de hidroximetilación del lignosulfonato de sodio fueron  $\text{pH}=9$  y  $F^{\circ}/\text{Lignina}^{\circ}=0,06$ . A  $40^{\circ}\text{C}$  se observó la mayor velocidad de reacción pero en las condiciones estudiadas la conversión resultó similar para cualquier temperatura. La cromatografía de exclusión por tamaños permitió corroborar ausencia de condensación durante la hidroximetilación y mayor reactividad de las especies de mayor peso molecular. Además, se trabajó de manera teórica en el desarrollo de un modelo matemático global que involucra las reacciones la reacción entre los hidrógenos reactivos de la lignina ( $-\text{H}_{\text{Ar}}$  y  $-\text{H}_{\text{Al}}$ ) y el F, y las reacciones propias del F (hidratación/deshidratación, polimerización del F, y formación de hemiformales en presencia de metanol). El modelo fue ajustado a partir de las determinaciones volumétricas y espectroscópicas. Se obtuvo la expresión de Arrhenius de la constante cinética global de la hidroximetilación de los sitios reactivos *orto*- de la lignina. Los datos experimentales obtenidos permitieron ajustar y validar el modelo. En todos los casos, se observó buena concordancia entre los valores experimentales y simulados. Por último, el modelo se validó satisfactoriamente a partir de las mediciones industriales de  $F_{\text{T}}$  correspondientes a la hidroximetilación de lignosulfonato de sodio a  $T=50^{\circ}\text{C}$ .

Como conclusión global podemos aseverar que la sustitución parcial de P por lignina en resinas fenólicas en cantidades inferiores al 30% no afectó sustancialmente el comportamiento térmico y mecánico de los laminados estudiados. Por lo que puede deducirse que la propuesta es potencialmente atractiva.

## 6.2. Sugerencias para Trabajos a Futuro

El potencial de los distintos tipos de ligninas para ser utilizado en materiales poliméricos, se ha estudiado durante unos 30 años. Su amplia disponibilidad, su estructura aromática, así como la variedad de modificaciones que se pueden realizar por su naturaleza química, la hacen atractiva para los científicos en el área de polímeros. Sin embargo, el uso de lignina en este campo es un desafío debido a su compleja estructura macromolecular, que se sabe que es altamente dependiente tanto del origen botánico como del procedimiento de aislamiento.

La distribución de pesos moleculares de la lignina es una de las principales propiedades que permite estudiar y comprender la reactividad y las características fisicoquímicas de la misma. Por esa razón, se propone estudiar técnicas analíticas novedosas que utilicen patrones de calibración cuya estructura sea más parecida a la compleja conformación de la lignina.

Por otro lado, se propone mejorar la parte experimental de la hidroximetilación empleando y optimizando técnicas de RMN para poder conocer de manera directa las concentraciones de metiloles formados en la hidroximetilación. Además, se pretende estudiar otros tipos de reacciones de modificación de ligninas y modelar las etapas involucradas en estas reacciones.

Otro de los posibles trabajos a futuro es emplear las ligninas en otros sistemas termorrígidos tales como polibenzoxazinas que se caracterizan por ser polímeros sintéticos termoestables cuyas propiedades son mejores respecto de los sistemas fenólicos tradicionales que son los que se estudiaron en esta Tesis. Cabe destacar que estudios más recientes se centran en la producción de termoplásticos en base a ligninas. En este tipo de polímeros, a diferencia de los termorrígidos, se requiere una

reducción de la funcionalidad de lignina para evitar la formación de una red insoluble y lograr un comportamiento termoplástico. El control de la funcionalidad de la lignina parece ser uno de los retos más importantes para el desarrollo de este tipo de materiales.

Finalmente, en los últimos años se han observado desarrollos destinados a la producción de materiales a base de lignina con arquitectura controlada, a nanoescala. Este campo es de particular interés para darle a la lignina mayor valor agregado.

## NOMENCLATURA

l	longitudinal
t	transversal
PF	resina de fenol-formaldehído
LPF	resina de fenol-formaldehído modificada con un 10%m/m de lignosulfonato de sodio
KPF10	resina de fenol-formaldehído modificada con un 10%m/m de lignina Kraft
KPF20	resina de fenol-formaldehído modificada con un 20%m/m de lignina Kraft
KPF30	resina de fenol-formaldehído modificada con un 30%m/m de lignina Kraft
PFL (3)	laminado tradicional de 3 papeles
LPFL (3)	laminado modificado con 10% de lignosulfonato de sodio de 3 papeles
KPF10L (3)	laminado modificado con 10% de lignina Kraft de 3 papeles
KPF20L (3)	laminado modificado con 20% de lignina Kraft de 3 papeles
KPF30L (2)	laminado modificado con 30% de lignina Kraft de 3 papeles
PFL (10)	laminado tradicional de 10 papeles
LPFL (10)	laminado modificado con 10% de lignosulfonato de sodio de 10 papeles
KPF10L (10)	laminado modificado con 10% de lignina Kraft de 10 papeles
KPF20L (10)	laminado modificado con 20% de lignina Kraft de 10 papeles
KPF30L (10)	laminado modificado con 30% de lignina Kraft de 10 papeles
PFL	laminado tradicional de 26 papeles
LPFL	laminado modificado con 10% de lignosulfonato de sodio de 26 papeles

LSPFL	laminado modificado con 10% de lignosulfonato de sodio de 26 papeles con agregado de azúcares
KPFL (10)	laminado modificado con 10% de lignina Kraft de 26 papeles
$k_h$	constante cinética de formación del metilenglicol [L/mol s]
$k_d$	constante cinética de deshidratación del metilenglicol [ $s^{-1}$ ]
$k_{MG1}$	constante cinética de formación de polioximetilenglicoles (n=2) [L/mol s]
$k_{MGi}$	constante cinética de formación de polioximetilenglicoles superiores [L/mol s]
$k_{HF}$	constante cinética de formación del hemiformal $CH_3CH_2OH$ [ $s^{-1}$ ]
$k_{HFn}$	constante cinética de formación de los hemiformales superiores [ $s^{-1}$ ]
$k_{1,2}$	constantes cinéticas de metilolación adoptada por Peng y col. (1993) [L/mol s]
$k_1$	constante cinética de la reacción de Lederer-Manasse [L/mol s]
$k_2$	constante cinética de la reacción global secundaria [L/mol s]
$K_{MG}$	constante de equilibrio de hidratación del F [L/mol]
$K_{MGi}$	constante de equilibrio de formación de polioximetilenglicoles [L/mol]
$K_{HG}$	constante de equilibrio de formación del hemiformal $CH_3CH_2OH$ [L/mol]
$K_{HFi}$	constante de equilibrio de formación de hemiformales superiores [L/mol]
[F]	concentración molar del formaldehído [mol/L]
[F] <sup>°</sup>	concentración molar inicial del formaldehído total [mol/L]
[F <sub>T</sub> ]	concentración molar del formaldehído total [mol/L]
[H <sub>2</sub> O]	concentración molar del agua [mol/L]
[HOCH <sub>2</sub> OH]	concentración molar del metilenglicol [mol/L]
[CH <sub>3</sub> OH]	concentración molar del metanol [mol/L]
[F] <sup>°</sup> /[-H <sub>Ar</sub> ] <sup>°</sup>	relación molar inicial formaldehído:hidrógenos aromáticos (adimensional)
[-H <sub>Ar</sub> ]	concentración molar de hidrógenos aromáticos [mol/L]
[-H <sub>Al</sub> ]	concentración molar de hidrógenos alifáticos [mol/L]

$[-(CH_2OH)_{Ar}]$  concentración molar de grupos metiloles aromáticos [mol/L]

$[-(CH_2OH)_{Al}]$  concentración molar de grupos metiloles aromáticos [mol/L]

$\overline{M}_n$  peso molecular medio en número [g/mol]

$\overline{M}_w$  peso molecular medio en peso [g/mol]

[ ] indica concentración [mol/L]

## REFERENCIAS

- Abrate, S. (2011). *Impact engineering of composite structures*, Vol. 526. Springer-Verlag Wien, New York, Estados Unidos. DOI: 10.1007/978-3-7091-0523-8
- Adler, E. (1957). "Structural Elements of Lignin", *Industrial & Engineering Chemistry*, 49 (9), 1377-1383. DOI: 10.1021/ie50573a031.
- Adler, E. (1959). Publicado en Proc. IVth Internat. Congr. Biochem., Pergamon Press, Londres, Inglaterra, 2:137. DOI: no disponible.
- Adler, E. (1977). "Lignin Chemistry: Past, Present, and Futures", *Wood Science Technology*, 11 (3), 169-218. DOI: 10.1007/BF00365615.
- Adler, E. y Björkquist, K. J. (1951), Publicación en Acta Chem. Scand. 5, 241. DOI: no disponible.
- Adler, E. y Björkquist, K. J. (1953). Publicación en Acta Chem. Scand. 7:561. DOI: no disponible.
- Adler, E. y Eriksoo, E. (1955). Publicación en Acta Chem. Stand. 9:341. DOI: no disponible.
- Adler, E.; Delin, S. y Lundquist, K. (1959). Publicación en Acta Chem. Scand. 13:2149. DOI: no disponible.
- Adler, E.; Gierer, J. (1957). en: Treiber, E. (Ed.). *Die Chemie der Pflanzenze Uwand*. Springer, Berlin, Alemania, 457. DOI: no disponible.
- Aierbe, G. A., Echeverría, J. M., Martín, M. D., Etxeberria, A. M., y Mondragon, I. (2000). "Influence of the initial formaldehyde to phenol molar ratio (F/P) on the formation of a phenolic resol resin catalyzed with amine", *Polymer*, 41(18), 6797-6802.
- Alarcón, M. C.; Díaz, G.; Nicolau V. y Estenoz, D (2010). "Resoles A Partir de Fuentes Renovables: Producción de Laminados Decorativos", *II Reunión Interdisciplinaria de Tecnología y Procesos Químicos RITeQ 2010*, Huerta Grande, Córdoba, Argentina, 24-27 Oct. DOI: no disponible.
- Alderley, J. W. y Hope, P. (1972). *Die Ang. Makrom. Chemie*, 24, 137-153. DOI: no disponible.
- Alekseev, A.; Forss, K.; Johanson, M. y Stenlund, B. (1978). "On the Polymerization of Spruce Lignosulphonates in Acid Bisulphitic Pulping". *Pap Puu*, 60: 195-198. DOI: no disponible.
- Alén, R.; Patja, P. y Sjöström, E. (1979). "Carbon Dioxide Precipitation of Lignin from Pine Kraft Black Liquor", *TAPPI*, 62 (11), 108-110. DOI: no disponible.

- Allan, G. G.; Dalan, J. A. y Foster, N. C. (1989). "Modification of Lignins for Use in Phenolic Resins", *American Chemical Society Symposium Series*, 385, 55–57. DOI: 10.1021/bk-1989-0385.ch005.
- Almgren, K. M. (2010). "Wood-fibre Composites: Stress Transfer and Hygroexpansion.", Tesis Doctoral, Royal Institute of Technology. Disponible en <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:309582/FULLTEXT01.pdf>.
- Alonso, M. V. (2002). "Formulación y curado de resinas de fenol formaldehído del tipo resol con reemplazo parcial de fenol por lignosulfonato de amonio", Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España.
- Alonso, M. V.; Oliet, M.; García, J.; Rodríguez, F. y Echeverría, J. (2007). "Master Curve and Time–Temperature–Transformation Cure Diagram of Lignin–Phenolic and Phenolic Resol Resins", *Journal of Applied Polymer Science*, 103(5), 3362–3369. DOI: 10.1002/app.25497.
- Alonso, M. V.; Rodríguez, J. J.; Oliet, M., Rodríguez, F; . García, J. y Gilarranz, M. A. (2001). "Characterization and Structural Modification of Ammonic Lignosulfonate by Methylolation", *Journal of Applied Polymer Science*. 82: 2661–2668, DOI: 10.1002/app.2119.
- Alonso, M., Oliet, M., Dominguez, J., Rojo, E., Rodriguez, F. (2011). "Thermal Degradation of Lignin–Phenol–Formaldehyde and Phenol–Formaldehyde Resol Resins", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105, 349–356. DOI: 10.1007/s10973-011-1405-0.
- Alonso, M. V., Oliet, M., Rodriguez, F., Astarloa, G. y Echeverría, J. M. (2004). Use of a methylolated softwood ammonium lignosulfonate as partial substitute of phenol in resol resins manufacture. *Journal of Applied Polymer Science*, 94(2), 643–650. DOI 10.1002/app.20887.
- Álvarez, V.; Bernal, C. R y Frontini, P. M. (2003). "The Influence of Matrix Chemical Structure on the Mode I and II Interlaminar Fracture Toughness of Glass-Fiber / Epoxy Composites." *Polymer Composites*, 24(1): 140–48. DOI: 10.1002/pc.10014.
- APPITA P3s:78. "Methods of Test for Pulp and Paper (metric units); Ash Content of Wood".
- Arias Maya, L. y Vanegas Useche, L (2004). "Falla de Los Materiales Compuestos Laminados." *Scientia et Technica 2* (25). DOI: no disponible.
- Astarloa-Aierbe, G.; Echeverría, J. M.; Vázquez, A. y Mondragon, I (2000). "Influence of the Amount of Catalyst and Initial pH on the Phenolic Resol Resin Formation", *Polymer*, 41 (18), 6797–6802. DOI: 10.1016/s0032-3861(99)00519-4.
- ASTM D1102 - 84(2007) "Standard Test Method for Ash in Wood".

- ASTM D3039 / D3039M-00 (2000). "Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials," ASTM International, West Conshohocken, PA, 13 pp.
- ASTM D3516 – 89 (2011) "Standard Test Methods for Ashing Cellulose".
- ASTM D5528-01 (2001). "Standard test method for Mode I interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites," ASTM International, West Conshohocken, PA, 12pp.
- ASTM D5628-06 (2006). "Standard test method for impact resistance of flat, rigid plastic specimens by means of a falling dart (tup or falling mass)," ASTM International, West Conshohocken, PA, 10 pp.
- ASTM D790-00 (2002). "Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials," ASTM International, West Conshohocken, PA, 9 pp.
- Bafna, S. S. y Baird, D. G. (1992). "An Impregnation Model for the Preparation of Thermoplastic Prepregs" *Journal of Composite Materials*, 26 (5), 683-707. DOI: 10.1177/002199839202600504.
- Bartkowiak, M., & Zakrzewski, R. (2004). Thermal degradation of lignins isolated from wood. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 77(1), 295-304.
- Barton, J. M. (1973), "Monitoring the Curing Reaction of an Aromatic Amine/Epoxy Resin System by Differential Scanning Calorimetry (DSC): Determination and Significance of the Activation Energy", *Die Makromolekulare Chemie*, 171(1), 247-251. DOI: 10.1002/macp.1973.021710123.
- Benar, P.; Gonqalves, A. R.; Mandelli, D. y Schuchardt, U. (1999). "Eucalyptus Organosolv Lignins: Study of the Hydroxymethylation and Use in Resols", *Bioresource Technology*, 68, 11-16. DOI: 10.1016/s0960-8524(98)00076-5.
- Berlin, A. y Balakshin, M. (2011). "Chapter 18. Industrial Lignins: Analysis, Properties, and Applications" en *Bioenergy Research: Advances and Applications*, Springer. New York. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-59561-4.00018-8>
- Björkman, A. (1956). "Studies on Finely Divided Wood. Part 1. Extraction of Lignin with Neutral Solvents", *Svensk Papperstidn.* 59, 477-485. DOI: no disponible.
- Björkman, A. (1957a). *Svensk Papperstidn.* 60:243. DOI: no disponible.
- Björkman, A. (1957b). *Svensk Papperstidn.* 60:329. DOI: no disponible.
- Brazier, K. (1993). "Saturating kraft requirements for decorative and industrial laminates," *Tappi J.* 76(4), 203-206.
- Brebu, M. y Vasile, C. (2010). "Thermal Degradation of Lignin – A Review", *Cellulose Chemistry of Technology*, 44 (9), 353-363. DOI: no disponible.
- Brydson, J. A. (1999). "Plastics materials". Butterworth-Heinemann.

- Brodin, I.; Sjöholm, E. y Gellerstedt, G. (2009). "Kraft Lignin as Feedstock for Chemical Products: The effects of Membrane Filtration", *Holzforschung*, 63, 290–297. DOI 10.1515/HF.2009.049.
- BS 1455 (1963) "Specification for Plywood Manufactured from Tropical Hardwoods".
- BS 6566-8 (1985). "Plywood. Specification for Bond Performance of Veneer Plywood".
- Cadenato, A.; Salla, J.; Ramis, X.; Morancho, J.; Marroyo, L. y Martín, J. (1997). "Determination of gel and vitrification times of thermoset curing process by means of TMA, DMTA and DSC techniques: TTT diagram", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 49(1), 269-279. DOI: 10.1007/BF01987448.
- Camanho, P. P. (2005). "Advances in the Simulation of Damage and Fracture in Composite Structures." In *X Reunión de Usuarios de ABAQUS*, 1–16. Disponible en <http://www.ewp.rpi.edu/hartford/~ernesto/S2014/SiC/Readings/Camanho.pdf>
- Campion, S. H. y Sucking, I. D. (1998). "Effect of lignin demethylation on oxygen deslignification" *Appita Journal*, 51, 209-212. SICI: 1038-6807(1998)51:3<209:EOLDOO>2.0.ZU;2-4.
- Căpraru, A-M; Ungureanu, E.; Trincă, L. C., Măluțan, T. y Popa, V. I. (2012). "Chemical and spectral characteristics of annual plant lignins modified by hydroxymethylation reaction" *Cellulose Chemistry Technology*, 46 (9-10), 589-597. [http://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT46,9-10\(2012\)/p.589-597.pdf](http://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT46,9-10(2012)/p.589-597.pdf).
- Carrott, P. J. M.; Carrott, M. R.; Guerrero, C. I. y Delgado, L. A. (2008). "Reactivity and porosity development during pyrolysis and physical activation in CO<sub>2</sub> or steam of kraft and hydrolytic lignins". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(2), 264-271. DOI:10.1016/j.jaap.2008.04.004.
- Carswell, T. S. (1947). "*Phenoplasts, their structure, properties, and chemical technology*", Phenoplast interscience, New York, Estados Unidos.
- Castillo Torres, L. A. (2013). "Activación de lignosulfonato de sodio por hidroximetilación", Tesis doctoral, Universidad Austral de Chile, Valdivia, Chile.
- Caulfield, D. F. y Gunderson (1988). "Paper Testing and Strength Characteristics (PDF)", Proceedings of Symposium on Paper Preserva, TAPPI, 31–40. DOI: no disponible.
- Çetin, N. S. y Özmen, S. (2002a). "Use of organosolv lignin in phenol–formaldehyde resins for particleboard production: I. Organosolv lignin modified resins", *International Journal of Adhesion and adhesives*, 22 (6), 477-480. DOI: 10.1016/s0143-7496(02)00058-1.
- Çetin, N. S.; Özmen, S.(2002b). "Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production: II. Particleboard production and properties.

- International Journal of Adhesion and adhesives”, 22 (6), 481-486. DOI: 10.1016/s0143-7496(02)00059-3.
- Chávez-Sifontes, M. y Domine, M. E. (2013).” Lignina, Estructura y Aplicaciones: Métodos de Despolimerización para la Obtención de Derivados Aromáticos de Interés Industrial”, *Av. cien. ing.* 4(4), 15-46. DOI: no disponible.
- Chen, Y., Chen, Z., Xiao, S., y Liu, H. (2008). A novel thermal degradation mechanism of phenol–formaldehyde type resins. *Thermochimica Acta*, 476(1), 39-43. DOI: 10.1016/j.tca.2008.04.013.
- Christjanson, P.; Pehk, T. y Paju, J. (2010). “Structure and curing mechanism of resol phenol-formaldehyde prepolymer resins”, *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 59(3), 225-232. DOI: 10.3176/proc.2010.3.05.
- Christjanson, P.; Pehk, T.; Siimer, K. y Paju, J. (2008). “Structure of polycondensates from hydroxymethylphenols”, *Journal of applied polymer science*, 107(2), 1226-1234. DOI: 10.1002/app.27171.
- Christiansen, A. W., y Gollob, L. (1985). Differential scanning calorimetry of phenol–formaldehyde resols. *Journal of Applied Polymer Science*, 30(6), 2279-2289.
- Coffin, D. W., Gustafsson, P.- J., Hägglund, R., Kulachenko, A., Mäkelä, P., Nygards, M., Östlund, S., Uesaka, T., Niskanen, K., Berglund, L., and Carlsson, L. (2011). “Wood biocomposites – extending the property range of paper products,” in: *Mechanics of Paper Products*, K. Niskanen (ed), De Gruyter Textbook, Berlin, Germany. DOI:10.1515/9783110254631.
- Connors, W. J.; Sarkanen, S. y McCarthy, J. L. (1980). “Gel Chromatography and Association Complexes of Lignin”, *Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 34 (3), 80-85. DOI: 10.1515/hfsg.1980.34.3.80.
- Danielson, B. y Simonson, R. (1998a). “Kraft lignin in phenol formaldehyde resin. Part 1. Partial replacement of phenol by kraft lignin in phenol formaldehyde adhesives for plywood”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 12 (9), 923-939. DOI: 10.1163/156856198x00542.
- Danielson, B. y Simonson, R. (1998b). “Kraft lignin in phenol formaldehyde resin. Part 2. Evaluation of an industrial trial”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 12 (9), 940-946. DOI: 10.1163/156856198X00551.
- Dankelman, W.; Daemen, J.; de Breet, A. J.; Mulder, J. L.; Huysmans, W. G. y de Wit, J. (1976). “Modern methods for the analysis of urea formaldehyde resins”, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 54(1), 187-201. DOI: 10.1002/apmc.1976.050540114.
- de Breet, A. J.; Dankelman, W.; Huysmans, W. G. y de Wit, J. (1977). “<sup>13</sup>C-NMR analysis of formaldehyde resins”, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 62(1), 7-31. DOI: 10.1002/apmc.1977.050620102.

- Detlefsen, W. D. (2002). "Chapter 20: Phenolic resins: some chemistry, technology, and history" en *Adhesion Science and Engineering: Surfaces, Chemistry and Applications*, A. V. Pocius (ed), Elsevier Science, Danvers, Estados Unidos. DOI: no disponible.
- Diehl, T. (2005). "Modeling Surface-Bonded Structures with ABAQUS Cohesive Elements : Beam-Type Solutions." In *ABAQUS Users' Conference*, Stockholm, Sweden., 1–27. DOI: no disponible.
- Doczekalska, B.; Bartkowiak, M. y Zakrzewski, R. (2007). Modification of sawdust from pine and beech wood with the succinic anhydride. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 65(3), 187-191. DOI: 10.1007/s00107-006-0152-6.
- Domínguez, J. C., Oliet, M; .Alonso, M. V., Rojo, E. y Rodríguez, F (2013). "Structural, thermal and rheological behavior of a bio-based phenolic resin in relation to a commercial resol resin", *Industrial Crops and Products*, 42, 308– 314. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.004>.
- Domínguez–Domínguez, M. M.; Álvarez–Castillo, A.; Granados–Baeza, M. y Hernández–Campos, F (2012). "Estudio de la cinética del pretratamiento e hidrólisis ácida del bagazo de caña de azúcar", *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 13 (4), 200-211. <http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/SEPT12/dominguez.pdf>.
- dos Santos, P. S.; de Cademartori, P. H. G.; Prado, R.; Gatto, D. A. y Labidi, J. (2014). "Composition and structure of organosolv lignins from four eucalypt species". *Wood science and technology*, 48(4), 873-885. DOI 10.1007/s00226-014-0646-z.
- Driscoll, S. B. (1987). "Variable-Rate Impact Testing of Polymeric Materials - A Review - ." In *Instrumented Impact Testing of Plastics and Composite Materials*, eds. S.L. Kessler, G.C. Adams, S.B. Driscoll, and D.R. Ireland. ASTM International, 163–86. DOI: no disponible.
- Du, X.; Lia, J. y Lindström, M. E. (2014). "Modification of industrial softwood kraft lignin using Mannich reaction with and without phenolation pretreatment", *Industrial Crops and Products*, 52 (2014) 729– 735 . DOI: 10.1016/j.indcrop.2013.11.035
- Eapen, K. C. y Yeddanapalli, L. M. (1968). "Kinetics and mechanism of the alkali-catalysed addition of formaldehyde to phenol and substituted phenols", *Die Makromolekulare Chemie*, 119, 4-16. DOI: 10.1002/macp.1968.021190102.
- Ebewele, R. O., River, B. H., Y Koutsky, J. A. (1986). "Relationship between phenolic adhesive chemistry and adhesive joint performance: Effect of filler type on fraction energy" . *Journal of applied polymer science*, 31(7), 2275-2302.
- Ek, M.; Gellerstedt, G. y Henriksson, G. (2009). *Wood chemistry and biotechnology* (Vol. 1). Walter de Gruyter.

- Ekman, K. H. y Lindberg, J. J. (1956). Suomen Kemistilehti, 29 B, 2, 20. DOI: no disponible.
- El Mansouri, N. E y Salvado, 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 industry*. 24, 8-16. DOI:10.1016/j.indcrop.2005.10.002
- El Mansouri, N. E. (2006). Despolimerización de Lignina para su Aprovechamiento en Adhesivos para producir Tableros de Partículas, Tesis para la obtención del título: Doctor en Ingeniería Química y de Procesos, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, España.
- EN 314-1 (1993). "Plywood – Bond Quality – Test methods".
- Ernsberger, F. M. y France, W. G. (1948). "Some Physical and Chemical Properties of Weight-Fractionated Lignosulfonic Acid, including the Dissociation of Lignosulfonates", *The Journal of Physical Chemistry*, 52(1), 267-276. DOI: 10.1021/j150457a023.
- Faix, O. (1991). "Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy", *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 45(s1), 21-28. DOI: 10.1515/hfsg.1991.45.s1.21.
- 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, 268-274. DOI: 10.1515/hfsg.1998.52.3.268,
- Fengel, D. y Wegener, D. (1984). "Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions", Von de Gruyter, Berlin, Alemania.
- Fengel, D.; Wegener, G. y Feckl, J. (1981). "Beitrag zur Charakterisierung analytischer und technischer Lignine.-Teil 2. Physikalisch-chemische und elektronenmikroskopische Untersuchungen", *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 35(3), 111-118. DOI: 10.1515/hfsg.1981.35.3.111.
- Fierro, V.; Torné-Fernández, V. y Celzard, A. (2006). "Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: synthesis and textural characterization". *Microporous and mesoporous materials*, 92(1), 243-250. DOI:10.1016/j.micromeso.2006.01.013.
- Follensbee, R. A.; Koutsky, J. A.; Christiansen, A. W.; Myers, G. E. y Geimer, R. L. (1993). "Development of dynamic mechanical methods to characterize the cure state of phenolic resole resins", *Journal of applied polymer science*, 47(8), 1481-1496. DOI: 10.1002/app.1993.070470820.
- Forss, K. y Fuhrman, A. (1976). *Paperija Puu*, 58(11): 817.

- Forss, K.; Fremer, K.E. y Stenlund, B. (1966). "Spruce lignin and its reactions in sulfite cooking. The structure of lignin". *Paper Ja Puu-Papper Och Tra*, 48(9), 565-574. DOI: no disponible.
- Forss, K.G.; Stenlund, B. G. y Sagfors, P. (1976). "Determination of the molecular-weight distribution of lignosulfonates and kraft lignin", *Applied Polymer Symposium*, 28: 1185-1194. DOI: no disponible.
- Freemann, J. H.; Lewis, C. W. (1954). "Alkaline-catalyzed reaction of formaldehyde and the methylols of phenol: a kinetic study", *Journal of American Chemical Society*, 76, 2080-2087. DOI: 10.1021/ja01637a014.
- Froment, P. y Robert, A. (1977). "Importance de l'etalonnage dans la determination par GPC des masses moleculaires moyennes de la lignine", *Cellulose Chemistry and Technology*, 11:691-696. DOI: no disponible.
- Gardziella, A.; Pilato, L.A.; Knop, A. (2010). "*Phenolic resins: chemistry, applications, standardization, safety and ecology*", Springer ed, Berlin, Alemania. DOI: 10.1007/978-3-662-04101-7.
- Gellerstedt, G. y Lindfors, E. (1984). "Structural changes in lignin during kraft pulping", *Holzforschung*, 3(8), 151-158. DOI: 10.1515/hfsg.1984.38.3.151.
- Ghaffar, S. H.; Fan, M. (2014). "Lignin in straw and its applications as an adhesive", *International Journal of Adhesion and Adhesive*, 48, 92-101. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2013.09.001.
- Gill, P. S. (1980). "Thermal analysis : New Techniques and Applications for Characterization of Thermosetting Polymers" ACS Lab. Prof. Ser.
- Glasser, W.G (1981). "Potential role of lignin in tomorrow's wood utilization technologies" *Forest Products Journal*, 31(3), 24-29. DOI: no disponible.
- Goldschmid, O. (1954). "Determination of phenolic hydroxyl content of lignin preparations by ultraviolet spectrophotometry", *Analytical Chemistry*, 26(9), 1421-1423. DOI: 10.1021/ac60093a009.
- Gonzalez-Garcia, S.; Moreira, T. M.; Artal, G.; Maldonado, L. y Feijoo, G. (2010). "Environmental impact assessment of non-wood based pulp production by soda athraquinone pulping process," *Journal of Cleaner Production* 18(2), 137-145. DOI: 10.1016/j.jclepro.2009.10.008.
- Graupner, N. (2008). "Application of lignin as natural adhesion promoter in cotton fibre-reinforced poly (lactic acid)(PLA) composites", *Journal of Materials Science*, 43(15), 5222-5229. DOI: no disponible.
- Greene, E. (1999). *Marine Composites*. Second. Eric Greene Associates, Inc.
- Grenier-Loustalot, M. F.; Larroque, S.; Grande, D.; Grenier, P. y Bedel, D. (1996). "Phenolic resins: 2. Influence of catalyst type on reaction mechanisms and kinetics". *Polymer*, 37(8), 1363-1369. DOI: 10.1016/0032-3861(96)81133-5.

- Gustafsson, E. (2012). "Tailoring Adhesion and Wetting Properties of Cellulose Fibers and Model Surfaces." KTH Royal Institute of Technology.
- Hahnenstein, I.; Hasse, H.; Kreiter, C. G. y Maurer, G. (1994). "<sup>1</sup>H-and <sup>13</sup>C-NMR-spectroscopic study of chemical equilibria in solutions of formaldehyde in water, deuterium oxide, and methanol", *Industrial & engineering chemistry research*, 33(4), 1022-1029. DOI: 10.1021/ie00028a033.
- Harris, B. (1999). *Engineering Composite Materials*. London, United Kingdom.: The Institute of Materials, London. <http://www.cantab.net/users/bryanharris/Engineering%20Composites.pdf>.
- Hatakeyama, T., Nakamura, K., y Hatakeyama, H. (1988). Determination of bound water content in polymers by DTA, DSC and TG. *Thermochimica Acta*,123, 153-161
- He, J. (2005). "Quantitative Study of Paper Structure at the Fibre Level for Development of a Model for the Tensile Strength of Paper." Monash University.
- Helfinstine, J. F. (1977). "Charpy Impact of Unidirectional Graphite/Aramid/Epoxy Hybrid Composites." In *Composite Materials: Testing and Design (Fourth conference)*, ed. J. G. Davis. ASTM International, 375–88.
- Hemmingson, J. A. (1987) "Steam-Explosion Lignins: Fractionation, Composition, Structure and Extractives", *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 7:4, 527-553,DOI: 10.1080/02773818708085284.
- Hergert, H. L. (1971). "Infrared spectra" in *Lignins: occurrence, formation, structure and reactions*", 267-297. DOI: no disponible.
- Hertzberg, R. W. (1996). *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*. Fourth. John Wiley & Sons.
- Higuchi, M.; Nohno, S.; Morita, M. y Tohmura, S. (1999). "Kinetics of the hydroxymethylation of phenol I: Rate equation and method of analysis", *Journal of Wood Science*, 45, 306-312. DOI: 10.1007/BF00521963.
- Hodgkinson, J M. (2000). *Mechanical Testing of Advanced Fibre Composites*. First. Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC.
- Holladay, J. E.; Bozell, J. J.; White, J. F. y Johnson, D. (2007). "Top Value-Added Chemicals from Biomass Volume II—Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin", Prepared for the U.S. Department of Energy under Contract DE-AC05-76RL01830.
- Holopainen, T.; Alvila, L.; Rainio, J. y Pakkanen, T. T. (1997). "Phenol-formaldehyde resol resins studied by <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy, gel permeation chromatography, and differential scanning calorimetry", *Journal of applied polymer science*, 66(6), 1183-1193. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19971107)66:6<1183::AID-APP18>3.0.CO;2-2.

<http://es.wikipedia.org/>

- Hu, L., Pan, H, Zhou, Y, Zhang, M (2011). *Methods To Improve Lignin's Reactivity As A Phenol Substitute And As Replacement For Other Phenolic Compounds: A Brief Review*. *Bioresources*. 6 (3), 3515-3525.
- Imam, S. H.; Gordon, S. H; Mao, L. y Chen, L. (2001). "Environmentally friendly wood adhesive from a renewable plant polymer: characteristics and optimization", *Polymer degradation and stability*, 73 (3), 529-533. DOI: 10.1016/s0141-3910(01)00114-8.
- IRAM 13361. Laminados plásticos termoestables, decorativos. Método de determinación de fallas visibles a simple vista (1970).
- IRAM 13362. Laminados plásticos termoestables, decorativos. Método de determinación del espesor (1970).
- IRAM 13363. Laminados plásticos termoestables, decorativos. Método de determinación de la resistencia térmica superficial a 180°C (1970).
- IRAM 13364. Laminados plásticos termoestables, decorativos. Método de determinación de la estabilidad dimensional (1970).
- IRAM 13365. Laminados plásticos termoestables, decorativos. Método de determinación de la moldeabilidad (1970).
- IRAM 13366. Laminados termoestables, decorativos. Método de determinación de la resistencia superficial a la quemadura de cigarrillos (1970).
- IRAM 13367: Laminados plásticos termoestables, decorativos. Método de determinación de la resistencia a la inmersión en agua hirviente (1970).
- IRAM 13367: Laminados plásticos termoestables, decorativos. Método de determinación de la resistencia a la inmersión en agua hirviente. 1970.
- IRAM 13368. Laminados plásticos termoestables decorativos. Método de resistencia al manchado (1970).
- IRAM 13369. Laminados plásticos termoestables, decorativos. Método de ensayo de abrasión (1970).
- IRAM 13370: Laminados plásticos termoestables, decorativos. Método de ensayo de impacto (1970).
- IRAM 13370: Laminados plásticos termoestables, decorativos. Método de ensayo de impacto. (1970).
- IRAM 13371. Laminados plásticos termoestables, decorativos. Método de determinación de la resistencia superficial al agua hirviente (1970).
- IRAM 13372. Laminados plásticos termoestables decorativos. Método de determinación del brillo de la superficie (1970).

- IRAM 13373. Laminados plásticos termoestables decorativos. Método de determinación de la solidez del color a la luz artificial (lámpara de arco de carbono) (1970).
- Iranmahboob, J.; Nadim, F. y Monemi, S. (2002). "Optimizing acid-hydrolysis: a critical step for production of ethanol from mixed wood chips", *Biomass and energy*, 22 (5), 401-404. Doi: 10.1016/s0961-9534(02)00016-8.
- ISO 4586-2:2004. High-pressure decorative laminates -- Sheets made from thermosetting resins -- Part 2: Determination of properties (2004).
- ISO 9396: 1997. Plastics — Phenolic resins — Determination of the gel time of resols under specific conditions using automatic apparatus (1997).
- Jakab, E.; Faix, O.; Till, F. y Székely, T. (1995). "Thermogravimetry/mass spectrometry study of six lignins within the scope of an international roundrobin test", *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 35 (1), 67–79. DOI: 10.1016/0165-2370(95)00907-7.
- Jensen, W.; Fremer, K. y Forss, K. (1962). "The separation of the components in spent sulfite liquor", *Tappi*, 45: 122-127. DOI: no disponible.
- Jones, J. L. y Semrau, K. T. (1984). "Wood hydrolysis for ethanol production—previous experience and the economics of selected processes". *Biomass*, 5(2), 109-135. DOI: 10.1016/0144-4565(84)90052-0.
- Jones, R. M. (1998). *Mechanics of composite materials*. CRC press.
- Jönsson, A.-S. y Wallberg, O. (2009). "Cost estimates of kraft lignin recovery by ultrafiltration," *Desalination* 237(1-3), 254-267. DOI:10.1016/j.desal.2007.11.061.
- Kandelbauer, A., Wuzella, G., Mahendran, A., Taudes, I., & Widsten, P. (2009). Model-free kinetic analysis of melamine–formaldehyde resin cure. *Chemical Engineering Journal*, 152(2), 556-565. doi:10.1016/j.cej.2009.05.027.
- Kaneko, H.; Hosoya, S. y Nadano, J. (1980). "Degradation of lignin with ozone", *Mokuzai Gakkaishi* 26:752-758. DOI: no disponible.
- Kay, R. y Westwood, A. R. (1975) "DSC investigations on condensation polymers—I. Analysis of the curing process", *European Polymer Journal*, 11(1), 25-30. DOI:10.1016/0014-3057(75)90170-6
- Kazayawoko, J. S.; Riedl, B.; Poliquin, J.; Barry, A. O. y Matuana, L. M. (1992a). "A lignin-phenol-formaldehyde binder for particleboard Part 1. Thermal characteristics", *Holzforchung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 46(3), 257-262. DOI: 10.1515/hfsg.1992.46.3.257
- Kazayawoko, J. S.; Riedl, B. y Poliquin, J. (1992b). "A Lignin-Phenol-Formaldehyde Binder for Particleboard. Part 2. Physico-Mechanical Properties",

- Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 46(4), 349-354. DOI: 10.1515/hfsg.1992.46.4.349,
- Khan, M., y Ashraf, S. (2007). Studies on thermal characterization of lignin: Substituted phenol formaldehyde resin as wood adhesives. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 89(3), 993-1000.
- Khanal, S. K. (2009). "Biomass conversion to biofuel and biobased product", <http://es.slideshare.net/uhmreis/biomass-conversion-to-biofuel-and-biobased-product>.
- Kim, J-K y Yiu-Wing ,M. (1998). *Engineered Interfaces In Fiber Reinforced Composites*. First. ed. Kevin Kendall. Elsevier Science Ltd.
- Klašnja, B., y Kopitović, S. (1992). Lignin-phenol-formaldehyde resins as adhesives in the production of plywood. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 50(7-8), 282-285. DOI: 10.1007/bf02615352.
- Klason, P. (1922). "Beitrag zur Kenntnis der Konstitution des Fichtenholz-Lignins.(II)", *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*,55(2), 448-455. DOI: 10.1002/cber.19220550219
- Klyosov, A. A. (2007). *"Wood-Plastic Composites"*. John Wiley & Sons.
- Knackal, C. W. y Ireland, D. R. (1986). Instrumented dart impact evaluation of some automotive plastics and composites. In *Instrumented Impact Testing of Plastics and Composite Materials*. ASTM International.
- Knop, A. y Pilato, L.A. (1985). *"Phenolic Resins: Chemistry, Applications and Performance – Future Directions"*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Kohl W. S.; Frei J; Trethewey B (1996). "Characterization of the cure process in melamine-formaldehyde laminating resins using high-pressure differential scanning calorimetry", *Tappi journal*, 79(9), 199-205
- Kornblum, N.; Smiley, R. A.; Blackwood, R. K. y Iffland, D. C. (1955). "The Mechanism of the Reaction of Silver Nitrite with Alkyl Halides. The Contrasting Reactions of Silver and Alkali Metal Salts with Alkyl Halides. The Alkylation of Ambident Anions", *Journal of American Chemical Society*, 77, 6269-6280. DOI: 10.1021@ja01628a064.
- Kringstad, K.P.; Mansson, P. y Morck, R. (1981). "Changes in the molecular weight distribution of kraft lignins resulting from various chemical treatments" *Procedure Internatinal Symposium of Wood Pulping Chern, SPCI, Stockholm*, 5:91-93. DOI: no disponible.
- Kuo, M. y Hse, C. (1991). "Alkali treated kraft lignin as a component in flakeboard resins", *Holzforschung*, 45, 47-54. DOI: 10.1.1.374.6072.

- Lange, W.; Faix, O. y Beinhoff, O. (1983). "VIII. The inhomogeneity of the lignins from birch and spruce Wood", *Holzforschung*, 37, 63-67. DOI: 0018-3830/83/0037-0063.
- Laurichesse, S. y Avérous, L (2013). "Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers", *Progress in Polymer Science*. 39 (7), 1266-1290. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004.
- Lederer, L. (1894). "Eine neue Synthese von Phenolalkoholen", *Praktische Chemie*, 50, 223-226. DOI: 10.1002/prac.18940500119.
- Leger, C. A.; Chan, F. D. y Schneider, M. H. (2010). "Fractionation and characterisation of technical ammonium lignosulphonate", *Bioresources*, 5 (4), 2239-2251. DOI: 10.15376/biores.5.4.2239-2247.
- Lewis, N. G., y Lantzy, T. R. (1989). Lignin in adhesives: introduction and historical perspective. In *ACS Symposium series-American Chemical Society (USA)*. DOI: no disponible.
- Li, J. y Gellerstedt, G. (2009). "Improved lignin properties and reactivity by modifications in the autohydrolysis process of aspen wood", *Industrial crops and products*, 2 (7), 175–181. DOI: 10.1016/j.indcrop.2007.07.022.
- Li, Y. (2011). "Wood-Polymer Composites." In *Advances in Composite Materials - Analysis of Natural and Man-Made Materials*, ed. Pavla Tesinova. InTech, 229–89.
- Li, B. y Ouyang, X. (2012). "Structure and properties of Lignosulfonate with different molecular weight isolated by gel column chromatography", *Advanced Materials Research*, 554-556, 2024-2030. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.554-556.2024.
- Li, J.; Gellerstedt, G. y Toven, K. (2009). "Steam explosion lignins; their extraction, structure and potential as feedstock for biodiesel and chemicals", *Bioresource Technology*, 100, 2556–2561. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.12.004.
- Lin, S. Y. y Dence, C. W. (1992). "Methods in lignin chemistry", Dr. Stephen Y. Lin, Professor Emeritus Dr. Carlton W. Dence (eds.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Alemania. DOI: 10.1007/978-3-642-74065-7.
- Lin, L., Yao, Y. G., y Shiraishi, N. (2001). Liquefaction mechanism of  $\beta$ -O-4 lignin model compound in the presence of phenol under acid catalysis. Part 1. Identification of the reaction products. *Holzforschung*, 55(6), 617-624
- Lindner, A. y Wegener, G. (1988). "Characterization of Lignins from Organosolv Pulping According to the Organocell Process Part 1. Elemental Analysis, Nonlignin Portions and Functional Groups", *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 8:3, 323-340. DOI: 10.1080/02773818808070688.

- Lisperguer, J., Perez, P., y Urizar, S. (2009). Structure and thermal properties of lignins: characterization by infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 54(4), 460-463
- Lora, J. H. y Glasser, W. (2002). "Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials", *Journal of Polymers and the Environment*, 10 (½), 40-48. DOI: 10.1023/a:1021070006895.
- Lora, J. H.; Wu, C. F.; Pye, E. K. y Balatinecz, J. J. (1989). "Characteristics and potential applications of lignin produced by an organosolv pulping process" en *ACS symposium series* (No. 397, pp. 312-323). Oxford University Press. DOI: 10.1021/bk-1989-0397.ch023.
- Loutfi, H.; Blackwell, B. y Uloth, V. (1991). "Lignin recovery from kraft black liquor: Preliminary process design," *Tappi J.* 74(1), 203-210. DOI: no disponible.
- Lu, F y Ralph, J (2010). "Chapter 6: Lignin" en "Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels. Chemistry, Extractives, Lignins, Hemicelluloses and Cellulose, Elsevier.
- Ludwing, CH y Stout, A.W. (1972), United States Patent US 3658638.
- Luukko, P.; Alvila, L; Holopainen, T; Rainio, J.; Pakkanen, T. T. (2001). "Effect of alkalinity on the structure of phenol-formaldehyde resol resins", *Journal of Applied Polymer Science*, 82 (1), 258-262. DOI: 10.1002/app.1846.
- Mahendran, A. R.; Wuzella, G. y Kandelbauer, A. (2010). "Thermal characterization of kraft lignin phenol-formaldehyde resin for paper impregnation" *Journal of Adhesion Science and Technology*, 24(8-10), 1553-1565. DOI:10.1201/b12180-22.
- Malutan, T.; Nicu, R y Popa, V. I. (2008). "Contribution To The Study Of Hydroxymethylation Reaction Of Alkali Lignin", *Bioresources*, 3 (1), 13-20. [http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes\\_03\\_1\\_0013\\_Malutan\\_Hydroxymethylation\\_Lignin/85](http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_03_1_0013_Malutan_Hydroxymethylation_Lignin/85).
- Manasse, O. (1894). "Ueber eine Synthese aromatischer Oxyalkohole", *Ver. Dtsch. Chem. Ges.*, 27, 2409-2413. DOI: 10.1002/cber.189402702239.
- Marklund, E. (2005). "Micromechanism Based Material Models for Natural Fiber Composites."
- Martin, R. W. (1956). *"The Chemistry of Phenolic Resins"*, Wiley and Sons, New York.
- Marton, J.; Marton, T y Falkehag, S. I. (1966). "Alkali-catalyzed reaction of formaldehyde with lignin", *Advances Chemical Series*, 59, 125-144. DOI: 10.1021/ba-1966-0059.ch010.
- Mason, W. H. (1926) "Process and apparatus for disintegration of wood and the like". US Patent: 1578609.

- Matesanz Herráez, M. (2012). "Determinación Experimental de La Tenacidad de Fractura Intralaminar En Materiales Compuestos Laminados." Universidad Carlos III de Madrid.
- Matuana, L. M.; Riedl, B. y Barry, A. O. (1993). "Caracterisation cinétique par analyse enthalpique différentielle des résines phénol-formaldéhyde à base de lignosulfonates", *European polymer journal*, 29(4), 483-490. DOI: 10.1016/0014-3057(93)90004-Y.
- Méchin, B.; Hanton, D.; Le Goff, J. y Tanneur, J. P. (1986). "Identification par HPLC et résonance magnétique nucléaire des composés polynucléaires phénoliques constituants essentiels de résines phénol-formaldéhyde de type resol". *European polymer journal*, 22(2), 115-124. DOI:10.1016/0014-3057(86)90105-9.
- Megson, N. J. L. (1958). "*Phenolic Resin Chemistry*", Butterworths Scientific Publications, Londres, Reino Unido.
- Mitchell, B. S. (2004). "*An Introduction to Materials Engineering and Science. For Chemical and Materials Engineers*". Canada: Wiley Interscience.
- Montserrat, S.; Flaqué, C. y Málek, J. (1995). "Effect of the crosslinking degree on curing kinetics of an epoxy-anhydride system", *Journal of applied polymer science*, 56(11), 1413-1421. DOI: 10.1002/app.1995.070561104.
- Moore, D. R., Williams, J. G. y Pavan, A. (2001). "*Fracture Mechanics Testing Methods for Polymer Adhesives and Composites*". ESIS Publi. Elsevier Science Ltd. DOI: no disponible.
- Moral; A.; Villar, J. C.; Caperos, A. y Acuña, L. (1993). "Precipitación de Lejías Negras Kraft con Alcoholes como Alternativa a la Acidificación". Congreso Forestal Español – Lourizán, Ponencias Y Comunicaciones. Tomo IV, 205-209.
- Mori, S y Barth, H. G. (1999). "*Size exclusion chromatography*", Springer Laboratory Series, Berlin. DOI: no disponible.
- Mousavioun, P. y Doherty, W. O. S. (2010) "Chemical and thermal properties of fractionated bagasse soda lignin", *Industrial Crops and Products*, 31(1), 52-58. DOI: 10.1016/j.indcrop.2009.09.001.
- Myers, G. E.; Christiansen, A. W.; Geimer, R. L.; Follensbee, R. A. y Koutsky, J. A. (1991). "Phenol-formaldehyde resin curing and bonding in steam-injection pressing. I. Resin synthesis, characterization, and cure behavior", *Journal of applied polymer science*, 43(2), 237-250. DOI: 10.1002/app.1991.070430203.
- Nada, A.; El-Diwany, A.; Elshafei, A (1988). "Infrared and antimicrobial studies on different lignins", *Acta Biotechnologica*, 9(3): 295-298. DOI: 10.1002/abio.370090322.

- Nassar, M. M., y MacKay, G. D. M. (1984). "Mechanism of thermal decomposition of lignin", *Wood Fiber; (United States)*, 16 (3), 441-453. <http://wfs.swst.org/index.php/wfs/article/download/262/262>.
- NEMA Standard Publication LD 3-2000 High Pressure Decorative Laminates (2001).
- Nguyen, T.; Zavarin, E.; Barrall, E. M. (1981a). "Thermal analysis of lignocellulosic materials, part I. Unmodified materials", *Journal of Macromolecular Science—Reviews in Macromolecular Chemistry*, 20 (1), 1–65. DOI: 10.1080/00222358108080014.
- Nguyen, T.; Zavarin, E. y Barrall, E. M. (1981b). "Thermal analysis of lignocellulosic materials, part II. Modified materials", *Journal of Macromolecular Science—Reviews in Macromolecular Chemistry*; 21 (1):1–60. DOI: 10.1080/00222358108080924.
- Nicolau, V. V.; Estenoz, D. A.; Meira, G. R. (2013). "Hydroxymethylation of Phenol Revisited: A Readjusted Mathematical Model", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (51), pp 18140–18152. DOI: 10.1021/ie401231w.
- Nordin, L.-O. (2001). "*Wood Fiber Composites: Processing, Structure and Properties*," Tesis doctoral, Lulea University of Technology, Lulea, Suiza.
- Nusselder, J. J. H. (1998). Technical Information Sheet (TIS) 28V0, Skill Centre Melamine (DSM Melamine).
- Olivares, M.; Guzmán, J. A; Natho, A. y Saavedra, A. (1988). "Kraft lignin utilization in adhesives". *Wood Science and Technology*. 22, 2, 157-165. DOI: 10.1007/BF00355851.
- Park, S. J.; Seo, M. K. y Lee, J. R. (2000). "Isothermal cure kinetics of epoxy/phenol-novolac resin blend system initiated by cationic latent thermal catalyst", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 38(16), 2945-2956. DOI: 10.1002/1099-0518(20000815)38:16<2945::AID-POLA120>3.0.CO;2-6.
- Pellinen, J y Salkinoja-Salonen, M (1985a). "High-performance size exclusion chromatography of lignin and its derivatives", *Journal of Chromatography A*, 328:299-308. DOI: 10.1016/s0021-9673(01)87400-8.
- Pellinen, J y Salkinoja-Salonen, M. (1985b). "*Characterization and biodegradability of lignin containing wastewater from forest industry*" en "*Organic micropollutants in the aquatic environment*" Bjorseth, A, Angeletti G (eds) ,354-362, Springer Netherlands. DOI: no disponible.
- Peng, W. y Riedl, B. (1994). "The chemorheology of phenol-formaldehyde thermoset resin and mixtures of the resin with lignin fillers", *Polymer*, 35(6), 1280-1286. DOI: 10.1016/0032-3861(94)90024-8.

- Peng, W.; Riedl, B y Barry, A. O (1993). "Study on the kinetics of lignin methylation", *Journal of Applied Polymer Science*, 48 (10), 1757-1763. DOI: 10.1002/app.1993.070481009.
- Pérez, J. M.; Oliet, M.; Alonso, M. V. y Rodríguez, F. (2009). "Cure kinetics of lignin–novolac resins studied by isoconversional methods", *Thermochimica Acta*, 487(1), 39-42. DOI: 10.1016/j.tca.2009.01.005
- Pérez, J. M.; Rodríguez, F.; Alonso, M. V. y Oliet, M. (2011). "Time–temperature–transformation cure diagrams of phenol–formaldehyde and lignin–phenol–formaldehyde novolac resins", *Journal of Applied Polymer Science*, 119(4), 2275-2282. DOI: 10.1002/app.32866.
- Pilato, L. (2010). "*Phenolic Resins: a century of progress*", L. Pilato (ed), Springer, New York. DOI: 10.1007/978-3-642-04714-5.
- Pilato, L. (2013). "Phenolic resins: 100 years and still going strong", *Reactive & Functional Polymers*, 73, 270–277. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.07.008>.
- Pizzi, A. (1994). "*Advanced wood adhesives technology*", CRC Press. DOI: no disponible.
- Pizzi, A. (2003). "Tailoring Adhesion of Adhesive Formulations by Molecular Mechanics/Dynamics." In *Handbook of Adhesive Technology*.
- Poljanšek, I., Y Krajnc, M. (2005). "Characterization of phenol-formaldehyde prepolymer resins by in line FT-IR spectroscopy". *Acta Chimica Slovenica*, 52(3), 238-244. <http://acta-arhiv.chem-soc.si/52/52-3-238.pdf>.
- Poursorkhabi, V.; Misra, M. y Mohanty, A. M. (2013). "Extraction of Lignin from a Coproduct of the Cellulosic Ethanol Industry and Its Thermal characterization", *Bioresources*, 8 (4), 5083-5101. DOI: 10.15376/biores.8.4.5083-5101.
- Prime, R. B., y Turi, E. A. (1981). Thermal characterization of polymeric materials. *Turi, EA, Ed, 1380*.
- Ralph, J.; Lundquist, K.; Brunow, G; Lu, F.; Kim, H.; Schatz, P.; Marita, J.; Hatfield, R.; Ralph, S. A.; Christensen, J. H. y Boerjan, W. (2004). "Lignins: Natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenylpropanoids", *Phytochemistry Reviews* 3: 29–60. DOI: 10.1023/B:PHYT.0000047809.65444.a4.
- Riesen, R.; Widmann, G. y Truttman, R. (1996). "Alternating thermal analysis techniques", *Thermochimica acta*, 272, 27-39. doi:10.1016/0040-6031(95)02608-8.
- Robinson, P. L. y Benrashid, R. (1998). *U.S. Patent No. 5,723,020*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Rodríguez, A.; Sanchez, R.; Requejo, A. y Ferrer, A. (2010). "Feasibility of rice straw as a raw material for the production of soda cellulose pulp," *Journal of Cleaner Production*, 18(10-11), 1084-1091. DOI: 10.1016/j.jclepro.2010.03.011.

- Rodríguez, F.; Gilarranz, M.A.; Oliet, M. y Tijero, J. (1998); "Pulping of lignocellulosics by organosolv processes", *Recent Research Developments in Chemical Engineering*, 2, 9-47. DOI: no disponible.
- Rosenberg, G. N. (1985). *U.S. Patent No. 4,492,726*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Saake, B. y Lehnen, R. (2007). "Lignin". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. DOI: 10.1002/14356007.a15\_305.pub3.
- Sameni, J.; Krigstin, S.; dos Santos Rosa, D.; Leao, A., y Sain, M. (2013). "Thermal characteristics of lignin residue from industrial processes", *BioResources*, 9(1), 725-737. DOI: 10.15376/biores.9.1.725-737.
- Sandlund, A. B. (2004). "A Study of Wood Adhesion and Interactions Using DMTA." Luleå University of Technology.
- Sarkanen, K. V.; Ludwig, C. H. (1971) "*Lignins: occurrence, formation, structure and reactions*" en "*Lignins: occurrence, formation, structure and reactions*", Wiley Interscience; New York, Estados Unidos.
- Sazanov, Y.; Popova, E., Sumerskii, I.; Mokeev, M. V.; Kulikova, M.; Litvinova, L.; Kever, E. E, Krutov, S. M. y Griбанov, A. V (2010). "Thermochemical Transformations of Hydrolysis Lignin", *Macromolecular Chemistry and Polymeric Materials*. 83 (9), 1509–1516. DOI: 10.1134/S1070427210090193.
- Schecker, H. G., y Schulz, G. (1969). "Untersuchungen zur Hydratationskinetik von Formaldehyd in wäßriger Lösung. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 65(1\_4), 221-224. DOI: 10.1524/zpch.1969.65.1\_4.221,
- Schnieder C. (1997). "Resin and Paper. The Process of Impregnation", *Forum Zukunft*, Berlin, Sept. 12<sup>th</sup>., 5-27.
- Seidel, M. P., y Fuller, T. J. (1984). "Sulfur containing lignin modified alkaline earth treated phenolic impregnated resin," US Patent 4476193 A.
- Seidl, R. J., Burr, H. K., Ferguson, C. N. y Mackin, G. E. (1944). "Properties of laminated plastics made from lignin and lignin-phenolic resin impregnated papers" Report, United States Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, Wisconsin, United States.
- Sibalis, J. y Rosario, R. (1980). "Laminates containing lignosulfonate-extended phenolic resins and process for manufacturing same," European Patent 0020004 A1.
- Siling, M. I. y Akselrod, B. Y. (1968). "Spectrophotometric Determination of Equilibrium Constants of Hydration and Protonation of Formaldehyde", *Russian Journal Of Physical Chemistry, USSR*, 42(11), 1479. DOI: no disponible.
- Smith, M y March, J. (1994). *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, Wiley Interscience publication, Estados Unidos. DOI: no disponible.

- So, S. y Rudin, A. (1990). "Analysis of the formation and curing reactions of resol phenolic", *Journal of Applied Polymer Science*, 41(1-2), 205-232. DOI: 10.1002/app.1990.070410118.
- Sørensen, B. F., Gamstedt, E. K., Østergaard, R. C., y Goutianos, S. (2008). Micromechanical model of cross-over fibre bridging—Prediction of mixed mode bridging laws. *Mechanics of materials*, 40(4), 220-234
- Suárez Cerquera, N. (2010). "Estudio de Sustitución Parcial Del Fenol Por Lignina En La Obtención de Las Resinas Fenol-Formaldehído Utilizadas Para La Fabricación de Tableros Aglomerados OSB a Partir de Especies Forestales Colombianas." Universidad Tecnológica de Pereira.
- Sudan, V. (2003). *U.S. Patent No. 6,632,912*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Spirina, T. N.; Saprykina, N. N.; Andreeva, O. A.; Kulikova, E. M.; Sazanov, Y. N.; Krutov, S. M. y Yudin, V. E. (2012). "Morphology of modified hydrolysis lignin", *Russian Journal of Applied Chemistry*, 85(5), 794-798. DOI: 10.1134/S1070427212050199.
- Stenberg, N. (1999). "Mechanical properties in the thickness direction of paper and paperboard," Tesis doctoral, Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suiza.
- Stoeckel, F., Konnerth, J. y Gindl-Altmutter, W. (2013). "Mechanical properties of adhesives for bonding wood—A review ", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 45, 32–41. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.03.013>.
- Tamin, M. N. (2012). "*Damage and Fracture of Composite Materials and Structures*". eds. Andreas Öchsner, Lucas F. M. da Silva, and Holm Altenbach. Springer Berlin Heidelberg.
- TAPPI T 13 wd-74 (T 13 os-54-combined with T 222). Lignin in Wood.
- TAPPI T 15 wd-80. (T 15 os-58-combined with T 211). Ash in Wood.
- TAPPI T 211 om-12. Ash in Wood, Pulp, Paper, and Paperboard: Combustion at 525°C.
- TAPPI T 245 cm-07. Silicates and Silica in Pulp (Wet Ash Method).
- Tejado, A., Pena, C., Labidi, J., Echeverria, J. M., y Mondragon, I. (2007). Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Bioresource Technology*, 98(8), 1655-1663
- Teschke, K. y Demers, P. (2001). "Industria Del Papel y de La Pasta de Papel." In *Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo*, ed. O.I.T. Organización Internacional del Trabajo. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales, 1–19.
- Turunen, M.; Alvila, L., Pakkanen, T. L y Rainio, J. (2003). "Modification of phenol-formaldehyde resol resins by lignin, starch, and urea", *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 582–588. DOI: 10.1002/app.11776.

- Uloth, V. C. y Wearing, J. T. (1989). "Kraft Lignin Recovery: Acid Precipitation Versus Ultrafiltration, Part I: Laboratory Test Results", *Pulp and Paper Canada*, 90 (9): T310-T314. DOI: no disponible.
- Ungureanu, E; Ungureanu, O; Căpraru, A-M. y Popa, V. I. (2009) "Chemical modification and characterization of straw lignin" *Cellulose Chemistry And Technology*, 43 (7-8), 263-269. <http://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT7-8-2009/P.263-269.pdf>.
- Vargas, E. M. (2011). "Análisis de Delaminación En Materiales Compuestos Laminados Con Modelos de Fractura de Zona Cohesiva Mediante El Código de Elementos Finitos Abaqus." Universidad Politécnica de Valencia.
- Vazquez, G., Antorrena, G., Gonzalez, J., & Mayor, J. (1995). "Lignin-phenol-formaldehyde adhesives for exterior grade plywoods", *Bioresource technology*, 51(2), 187-192. DOI: 10.1016/0960-8524(94)00120-P.
- Vazquez, G., Rodríguez-Bona, C., Freire, S., Gonzalez-Alvarez, J., & Antorrena, G. (1999a). "Acetosolv pine lignin as copolymer in resins for manufacture of exterior grade plywoods", *Bioresource technology*, 70(2), 209-214. DOI: 10.1016/S0960-8524(99)00020-6.
- Vázquez, G.; Freire, S., Rodriguez-Bona, C., Gonzáles, J. y Antorrena, G. (1999b) "Structures, and reactivities with formaldehyde, of some acetosolv pine lignins", *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 19:4, 357-378, DOI: 10.1080/02773819909349617.
- Vázquez, G.; González, J.; Freire, S.; Antorrena, G. (1997). "Effect of chemical modification of lignin on the gluebond performance of lignin-phenolic resins", *Bioresource Technology*, 60 (3), 191-198. DOI: 10.1016/s0960-8524(97)00030-8.
- Vishtal, A. G. y Kraslawski, A. (2011). Challenges in industrial applications of technical lignins. *BioResources*, 6(3), 3547-3568. DOI: 10.15376/biores.6.3.3547-3568.
- Waage, S. K., Gardner, D. J., & Elder, T. J. (1991). The effects of fillers and extenders on the cure properties of phenol-formaldehyde resin as determined by the application of thermal techniques. *Journal of applied polymer science*, 42(1), 273-278. DOI: 10.1002/app.1991.070420131.
- Wadano, M.; Trogus, C. y Hess, K. (1934). "Kinetische Untersuchungen an wäßrigen Formaldehyd-Lösungen (I. Mitteil. zur Kenntnis der Polymerisations-Vorgänge von K. Hess und Mitarbeitern)", *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 67(2), 174-190. DOI: 10.1002/cber.19340670208.
- Walker, J. F. (1944). "Formaldehyde", Reinhold Publishing Company, New York, Estados Unidos.
- Wallberg, O.; Jönsson, A.-S. y Wimmerstedt, R. (2003). "Fractionation and concentration of kraft black liquor lignin with ultrafiltration," *Desalination* 154(2), 187-199. DOI: 10.1016/S0011-9164(03)80019-X.

- Wang, G. y Chen, H. (2014). "Carbohydrate elimination of alkaline-extracted lignin liquor by steam explosion and its methylation for substitution of phenolic adhesive" *Industrial crops and industry*, 53, 93-101. DOI: 10.1016/j.indcrop.2013.12.020.
- Wang, M.; Leitch, M.; Xu, C. (2009). "Synthesis of phenol-formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins", *European Polymer Journal*, 45, 3380-3388. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2009.10.003.
- Wang, M., Yuan, Z., Cheng, S., Leitch, M., y Xu, C. C. (2010). Synthesis of novolac-type phenolic resins using glucose as the substitute for formaldehyde. *Journal of applied polymer science*, 118(2), 1191-1197.
- Whetten, R y Sederoff, R. (1995). "Lignin Biosynthesis" *The Plant Cell, American Society of Plant Physiologists*, 7, 1001-1013.
- Whitehead, D. L., & Quicke, G. V. (1960). The nitrogen content of grass lignin. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 11(3), 151-152.
- William, E. K; Lawrence, G.C.; Michael, M.M. y Brink, D.L. (1991). "The Complete Analysis of Wood Polysaccharides Using HPLC", *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 11(4), 447-463. DOI: 10.1080/02773819108051086.
- Winterowd, J.G.; Zhang, C. y Neogi, A.N. (2013), US 8501841 B2, 2(12).  
www.picomat.vn/
- Yamao, M., Nukui, S., Kitazawa, H., Y Tanaka, S. (1971). "Condensation reactions of resorcinol with formaldehyde by infrared attenuated total reflection method", *Kog Kagaku Zasshi*, 74(10), 2193.
- Yang, L. S. y Highstown, N. J. (1981). "Demethylated lignin and process", US Patent 4250088.
- Yeddanapalli, L. M. y Joseph Francis, D. (1962). Kinetics and mechanism of the alkali catalysed condensation of o-and p-methylol phenols by themselves and with phenol. *Die Makromolekulare Chemie*, 55(1), 74-86.
- Ysbrandy, R. E., Sanderson, R. D. y Gerischer, G. F. R. (1992). "Adhesives from autohydrolysis bagasse lignin. A renewable resource. Part I: The physical properties of laminates made with phenolated lignin novolacs", *Holzforschung* 46 (3), 249-252. DOI: 10.1515/hfsg.1992.46.3.249.
- Zakis, G.F. (1994). "*Functional Analysis of Lignins and their Derivatives*", Thomas Joyse (ed), Tappi Press, Atlanta, Estados Unidos. DOI: 10.1016/0144-8617(96)87021-4.
- Zanuttini, M. (2008) "Propiedades Del Papel." In *Panorama de la Industria de Celulosa y Papel en Iberoamérica 2008*, ed. María C Area. Red Iberoamericana de Docencia e Investigación en Celulosa y Papel-Riadicy, 235-76.

- Zavitsas, A. A.; Beaulieu, R. D. y Leblanc, J. R. (1968). "Base catalyzed hydroxymethylation of phenol by aqueous formaldehyde. Kinetics and mechanism", *Journal of Polymer Science: Part A-1* , 6, 2541-2559. DOI: 10.1002/pol.1968.150060911.
- Zhang, Z.; Liang, G.; Wang, J. y Ren, P. (2007). "Epoxy/POSS organic-inorganic hybrids: Viscoelastic, mechanical properties and micromorphologies", *Polymer composites*, 28(2), 175-179. DOI: 10.1002/pc.20281.
- Zhao, B., & Kwon, H. J. (2011). Adhesion of Polymers in Paper Products from the Macroscopic to Molecular Level—An Overview. *Journal of adhesion science and technology*, 25(6-7), 557-579.
- Zhao, L-W; Griggs, B.; Chen, C-L; Gratzl, J. y Hse, C-Y. (1994). "Utilization of Softwood Kraft Lignin as Adhesive for the Manufacture of Reconstituted Wood", *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 14 (1), 127-145. DOI: 10.1080/02773819408003090.
- Zhao, W. (2011). "Mode I Delamination Fracture Characterization of Polymeric Composites Under Elevated Temperature." Syracuse University.