

# Derivados grasos de lignina obtenidos por reacciones asistidas con microonda

*Irama Piña Sáenz<sup>1\*</sup>, Fredy Ysambertt<sup>2</sup>, Mónica Arias<sup>2</sup> y Neliana Berrio<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Dpto. de Química. Escuela de Bioanálisis. Facultad de Medicina-LUZ, Maracaibo, Venezuela.

<sup>2</sup>Dpto. de Química, Facultad Experimental de Ciencias-LUZ, Maracaibo, Venezuela.

Recibido: 11-04-2012 Aceptado: 25-09-2012

## Resumen

A nivel industrial para la elaboración del papel u otros productos es necesario retirar la lignina de la madera. Las productoras venezolanas de pulpa, papel y cartón derivan anualmente abundantes volúmenes de "licor negro" el cual contiene gran cantidad de lignina, generándose un potencial problema de contaminación ambiental. En este trabajo se desarrolló un método por irradiación con microonda (MW) para incorporar cadenas largas a la estructura lignica a través de reacciones de esterificación y acilación. El estudio de las reacciones asistida con MW se realizó empleando la lignina precipitada del "licor negro", la cual fue tratada con anhídrido esteárico para realizar una reacción de acilación y con cetil alcohol para realizar esterificaciones en la estructura lignica. Estas reacciones se siguieron mediante la caracterización espectroscópica de los productos por las técnicas de FTIR y RMN (<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C). Estos análisis corroboraron la presencia de grupos carbonilos y cadenas alquílicas largas incorporada en la estructura de la lignina.

**Palabras clave:** lignina, esterificación, microondas, FTIR, RMN.

## Fatty derivatives of lignin obtained by microwave-assisted reactions

### Abstract

In the papermaking industry is necessary to move away the lignin of the wood. The Venezuela an producers of pulp, paper and cardboard annually arising large volumes of "black liquor" which contains a lot of lignin, generating a potential pollution problem. In this work, a method was developed by irradiation with microwave (MW) to incorporate long chains hydrocarbon to the lignic structure through esterification reactions. The microwave-assisted reactions study was carried out using lignin precipitated from the "black liquor", which was treated with stearic anhydride to carry out an acylation reaction and with cetyl alcohol to carry out esterification in the structure lignin. These reactions were followed by spectroscopic characterization of the products by FTIR and NMR techniques (<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C). These analyses corroborated the presence of carbonyls and chains long alkyl groups incorporated in the lignin structure.

**Keywords:** lignin, esterification, microwaves, FTIR, NMR.

\* Autor para la correspondencia: iramasaenz@gmail.com

## Introducción

La lignina representa entre un 16% hasta un 33% del peso de la madera, según el tipo de esta. Industrialmente para hacer el papel u otros productos derivados es necesario retirar la lignina de la madera (1). De allí que las diferentes productoras venezolanas de pulpa, papel y cartón derivan anualmente abundantes volúmenes de licor negro (alrededor de los 180 m<sup>3</sup> por tonelada de papel producido) rico en lignina, lo que genera un potencial problema de contaminación ambiental (1-3). Por esta razón, surge la necesidad de desarrollar métodos de transformación de esta biomolécula lignica que permitan su aprovechamiento.

Los grupos hidroxilo (OH) alifáticos (primarios y secundarios) y aromáticos de la lignina son susceptibles a diversas reacciones químicas entre las que destaca la acilación. Los agentes acilantes más utilizados en las reacciones de esterificación de lignina (4-6), grupos hidroxilos en la madera (7, 8) y material lignocelulósico en general (9, 10), son los anhídridos lineales de cadenas largas y los cíclicos, en los cuales se generan moléculas bifuncionales (éster-ácido carboxílico) de gran valor, ya que pueden tener aplicaciones como agente tensoactivos y como antioxidantes en la industria petrolera y petroquímica. Para la lignina, las reacciones de acilación y esterificación suelen llevarse a cabo empleando métodos convencionales con calentamiento controlado (4-6). Esto es con la finalidad de evitar que ocurran otros cambios estructurales que suelen presentarse a temperaturas elevadas y que están asociados, principalmente, con reacciones de entrecruzamiento (reacciones intramoleculares) que alteran la estructura de las cadenas de la biomolécula, haciéndola más compleja. El principal inconveniente de estos métodos es el prolongado tiempo que se requiere para completar la reacción.

Es por ello, que diversos investigadores (11-14) han desarrollado reacciones asistidas por microondas (MW) para cambiar la

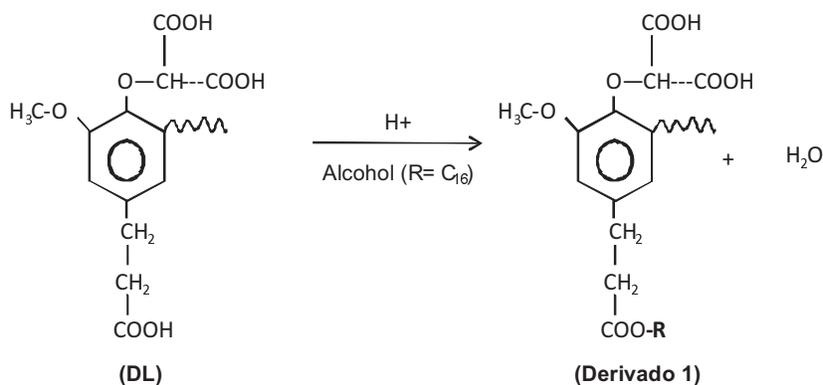
estructura de varios compuestos orgánicos, con resultados similares o mejores en cuanto a rendimiento, pero con la ventaja de un tiempo de reacción mucho menor. En el área de la química de ligninas el uso de radiación MW se ha aplicado en la acetilación (15) y secado (16) de madera. Además, ha sido empleada como método de pretratamiento oxidativo en el análisis de muestras geoquímicas (17) y en el pretratamiento alcalino de materiales lignocelulósicos subproductos de la agricultura para la obtención de bioetanol (18, 19). Este procedimiento con irradiación microonda ha presentado así una potencial aplicación a nivel industrial. Por lo antes expuesto, el objetivo principal de este trabajo es estudiar la modificación de la lignina kraft por reacciones de acilación y esterificación asistidas por microondas para obtener derivados grasos con potencial aplicación de compatibilidad en matrices poliméricas.

## Materiales y métodos

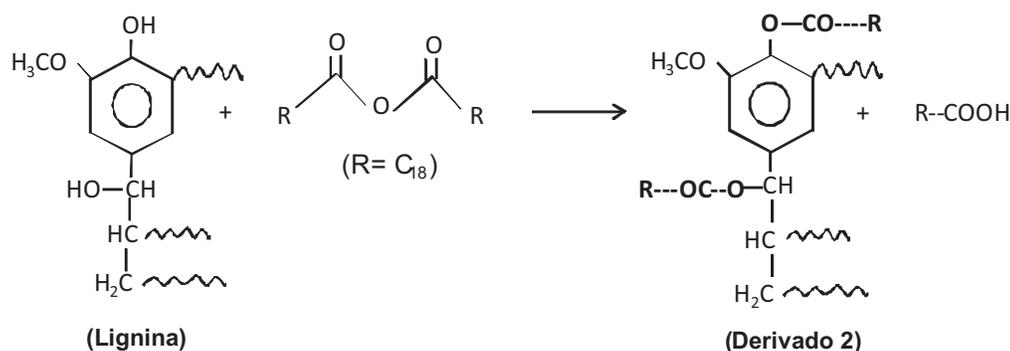
Los reactivos empleados fueron grado analítico tales como: anhídrido esteárico (Aldrich, 98%), cetil alcohol (Merck, 95%), ácido clorhídrico (Riedel-de Haen, 37%) y peróxido de hidrógeno (Riedel-de Haen, 35%). Los solventes empleados fueron de grado HPLC, como el diclorometano (Fischer Sci., 99%), etanol (Riedel-de Haen, 98%), acetonitrilo (Riedel-de Haen, 98%) y dimetilsulfóxido (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 99,9% deuterado, 0,01% tetrametilsilano, Cambridge Isotope Labs, Inc.). Como sustrato se empleó la lignina de pino Kraft (20, 21) proveniente de la empresa Smurfit-Morcapel Cartón de Venezuela, S.A., la cual fue extraída del licor negro mediante precipitación con HCl (LLN). La caracterización completa de este sustrato se realizó en un trabajo previo (22). Se empleó la Lignina Aldrich (LA) como material de referencia.

Las reacciones orgánicas se llevaron a cabo mediante el calentamiento asistido por microonda. Para ello, se empleó un horno microonda doméstico no modificado marca Panasonic modelo R-31 IHL con una poten-





Reacción 2. Reacción de esterificación en la lignina.



Reacción 3. Reacción de acilación en la lignina.

ratorio del horno y se sometió a un tiempo 60 seg (1 min) con una potencia del 100% (1250 W), de acuerdo a condiciones determinadas en trabajos previos para otros anhídridos estudiados (24). Posteriormente, se le agregó 2 mL de agua y 2 mL de HCl al 1%, para luego proceder a centrifugar el producto precipitado y llevarlo a la estufa a 45°C por 24 h, esta reacción se hizo por triplicado. El derivado lignico obtenido (Derivado 2) fue purificado con diclorometano.

### Análisis espectroscópico

Se empleó un espectrómetro FTIR Marca Shimadzu modelo 8400. Los espectros FTIR fueron adquiridos empleando 2 mg de cada muestra en 150 mg de KBr anhidrido. Las pastillas fueron preparadas con 100 mg de cada mezcla. Todos los espectros FTIR fueron tratados llevándolo a línea base para su posterior normalización. Final-

mente, se utilizó dos espectrómetros RMN, marca Bruker 500 MHz del IVIC y 100 MHz de INTEVEP. Los espectros de RMN ( $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ) fueron tomados en solución de DMSO- $d_6$  (80 mg/mL). Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) fueron reportados en ppm con respecto al tetrametilsilano (TMS).

### Análisis cromatográfico

Los estudios cromatográficos se realizaron empleando THF (J.T. Baker, 99,9%) como solvente, y como fase móvil. Se utilizó un set de columnas Zorbax PSM 60-S (rango de permeación selectivo 60-10.000 Daltons) y PSM 300-S (rango de permeación selectivo 1000-300.000 Daltons) (Agilent) con un empaque de sílice micrósfera porosa de 5  $\mu\text{m}$  (6,2 mm i.d. x 25 cm) (25). Las muestras previamente acetiladas (24) se inyectaban y procesaban posteriormente en un cromatógrafo líquido de alta resolución

marca Waters compuesto por un inyector Universal U6K, una bomba cuaternaria Waters Modelo 600 E, un detector PDA (Phodiode Array Detector) a 280 nm y un computador personal con software Millenium para el manejo de la data.

## Resultados y discusión

En la tabla 1 se muestran las señales características observadas para la lignina (LLN) precipitada con HCl y se comparan con las de la lignina Aldrich. Varios autores (22-24) reportan las señales propias de esta última. Hay dos características importantes a destacar en estas señales: en primer lugar las señales C=O a 1710 y 1647  $\text{cm}^{-1}$  observadas en LLN y no en LA, lo cual puede llevar a postular posibles reacciones de oxidación en el proceso de pulpaje kraft de la madera de pino (26) al compararse con las características espectrales de la lignina Aldrich y las evidencias experimentales encontradas en trabajos previos (27); en segundo lugar, la señal C-Cl observada a 615  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro de la LLN y ausente en LA, lo que permite inferir posibles reacciones de sustitución con ruptura del enlace  $\beta$ -aril éter al ser el Cl<sup>-</sup> mejor nucleófilo que el agua (como se indica en la reacción (4), corroborada esta ruptura con los análisis HPSEC.

En la figura 1 se muestran los resultados del análisis de distribución de tamaño molecular de LA y LLN-Cl. Se puede observar que la curva de distribución de tamaño molecular de la LLN-Cl se encuentra desplazada hacia mayores tiempos de elución, lo que demuestra que esta fracción lignica es de menor tamaño con respecto a la LA, producto probablemente de la reacción 4 ya indicada.

La lignina presenta en su estructura aproximadamente solo un 0,5 - 1,0% de grupos ácido carboxílico y los 3 monómeros precursores fenil propano grupos hidroxilos primarios susceptibles de sufrir oxidación para generar ácidos carboxílicos. Por ello, con la finalidad de obtener mayor cantidad

de sustrato para la esterificación del alcohol, se procedió a realizar previamente la degradación de la lignina con  $\text{H}_2\text{O}_2$  cuidando de que no ocurra la ruptura del anillo aromático (23). Posterior a ello, se realizó la reacción de esterificación con el alcohol cetílico (con el sustrato oxidado con  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y con anhídrido esteárico. En la tabla 2 se resumen las condiciones de reacciones estudiadas con las variables evaluadas para un mayor rendimiento de cada reacción asistida por microondas. Asimismo, en la figura 2 se muestran los espectros IR de la lignina de partida y los derivados obtenidos en cada reacción.

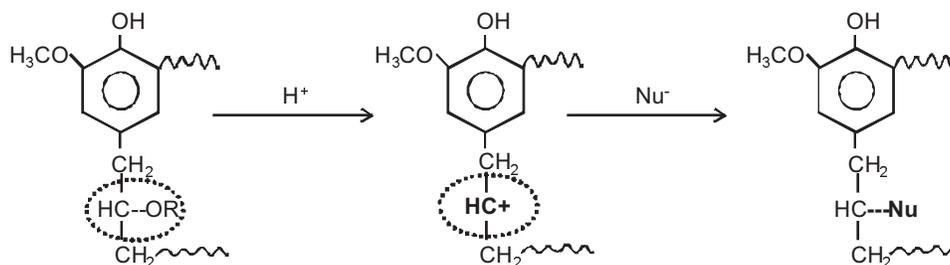
Se observan en los espectros IR señales de vibración C-H alifática de grupos CH y  $\text{CH}_2$  a 2918  $\text{cm}^{-1}$  y 2850  $\text{cm}^{-1}$  que evidencian la adición de grupos C-H en la estructura lignica así como señales C-O alrededor de 1100  $\text{cm}^{-1}$  que indican la presencia de grupos funcionales ester en estos derivados. Asimismo, para el derivado 2 la presencia de la señal C=O del éster a 1720  $\text{cm}^{-1}$ , bastante intensa en comparación con el derivado 1, indica la condensación en la estructura lignica del grupo estearil del anhídrido reactante. Para corroborar estas evidencias, se corrieron espectros RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de estos derivados. En la figura 3 se muestra el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del derivado 1 donde se observan señales entre 1 - 0,8 ppm que corresponden a los hidrógenos alifáticos ( $-\text{CH}_2-$  y  $-\text{CH}_3$ ). de la cadena larga incorporada; asimismo, señales característica de la lignina y de los protones aromáticos (Ar-H, unidades guaiacil y siringil) entre 7,0 - 8,0 ppm (22, 23). Estos resultados confirman las señales de vibración C-H alifáticas de 2989  $\text{cm}^{-1}$  y 2895  $\text{cm}^{-1}$  observadas en los espectros FTIR.

En la figura 4 se ilustra el espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  del derivado 1. Este espectro presenta señales del carbono carbonílico alrededor de 175 ppm, lo que indica la presencia de grupos C=O de éster en la estructura lignina. Además, señales alrededor de 15-35 ppm correspondiente a los grupos

Tabla 1  
Asignación de señales en la región infrarroja para las ligninas

Posición de la banda (cm <sup>-1</sup> )(23)	Grupo funcional	Máximo del pico (cm <sup>-1</sup> )	
		LA*	LLN
3440-3430	ν O-H (enlace de hidrogeno)	3408,0	3440,0
2940-2930	νC-H alifática (grupos CH y CH <sub>2</sub> )	2937,4	2940,3
2689-2880	ν C-H (grupos CH <sub>3</sub> de OCH <sub>3</sub> )	(solapadas)	2846,7
1727-1690	ν C=O	(muy débil)	1710,7
			1647,1
1610-1690	ν C=C aromática	1598,9	1610,7
1505	γ C-H aromática en el plano	1512,1	1512,1
1458	γ C-H alifática (grupos CH o CH <sub>2</sub> )	1458,1	1460,0
1425-1420	γ C-H alifática (grupos CH <sub>3</sub> )	1429,2	1425,3
1370-1250	γ O-H	1369,4	1367,4
	νC-O (anillo siringil)	1220,9	1218,9
1260	νC-O (anillo guaiacil)	1271,0	1269,1
1160-1140	ν C-O (alcohol secundario)	1126,4	1120,6
1044	νC-O (alcohol primario)	1033,8	1033,8
844	γ C-H aromática fuera del plano (ancha)	858,6	860,2
620	ν C-Cl (ácido clorídrico)	—	615

\* Señales de referencia en la lignina (23).



Reacción 4. Posible mecanismo catalizado por ácido.

metileno y metilo de la cadena larga incorporada en la estructura lignica y una señal intensa en 55 ppm correspondientes al desplazamiento a los grupos metoxi aromáticos.

En las figuras 5 y 6 se muestran los espectros RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del derivado 2 respectivamente. Se observan en estas figuras las señales característica de la lignina,

de igual manera, se observan señales adicionales entre 1-0,8 ppm que corresponden a los hidrógenos alifáticos (-CH<sub>2</sub>- y -CH<sub>3</sub>). de la cadena larga incorporada en la biomasa lignica y señales de los protones aromáticos (Ar-H, unidades guaiacil y siringil) entre 7,0 - 8,0 ppm [22-28-30], corroborándose lo observado en los espectros FTIR para este producto.

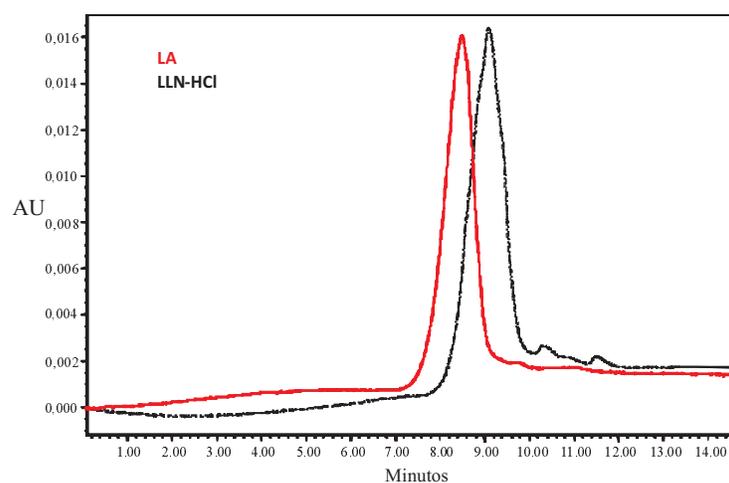


Figura 1. Cromatogramas HPSEC para LA y LLN-HCl. Condiciones: Fase móvil: THF a 1 mL/min, Detector: PDA a 280 nm, Volumen de inyección 50  $\mu$ L, Columnas Zorbax® PSM 60-S y PSM 300-S en serie.

Tabla 2

Variables evaluadas y condiciones de reacción favorables para el mayor rendimiento de cada reacción

Reacción	Tiempo de Reacción (s)	Relación másica lignina/reactante	Potencia (%)*	Rendimiento (%)
Acilación con anhídrido esteárico	60	1:1,5	100	75
Esterificación con alcohol cetílico	60	1:1	50	80

\*El 100% corresponde a una potencia de 1250 W, mientras que el 50% corresponde a irradiación de pulsos intermitentes que permite obtener en el sistema una energía aproximadamente menor a un 50%.

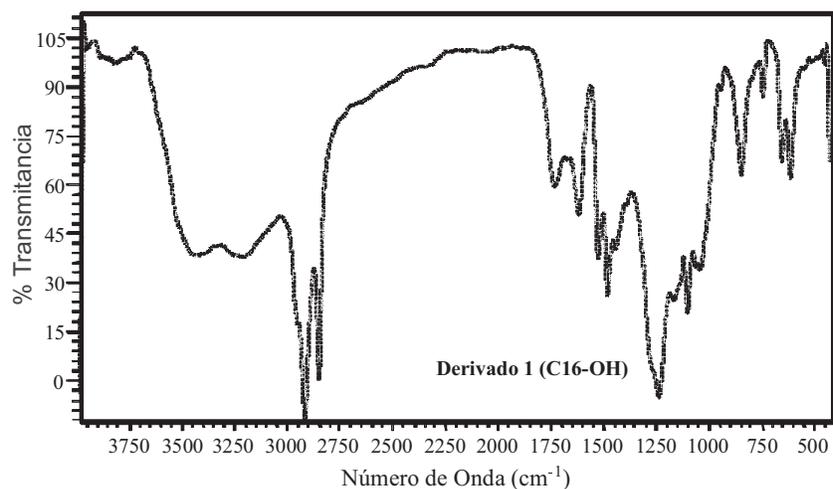


Figura 2. Espectro FTIR de la LLN de partida y los derivados obtenidos.

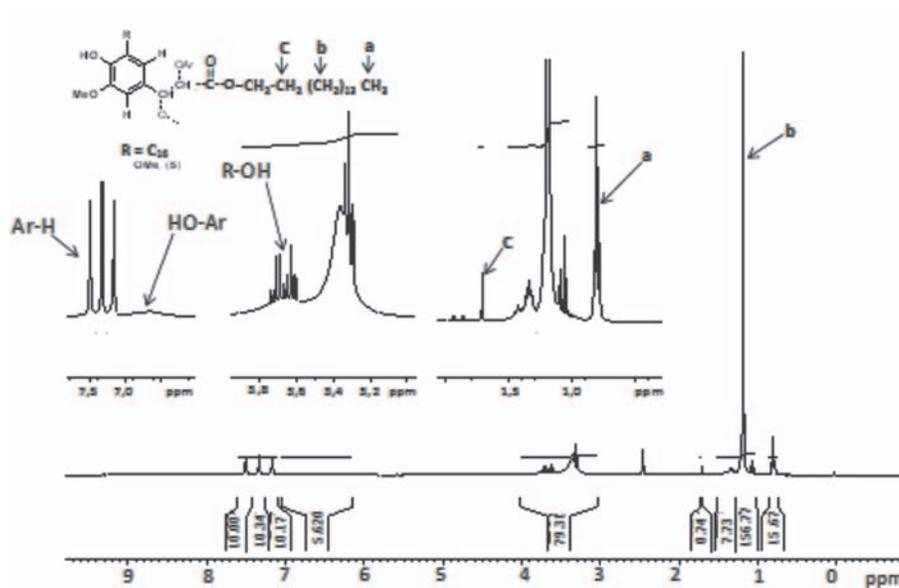


Figura 3. Espectro de RMN  $^{-1}\text{H}$  del derivado 1 (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

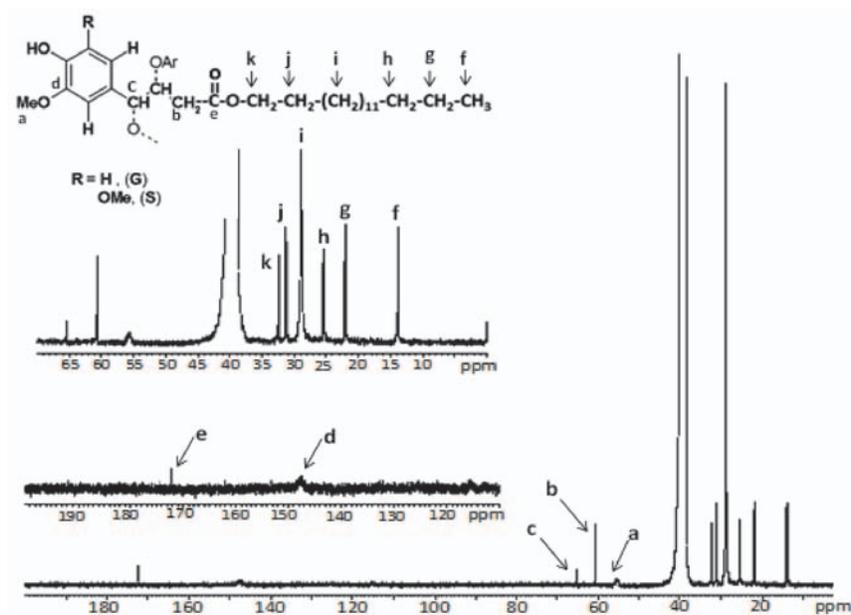


Figura 4. Espectro de RMN  $^{-13}\text{C}$  del derivado 1 (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

En la figura 6 se observa la señal de carbonos carbonílicos alrededor de 175 ppm, lo que demuestra la presencia de grupo  $\text{C}=\text{O}$  debido a la formación de éster proveniente de la reacción de acilación. Asimismo, se tienen señales alrededor de 15-

35 ppm que se asignan a los grupos metileno y metilo de la cadena larga incorporada en la estructura lignica y una señal intensa en 53 ppm correspondiente al desplazamiento de los grupos metoxi aromáticos.

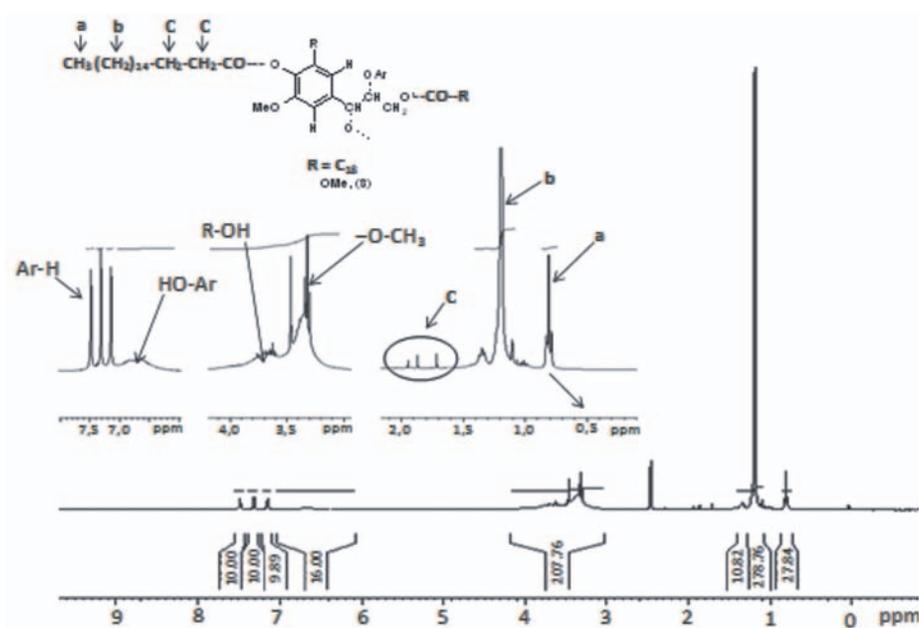


Figura 5. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del derivado 2 (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

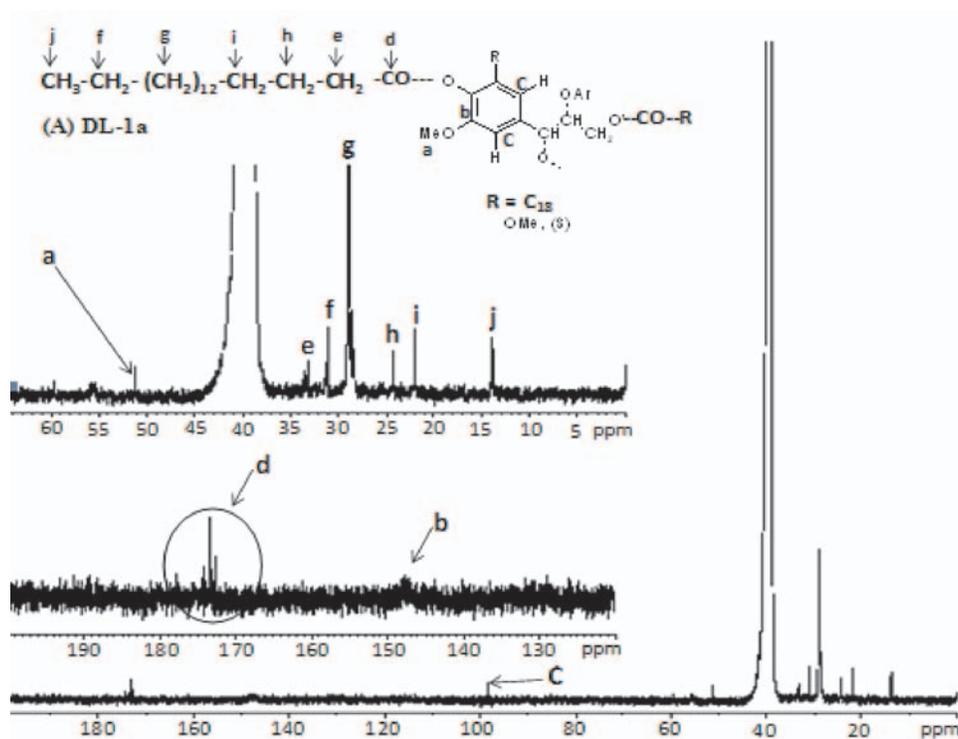


Figura 6. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  del derivado 2 (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

Todos estos resultados revelan que ambas reacciones procedieron favorablemente obteniéndose derivados grasos de lignina.

### Conclusiones

La síntesis asistida por MW no focalizada resultó ser un método rápido, eficiente y económico para llevar a cabo reacciones de esterificación y acilación de la molécula lignina. La modificación estructural de la lignina mediante las reacciones descritas le da a los nuevos productos obtenidos un mayor carácter hidrófobo, debido a la incorporación de cadenas largas alquílicas en este biopolímero.

### Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a los laboratorios FIRP y MSSI de la Universidad de Los Andes y al Laboratorio de Petroquímica y Surfactante (LPS) de la FEC-LUZ por el apoyo institucional para el desarrollo de este trabajo. Asimismo, agradecen al FONACIT (Proyecto G2005000454) y al CONDES-LUZ (programa CC-0469-11) por el financiamiento otorgado.

### Referencias bibliográficas

- CHAKAR F.S., RAGUASKAS A.J. *Ind Crops Prod* 20: 131-141. 2004.
- HATFIELD R., FUKUSIMA R.S. *Crop Sci* 45: 832-839. 2005.
- CHAKAR F.S., RAGUASKAS A.J. *Ind Crops Prod* 20: 131-141. 2004.
- THIELEMANS W., WOOL R.P. *Biomacromolecules* 6: 1895-1905. 2005.
- XIAO B., SUN X.F., SUN R. *Polym Degrad Stabil* 71: 223-231. 2001.
- HIROSE S., HATAKEYAMA T., HATAKEYAMA H., *Thermochim Acta* 431(1-2): 76-80. 2005.
- SAFOU-TCHIAMA R., JESÓ B., AKAGAHB A.G., SÉBE G., PÉTRAUD M. *Ind Crop Prod* 26(2): 173-184. 2007.
- BODIRLAU R., TEACA C.A., SPIRIDON I., *BioResources* 3(3): 789-800. 2008.
- LIU C-F., SUN R-C., QIN M-H., ZHANG A-P., REN J-L., XU F., YE J., WU S-B. *Ind Crop Prod* 26(2): 212-219. 2007.
- LIU C.F., SUN R-C., QIN M-H., ZHANG A-P., REN J-L., YE J., LUO W., CAO Z-N. *Biore-source Technol* 99(5): 1465-1473. 2008.
- PERREUX L., LOUPY A. *Tetrahedron Lett* 57: 9199-9223. 2001.
- ZHU S., WU Y., YU Z., LIAO J., ZHANG Y. *Proc Biochem* 40: 3082-3086. 2005.
- CORSARO A., CHIACCHIO U., PISTARÀ V., ROMEO G. *Curr Org Chem* 8 (6): 511-538. 2004.
- HÜTTERMANN A., MAI C., KHARAZIPOUR A. *Appl Microbiol Biotechnol* 55: 387-394. 2001.
- LARSSON B.P., SIMONSON R. *Holz Roh-Werkst* 57: 383-389. 1999.
- OLOYEDE A., GROOMBRIDGE P., *J Mater Process Tech* 100: 67-73. 2000.
- GOÑI M.A., MONTGOMERY S., *Anal Chem* 72: 3116-3121. 2000.
- ZHU S., WU Y., YU Z., LIAO J., ZHANG Y., *Process Biochem* 40(9): 3082-3086. 2005.
- ZHU S., WU Y., YU Z., ZHANG X., LI H., GAO M., *Bioresource Technol* 97(15): 1964-1968. 2006.
- CASEY J. *Pulpa y papel. Química y tecnología Química* Editorial Limusa. México Vol. 1, p. 71-150. 1990.
- IBRAHIM M., CHUAH S. *Characterization of lignin precipitated from the soda black liquor of oil palm empty fruit bunch fibers by various mineral acids* AJTSD Vol. 21 ISSUE 1 pp. 57 - 67. 2004.
- PIÑA SAENZ, I. Evaluación de la capacidad antioxidante de lignina y derivados lignicos en polietileno de baja densidad (Trabajo de Grado para obtener el título de Doctora en Química). Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. Maracaibo. Republica Bolivariana de Venezuela. 145. 2011.

23. INFANTE M., YSAMBERTT F., HERNÁNDEZ M., MATÍNEZ B., DELGADO N., BRAVO B., CÁCERES A., CHÁVEZ G., BULLÓN J. **Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia** 30: 108-117. 2007.
24. YSAMBERTT F., DELGADO N., GONZÁLEZ T., BRAVO B., CHÁVEZ G., MÁRQUEZ N., INFANTE M. **Ciencia** 17: 255-265. 2009.
25. YSAMBERTT F., BAUZA R., ROJAS O., BERRIO N., MÁRQUEZ N., SALAGER J.L. **Multiciencias** 4 (1): 7-15. 2004.
26. GRABBER J.H. **Crop Science** 45: 820-831. 2005.
27. PIÑA N. Degradación de lignina proveniente del "licor negro" de la industria papelera asistida por microondas y obtención de fracciones con propiedades surfactante. (Trabajo de Grado para obtener el título de Magister Scientiarum en Química). Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. Maracaibo. Republica Bolivariana de Venezuela. 2004.
28. NADA A-A. M.A., EL-SAKHAWY M., KAMEL S.M. **Polym Degrad Stab** 60: 247-251. 1998.
29. NADA A-A. M.A., YOUSEF M.A., SHAFFEI K.A., SALAH A.M. **Polym Degrad Stab** 62:157-163. 1998.
30. YANG R., LUCIA L., RAGAUSKAS A., JAMMEEL H. **Ind Eng Chem Res** 41 (24): 5941-5948. 2002.