

# SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS DE DERIVADOS ACILADOS DE LIGNINA DE DIFERENTES MASAS MOLARES CON POSIBLE ACTIVIDAD SUPERFICIAL

## MICROWAVE ASSISTED SYNTHESIS OF ACYLATED LIGNIN DERIVATIVES OF DIFFERENT MOLAR MASS WITH POSSIBLE SURFACE ACTIVITY

Nacarid Delgado<sup>1\*</sup>, Fredy Ysambertt<sup>1\*</sup>, Gerson Chávez<sup>1</sup>, Bélgica Bravo<sup>1</sup>,  
Nelson Márquez<sup>1</sup>, Johnny Bullón<sup>2</sup>

(1) Universidad del Zulia, Facultad Experimental de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Petroquímica y Surfactantes, Avda. Universidad con prolongación Cecilio Acosta, antiguo Estudios Generales, módulo II, planta alta, Maracaibo - Venezuela

(2) Universidad de Los Andes, Facultad de Ingeniería, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Edificio ex-Facultad de Ingeniería, Avda. Don Tulio Febres Cordero, 3<sup>er</sup> piso, Mérida - Venezuela

\*autor de contacto (nacadel@gmail.com; ysambertt@gmail.com)

*Recibido: 30/03/2011 - Evaluado: 19/05/2011 - Aceptado: 03/08/2011*

### RESUMEN

Se esterificaron ligninas de diferentes masas molares empleando radiación microondas y se evaluó la actividad superficial de los derivados obtenidos. La lignina se fraccionó por ultrafiltración utilizando membranas cerámicas de 15 y 8 kDa. Se emplearon anhídrido succínico y anhídrido glutárico para modificar la lignina. La actividad superficial de los derivados se evaluó midiendo la tensión superficial. Los espectros FTIR mostraron la incorporación de los grupos éster-ácido carboxílico en la lignina. Los productos esterificados disminuyeron la tensión superficial entre un 10-20% con respecto a la lignina original, siendo este efecto mayor para los productos esterificados con anhídrido glutárico a altas concentraciones. La incorporación de los nuevos grupos éster-ácido en la estructura lignica le proporciona un mayor carácter anfífilico, debido a la presencia de nuevos grupos funcionales polares que permiten la adsorción en la superficie minimizando las fuerzas de atracción en el seno del líquido.

### ABSTRACT

Lignins of different molar masses were esterified using microwave radiation and the surface activity of the derivatives obtained were evaluated. The lignin was fractionated by ultrafiltration using ceramic membranes of 15 and 8 kDa. Succinic anhydride and glutaric anhydride were used to modify the lignin. The surface activity of the derivatives was evaluated by measuring the surface tension. FTIR spectra showed the incorporation of carboxylic acid-ester groups in lignin. Esterified products decreased the surface tension between 10-20% with respect to the original lignin, and this effect was greater for glutaric anhydride esterified products at high concentrations. The incorporation of new acid-ester groups in the lignin structure provides a higher amphiphilic character to lignin, due to the presence of new polar functional groups that allow the adsorption on the surface minimizing the attraction forces within the liquid.

Palabras clave: lignina; ultrafiltración; microondas; actividad superficial  
Keywords: lignin; ultrafiltration; microwave; surface activity

## INTRODUCCIÓN

La lignina (Figura 1) es uno de los compuestos orgánicos más abundantes en la biosfera terrestre, representando del 15 al 36 % en peso seco de la madera. Este polímero irregular está constituido por monolignoles derivados del fenilpropano unidos principalmente por enlaces éter (Ralph *et al.*, 2004), conteniendo varios grupos funcionales, tales como hidroxilo, metoxilo, carbonilo y carboxilo en variados porcentajes, dependiendo de su origen y del proceso de aislamiento aplicado (Baptista *et al.*, 2006).

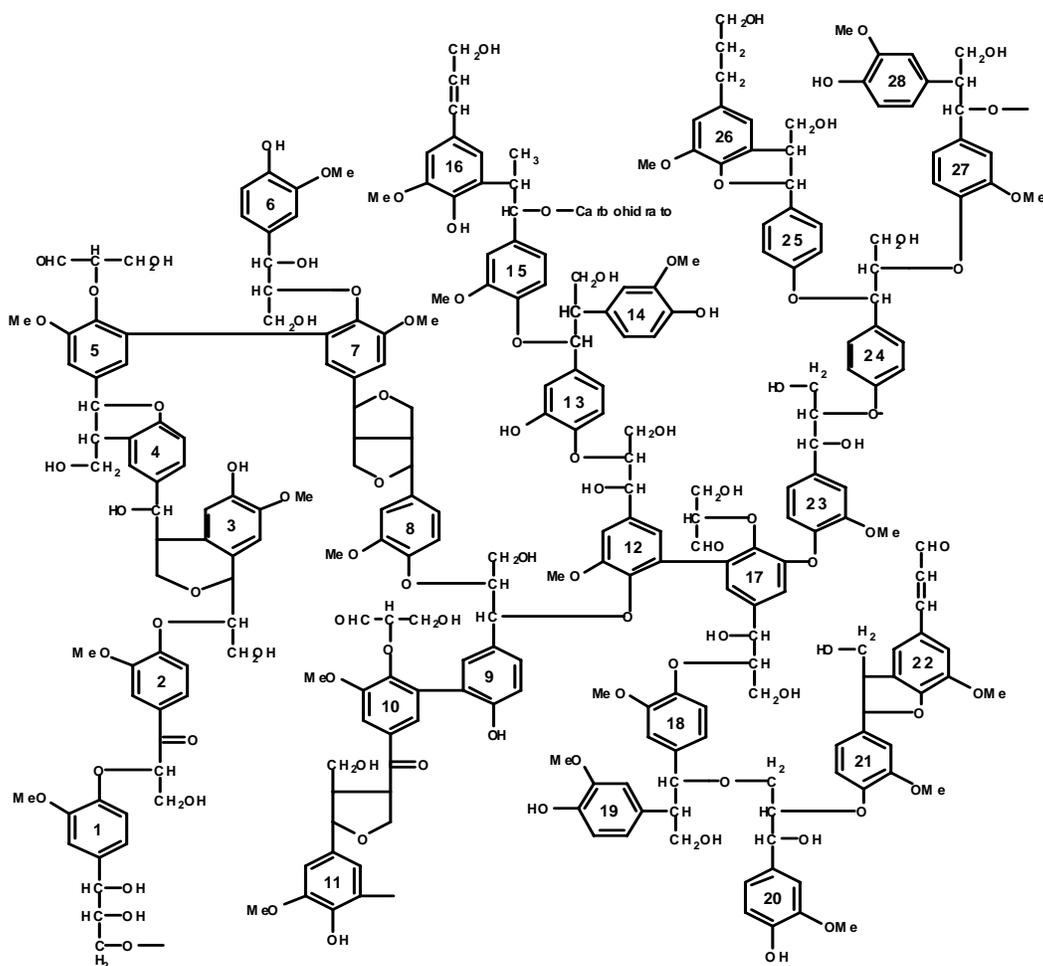


Fig. 1: Estructura modelo de la lignina de madera softwood de coníferas (Casey, 1990)

En la fabricación de papel y sus derivados, la lignina es considerada un producto de desecho y es utilizada únicamente para la generación de energía (Chakar & Raguaskas, 2004). Según el Instituto Internacional de la Lignina ([www.ili-lignin.com](http://www.ili-lignin.com)), a nivel mundial la industria de pulpa y papel produce entre 40 y 50 millones de toneladas de lignina por año, de las cuales sólo el 1,5% es comercializada como lignosulfonatos o lignina derivada del proceso kraft. Por esta razón, surge la necesidad de desarrollar métodos de transformación que permitan el aprovechamiento de esta biomolécula. Una de las aplicaciones más importantes de la lignina es su potencial uso como surfactante (Homma *et al.*, 2008). En soluciones alcalinas, la presencia de múltiples grupos iónicos de carácter hidrofílico unidos a grupos aromáticos de tipo hidrofóbico le imparte a la lignina la doble afinidad presente en los surfactantes (Selyanina *et al.*, 2007), pero su rigidez y tamaño molecular parecen afectar negativamente su acomodo en la interface (Jönsson *et al.*, 2008). Dependiendo de la aplicación específica, la actividad superficial de

la lignina puede modificarse realizando transformaciones estructurales que permitan alterar los grupos funcionales existentes o introducir nuevos grupos funcionales polares o apolares, a fin de variar su balance hidrofílico-lipofílico (HLB).

Los grupos hidroxilos alifáticos y aromáticos de la lignina son susceptibles a diversas reacciones químicas entre las que destaca la esterificación. Los anhídridos cíclicos son agentes de los más utilizados en las reacciones de esterificación de lignina (Thielemans & Wool, 2005; Xiao *et al.*, 2001; Ysambertt *et al.*, 2009), madera (Bodirlau *et al.*, 2008) y material lignocelulósico en general (Doczekalska *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2008), ya que generan moléculas bifuncionales éster-ácido carboxílico de gran valor.

En el caso particular de la lignina, las reacciones de esterificación suelen llevarse a cabo empleando los métodos de calentamiento convencionales. 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 intramoleculares que alteran la estructura de las cadenas de la biomolécula, haciéndola más compleja. El principal inconveniente de este método es el prolongado tiempo que se requiere para completar la reacción. Desde hace más de dos décadas se conoce la capacidad que posee la radiación microondas (MW) para promover reacciones químicas (Gedye *et al.*, 1986). Esta fuente de energía no convencional permite obtener, en cortos tiempos de reacción, iguales o mejores rendimientos que los que se logran con los métodos convencionales. Además, permite disminuir el consumo de energía y lograr procesos químicos más limpios con menor impacto ambiental (Lidström *et al.*, 2001).

A pesar del inmenso potencial de aplicación de la lignina, una de las mayores limitaciones para incrementar su uso es la heterogeneidad de su distribución de masas moleculares, ya que la mayoría de las ligninas poseen valores muy altos de polidispersidad. Es muy posible que un fraccionamiento de la lignina origine productos más homogéneos con características uniformes y reproducibles, que generalmente es lo que se requiere para aplicaciones industriales y propósitos analíticos. Una técnica útil para el fraccionamiento de lignina se basa en la ultrafiltración (UF) con membranas de diferentes puntos de corte de masa molecular (Wallberg *et al.*, 2003; Rojas *et al.*, 2006). El uso de esquemas de fraccionamiento se vuelve indispensable para la producción de fracciones lignicas con características y composición uniformes, y con un mayor valor agregado (Jönsson & Wallberg, 2009).

Por lo antes expuesto, el principal objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar derivados de lignina con posible actividad superficial, a partir de fracciones lignicas de diferentes masas molares obtenidas por UF y posterior modificación química asistida por microondas.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Reactivos

Se emplearon los siguientes reactivos: anhídrido succínico (AS, Riedel-deHaën, 99%), anhídrido glutárico (AG, TCI America, 98%), anhídrido acético (Ac<sub>2</sub>O, Fischer, 98,4 %), ácido clorhídrico (HCl, Riedel-deHaën, 37%) e hidróxido de sodio (NaOH, Merck, 99%), todos de grado analítico, y bromuro de potasio grado espectroscópico (KBr, Merck). También se utilizaron los siguientes solventes: acetonitrilo (ACN, Merck, HPLC), etanol absoluto (EtOH, Merck), dimetilsulfóxido seco (DMSO, Merck), tetrahidrofurano (THF, Burdick&Jackson, grado HPLC) y dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 99,9% deuterado, 0,01% tetrametilsilano, Cambridge Isotope Labs, Inc.). Como sustrato se empleó una lignina de conífera, álcali-lignina (LA).

### Materiales y equipos

El fraccionamiento de la lignina se realizó en una unidad de UF con un módulo de filtración tangencial fabricado en acero inoxidable, empleando membranas cerámicas fabricadas en α-alúmina con puntos de corte de peso molecular (MWCO) de 8 y 15 kDa. Los puntos de corte de peso molecular de las membranas se seleccionaron

tomando en cuenta que la LA posee un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de 5000 y un peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de 28000.

Las reacciones orgánicas se llevaron a cabo mediante el calentamiento asistido por microondas. Para ello, se empleó un horno microondas doméstico no modificado marca Panasonic, con una potencia de salida de 1200W y frecuencia de 2,45 GHz.

Los derivados obtenidos por esterificación de la lignina y de las fracciones de diferentes masas molares se caracterizaron en un espectrómetro IR Marca Shimadzu modelo FTIR 8400 y por RMN utilizando un espectrómetro Marca Bruker de 500 MHz; por cromatografía de exclusión por tamaño de alta resolución (HPSEC), empleando un sistema de cromatografía líquida marca Waters compuesto por un inyector Universal U6K, una bomba cuaternaria Modelo 600 E, un detector PDA (Photodiode Array Detector) y un computador personal con software Millennium 32 para el procesamiento de datos. 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) con un empaque de sílica micrósfera porosa de 5  $\mu\text{m}$ .

Las medidas de tensión superficial se llevaron a cabo utilizando un tensiómetro de anillo DuNouy.

#### Fracionamiento de la lignina por UF

El proceso se llevó a cabo en un módulo de filtración operando en modo semi-continuo. La alimentación inicial consistió en LA disuelta en NaOH 0,1 M, la cual fue bombeada a través de la membrana de 15 kDa desde un tanque a temperatura controlada (25 °C) y a una presión transmembrana de aproximadamente 2 bar. El proceso de filtración se realizó utilizando el permeado de la membrana de 15 kDa como alimentación de la membrana de 8 kDa. Ambos, permeado y retenido de cada etapa, fueron tratados con ácido para precipitar la lignina que luego fue separada por centrifugación, secada a 50 °C por 24 h y almacenada para posteriores tratamientos. La caracterización espectroscópica de las fracciones UF de lignina se realizó por HPSEC acoplado columnas Zorbax® PSM de 60-300-S, tal y como fue reportado por Ysambertt *et al.* (2004). La fase móvil empleada fue THF a una velocidad de flujo de 1mL/min, detector PDA ( $\lambda=280$  nm) y 20  $\mu\text{L}$  de volumen de inyección de muestra. Es importante señalar que tanto la LA como las fracciones ultrafiltradas fueron previamente acetiladas con  $\text{Ac}_2\text{O}$  y asistencia de irradiación MW para mejorar su solubilidad en la fase móvil empleada, según un procedimiento previamente reportado por Infante (2007).

#### Esterificación asistida por MW de la lignina y de sus fracciones de diferentes tamaños moleculares

En la Figura 2 se presenta el esquema de reacción planteado. La lignina álcali y las fracciones permeadas y retenidas de cada etapa de UF fueron tratadas con anhídrido succínico y anhídrido glutárico para obtener derivados liginicos con cadenas carboxiladas. Estas reacciones se llevaron a cabo en un horno microondas manteniendo constante la potencia de salida en 1200 W, y empleando condiciones de reacción optimizadas en estudios previos por Delgado *et al.* (2009).

#### Caracterización espectroscópica de los derivados de lignina esterificados

Los espectros FTIR fueron adquiridos empleando 2 mg de cada muestra mezclados con 150 mg de KBr seco. Las pastillas fueron preparadas con 100 mg de cada mezcla. Los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  fueron tomados en solución de  $\text{DMSO}-d_6$  a una concentración de 20 mg/mL.

#### Evaluación de la actividad superficial de los derivados esterificados de lignina

La propiedad surfactante de los derivados se evaluó por medidas de tensión superficial empleando el método del anillo Du Nouy (Du & Lecomte, 1919). Para realizar esto, la concentración de lignina, fracciones ultrafiltradas y productos esterificados se varió por diluciones sucesivas en NaOH 0,1 M. Las soluciones se dejaron en reposo

durante 24 horas para la estabilización de la superficie según lo reportado por Selyanina y Selivanova (2007), y finalmente fueron llevadas al tensiómetro para su medición. Todas las mediciones se realizaron por duplicado.

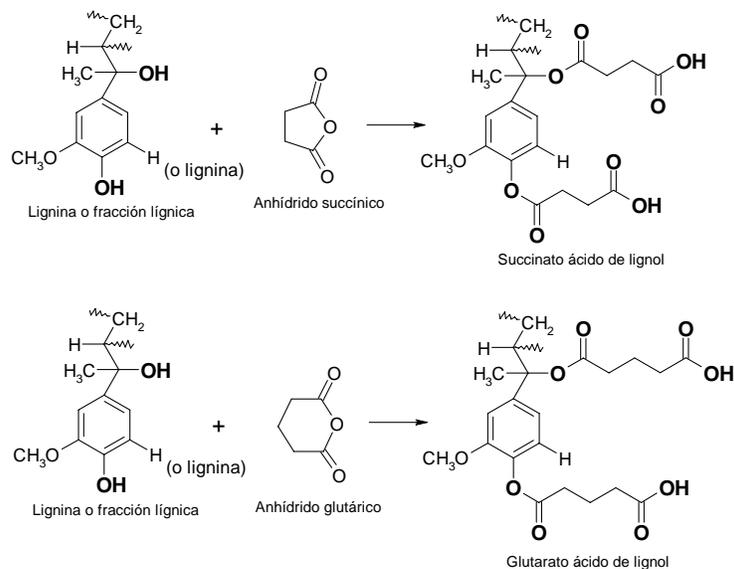


Fig. 2: Esquema de reacción propuesto para la acilación de lignina con anhídridos succínico y glutárico

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Fraccionamiento de la lignina por UF

El proceso de filtración se realizó con el objetivo de fraccionar los diferentes cortes de pesos moleculares que presenta la LA, ya que la misma presenta una elevada polidispersidad ( $M_w/M_n = 5,6$ ), lo cual puede influenciar su actividad superficial. Se obtuvieron tres fracciones de diferentes pesos moleculares: F1 (mayor a 15 kDa), F2 (entre 15 y 8 kDa) y F3 (menor a 8 kDa). En la Figura 3 se muestran los perfiles de elusión en HPSEC para la LA y las diferentes fracciones obtenidas por UF.

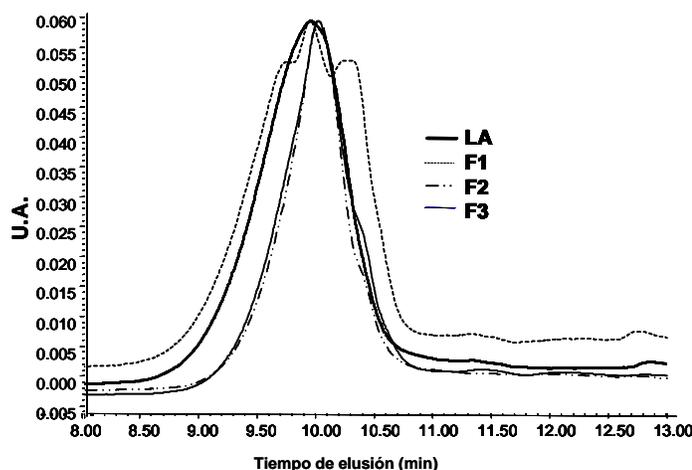


Fig. 3: Perfiles de elusión en HPSEC para la LA y las fracciones ultrafiltradas. (20  $\mu$ L de inyección, velocidad de flujo 1 mL/min, fase móvil THF,  $\lambda = 280$  nm).

En la Figura 3 se observa que la F1 presenta una distribución de masas moleculares multimodal y polidispersa, lo que indica que en esta fracción existen cortes de lignina de tamaños moleculares bastante heterogéneos. En el caso de las F2 y F3 se observan distribuciones moleculares monomodales y menos dispersas que en la LA, con tiempos de elusión un poco mayores, lo que indica que efectivamente estas fracciones son de menor tamaño que la lignina de partida. Sin embargo, se observa que F2 y F3 presentan perfiles de elusión casi idénticos, lo que indica que estas fracciones son muy semejantes estructuralmente y que no hay un fraccionamiento efectivo en la membrana de 8 kDa.

#### Síntesis y caracterización de los derivados esterificados de LA y de sus fracciones ultrafiltradas

Las mejores condiciones para llevar a cabo la reacción entre LA y anhídrido succínico (AS) o anhídrido glutárico (AG) fueron establecidas en estudios previos por Delgado *et al.* (2009).

El derivado de lignina esterificado con AS (LEAS) se obtuvo con 80 segundos de irradiación MW a máxima potencia de salida, con una relación en % p/p 1:2 de LA:AS y utilizando 5 mL de la mezcla de solventes ACN/EtOH (4/1); todo esto para 100 mg de LA. A estas mismas condiciones de reacción se obtuvieron los derivados esterificados con AS a partir de las fracciones de LA obtenidas por UF.

En la Figura 4 se muestran los espectros FTIR de la LA, del derivado LEAS y de los productos de cada una de las fracciones esterificadas con AS (F1EAS, F2EAS y F3EAS). Con respecto a la LA, se observan las señales características, entre las cuales destacan:  $\nu$  O-H (enlace de hidrógeno) a  $3440\text{-}3430\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu$  C-H alifática (grupos CH y CH<sub>2</sub>) en  $2940\text{-}2930\text{cm}^{-1}$ , enlaces C=C aromáticos ( $1610\text{-}1690\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$  C-O (anillo guaiacil, alcoholes) entre  $1260\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ , entre otras, lo cual concuerda con los estudios reportados en la literatura (Morrison *et al.*, 2003; García *et al.*, 2009).

Los espectros de los productos esterificados con AS muestran la presencia de una banda a  $1729\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la absorción de grupos carbonilos, en la cual se solapan los grupos de ésteres ( $1750\text{cm}^{-1}$ ) y los de ácidos carboxílicos ( $1712\text{cm}^{-1}$ ). De igual forma, se observa un incremento en la banda de absorción en  $1166\text{cm}^{-1}$ , característica del estiramiento del enlace C-O de ésteres y ácidos carboxílicos. También se observa un ligero incremento de intensidad de la banda de tensión C-H alifática entre  $2950\text{-}2871\text{cm}^{-1}$ , así como de la de la vibración de flexión en  $1460\text{cm}^{-1}$ , por la incorporación de los carbonos metilénicos de la cadena  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  del AS. La ausencia de bandas de absorción en la región del espectro entre  $1850\text{-}1800\text{cm}^{-1}$  indica que los productos están libres de AS sin reaccionar.

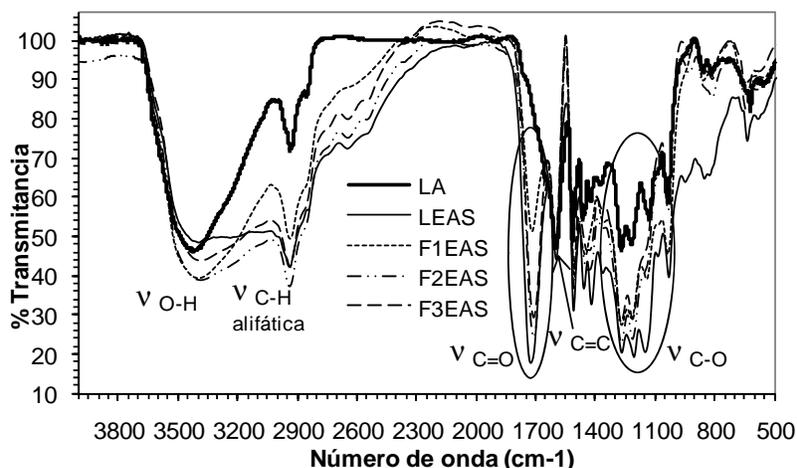


Fig. 4: Espectros FTIR de la LA y de los derivados LEAS, F1EAS, F2EAS y F3EAS.

Los resultados obtenidos concuerdan con lo reportado por Xiao *et al.* (2001), quienes realizaron la modificación química de lignina con AS empleando calentamiento convencional, con tiempos de reacción entre 1-12 horas. Liu *et al.* (2008), también modificaron lignina de bagazo de caña con AS utilizando piridina como solvente y calentamiento convencional, con tiempos de reacción entre 30-120 minutos, obteniendo productos muy similares a los obtenidos en este estudio. La asistencia con MW permitió la preparación de ésteres a partir de lignina en un solo paso sin necesidad de emplear catalizadores, en tiempos de reacción muy cortos y con un rendimiento mayor a 80%.

La caracterización del derivado LEAS y de LA por RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 5), mostró la presencia de las señales del carbono carbonílico en 174 ppm, y de los grupos metilénicos en 29.2 ppm en el espectro de la LEAS (b) lo cual resulta una evidencia clara de que ocurrió la succinilación de la LA (Safou-Tchiama *et al.*, 2007). La señal en 174 ppm indica que nuevos grupos carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) se insertaron a la molécula de lignina y corrobora el incremento de la  $\nu \text{C}=\text{O}$  observada en FTIR (Figura 4) La región entre 145-150 ppm en ambos espectros corresponden a las señales de los carbonos aromáticos con enlaces directos a grupos metoxilos. Las señales entre 110-120 ppm corresponden al resto de los carbonos aromáticos. De igual forma se observan las señales anchas intensas entre 55-57 ppm correspondientes a los grupos metoxi aromáticos (Capanema *et al.*, 2004; Holtman *et al.*, 2006; Mao *et al.*, 2006)

Por otra parte, el derivado de lignina esterificado con AG (LEAG) se obtuvo utilizando 60 segundos de irradiación MW a máxima potencia de salida, con una relación en % p/p 1:2 de LA:AG y mezclando los reactivos sólidos sin necesidad de utilizar solventes o catalizadores en la reacción. Estas condiciones se reprodujeron para obtener derivados esterificados con AG a partir de las fracciones de LA obtenidas por UF. El rendimiento para esta reacción fue mayor a 80%.

La Figura 6 muestra los espectros FTIR de LA, LEAG y de las fracciones esterificadas con AG (F1EAG, F2EAG y F3EAG). En esta figura se pueden observar las mismas señales características de los derivados esterificados con AS, ya que la diferencia estructural entre ambos derivados es muy poca. Resaltan la banda a  $1735\text{-}1720 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la absorción de grupos carbonilos, el incremento en la banda de absorción entre  $1250\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ , característica del estiramiento del enlace  $\text{C-O}$  de ésteres y un incremento de intensidad de la banda de tensión  $\text{C-H}$  alifática entre  $2950\text{-}2871 \text{ cm}^{-1}$ .

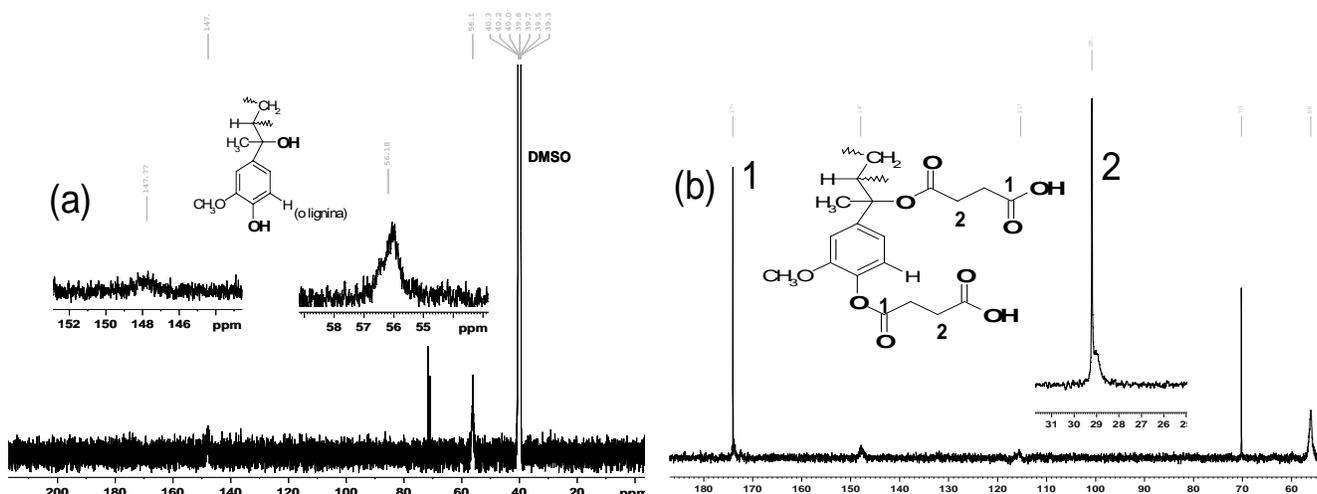


Fig. 5: Espectros RMN de  $^{13}\text{C}$  (125 MHz) de LA (a) y LEAS (b).

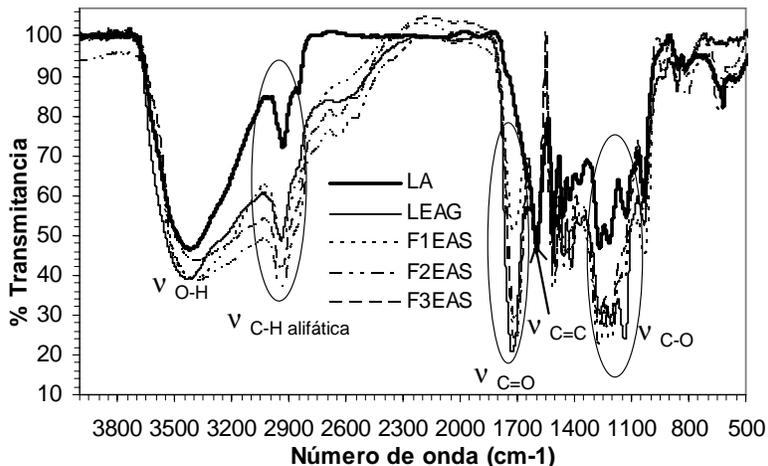


Fig. 6: Espectros FTIR de LA y de los derivados LEAG, F1EAG, F2EAG y F3EAG.

Adicionalmente se realizó RMN de <sup>13</sup>C al derivado LEAG (Figura 7). Al igual que para el derivado LEAS se observan las señales entre 170-180 ppm correspondientes a los carbonos carbonílicos de ésteres y ácidos carboxílicos, y las señales entre 32-34 ppm, asignadas a dos de los carbonos metilénicos de la cadena incorporada, lo que corrobora la modificación de la LA. En el espectro aparece una nueva señal entre 19-21 ppm la cual podría atribuirse al carbono intermedio de la cadena -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- del AG, el cual tiene un ambiente químico diferentes al resto de los carbonos metilénicos incorporados.

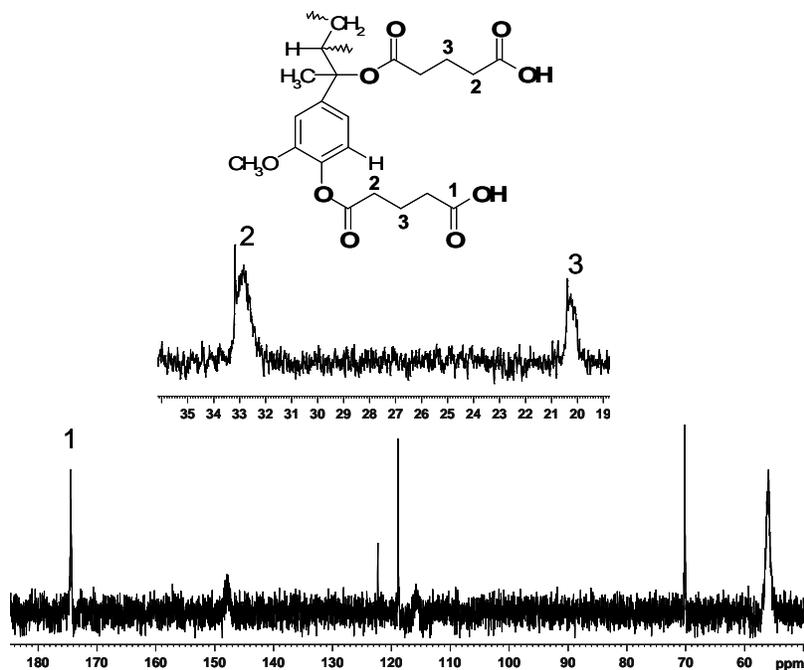


Fig. 7: Espectro RMN de <sup>13</sup>C (125 MHz) de LEAG.

Es importante señalar que en la literatura no se ha reportado la modificación de lignina, madera o material lignocelulósico con AG. Asimismo, es necesario destacar cómo el efecto de la radiación MW pudo promover la

modificación de LA con AG sin utilizar ningún tipo de solvente ni catalizador en tiempos muy cortos de reacción. Hasta este momento no se han encontrado reportes sobre este tipo de modificación con asistencia MW, lo cual constituye un nuevo aporte en este campo de investigación.

#### Evaluación de la tensión superficial de los derivados esterificados

La actividad superficial de una molécula se determina por su capacidad de disminuir la tensión superficial del sistema en el que se encuentra. La Figura 8 muestra la variación de la tensión superficial de soluciones de LA y sus fracciones ultrafiltradas en función de la concentración.

La Figura 8 muestra que tanto la LA como sus fracciones obtenidas por UF poseen actividad superficial, ya que son capaces de disminuir la tensión superficial de las soluciones a diferentes concentraciones. La presencia de grupos hidrofóbicos junto con varios grupos funcionales polares convierte a la lignina en una molécula anfifílica. Contrariamente a que la lignina no tiene la estructura química de moléculas anfifílicas convencionales, ésta exhibe actividad superficial al adsorberse en las interfases aire/agua y aceite/agua formando películas interfaciales (Selyanina *et al.*, 2007; Selyanina & Selivanova, 2007).

Padilla *et al.* (2002), estudiaron la actividad superficial de fracciones de lignina de licores negros industriales obtenidas por tecnologías de separación con membrana. Ellos reportaron tensiones superficiales mínimas en el orden de los 50 mN/m y la mayor actividad superficial para soluciones permeadas de membranas con MWCO de 100 y 30 kDa. Sin embargo, la tensión superficial de esas fracciones fue mayor que la de la lignina de origen. De igual forma se observa que la tensión superficial de la F1 es mayor que la de la LA, ya que esta fracción está conformada por moléculas heterogéneas de gran tamaño, las cuales no pueden acomodarse uniformemente en la interfase aire-líquido para adsorberse en la misma. Las fracciones F2 y F3 provocaron una ligera disminución de la tensión superficial con respecto a la LA. Esto probablemente se deba a que a medida que la molécula es más pequeña puede acomodarse mejor en la superficie o interfase, y así pueden adsorberse mayor cantidad de moléculas. Sin embargo, es importante destacar que si se fracciona demasiado la molécula, puede variarse su HLB haciéndola mucho menos hidrofóbica y reduciendo su actividad superficial. Este fenómeno fue observado por Padilla *et al.* (2002), cuando evaluaron la tensión superficial de ligninas permeadas de membranas de 1 kDa de MWCO.

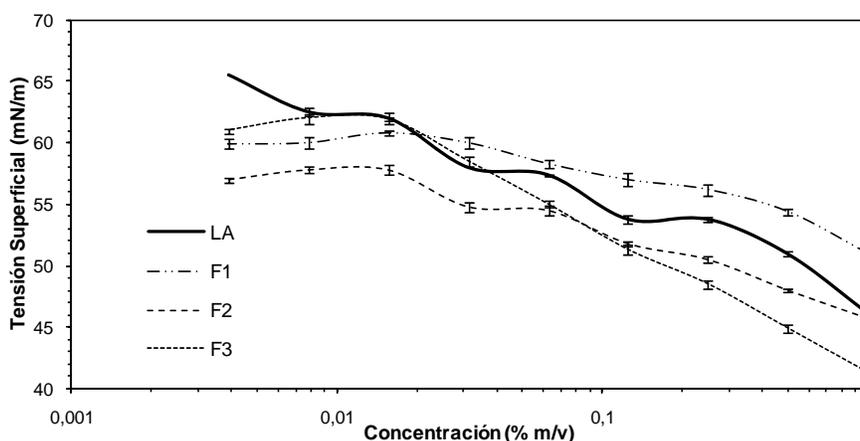


Fig. 8: Variación de la tensión superficial en función de la concentración de LA, F1, F2 y F3.

En la Figura 9 se presentan las variaciones de la tensión superficial de los productos esterificados con AS (a) y AG (b). En esta figura se observa una tendencia similar a la observada en la Figura 8, ya que las fracciones de menor tamaño molecular poseen la mayor actividad superficial. Los resultados obtenidos para los derivados de

las fracciones F2 y F3 son muy similares, corroborando que estas fracciones son muy parecidas desde el punto de vista estructural, y que el fraccionamiento en la membrana de 8 kDa no es tan efectivo, quizás porque las fracciones de menor tamaño molecular en la lignina tienen una distribución de tamaños más homogénea.

Destaca que la incorporación de los nuevos grupos funcionales en la LA tiene un efecto positivo en relación a la actividad superficial de los derivados, ya que en todos los casos se logró disminuir la tensión superficial con respecto al material de partida, incluso para la F1, cuyos valores de tensión superficial son menores a los de la LA después de su modificación tanto con AS como con AG.

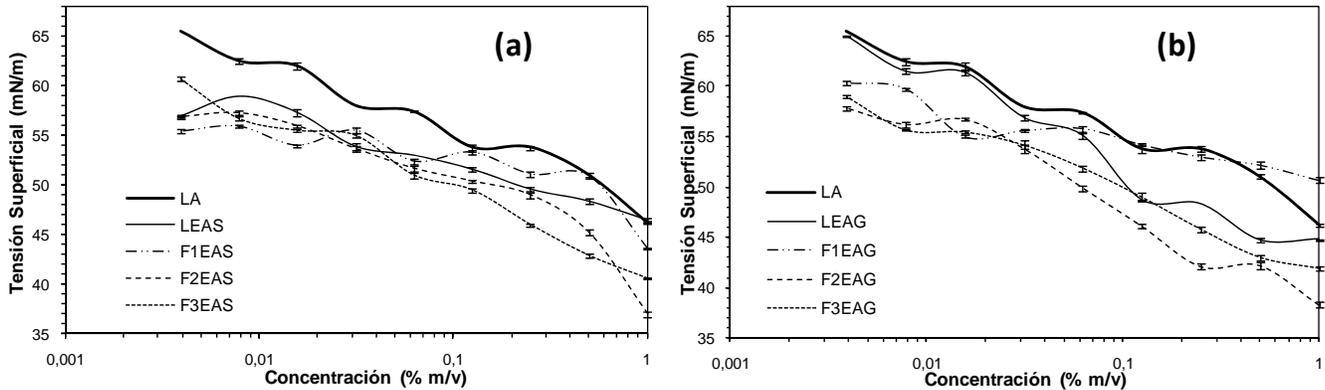


Fig. 9: Variación de la tensión superficial en función de la concentración de LA y sus productos esterificados con (a) AS y (b) AG.

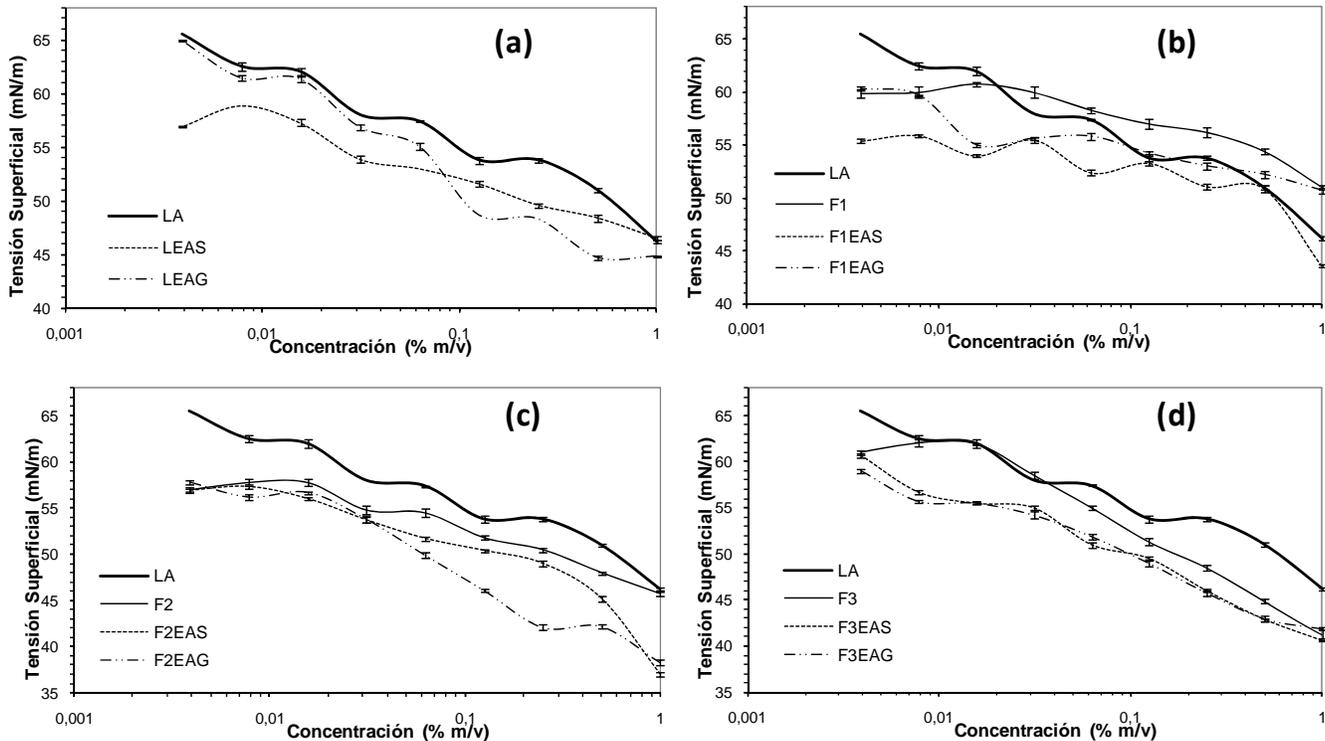


Fig. 10: Variación de la tensión superficial en función de la concentración de los derivados de LA (a), F1 (b), F2 (c) y F3 (d).

De igual forma, la Figura 10 muestra la variación de la tensión superficial de los productos de esterificación con AS y AG de LA (a), F1 (b), F2 (c) y F3 (d). En esta figura no se puede observar una tendencia clara en cuanto a cuál anhídrido produce los derivados con mayor actividad superficial, ya que en la mayoría de los casos las curvas de tensión entre los derivados con AS y AG se cruzan en algún punto o casi se superponen, como ocurre para los derivados de la F3 (Figura 10 d). Estos resultados son esperados, ya que la estructura química de las nuevas cadenas incorporadas a la lignina por la apertura del anillo del AS o del AG es muy similar.

Es evidente que la modificación de LA con AS ó AG produce cambios en la tensión superficial. Esta disminución de la tensión superficial es una medida importante de la viabilidad de usar los derivados sintetizados como surfactantes. En este sentido, Matsushita *et al.* (2008), estudiaron la relación entre la tensión superficial y el rendimiento industrial de varios polímeros preparados a partir de lignina de hidrólisis ácida, encontrando que aquellos polímeros que provocaron la mayor disminución de la tensión superficial poseen una alta eficiencia como dispersantes. Por lo tanto, existen buenas perspectivas con respecto a las propiedades dispersantes y desmulsionantes de los derivados sintetizados en este estudio.

## CONCLUSIONES

El fraccionamiento de la lignina por ultrafiltración permitió obtener fracciones liginicas de diferentes masas molares, con diferentes tipos de distribuciones moleculares. Las fracciones F2 (entre 15 y 8 kDa) y F3 (menor a 8 kDa) presentan perfiles de elusión casi idénticos lo que indica que estas fracciones son muy semejantes estructuralmente y que no hay un fraccionamiento efectivo en la membrana de 8 kDa. Las fracciones liginicas más pequeñas obtenidas por UF mostraron una mayor disminución de la tensión superficial con respecto a la LA, mientras que la fracción de mayor tamaño mostró una actividad superficial muy pobre. Los espectros FTIR mostraron la incorporación de los grupos éster-ácido carboxílico en la lignina. Los productos esterificados disminuyeron la tensión superficial entre un 10-20% con respecto a la lignina original, siendo este efecto mayor para los productos esterificados con anhídrido glutárico a altas concentraciones. La incorporación de los nuevos grupos éster-ácido en la estructura liginica le proporciona un mayor carácter anfifílico, debido a la presencia de nuevos grupos funcionales polares que permiten la adsorción en la superficie minimizando las fuerzas de atracción en el seno del líquido.

## AGRADECIMIENTOS

Al FONACIT, al CONDES-LUZ, a la División de Investigación de la FEC-LUZ, a Misión Ciencias y a Fundacite-Zulia, por el apoyo financiero. A los laboratorios de Formulación, Interfase, Reología y Procesos (FIRP) y de Mezclado, Separación y Síntesis Industrial (MSSI) de la Universidad de Los Andes por el apoyo institucional.

## REFERENCIAS

1. Baptista, C., Robert, D. & Duarte, A.P. (2006). Effect of pulping conditions on lignin structure from maritime pine kraft pulps. *Chemical Engineering Journal*, 121 (2-3), 153-158.
2. Bodirlau, R., Teaca, C.A. & Spiridon, I. (2008). Chemical modification of beech wood: Effect on thermal stability. *BioResources*, 3 (3), 789-800.
3. Capanema, E.A., Balakshin, M.Y. & Kadla, J.F. (2004). A Comprehensive Approach for Quantitative Lignin Characterization by NMR Spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 1850-1860.
4. Casey, J.P. (1990). Pulpa y Papel. 1ª ed. México, Limusa, 952p.
5. Chakar, F.S. & Raguaskas, A.J. (2004). Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Industrial Crops and Products*, 20 (2), 131-141.

6. Delgado, N., Ysambertt, F., Padilla, E., Mavárez, J., Bravo, B., Chávez, G., *et al.* (2009); Actividad superficial de lignina modificada por reacción de acilación asistida por irradiación microondas. LIX Convención Nacional de AsoVAC, Mérida (Venezuela), 15 al 20 de noviembre 2009.
7. Doczekalska, B., Bartkowiak, M. & Zakrzewski, R. (2007). Modification of sawdust from pine and beech wood with the succinic anhydride. *Holz Roh Werkstoff.*, *65*, 187-191.
8. Du, N. & Lecomte, P. (1919). A new apparatus for measuring surface tension. *The Journal of General Physiology*, *1*, 521-524.
9. García, A., Toledano, A., Serrano, L., Egüés, I., González, M., Marín, F. & Labidi, J. (2009). Characterization of lignins obtained by selective precipitation. *Separation and Purification Technology*, *68* (2), 193-198.
10. Gedye, R., Smith, F., Westway, K., Ali, H., Baldisera, L., Laberge, L., *et al.* (1986). The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. *Tetrahedron Letters*, *27* (3), 279-282.
11. Holtman, K.M., Chang, H-M., Jameel, H. & Kadla, J.F. (2006). Quantitative <sup>13</sup>C NMR Characterization of Milled Wood Lignins Isolated by Different Milling Techniques. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, *26*, 21-34.
12. Homma, H., Kubo, S., Yamada, T., Matsushita, Y. & Uraki, Y. (2008). Preparation and Characterization of Amphiphilic Lignin Derivatives as Surfatants. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, *28* (4), 270-282.
13. Infante, M., Ysambertt, F., Hernández, M., Martínez, B., Delgado, N., Bravo, B., *et al.* (2007). Comparación de varios métodos de acetilación de ligninas kraft asistida por microondas. VIII Congreso Venezolano de Química, Caracas (Venezuela), 24 al 28 de junio de 2007.
14. Jönsson, A-S., Nordin, A-K. & Wallberg, O. (2008). Concentration and purification of lignin in hardwood kraft pulping liquor by ultrafiltration and nanofiltration. *Chemical Engineering Research and Design*, *86*, 1270-1280.
15. Jönsson, A-S. & Wallberg, O. (2009). Cost estimates of kraft lignin recovery by ultrafiltration. *Desalination: 237*, 254-267.
16. Lidström, P., Tierney, J., Wathey, B. & Westman, J. (2001). Microwave assisted organic synthesis—a review. *Tetrahedron*, *57*(45), 9225-9283.
17. Liu, C.F., Sun, R.C., Qin, M.H., Zhang, A.P., Ren, J.L., Ye, J., *et al.* (2008); Succinoylation of sugarcane bagasse under ultrasound irradiation. *Bioresource Technology*, *99* (5), 1465-1473.
18. Mao, J., Holtman, K.M., Scott, J.T., Kadla, J.F. & Schmidt-Rohr, K. (2006). Differences between Lignin in Unprocessed Wood, Milled Wood, Mutant Wood, and Extracted Lignin Detected by <sup>13</sup>C Solid-State NMR. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *54*, 9677-9686.
19. Matsushita, Y., Masanori, I., Ayuko, I. & Kazuhiko, F. (2008). The relationship between surface tension and the industrial performance of water-soluble polymers prepared from acid hydrolysis lignin, a saccharification by-product from woody materials. *Bioresource Technology*, *99*, 3024-3028.
20. Morrison, W.H., Himmelsbach, D.S., Akin, D.E. & Evans, J.D. (2003). Chemical and Spectroscopic Analysis of Lignin in Isolated Flax Fibers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry: 51* (9), 2565-2668.
21. Padilla, V., Rangel, M.G., Bullón, J., Rodríguez-Malaver, A., González, A.M. & Rojas, O.J. (2002). Surface activity of lignin fractions obtained by membrane separation technologies of industrial black liquors. Congreso Iberoamericano de Investigaciones en Celulosa y Papel (CIADICYP), Campinas, Brazil, 14 al 16 de octubre 2002.

22. Ralph, J., Lundquist, K., Brunow, G., Lu, F., Kim, H., Schatz, P.F., *et al.* (2004); Lignins: Natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenylpropanoids. *Phytochemistry Reviews*, 3, 29-60.
23. Rojas, O.J., Song, J., Argyropoulos, D.S. & Bullón, J. (2006). Lignin Separation from Kraft Black Liquors by Tangencial Ultrafiltration. *La Chimica e l'Industria*, 88 (1), 88-95.
24. Safou-Tchiam, R., Jesó, B., Akagahb, A.G., Sébe, G. & Pétraud, M. (2007). A preliminary survey of the interfacial bonding of some tropical hardwoods towards succinic anhydride and 2-octen-1-yl succinic anhydride molecules: Impact of lignin and carbohydrate polymers structure on the chemical reactivity. *Industrial Crops and Products*. 26, 173-184.
25. Selyanina, S.B. & Selivanova, N.V. (2007). Hydrophilic-Oleophilic Properties of Sulfate Lignin. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 80 (7), 1140-1144.
26. Selyanina, S.B., Trufanova, M.V., Afanas'ev, N.I. & Selivanova, N.V. (2007). Surfactant properties of Kraft Lignin. *Russian Journal of Applied Chemistry*: 80 (11), 1832-1835.
27. Thielemans, W. & Wool, R.P. (2005). Lignin Esters for Use in Unsaturated Thermosets: Lignin Modification and Solubility Modeling. *Biomacromolecules*, 6, 1895-1905.
28. Wallberg, O., Jönsson, A-S. & Wimmerstedt, R. (2003). Ultrafiltration of kraft black liquor with a ceramic membrane. *Desalination*, 156, 145-153.
29. Xiao, B., Sun, X.F. & Sun, R. (2001). The chemical modification of lignins with succinic anhydride in aqueous systems. *Polymer Degradation and Stability*, 71, 223-231.
30. Ysambertt, F., Bauza, R., Rojas, O., Berrío, N., Márquez, N. & Salager, J-L. (2004). Interferencias analíticas asociadas al estudio de la distribución de pesos moleculares en fase orgánica de desechos lógicos del pulpa de papel. *Multiciencias*, 4 (1), 7-15.
31. Ysambertt, F., Delgado, N., González, T., Bravo, B., Chávez, G., Márquez, N., *et al.* (2009); Reacciones de esterificación-sulfonación asistidas por microondas de ligninas kraft: Influencia de los cambios estructurales sobre la tensión superficial. *Ciencia*, 17(3), 255-265.

