



**INFORME DE ACTIVIDADES 2017:
“OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ALGUNOS DERIVADOS
SINTETIZADOS A PARTIR DE LIGNINA Y QUITOSANO”**

Elaborado por:

Dr. Gerson Chávez (Responsable)

Dra. Bélgica Bravo

Dra. Milangel Luzardo

Dr. Irán Parra

Maracaibo, 30/09/2017

ÍNDICE DE CONTENIDO

	<i>Pág.</i>
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABLAS	vii
RESUMEN	xii
INTRODUCCIÓN	9
OBJETIVOS	
1.1. Objetivo General	11
1.1. Objetivo Específicos	12
MARCO TEÓRICO	
1. Generalidades de la lignina	12
1.1. Lignina y sus fuentes	12
1.2. Clasificación de las ligninas	12
1.3. Obtención	13
1.3.1. Lignosulfonatos	14
1.3.2. Ligninas alcalinas	15
1.4. Aplicaciones y usos	15
1.5. Reacciones de modificación de la lignina	16
1.5.1. Hidrólisis ácida y básica	17
1.5.2. Hidrogenólisis y degradación reductiva	18
1.5.3. Hidrodesoxigenación	19
1.5.4. Pirólisis Catalítica	19
1.5.5. Termólisis	19
1.5.6. Oxidación	20
1.5.6.1. Ácido nítrico	20
1.5.6.2. Óxido cúprico	21
1.5.6.3. Nitrobenzeno	21
1.5.6.4. Permanganato de potasio	22
1.5.6.5. Peróxido de hidrógeno	22
2. Cangrejo azul	23
2.1. La quitina y el quitosano, descripción y estructura molecular	24
2.2. Grado de desacetilación de quitosano	27
2.3. Métodos y técnicas empleadas para la caracterización de quitosano	28
2.4. Despolimerización	29
ACTIVIDADES REALIZADAS	
1. Funcionalización de la lignina	30
1.1. Síntesis de derivados hidrofílicos de lignina	30
1.1.1. Reacciones de acilación en medio acuoso neutro	30
1.1.2. Reacciones de acilación en medio acuoso - NaOH	31
1.1.3. Reacciones de acilación en medio de DMSO/DMF	35
1.1.4. Reacción de acilación en medio de dioxano	37
1.1.5. Reacciones de acilación en medio de acetona	40
1.1.6. Evaluación de la tensión superficial de los derivados de lignina	50



1.1.7. Reacciones de acilación en medio de tetrahidrofurano (THF)	56
1.1.8. Modificación química de la lignina de licor mediante reacciones de acilación	60
1.1.9. Tensión superficial de los derivados de lignina del licor negro	64
1.1.10. Propiedades desemulsionantes de los derivados de lignina del licor negro	65
1.2. Síntesis de derivados lipofílicos de lignina	66
1.2.1. Modificación química de la lignina empleando anhídridos lineales	66
1.2.2. Modificación química de la lignina empleando cloruros de acilo	72
1.2.3. Tensión interfacial de los derivado lipofílicos de lignina	76
2. Funcionalización del quitosano	79
2.1. Síntesis de derivados hidrofílicos de quitosano	79
2.1.1. Obtención de derivados tipo carboxialquiloil	79
2.1.2. Tensión superficial de los derivados carboxialquiloil de quitosano	82
2.1.3. Obtención de derivados tipo carboximetilquitosano	84
2.1.4. Propiedades tensoactivas de los derivados carboximetilquitosano	88
2.2. Síntesis de derivados lipofílicos de quitosano	91
2.2.1. Métodos de síntesis y análisis por espectrometría FTIR	91
2.2.2. Estudio de la tensión interfacial y la estabilidad de emulsiones	102
CONCLUSIONES	107
BIBLIOGRAFÍA	108



OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ALGUNOS DERIVADOS SINTETIZADOS A PARTIR DE LIGNINA Y QUITOSANO

Gerson Chávez, Bélgica Bravo, Milangel Luzardo, Irán Parra.

Laboratorio de Petroquímica y Surfactantes, Departamento de Química, Facultad
Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. Maracaibo, Zulia, Venezuela.

Email: gersonchavez@gmail.com / gchavez@fec.luz.edu.ve

RESUMEN

Con los procesos agroindustriales se genera una cantidad considerable de residuos que generalmente no son aprovechados y constituyen fuentes potenciales de materias primas que pueden transformarse aplicando diversas metodologías. Entre éstos, tanto la lignina como el quitosano son materiales de partida para la obtención de derivados hidrofílicos o lipofílicos que tienen gran aplicación para la preparación de productos o derivados tensoactivos. En esta investigación se presentan los resultados obtenidos de la modificación química de la lignina y el quitosano aislados de residuos agroindustriales. La lignina aislada se modificó estructuralmente mediante reacciones de acilación, empleando métodos de calentamiento convencionales, se utilizaron anhídridos cíclicos, anhídridos lineales y cloruros de acilo como agentes acilantes, el monitoreo de los cambios estructurales se siguió mediante la caracterización por FTIR, donde se comprobó la inserción del grupo acilo mediante el disminución, aumento, y aparición de algunas señales características de la lignina y el grupo insertado. Así mismo se obtuvo una mejor sustitución del grupo acilo empleando anhídridos lineales, seguido por los cloruros de acilo y por últimos los anhídridos cíclicos. Las propiedades tensoactivas de los derivados se evaluaron mediante la medición de la tensión superficial e interfacial, donde se obtuvo una mayor disminución de la tensión con los derivados más sustituidos por el grupo acilo, también se evaluó la estabilidad de emulsiones a través del método de separación volumétrica, comprobando que poseen propiedades de deshidratantes los derivados acilados. Se realizó la modificación química de quitosanos con diferentes masas molares mediante distintas reacciones de acilación de los grupos aminos e hidroxilos presentes en las unidades monoméricas del biopolímero con anhídridos cíclicos, cloruros de acilo (en medio acuoso y medio orgánico) y ácido cloroacético, obteniéndose derivados hidrofílicos y lipofílicos. Los derivados lipofílicos que presentaron grados de sustitución (GS) cercanos a 3 presentaron adecuada solubilidad en solventes orgánicos tales como DMSO, DFM, tolueno y xileno, mientras que los hidrofílicos fueron solubles en agua en un rango amplio de pH. La caracterización se realizó a través de la espectrometría FTIR, observándose las señales propias de los compuestos sintetizados. Posteriormente se realizó el estudio de las propiedades tensoactivas, para el caso de los derivados hidrofílicos obtenidos con anhídridos, se midió la tensión superficial, la cual varió gradualmente en un intervalo entre 70,0 a 50,0 dinas/cm, encontrándose un comportamiento muy similar al quitosano de partida, mientras que a los derivados lipofílicos obtenidos con cloruros de acilo se les midió tensión interfacial, obteniéndose valores de tensión ultrabajos como 0,04 dinas/cm y 0,004 dinas/cm, para los derivados hidrofílicos obtenidos con ácido cloroacético. Por último, los estudios de estabilidad en sistemas de agua/aceite (SWO) de estos compuestos arrojaron $t_{1/2}$ bajos, lo que hace suponer que la actividad interfacial que presentan los mismos le pueden otorgar propiedades como desemulsionante de estos sistemas.

Palabras claves: lignina, quitosano, derivados, surfactante, desemulsionantes.

INTRODUCCIÓN

La tendencia actual es el desarrollo de nuevas tecnologías con el menor impacto posible sobre el medio ambiente. Esto hace que cada vez los procesos para darle valor agregado a los subproductos y desechos sean más empleados. Por ello darle un uso adecuado a éstos es una forma efectiva, práctica y viable para reducir el impacto ambiental que tienen las industrias.¹

En este sentido, la industria de producción de papel ha estado desperdiciando una gran cantidad de un biopolímero conocido como lignina, la cual se forma por la polimerización deshidrogenativa de tres monómeros fenilpropano como son el alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico;² contenido en un residuo denominado licor negro, el cual es un subproducto del proceso. Dicho licor tiene una alta concentración de lignina, material que tiene una diversa cantidad de aplicaciones en el campo industrial, como antioxidante, adsorbente, adhesivo, estabilizante y constituyente de resinas fenol-formaldehído, entre otros usos.³

Una de las potenciales aplicaciones de la lignina es su uso como surfactante.⁴⁻⁷ 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, pero su rigidez y tamaño molecular tienden afectar negativamente la manera como se orienta en una interfase. De este modo, dependiendo de la aplicación específica (como dispersante o emulsionante)⁸⁻¹¹ 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).¹²⁻¹⁴

De las diferentes productoras de pulpa, papel y cartón en Venezuela se derivan anualmente abundantes volúmenes de licor residual. A finales del siglo XX, una planta de pulpa podía generar cerca de 175 m³ de licor negro por tonelada de papel producido, lo cual ha ocasionado un potencial problema de contaminación ambiental.^{15, 16} Sin embargo, en los últimos años se han realizado enormes esfuerzos para minimizar la contaminación, ya que la visión de las plantas papeleras modernas es emplear los subproductos como combustible y lograr al mismo tiempo la recuperación de los químicos de cocción. Esta tecnología convertirá en muy pocos años a las plantas papeleras en las “biorefinerías del futuro”. Por el momento, en nuestro país persiste la necesidad de desarrollar métodos de transformación para el aprovechamiento de la lignina y obtener materiales de alto valor tecnológico para utilizarlos en procesos industriales de interés nacional.^{15, 18}

De las reacciones de degradación aplicadas a la lignina, la hidrólisis, termólisis, oxidación/reducción y sulfonación, han sido las más utilizadas ya que permiten la despolimerización, así como la incorporación y remoción de grupos funcionales de la



estructura lignica. En este sentido, es importante tener en cuenta que el principal reto en el campo de investigación de ligninas es emplear métodos de degradación ambientalmente amigables y de bajo costo (“*green chemistry*”) que permitan darle al polímero propiedades adecuadas para determinada aplicación.^{18, 19}

En la actualidad uno de los problemas que debe afrontar la humanidad debido al avance industrial es el destino final de los residuos generados. La actividad industrial de procesados de productos de mar, especialmente crustáceos, genera una gran cantidad de desperdicios que son un problema medioambiental, como consecuencia de su lenta descomposición. Se conoce que estos residuos de crustáceos contienen componentes valiosos que pueden ser utilizados como materia prima para la obtención de biopolímeros, dado que estos contienen entre 14-35% de quitina, asociada con 30-40% de proteína y 30-40% de depósitos de calcio.¹

La quitina es un biopolímero que es muy abundante en la naturaleza y sólo es superado por la celulosa.² Las conchas de crustáceos (cangrejo, camarón, langosta, krill) son la fuente quitina más importante para un uso comercial debido a su alto contenido y fácil disponibilidad.³ Los insectos, como las mariposas, cucarachas y mariquitas, también tienen quitina en sus alas y las paredes de las células de levadura, setas y otros hongos de igual forma contienen esta sustancia.⁴

En general los procesos de obtención de quitina se realizan mediante los siguientes pasos consecutivos: acondicionamiento de la materia prima, eliminación de las impurezas inorgánicas (desmineralización), extracción de la proteína (desproteínización), y decoloración de la quitina obtenida.^{5,6} El proceso de desmineralización convencional de residuos de crustáceos es costoso y provoca problemas ambientales. El ácido clorhídrico es el producto químico más comúnmente utilizado en la desmineralización de los residuos de crustáceos. El uso de este ácido fuerte: (1) perjudica las propiedades fisicoquímicas de la quitina; (2) da como resultado un efluente de aguas residuales perjudicial, y (3) aumenta el costo del proceso de purificación de quitina.³

El uso de HCl para la desmineralización de quitina produce efectos perjudiciales sobre el peso molecular y el grado de acetilación que afecta negativamente a las propiedades intrínsecas de la quitina purificada. Por eso la importancia de la optimización de los parámetros del proceso de extracción (pH, tiempo, temperatura y la proporción de ácido/sólidos) con el fin de minimizar la degradación de la quitina y llevar a los niveles de impurezas satisfactorio para aplicaciones específicas.⁷ La desmineralización de caparzones de crustáceos utilizando ácidos más suaves ejemplo: ácido cítrico⁸, ácido láctico⁶, ácido acético⁹, ácido fosfórico¹⁰ pueden incluir beneficios como: (1) ácidos orgánicos son menos perjudiciales para el medio ambiente; (2) puede preservar la características de la quitina purificada y se pueden producir a partir de biomasa de bajo costo, y (3) las sales orgánicas resultantes del proceso de desmineralización se pueden utilizar como conservante de alimentos. Trabajando así de una manera respetuosa con el medio ambiente y asegurando la

calidad de los biopolímeros a obtener la quitina y su derivado más importante el quitosano.

7

El quitosano es un polisacárido natural, obtenido a partir de la hidrólisis de la quitina en un medio alcalino. Por lo general, la reacción de desacetilación se lleva a cabo con hidróxido de sodio o hidróxido de potasio a altas temperaturas. Esta desacetilación generalmente no se produce de una manera homogénea y completa a través de todas las cadenas, debido al hecho de que la quitina es un biopolímero semicristalino y hay accesibilidad limitada a sitios reactivos contenidos en el dominio cristalino, formando de esta manera un copolímero compuesto de unidades de (1→4)-2-amino-2-desoxi-D-glucopiranosas y (1 → 4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glucopiranosas¹¹. Debido a carácter básico del quitosano, que se atribuye a la presencia de la agrupación de amina en las unidades monoméricas repetidas, y su composición polimérica posee muchas aplicaciones debido a sus propiedades, tales como biodegradabilidad, biocompatibilidad, antibacteriano, antimicótico, antioxidante, tratamiento de aguas, fabricación de lentes de contacto.^{11,12,13}

Debido a las cualidades antes mencionadas de este biopolímero es importante el estudio de su obtención, ya que en nuestro país se produce grandes cantidades de residuos de los caparazones de cangrejo azul (*Callinectes. sapidus*) desechadas por la industria pesquera, con esto podríamos solucionar el problema de contaminación y a su vez darle un valor agregado a este material.

En el presente trabajo se desarrollará un método termoquímico de desmineralización de exoesqueletos de cangrejos para obtener una quitina de alta pureza

Por consiguiente, mediante lo antes expuesto, el objetivo en el presente estudio es evaluar las características químicas y estructurales del licor negro y la lignina, así como las condiciones termoquímicas necesarias para realizar una despolimerización de dicha lignina para producir fragmentos de menor tamaño molar que puedan tener características tensoactivas; así como un quitosano y derivados con características estructurales que brinden una adecuada hidrofiliidad, para así eliminar la limitante que impide su producción industrialmente.

OBJETIVOS

1.1. Objetivo General

Aislar lignina y quitina/quitosano desde fuentes naturales o subproductos agroindustriales y obtener diferentes compuestos sintetizados basados en la “química verde” para potenciar sus propiedades surfactantes con aplicación en el tratamiento de deshidratación de crudos.

1.2. Objetivos Específicos

- 1.- Obtener compuestos químicos derivados de la lignina y el quitosano a través de la síntesis por reacciones de sustitución para la obtención de productos tensoactivos.
- 2.- Caracterizar los derivados de la lignina y el quitosano a través de la técnica de espectrometría infrarroja (FTIR).
- 3.- Evaluar las propiedades fisicoquímicas tensoactivas de los derivados de la lignina y el quitosano a través de estudios de tensión superficial e interfacial.

CONCLUSIONES

Bajo las condiciones de reacción planteadas no es posible recuperar ambos derivados de L-BMM y L-AMM, debido a que no se pueden separar los derivados del medio con dioxano, este solvente presenta la desventaja de un elevado punto de ebullición (101 °C) lo que dificulta su proceso de evaporación durante la purificación del derivado. A pesar de los bajos rendimientos de obtención de los derivados, lo cual es debido a la influencia en la recuperación de los productos, las síntesis aplicadas son adecuadas para la funcionalización de la lignina. El análisis espectrométrico demostró un buen grado de sustitución del grupo acilo, lo que confiere a la lignina de partida una característica hidrofílica adicional. Es necesario realizar otros análisis para corroborar la formación del nuevo grupo funcional y estudios de actividad superficial.

Bajo las condiciones adecuadas, los derivados obtenidos en este estudio se comportan como tensoactivos poliméricos en medios acuosos. La adsorción de tensoactivos convencionales es generalmente más rápida, pero para las moléculas más grandes, tal es el caso de la lignina y sus derivados, el proceso de adsorción es más lento. Con el método de síntesis aplicado fue posible obtener derivados carboxialquiloil con lignina de baja y alta masa molar. Es necesario realizar cambios en las condiciones para mejorar el rendimiento final de la reacción. Por la alta hidrofiliidad los derivados no presentaron un buen comportamiento superficial.

El estudio de la optimización de un método de modificación química mediante reacciones de acilación, empleando como agente acilante anhídrido propanoico, representa un aporte a la comunidad científica, ya que permite modificar ligninas del licor negro, confiriendo un valor agregado a este biopolímero.

Se caracterizaron por espectrometría FTIR los derivados de quitosanos hidrofílicos y lipofílicos obtenidos mediante reacciones de acilación con anhídridos cíclicos, cloruros de



acilo y ácido cloroacético partiendo de quitosano con distintas masas molares. Se encontró que entre las reacciones de acilación con cloruros de acilo, las condiciones de la misma afectan la funcionalización del quitosano, ya que se obtuvieron mayores GS en medio orgánico incorporando la piridina como catalizador y presentando adecuada solubilidad en varios solventes orgánicos apolares y de mediana polaridad. Por otra parte, los derivados obtenidos luego de la carboximetilación presentaron alta solubilidad en agua en un intervalo amplio de pH.

Se comprobó que los derivados hidrofílicos y lipofílicos presentaron propiedades tensoactivas en un sistema aceite/agua a pH ácido en comparación con el sistema de referencia, obteniéndose tensiones interfaciales ultra bajas. Se realizó el estudio de estabilidad de estos derivados con propiedades interfaciales y se observaron $t_{1/2}$ bajos, para el caso de los derivados lipofílicos específicamente, la estabilidad se vio favorecida mientras más corta era la longitud de la cadena insertada.