

EFFECTIVIDAD ANTIOXIDANTE DE LA LIGNINA MODIFICADA EN MUESTRAS DE PEAD

Dennis Pérez¹, Fredy Ysambert¹, Irama Piña^{2*}, María Elena Troconis², Mónica Arias³

1) Laboratorio de Instrumentación Analítica. Departamento de Química. Facultad de Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia (LUZ) Apdo. 526. Maracaibo-Venezuela.

2) Laboratorio de Análisis Químico-Electroquímica. Departamento de Química. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia (LUZ) Apdo. 526. Maracaibo-Venezuela. Correo electrónico: ipina@fing.luz.edu.ve

3) Formación y Servicio-Asesoría Química-Ambiental, C.A. (FYSAQA), Apdo. 4002, Maracaibo-Venezuela.

Recibido: Febrero 2016; Aceptado: Octubre 2016

RESUMEN

Las ligninas son macromoléculas naturales complejas que constituyen alrededor de 20 al 35% de la membrana celular de las plantas. Las moléculas de lignina son muy heterogéneas, por lo tanto, el fraccionamiento se ha convertido en una de las mejores maneras de obtener lignina específica. En este trabajo se degradó la lignina de pino *Caribe* extraída del licor negro con ácido acético, mediante el método DFRC asistido con microondas, para mejorar el mezclado en matriz de polietileno de alta densidad (PEAD), y pueda tener un mayor desempeño como aditivo antioxidante. Se obtuvieron altos contenidos de grupos fenólicos para la lignina degradada y presencia de grupos carbonilos por FTIR, respecto a la lignina sin degradar. Se evaluó la efectividad antioxidante por DSC, utilizando un modelo de *Arrhenius*, para las diferentes formulaciones de lignina, resultando la fracción con mayor efectividad antioxidante la denotada como PeLm₅₀800.

Palabras Claves: lignina, PEAD, dispersión, antioxidantes.

ABSTRACT

Lignins are complex natural macromolecules constituting about 20 to 35% of the cell membrane of plants. The lignin molecules are heterogeneous, therefore, the division has become one of the best ways to get specific lignin. In this paper the *Caribbean* pine lignin extracted from black liquor with acetic acid assisted by microwave, to improve mixing matrix of high density polyethylene (HDPE) DFRC method, degradation and may have higher performance as an antioxidant additive. High content of phenolic groups for the degraded and presence of carbonyl groups by FTIR with respect to lignin obtained without degrading lignin. The antioxidant effectiveness was evaluated by DSC, using *Arrhenius* model for different formulations of lignin, resulting in the fraction with the highest antioxidant effectiveness denoted PeLm₅₀800.

Keywords: lignin, HDPE, dispersion, antioxidative.

INTRODUCCIÓN

La lignina es un polímero natural complejo en relación a su estructura y heterogeneidad. Como consecuencia, la estructura de la lignina no está bien definida [1]. Sin embargo, algunos autores [2,3] proponen una estructura promedio, donde existe un gran número de enlaces tipo éter, que mantienen enlazadas a las unidades de fenil propano, y el resto son enlaces carbono-carbono.

Las moléculas de lignina son muy heterogéneas, por lo tanto, el fraccionamiento se ha convertido en una de las mejores maneras de obtener lignina específica. El método conocido por sus siglas en inglés, como degradación *DFRC* (siglas en inglés, *Derivatization Followed by Reductive*

Cleavage), que implica una derivatización con bromuro de acetilo, seguida de una eliminación reductiva con cinc en polvo. Es un método sencillo y potente que rompe de forma selectiva y eficiente un enlace α -éter y β -éter y permite el análisis cuantitativo de las unidades estructurales de la lignina [4].

La presencia de grupos fenólicos en la estructura de la lignina puede conferirle a la macromolécula capacidad antioxidante. Por tal razón, varios estudios han demostrado que la lignina se puede emplear como agente estabilizante en matriz polimérica [5].

Simon y col. [6] han desarrollado un método por calorimetría diferencial de barrido, DSC, para medir la efectividad antioxidante en la matriz polimérica, acelerando el proceso degradativo con oxígeno y condiciones no isotérmicas. Basado en la dependencia de la temperatura con el periodo de inducción (IP), mediante la ecuación de *Arrhenius*:

$$t_i = A \cdot \exp [B/T] \quad (1)$$

donde t_i es el periodo de inducción (IP), A y B son constantes y T es la temperatura absoluta.

Para un incremento lineal de la temperatura en las medidas por DSC, los parámetros cinéticos A y B se obtienen por la siguiente ecuación:

$$\beta = \int_{T_0}^{T_i} \frac{dt}{A \cdot \exp(B/T)} \quad (2)$$

donde T_i es la temperatura de inicio del pico de oxidación y β es la velocidad de calentamiento, usada para el análisis. No obstante, se utilizó un programa matemático para calcular los parámetros cinéticos, y así determinar el periodo de inducción. Posteriormente, se calcula el factor de protección (PF) por la expresión matemática:

$$PF = \frac{t_i \cdot P_{estab}}{t_i \cdot P} \quad (3)$$

donde $t_i(P_{estab})$ y $t_i(P)$ son el periodo de inducción de polímero estabilizado y no-estabilizado, respectivamente. Finalmente, se obtiene la efectividad del antioxidante (AEX) mediante la ecuación siguiente:

$$AEX = PF - 1/X \quad (4)$$

donde X es la concentración molar del aditivo usada en la mezcla con el polímero.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y equipos. Como disolventes se utilizaron diclorometano, dimetilsulfóxido y cloroformo, grado HPLC, *Fischer Science*, 99%. Se emplearon reactivos grado analítico como bromuro de acetilo, dioxano, cinc y ácidos orgánicos y minerales de alta pureza. La lignina se obtuvo a través del licor negro, generado del proceso de fabricación de papel, de la Industria Papelera *Smurfit – Mocarpele Cartón de Venezuela S. A.*, con un contenido de sólido de un 10–15 % y un pH entre 11 y 12, cuya materia prima es el *Pino Caribe*, que presenta un porcentaje de unidades siringil/guayacil 40/60. Se empleó como material de referencia *Lignina Alkali (Aldrich)* y como matriz polimérica polietileno de alta densidad sin aditivos (PEAD), producido por *Polinter (Complejo Petroquímico Ana María Campos–Venezuela)*, con una densidad de $0,9430 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y un índice de fluidez de $0,80 \text{ g}/10 \text{ min}$ ($190 \text{ }^\circ\text{C}/216 \text{ kg}$). Se utilizó aditivo antioxidante comercial *Irganox 1010* al 98 % suministrado por *Propilven*. Se utilizó un horno microondas *Microsynth Milestones* para la síntesis, con una potencia nominal de 1.400 W, para fraccionar la lignina y un calorímetro diferencial de barrido marca *Mettler Toledo* facilitado por *Propilven* para evaluar la efectividad antioxidante.

Fraccionamiento de la lignina utilizando el método degradativo DFRC asistido por microondas. Se solubilizó 50 mg de lignina extraída con ácido acético, en 1 mL de bromuro de acetilo en medio acético (relación másica 1:16). La reacción fue realizada por microondas durante un tiempo de 80s. Posteriormente, se efectuó la eliminación reductiva con 100 mg Zn en polvo, utilizando ácido acético/dioxano/agua en cantidades de 4/5/1 mL, respectivamente, por microondas durante un tiempo de 40 segundos. Posteriormente, se realizaron extracciones con una mezcla de NH_4Cl al 10 % y cloroformo, luego se le agregaron 5 mL de HCl al 3 % a la fase acuosa y posteriormente el sólido obtenido fue purificado con agua destilado y secado en una estufa a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un tiempo de 24 horas. De esta manera el producto lignico modificado se denotó como $\text{LAcBr}(1:16)\text{Zn}$. Se repitió el procedimiento a una relación másica entre lignina y bromuro de acetilo de 1:1, para obtener el producto $\text{LAcBr}(1:1)\text{Zn}$. Ambos productos fueron utilizados para evaluar la capacidad antioxidante en PEAD.

Procedimiento del mezclado en físico de la lignina en PEAD. Para el mezclado físico se utilizaron las condiciones siguientes: las mezclas se prepararon adicionando las fracciones lignicas,

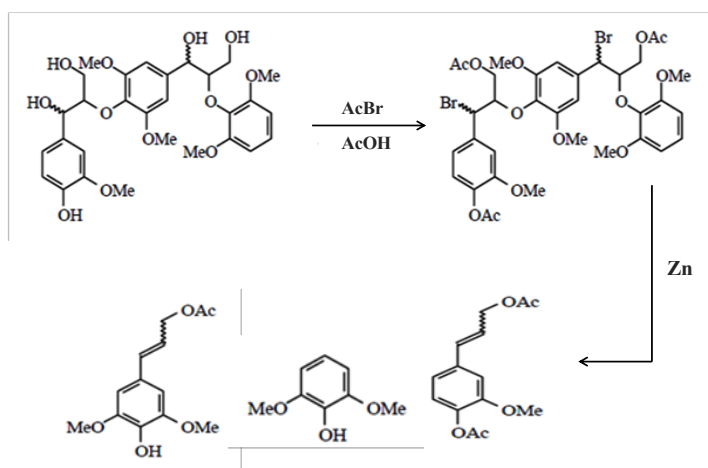
variando su concentración en 800 y 2.000 ppm en la matriz de PEAD; para ello, se disolvió la lignina en una mezcla de solventes DMSO/CH₂Cl₂, agitando por 20 minutos con agitación manual y luego dejando evaporar el solvente en una estufa a 40°C durante 24 horas. [7]

Evaluación de la efectividad antioxidante de la lignina fraccionada en PEAD por DSC.

Se utilizó un modelo de *Arrhenius* propuesto por *Simon y col.* [6] que utiliza valores experimentales de la temperatura de inicio de oxidación (T_i) para estimar el periodo de inducción de oxidación de un material (t_i), y obtener la efectividad antioxidante de un aditivo empleando el método DSC. Las muestras en estudios fueron sometidas a un sistema térmico a diferentes velocidades de calentamiento ($\beta = 5, 10, 15, \text{ y } 20^\circ\text{C}/\text{min}$), en atmósfera de aire (10 mL/min) para favorecer la termo-oxidación del material, el intervalo de análisis de temperatura que se utilizó fue de 50 hasta 300°C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Modificación estructural de la lignina por el método degradativo DFRC. Para solventar los inconvenientes de poca dispersión por efecto del tamaño y poca movilidad de la lignina en la matriz de polímeros apolares, se utilizó un método degradativo *DFRC*, que implica una derivatización con bromuro de acetilo, seguida de una eliminación reductiva con cinc en polvo, con el propósito de cortar las funciones β -aril éter de la lignina (reacción 1) [8,9].



Reacción 1. Modelo de la degradación DFRC de ligninas [8,9].

De la reacción 1, se derivan dos aspectos que dan un gran indicativo de verificación de la reacción, como son: el aumento del contenido de grupos fenolicos y las funciones carboxílicas presentes en el producto de reacción, los cuales fueron seguidos por UV-Vis e infrarrojo para las

muestras en estudio. El espectro infrarrojo de la lignina modificada se muestra en la Figura 1. Se observa una señal carbonílica a 1.737 cm^{-1} , que indica una modificación estructural en la lignina de partida y se utilizó como indicativo de verificación de la reacción de corte aril éter [8,9]. Por otro lado, no se observaron otras diferencias entre los espectros y las señales corresponden con la lignina reportada en la literatura.

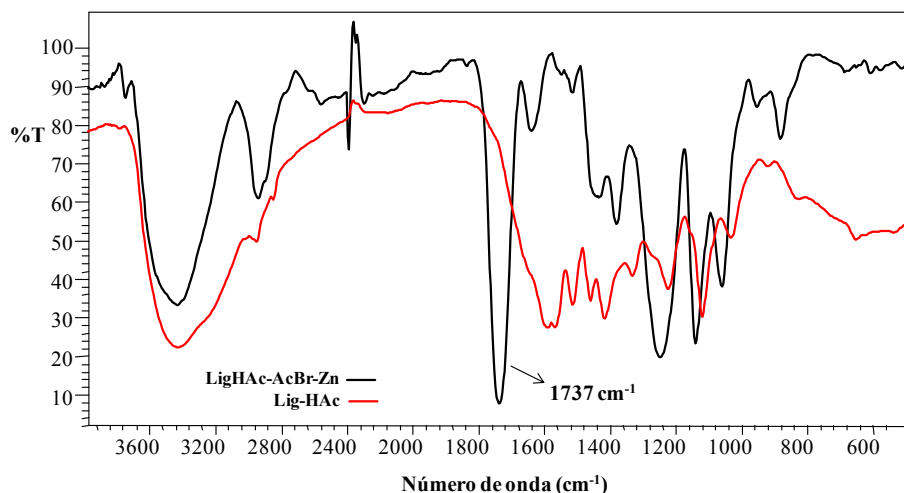


Figura 1. Espectros FTIR del producto de reacción de Lignina modificada mediante el método DFRC y de la lignina de partida.

En la Figura 2 se observa un aumento en la concentración de fenoles presente en la lignina por la reacción degradativa de DFRC (LigHAc–AcBr–Zn), en comparación con la lignina de partida precipitada con ácido acético (Lig–HAc). Este aumento se debe posiblemente al corte de las funciones β -aril éter, lo cual produce estructuras de menor tamaño con un mayor contenido de grupos fenoles, así como se observa en la reacción 1 [8,9].

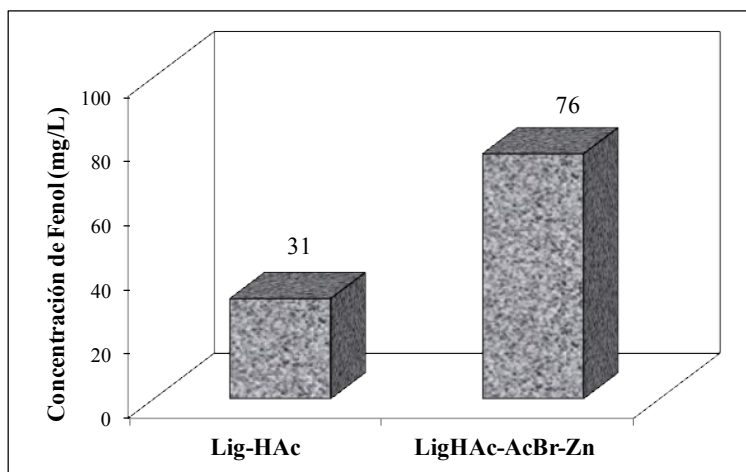


Figura 2. Determinación de fenoles para el producto de la reacción de la lignina mediante el método DFRC.

Evaluación de la efectividad antioxidante de la lignina por DSC. En la Figura 3 se muestra el comportamiento de la temperatura de inicio de oxidación en función de la velocidad de calentamiento, para las diferentes mezclas de polietileno formuladas con lignina modificada y una mezclas de polietileno con aditivo antioxidante comercial (*Irganox-1010*). Las muestras se denotaron como sigue: Pe = PEAD sin aditivos; PeLm₅₀2000 = mezcla de PEAD formulada con lignina modificada (LAcBr(1:16)Zn) a una concentración de 2000 ppm; PeLm₅₀800 = igual a la anterior, pero a una concentración de 800 ppm; PeLm₁₀₀800 = mezcla a 800 ppm de polietileno y lignina modificada (LAcBr(1:1)Zn); y PeLHAc800 = mezcla a 800 ppm de polietileno formulada con lignina precipitada con ácido acético.

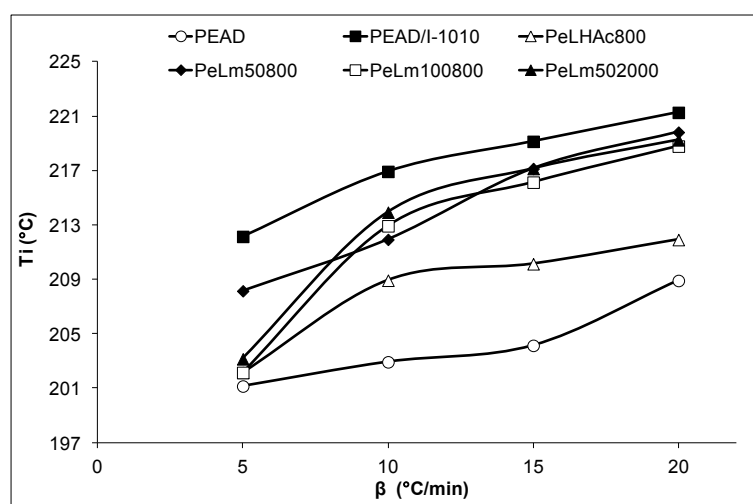


Figura 3. Variación de la T_i en función de las velocidades de calentamiento para mezclas de PEAD con lignina modificada.

Se observa en la Figura 3 que existe un incremento en la T_i con el aumento de la velocidad de calentamiento, producto de un menor tiempo de exposición al oxígeno. El polietileno sin antioxidante presentó una menor temperatura de inicio de oxidación, respecto a las diferentes formulaciones en evaluación. Esto indica que la lignina está actuando como antioxidante en PEAD, sin embargo, no presentaron T_i mayor a la formulación con el antioxidante comercial.

Dentro de las formulaciones de lignina usadas en el polietileno se encontró el siguiente orden de retardo de T_i a 5, 15, y 20°C/min: PeLm₅₀800 > PeLm₅₀2.000 > PeLm₁₀₀800 > PeLHAc800. Mientras que a 10°C/min el orden encontrado de retardo de T_i es: PeLm₅₀2.000 > PeLm₁₀₀800 > PeLm₅₀800 > PeLHAc800. En la Tabla 1 se muestran los parámetros cinéticos de reacción de la ecuación de *Arrhenius*, calculados a partir de los resultados de las temperaturas de inicio de oxidación a diferentes velocidades de calentamiento, obtenidos de las diferentes formulaciones de la lignina modificada en el polietileno.

Tabla 1. Parámetros cinéticos calculados para las mezclas en estudio.

<i>Muestras</i>	<i>A(min)</i>	<i>B (°K)</i>
PEAD	3,24E-15	1,60E+04
PEAD/I-1010	3,55E-15	1,64E+04
PeLHAc800	3,38E-15	1,61E+04
PeLm ₅₀ 800	3,52E-15	1,63E+04
PeLm ₁₀₀ 800	3,49E-15	1,63E+04
PeLm ₅₀ 2.000	3,47E-15	1,63E+04

En la Figura 4 se observa un comportamiento inverso entre el factor de protección y la temperatura, presentando un mayor factor de protección a bajas temperaturas.

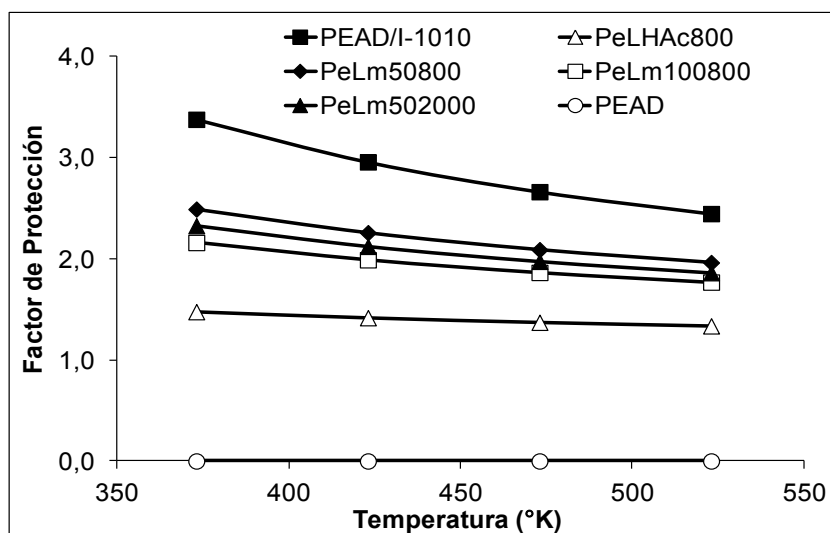


Figura 4. Comportamiento del factor de protección en función de la temperatura absoluta, para mezclas de PEAD con lignina modificada.

En base a la Figura anterior se encontró que las diferentes formulaciones con lignina presenta un orden decreciente en el factor de protección, el cual es el siguiente: PeLm₅₀800 > PeLm₅₀2.000 > PeLm₁₀₀800 > PeLHAc800.

En la Figura 5 se muestra el comportamiento inverso entre la efectividad antioxidante y la temperatura. Se observa una mayor efectividad antioxidante a valores bajos de temperatura.

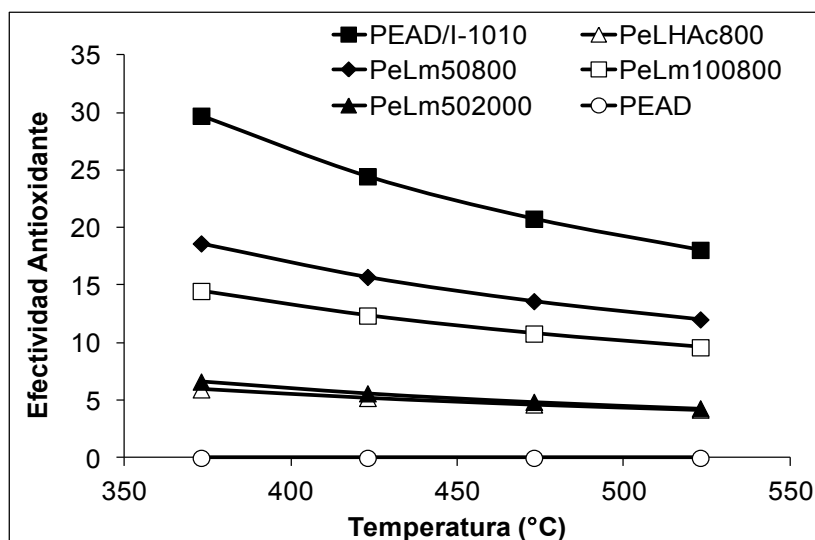


Figura 5. Comportamiento de la efectividad antioxidante (AEX) en función de la temperatura absoluta, para mezclas de PEAD con lignina modificada a diferentes concentraciones.

Las formulaciones con PeLHAc800 y PeLm₅₀2.000 exhibieron la más baja efectividad antioxidante, mientras que, el valor más alto lo presenta la formulación PeLm₅₀800. De esta manera, se evidencia que las modificaciones químicas realizadas a la lignina por el método DFRC, producen una lignina con mayor efectividad antioxidante, respecto a la lignina precipitada con ácido acético. Sin embargo, todas las formulaciones analizadas tienen valores de efectividad antioxidante inferior con respecto a la formulación con el aditivo comercial. Se pretende que en próximos estudios realizar mezclas de la lignina modificada con el aditivo comercial en la matriz de polietileno y evaluar si existe un sinergismo y antagonismo de un sistema compuesto por dos o más antioxidantes.

CONCLUSIONES

1. Se comprobó mediante la espectroscopia infrarroja y la ultrafiltración, las modificaciones químicas a la lignina, realizadas por el método DFRC y asistido por microonda, resultando posiblemente en la formación de estructuras de menor tamaño molecular.

2. Con un modelo de predicción tipo *Arrhenius* se determinó el factor de protección y la efectividad antioxidante de la lignina modificada en la matriz de PEAD. Estos resultados demostraron que la lignina presenta una menor efectividad antioxidante en comparación con el aditivo comercial, más sin embargo esta biomolécula lignica disminuye su comportamiento antioxidante a medida que se aumenta la temperatura en el proceso

Agradecimientos. Los autores agradecen a *Propilven* y *Polinter* ubicado en el *Complejo Petroquímico Ana María Campos* por su apoyo en el uso de equipos y matriz polimérica. Asimismo a los laboratorios LIA, NUMA y LEM de la *Facultad Experimental de Ciencias de LUZ* por el apoyo institucional para el desarrollo de este trabajo. Al *CONDES-LUZ* (Programa CC-0259-14) por el apoyo prestado para la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ralph J, Lundquist K, Brunow G, Lu F, Kim H, Schatz PF, Marita JM, *Phytochemistry Rev.*, **3**, 29 (2004).
- [2] Grabber JH, *Crop Sci.*, **45**, 820 (2005).
- [3] Hatfield R, Fukusima RS, *Crop Sci.*, **45**, 832 (2005).
- [4] Lu F, Ralph J, *J. Wood Chem. Tech.*, **18(2)**, 219 (1998).
- [5] Gregorova A, Koskova J, Moravcý R, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 229 (2006).
- [6] Simon P, Hynek D, Malíková M, Cibulková Z, *J. Therm. Anal. and Calorim.*, **93(3)**, 817 (2008).
- [7] Piña I, Ysambertt F, Chirinos J, Arias M, Castillo M, *Avances en Ciencias e Ingeniería*, **3(3)**, ACII100-11 (2012).
- [8] Lu F, Ralph J, *J. Wood Chem. Tech.*, **18(2)**, 219-233 (1998).
- [9] Lu F, Ralph J, *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 4655-4660 (1997).