

Caracterización y análisis térmico de compuestos lignocelulósicos como nuevos materiales

Characterization and thermal analysis of lignocellulosic compounds as new materials

C. Gaona-Morgado ^a, A. Guevara-Lara ^a, S. Nieto-Velázquez ^{a*}

^aÁrea Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

Resumen

La lignina (LG) es un biopolímero aromático ramificado que se polimeriza de forma natural y aleatoria a partir de tres precursores alcohólicos aromáticos. Gracias a la gran cantidad de grupos fenólicos que posee (grupo funcional hidroxilo: -OH), lo cual se corrobora con la espectroscopia de FTIR. No obstante, la lignina extraída mediante el método tipo soda a partir de la paja de trigo ha demostrado la capacidad de interacción con cationes metálicos di y trivalentes, por lo tanto, le permite ser considerada como una alternativa de bioadsorbente a altas concentraciones (2000 mg/L) para la interacción con metales en disolución acuosa a pH de 5, formando agregados o aglomerados y precipitando, logrando observar el siguiente orden de interacción no covalente (*LG-Me*): LG-Al > LG-Ca > LG-Fe. Además, su estabilidad y transiciones térmicas a altas temperaturas, permite ampliar sus aplicaciones e innovar en la creación de nuevos biomateriales, ofreciendo soluciones más ecológicas y eficientes en diversos procesos industriales.

Palabras Clave: Lignina, Paja de trigo, Efecto térmico, Bioadsorbente.

Abstract

Lignin (LG) is a branched aromatic biopolymer that polymerizes naturally and randomly from three aromatic alcoholic precursors. This polymerization process is favored owing to the large number of phenolics groups that LG possesses (hydroxyl functional group: -OH), which is corroborated by FTIR spectroscopy. However, lignin extracted by the soda type method from wheat straw, has demonstrated the ability to interact with di- and trivalent metal cations. Therefore, can be considered as an alternative bioabsorbent at high concentrations (2000 mg/L) for interaction with metals in aqueous solution at pH of 5 forming aggregates or agglomerates and precipitating, managing to observe the following order of non-covalent interaction (*LG-Me*): LG-Al > LG-Ca > LG-Fe. Furthermore, its stability and thermal transitions at high temperatures, allow for extended applications and innovation in the creation of new biomaterials, offering more ecological and efficient alternatives in various industrial processes.

Keywords: Lignin, Wheat straw, Thermal effect, Bioadsorbent.

1. Introducción

Actualmente se presenta una gran búsqueda en el desarrollo e innovación de nuevos biomateriales, en los cuales es necesario que se incorpore la química verde y sustentable para considerar un recurso natural renovable y reducir los desechos orgánicos (paja de trigo, forraje de maíz, bagazo de caña, pasto, borra de café, aserrín de madera, entre otros) y la basura de actividades antropogénicas. Aunado a ello, se requiere de una mayor investigación y trabajo científico con nuevas formas de sustitución de compuestos y el aislamiento de

sustancias químicas con alto valor agregado que presenten un potencial en las aplicaciones como los biopolímeros (plásticos, adsorbentes, materiales de construcción, entre otros), así como el biocombustibles, biogás y en otros productos que en la actualidad son derivados del petróleo (propileno, benceno, etileno, tolueno y xileno), en donde el 75% son utilizados en la industria, esto con la finalidad de disminuir el cambio climático y reducir la contaminación que trae consigo esta fuente de energía no renovable.

*Autor para la correspondencia: nieto@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: nieto@uaeh.edu.mx (Silvia Nieto-Velázquez), ga439625@uaeh.edu.mx (Cassandra Gaona-Morgado), guevaraa@uaeh.edu.mx (Alfredo Guevara-Lara).

Como una posible alternativa a esta problemática es la recolección de la biomasa vegetal, la cual se refiere a toda la materia orgánica utilizada como fuente de energía (Clark & Deswarte, 2014), que proviene de diversos desechos agrícolas, de los aserraderos y urbanos. La biomasa vegetal se compone principalmente de residuos lignocelulósicos, almidón y azúcares (Vargas *et al.*, 2021), sin embargo, el material lignocelulósico consiste en tres tipos diferentes de polímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina, este último compuesto, es el tercer polímero más abundante en la naturaleza y está presente en la pared celular vegetal (Cortés, 2014).

La lignina es una macromolécula aromática ramificada que se polimeriza de forma aleatoria a partir de tres unidades: fenilpropano-monoméricas básicas, también conocidos como monolignoles: alcohol *p*-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico (Figura 1). Estos monolignoles se forman a través de diversas reacciones de desaminación, hidroxilación, reducción y metilación catalizadas por enzimas. La abundancia de estas unidades depende del tipo de vegetal, la cual puede tener proporciones similares de los tres monolignoles, totalmente diferente (Chávez & Dómine, 2013).

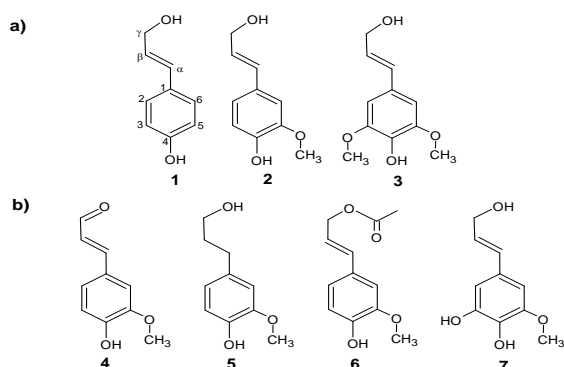


Figura 1: a) Tipos de monolignoles más comunes encontrados en los bloques de construcción de la lignina: 1: alcohol *p*-cumarílico, 2: alcohol coniferílico, 3: alcohol sinapílico. b) Otros tipos de monolignoles (coniferil-derivados): 4: coniferaldehído, 5: alcohol dihidroconiferílico, 6: alcohol coniferil-9-acetato, 7: alcohol 5-hidroxiconiferílico (Chávez & Dómine, 2013).

La lignina ha sido considerada como un material de baja calidad y cuyo valor añadido disminuye por su complejidad polimérica. Este hecho se demuestra en la industria papelera, en donde se producen grandes cantidades de residuos de lignina, de las cuales solo un pequeño porcentaje se usa para aplicaciones de valor agregado (CETIM, 2019). Sin embargo, en la actualidad se ha comenzado a descubrir su utilidad, debido a que cuenta con una estructura aromática y la presencia de sus grupos funcionales principales sobre todo hidróxidos (-OH) de los compuestos fenólicos y de actuar como agente hidrofóbico e hidrofílico, que le permite poseer múltiples funcionalidades como retardante de flamas o estabilizante de materiales (Espinoza, 2015). Por lo tanto, se considera una alternativa prometedora frente a materiales convencionales y al mismo tiempo da solución asequible para reducir su dependencia de productos petroquímicos mediante la búsqueda de alternativas que sean sostenibles y respetuosas con el medio ambiente.

La creciente demanda de recursos no renovables ha impulsado la búsqueda de nuevas alternativas sostenibles, es por ello, que se ha encontrado interés en los residuos de la

biomasa vegetal, que proviene de diversas fuentes orgánicas. Además, gracias a la naturaleza de los componentes principales que conforman esta biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina), son considerados una alternativa frente a materiales convencionales.

Se obtuvieron compuestos lignocelulósicos a partir de los desechos de paja de trigo mediante el método de extracción tipo soda, que presentó ser no agresivo (a la hidrólisis alcalina), económico, rápido, ecológico y reproducible, posteriormente, se llevó a cabo la caracterización de los compuestos por análisis elemental, espectroscopia UV-Vis (sólido y líquido), espectroscopia de infrarrojo (por sus siglas en inglés: FTIR) y por métodos térmicos como el análisis termogravimétrico (por sus siglas en inglés: TGA) y calorimetría diferencial de barrido (por sus siglas en inglés DSC) (Morales, 2015). La evaluación del efecto térmico de los compuestos lignocelulósicos nos permite comprender como responden frente a diferentes condiciones de temperatura y así conocer su estabilidad mecánica y térmica a largo plazo, lo que afecta directamente a su rendimiento y durabilidad que conlleva a su aplicación como bioadsorbentes de metales di y trivalentes, así como la gestión de residuos agroindustriales para proporcionar alternativas a la creación de nuevos biomateriales, ofreciendo soluciones eficientes en diversos procesos.

2. Desarrollo experimental

2.1. Obtención, selección y tratamiento de la muestra cruda (MC)

La paja de trigo fue adquirida de agricultores locales del municipio de Mixquiahuala de Juárez, estado de Hidalgo. Se recolectó aproximadamente 1 kg de la muestra cruda (MC), llevando a cabo una selección al retirar piedras, basura u otros objetos extraños. Posteriormente, se sometió a una reducción de tamaño mediante un proceso de trituration con una licuadora industrial (International LI-3A) y se prosiguió a la separación por tamaño de partícula con tamices de abertura de 2.0 mm y 1.0 mm (MONT INOX) de los cuales se conservaron las muestras en recipientes limpios y herméticos.

2.2. Extracción de los compuestos lignocelulósicos

Se aplicó el método de extracción tipo soda a presión atmosférica y temperatura a condiciones normales. En cinco matraces Erlen Meyer se pesaron 5 g de MC (tamaño de partícula de 1 mm) con 100 mL de NaOH al 5% (con $\geq 98\%$ de pureza, marca SIGMA-ALDRICH) durante 30 minutos en agitación suave (aproximadamente 260 rpm). Seguido de esto, se realiza una filtración a vacío usando papel filtro Whatman grado 41 de 11 cm de diámetro para separar la pulpa celulósica del licor negro obtenido. Posteriormente, para la precipitación de la lignina (LG), se acidifica el filtrado con aproximadamente 2.5 ml de H_2SO_4 concentrado (con 95-98% de pureza, marca SIGMA-ALDRICH) hasta alcanzar un pH de 2 y se deja reposar por 24 horas. Finalmente, se lleva a cabo la microfiltración para la separación de la lignina usando una

membrana Omnipore PTFE de 0.45 μm de tamaño de poro. Este proceso tuvo una duración de 2 a 3 horas por cada matraz y el sólido recuperado de cada uno se puso a secar en el horno a 60 °C por 2 horas (LINDBERG, modelo GO1310A-1).

2.3. Caracterización de los compuestos lignocelulósicos

Las muestras extraídas de lignina nombradas como LG1 (color café oscuro) y LG2 (color amarillo), se caracterizaron mediante diferentes métodos y técnicas analíticas como: análisis elemental, métodos espectroscópicos (UV-Vis de reflectancia difusa de sólidos e FTIR) y métodos térmicos (TGA y DSC).

2.4. Análisis elemental

Se pesan aproximadamente 3 mg de muestra lignocelulósica (se realizó el análisis por duplicado) para obtener el contenido de elementos orgánicos con base en su porcentaje (%C, %H, %N y por diferencia el %O) y las relaciones: H/C y O/C de sus átomos. Se midió con el Analizador Elemental Series II CHNS/O 2400 Perkin Elmer.

2.5. Espectroscopia de FTIR

Se preparan pastillas con 2 mg de compuesto lignocelulósico a analizar en 200 mg de KBr previamente seco (con $\geq 98\%$ de pureza, marca SIGMA-ALDRICH). Se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Spectrum GX trabajando a un intervalo de número de onda comprendido de 4000 a 400 cm^{-1} .

2.6. Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa

Las medidas obtenidas de reflectancia difusa se realizaron con un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 35 de doble haz. Previamente las muestras se trataron, reduciendo su tamaño de partícula hasta llegar a la obtención de polvos muy finos con la ayuda de un mortero y se pesaron aproximadamente 100 mg de muestra lignocelulósica hasta cubrir la celda.

2.7. Método de Análisis Termogravimétrico (TGA)

A partir del método de TGA se obtienen los correspondientes termogramas con respecto al porcentaje de pérdida en peso de la MC y LG, en función de la temperatura. Se pesó aproximadamente de 4.0 y 6.0 mg de muestra (la MC previamente seca en un horno por 2 h a 60 °C), se colocaron en crisoles de alúmina (Al_2O_3). Posteriormente, se llevaron a un equipo Mettler Toledo modelo TGA/SDTA 851° para el análisis en un intervalo de temperatura de 25 a 450 °C, con una tasa de calentamiento de 10 °C / min. El gas de arrastre fue nitrógeno como atmosfera controlada con un flujo de 20 mL / min y la calibración se realiza con estándar de indio.

2.8. Método de Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El método de DSC registra el flujo de calor de la MC y LG en función de la temperatura, obteniendo el termograma. Este generalmente está caracterizado por señales de absorción y eliminación de calor correspondiente a un proceso o transición térmicamente inducida que corresponde a un proceso

endotérmico o exotérmico. Se pesó aproximadamente 8.0 mg de muestra (MC previamente seca en un horno por 2 h a 60 °C), se colocaron en cápsulas de aluminio (10 mm de diámetro y 5 mm de altura), y se sellaron herméticamente. Posteriormente, se analizaron en un equipo Mettler Toledo modelo DSC822° en un intervalo de temperatura de 25 a 400 °C a una razón de calentamiento de 10 °C. El gas de arrastre es nitrógeno como atmosfera controlada con un flujo de 20 mL / min.

2.9. Evaluación de las interacciones de la lignina con iones metálicos di y trivalentes en solución acuosa

Para la preparación de la disolución patrón de lignina con una concentración de 1000 mg/L: se disuelven 10 mg de lignina en 360 μL de NaOH 1.0 N (con $\geq 98\%$ de pureza, marca SIGMA-ALDRICH) y se afora con agua desionizada a 10 mL.

A partir de la disolución patrón se preparan nuevas disoluciones:

- Evaluación de la lignina (LG) 50 mg/L: Medir 250 μL de la disolución patrón y aforar a 5 mL, ajustar el pH a 5.
- Interacción de la lignina (50 mg/L) con cationes metálicos (3 mM) (LG-Me): se prosiguió con la preparación de las disoluciones patrón de cada una de las sales del metal correspondiente con una concentración de 0.01M, a partir de CaCl_2 , $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ y $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, con 98% de pureza (marca SIGMA-ALDRICH). Después se mezclan 250 μL de la disolución patrón de lignina con 1500 μL de la solución patrón de una sal metálica, aforar a 5 mL y ajustando el pH a 5, como se observa en la siguiente tabla:

Tabla 1: Volumen (μL) de LG y Me en la disolución

| Disolución | LG (μL) | Me (μL) |
|------------|----------------------|----------------------|
| LG | 250 | - |
| LG-Me | 250 | 1500 |

Se repite el procedimiento con una nueva concentración de lignina de 2000 mg/L (muy concentrada) para cada catión metálico. El método se lleva a cabo en un equipo Perkin Elmer modelo Lambda 40, en el cual se obtuvieron los espectros a longitudes de onda de 200 a 700 nm, sin embargo, se analiza la absorción de interacción a 280 nm.

3. Resultados y discusión

3.1. Rendimiento de las extracciones de la lignina

De las extracciones realizadas a partir de la paja de trigo se obtuvieron dos sólidos de coloraciones distintas, uno con una coloración café oscuro (LG1) y el otro sólido con un color amarillo (ocre-arenoso) (LG2) con diversas manchas blancas pequeñas. Se guardaron en frascos diferentes:

- Frasco 1: Lignina 1 (LG1) con 3.2673 g

- Frasco 2: Lignina 2 (LG2) con 0.8847 g

Estos rendimientos provienen de 25 g de MC:

$$\% \text{ rendimiento} = \frac{4.152 \text{ g}}{25 \text{ g}} \times 100 = 16.61\%$$

En general, la bibliografía reporta que la paja de trigo contiene entre 11 y 26 % de lignina, 32 - 45 % de celulosa y 20 - 45 % de hemicelulosa (Zhang *et al.*, 2022). Obteniendo un adecuado porcentaje en el rendimiento de extracción.

3.2. Caracterización de la lignina por análisis elemental

En el análisis elemental se presentan los resultados de la composición elemental de las dos ligninas por duplicado de cada muestra, como se observa en la siguiente tabla:

Tabla 2: Análisis elemental de las muestras de lignina.

| Lignina | Porcentaje experimental | | | |
|---------|-------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | %C | %H | %N | %O |
| LG1 | 31.18(1.81) | 4.99(2.55) | 1.28(1.10) | 62.55(1.09) |
| LG2 | 21.01(16.36) | 3.96(18.21) | 0.75(15.08) | 74.28(5.75) |

*%O calculado como la diferencia del 100%. (en paréntesis %DSR de dos análisis)

De acuerdo con la literatura (Khezami *et al.*, 2005), la composición de la lignina (libre de cenizas) es aproximadamente 62% en C, 32% en O y 6% en H. Sin embargo, en este caso los resultados experimentales demuestran lo contrario respecto a los porcentajes de C y O. Esto se puede atribuir a diversas causas, como es la metodología empleada en la técnica de extracción de las ligninas. Normalmente, las condiciones de extracción para este método implican el uso de temperaturas aproximadas a los 140 °C durante 1 a 4 h, sin embargo, este proceso requiere de un elevado consumo de energía (Chávez & Dómine, 2013; Rosli *et al.*, 2003). Además, podemos considerar que la pureza de la muestra también se ve afectada.

Con respecto a la relación H/C para las dos ligninas (Tabla 3), se observa que son de naturaleza ligeramente aromática y predominan las cadenas alifáticas en diferentes proporciones, que de acuerdo a la literatura esta relación es inversamente proporcional a la aromaticidad, es decir, valores ≤ 1 indica un predominante carácter aromático (Kononova, 1982).

Tabla 3: Relaciones: H/C y O/C con base a sus átomos.

| Muestra | Relación de átomos | | |
|---------|--------------------|------|------|
| | C:H:N:O | H/C | O/C |
| LG1 | 28:55:1:43 | 1.96 | 1.54 |
| LG2 | 32:74:1:87 | 2.31 | 2.72 |

La relación O/C es superior a 0.5, indica que son LGs con un alto contenido de grupos hidróxidos (-OH), siendo la LG2, la que presenta un mayor contenido de estos grupos. Es importante mencionar que las relaciones: H/C y O/C se ven afectadas por diversos factores (clima, topografía, biomasa, entre otros) y por el método de extracción.

Este análisis nos permite corroborar que en ambas muestras extraídas de la paja de trigo contienen celulosa y hemicelulosa, sin embargo, la muestra de lignina 1 (LG1) en menor cantidad.

3.3. Caracterización de la lignina por espectroscopia FTIR

Los espectros obtenidos por espectroscopia FTIR se presentan en la figura 2 con señales similares en cada muestra. Las ligninas presentan una banda ancha entre 3410 y 3470 cm^{-1} , atribuida a los grupos hidroxilo en estructuras fenólicas y alifáticas, y las bandas centradas alrededor de 2938-2842 cm^{-1} son derivadas del estiramiento C-H en grupos metoxilo aromáticos y en grupos metilo de cadenas laterales. Además, se encuentran bandas débiles entre 1600-1700 cm^{-1} que están relacionadas con las vibraciones moleculares de las insaturaciones C=C en las cadenas alifáticas y en los anillos aromáticos de la lignina.

En todas las muestras de lignina se observó una banda alrededor de 1100 cm^{-1} , la cual se asigna a las vibraciones de deformación de los enlaces C-O de alcoholes primarios y éteres alifáticos/aromáticos, en especial los metóxidos aromáticos.

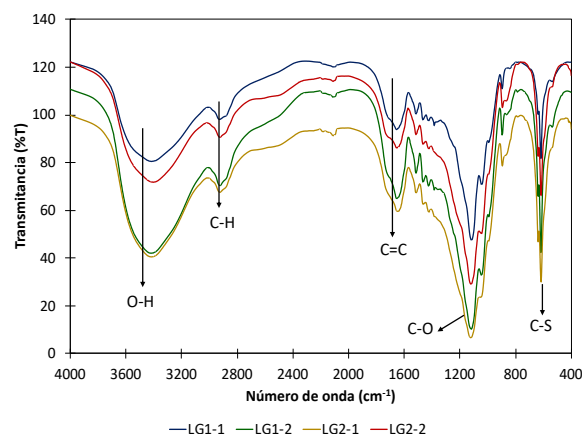


Figura 2: Espectros por espectroscopia FTIR de las muestras de LG1 y LG2, cada una realizada por duplicado.

Es importante mencionar que el uso de ácido sulfúrico para precipitar la lignina del licor negro en el método de extracción, se mostró una banda característica a 617 cm^{-1} , que se atribuye al estiramiento C-S (Domínguez, *et al.*, 2016; Ibrahim, *et al.*, 2017).

3.4. Caracterización de la lignina por espectroscopia UV-VIS de Reflectancia Difusa

En la espectroscopia UV-Vis (Figura 3), el intervalo de absorción se encuentra entre 350 a 700 nm para las muestras de LG1 y LG2, ambas provenientes de la paja de trigo. En dicho intervalo se presenta diversos picos de absorción, en los cuales ocurre la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ que indican la presencia de la gran cantidad de insaturaciones en compuestos aromáticos y cadenas alifáticas (Zhang *et al.*, 2020). Es importante señalar que la LG1 presenta un ligero aumento en la absorción, lo cual se relaciona con H/C del análisis elemental que demuestra un aumento en la capacidad aromática. Además, sucede la transición $n \rightarrow \pi^*$ correspondiente al grupo carbonilo.

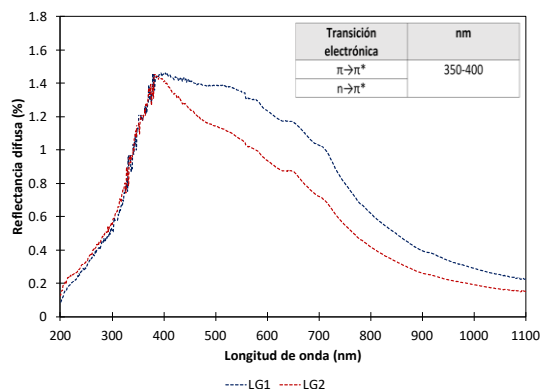


Figura 3: Espectros por espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa para las muestras de LG1 y LG2.

A partir del análisis de los espectros adquiridos por espectroscopia FTIR y espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa, podemos considerar de la misma manera a las muestras LG1 y LG2 como una sola para las siguientes técnicas de caracterización.

3.5. Caracterización de la muestra cruda (MC) y lignina (LG) por Análisis Termogravimétrico (TGA)

Muchos estudios relacionados con la descomposición de materiales lignocelulósicos, informan que la temperatura de descomposición de la celulosa, hemicelulosa y lignina están en los intervalos de temperatura de 200-315 °C, 315-400 °C y 450-900 °C respectivamente, y esto se debe a las diferencias que presentan en su estructura química (Laribi *et al.*, 2020; Waters *et al.*, 2017). Observando el termograma de TGA de la MC proveniente de la paja de trigo (Figura 4), se presenta una pérdida de peso inicial del 10% en un intervalo de temperatura de 60 a 100 °C, debido a la eliminación de humedad. Es evidente que la descomposición de esta muestra indica varias etapas, mostrando la presencia de diferentes compuestos (agua, celulosa, hemicelulosa y lignina).

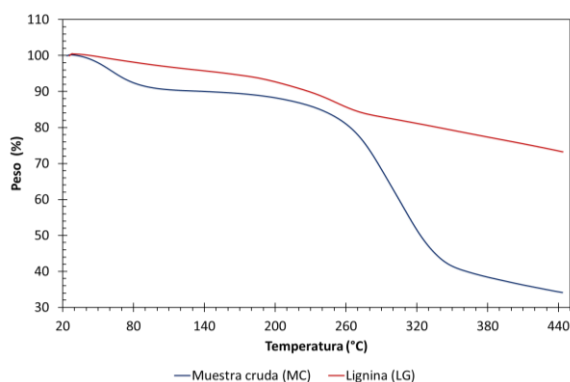


Figura 4: Termogramas de TGA para la MC y LG.

La temperatura de descomposición de la celulosa y hemicelulosa ocurre aproximadamente a 260 °C y la descomposición de la lignina a 450 °C con una pérdida de peso del 34%. No obstante, en el termograma de la muestra de LG (Figura 4), se presenta la primera pérdida de masa a 120 °C correspondiente a la evaporación de agua, este contenido de humedad fue de aproximadamente del 4%.

La degradación térmica de los compuestos orgánicos se presentó en un intervalo de temperatura de 160-280 °C, dando lugar a la pérdida de peso de aproximadamente el 30% del total de la masa seca de la muestra. Sin embargo, esta no es la única etapa de degradación de la muestra, debido a que nuestro límite de temperatura fue hasta los 450 °C, no obstante, en la bibliografía nos reportan (Theng *et al.*, 2018), que se producen dos etapas sucesivas de degradación térmica en los intervalos de 150-325 °C y 350-450 °C. Así mismo, se podrían observar todos estos cambios de una mejor manera, hasta temperaturas de trabajo de 900 °C.

3.5.1. Caracterización por espectroscopia FTIR de los productos obtenidos del procesamiento térmico de las muestras por TGA

Después de que las muestras fueron analizadas por TGA en un intervalo de temperatura de 25 a 450 °C, se prosiguió a obtener su espectro por espectroscopia de FTIR para evaluar el efecto térmico y analizar de forma cualitativa la disminución o aumento de ciertas bandas de absorción de los grupos funcionales característicos de la LG. Al llevar a cabo la evaluación térmica, la intensidad de los picos disminuyó a comparación con lo observado en el espectro FTIR de la muestra cruda obtenido de la bibliografía (Leishan *et al.*, 2013). Con base a la figura 5, se presenta una banda débil a 3280 cm^{-1} que corresponde al estiramiento del enlace O-H y se atribuye a la pérdida de agua y alcoholes por el aumento de temperatura que sufrió la muestra.

Existe una banda débil de estiramiento C-H a 2922 cm^{-1} de grupos metilo que puede indicar la presencia de cadenas alifáticas en donde esto se puede asociar con la degradación de la celulosa y hemicelulosa, presentando grupos como: C_2H_6 , C_2H_4 , y CH_4 en productos gaseosos. Las asignaciones de los otros picos corresponden para C=C aromáticos ($\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$) y C-O-C alifático (1100 cm^{-1}).

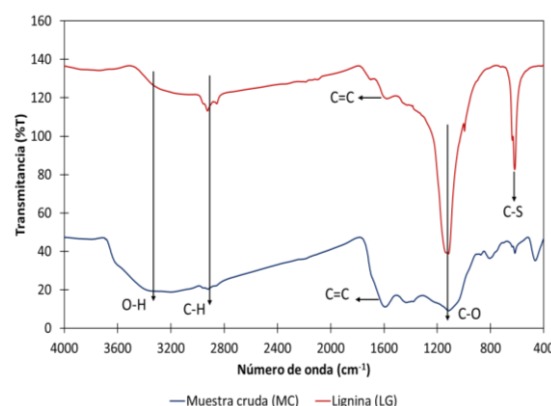


Figura 5: Espectros por espectroscopia de FTIR de la MC y LG, después del proceso térmico.

Ocorre lo mismo para la muestra de lignina (Figura 5), donde la intensidad de las bandas disminuye, sin embargo, se presenta la señal muy intensa en 1100 cm^{-1} de O-C de compuestos alifático y se puede visualizar la banda de estiramiento C-S atribuida al H_2SO_4 añadido en el proceso de extracción de la lignina.

3.6. Caracterización de la muestra cruda (MC) y lignina (LG) por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido (por sus siglas en inglés DSC), en la MC se revela entre las temperaturas de 65 °C a 120 °C la pérdida de agua química y de algunos compuestos alifáticos de cadena pequeña, respectivamente (Figura 6), sobre todo en el intervalo de temperaturas de 70-80 °C, corroborando con la señal endotérmica del termograma de la muestra de LG (Figura 7).

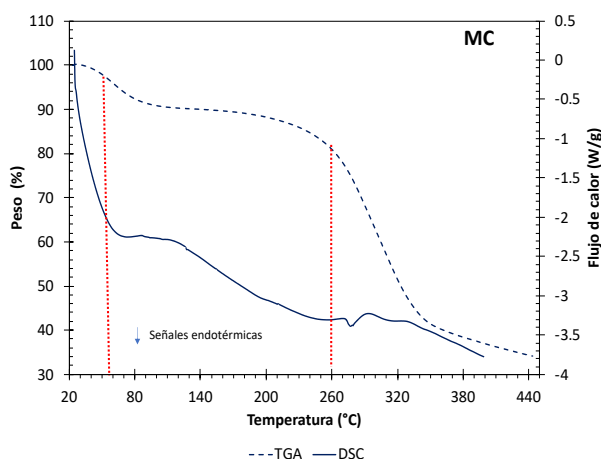


Figura 6: Termogramas de la MC por TGA y DSC.

En el termograma de la MC, a partir de 260 °C aproximadamente, se observa como baja la línea base de la cual aparece otra señal endotérmica y es atribuida a la descomposición de la celulosa y posteriormente hemicelulosa. No obstante, este cambio se observa en la Figura 7 de forma muy ligera en la muestra de LG, la cantidad es muy baja de los compuestos sobre todo de hemicelulosa o no los contiene.

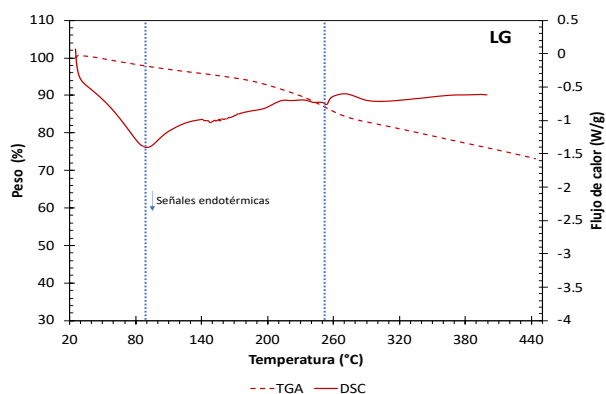


Figura 7: Termogramas de la LG por TGA y DSC.

En la literatura se reporta que en estos intervalos de temperatura (120 a 140 °C) aparece la transición vítrea (T_g) de la macromolécula de lignina, sin embargo, el flujo de calor (ΔH) es igual a cero. La temperatura de T_g es un fenómeno muy interesante, que se ve afectada por muchos factores, como el grado de reticulación y las especies de bajo peso molecular. Después de la temperatura de transición vítrea, la vaporización de la estructura de la lignina provoca la generación de compuestos fenólicos, esto se produce por la ruptura de los enlaces entre la lignina y las unidades

monoméricas (Ramezani y Sain, 2018). Es importante considerar que es difícil determinar la T_g para las muestras de LG, debido a que se atribuye a la heterogeneidad química de estas macromoléculas, así como a su alto peso molecular, causadas por los procedimientos de aislamiento.

En general, la temperatura de T_g depende del peso molecular del polímero y en el caso de las ligninas no derivatizadas, se han encontrado a temperaturas comprendidas entre 90 y 180 °C (Gordobil et al., 2016).

3.7. Evaluación de la interacción de la lignina con cationes metálicos di y trivalentes (Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) en disolución acuosa

Las interacciones de la lignina (concentración de 50 mg/L) con los cationes Fe^{3+} y Al^{3+} muestran un aumento en la absorbancia a $\lambda = 225$ nm en comparación con el catión divalente Ca^{2+} que tiene el mismo comportamiento de absorción que la lignina. Esto demuestra que los cationes trivalentes mejoran la afinidad para formar complejos estables solubles con los grupos funcionales hidróxidos fenólicos que la conforman. Como se observa en la figura 8.

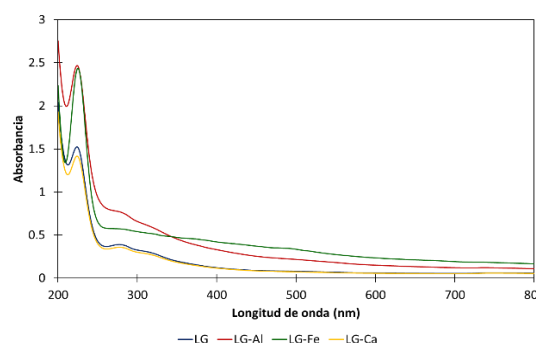


Figura 8: Espectros por espectroscopia UV-Vis de LG (50 mg/L) y LG-Me (Fe^{3+} , Al^{3+} y Ca^{2+}).

Los cationes trivalentes al poseer una carga mayor en relación con el Ca^{2+} , implica que las cargas presentan una mayor concentración en un espacio pequeño y le confiere una mayor densidad electrónica. Por lo tanto, facilita la interacción no covalente con los grupos cargados negativamente de la lignina en especial los grupos fenólicos ($-\text{OH}$), de manera simultánea. Además, estos cationes presentan una mayor capacidad para coordinarse con los sitios activos creando complejos muy fuertes y estables. De acuerdo con García-Valls y Hatton, 2003; la tendencia de complejación de los iones metálicos podría atribuirse a un efecto combinado de la electronegatividad y el tamaño del ion.

En la literatura se reportan concentraciones muy elevadas para la interacción de la LG con metales, debido a ello, se aumentó la concentración a 2000 mg/L, y a esta concentración se logró observar la interacción: *LG-Me*, formando agregados o aglomerados y precipitando a pH de 5 (Gómez Rengifo, 2013).

En la figura 9 se observa como disminuye la absorbancia (A) de la LG en disolución a longitudes de onda de $\lambda = 250 - 350$ nm, llevando a cabo el siguiente orden de interacción no covalente de la LG con el metal: $\text{LG-Al} > \text{LG-Ca} > \text{LG-Fe}$, neutralizando los sitios activos, formando aglomerados hasta aumentar la densidad de las partículas y precipitar.

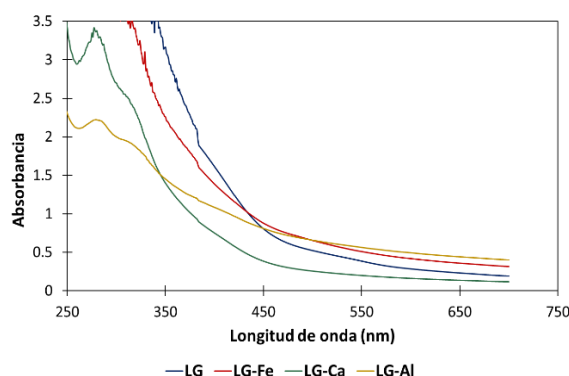


Figura 9: Espectros por espectroscopia UV-Vis de LG (2000 mg/L) y LG-Me (Fe^{3+} , Al^{3+} y Ca^{2+}).

4. Conclusiones

Con el método tipo soda a condiciones normales de presión y temperatura se obtuvieron adecuados rendimientos de extracción de la lignina a partir de la paja de trigo, presentando ser un método rápido, económico y sobre todo sustentable, logrando elucidar a la macromolécula con ayuda de las técnicas de caracterización empleadas, y así nos permitió realizar el análisis estructural de los compuestos lignocelulósicos. No obstante, mediante el análisis cualitativo de los espectros se pudo observar la interacción efectiva entre los cationes di y trivalentes con la lignina (LG-Me). Esto nos da pauta para seguir realizando más ensayos que nos permita el diseño de bioadsorbentes para el tratamiento de la contaminación por metales mediante el aumento de la concentración de la macromolécula de lignina (2000 mg/L) para formar agregados o aglomerados con los cationes hasta formar sedimentos.

Finalmente, el análisis térmico (TGA y DSC) demuestra que la lignina es estable a altas temperaturas, debido a que se degrada a una temperatura de 450 °C y solo se tuvo una pérdida de aproximadamente 30% del total de la masa seca. La temperatura de transición vítrea obtenida entra en un intervalo adecuado para el desarrollo de bioplásticos u otro material, lo cual abre una puerta para futuras investigaciones.

Agradecimientos

Silvia Nieto Velázquez agradece el financiamiento PRODEP, convenio no. 511-6/18-8644.

Referencias

Arshadi, M. y Sellstedt, A. (2015). Biomass-Based Energy Production. En J. H. Clark & F. Deswarte. (Eds.), *Introduction to Chemicals from Biomass*. 2ª ed., 249, John Wiley y Sons.

CETIM. (2019). Materiales lignocelulósicos, alternativa sostenible para la industria del futuro. CETIM, Centro Tecnológico de Investigación Multisectorial. <https://cetim.es/materiales-lignocelulosicos-alternativa-sostenible-para-la-industria-del-futuro/>

Chávez, M. y Domine, M. E. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: Métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 4(4), 15-46.

Cortés, W. (2014). Tratamientos Aplicables a Materiales Lignocelulósicos para la Obtención de Etanol y Productos Químicos. *Revista de Tecnología*, 13(1), 39-44. <https://doi.org/10.18270/rt.v13i1.1297>

Domínguez, J., Espinosa, E., Savy, D., Rosal, A., y Rodríguez, A. (2016). Biorefinery Process Combining Specel® Process and Selective Lignin Precipitation using Mineral Acids. *BioResources*, 11(3). <https://doi.org/10.15376/biores.11.3.7061-7077>

Espinoza, J. L. (2015). Extracción y Caracterización de Lignina de Paja de Trigo (*Triticum durum*) y Uso para Mejorar las Propiedades Funcionales de Películas de Almidón. [Tesis doctoral] Universidad de Sonora.

García, R., y Hatton, T. (2003). Metal ion complexation with lignin derivatives. *Chemical Engineering Journal*, 94(2), 99-105. [https://doi.org/10.1016/s1385-8947\(03\)00007-x](https://doi.org/10.1016/s1385-8947(03)00007-x)

Gómez, V.E., Velásquez, J.A., y Quintana, G.C. (2013). LIGNINA COMO ADSORBENTE DE METALES PESADOS. *Investigaciones Aplicadas*, 7, (2), 74-85.

Gordobil, O., Moriana, R., Zhang, L., Labidi, J., & Sevastyanova, O. (2016). Assessment of technical lignins for uses in biofuels and biomaterials: Structure-related properties, proximate analysis and chemical modification. *Industrial Crops And Products*, 83, 155-165. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.12.048>

Ibrahim, M. N., Chuah, S. B., y Rosli, W. D. (2017). Characterization of Lignin Precipitated From The Soda Black Liquor of Oil Palm Empty Fruit Fiber Fibers by Various Mineral Acids. *ASEAN Journal On Science And Technology For Development*, 21(1), 57. <https://doi.org/10.29037/ajstd.92>

Khezami, L., Chetouani, A., Taouk, B., y Capart, R. (2005). Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: Cellulose, lignin, xylan. *Powder Technology*, 157(1-3), 48-56. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2005.05.009>

Kononova, M. M. (1982). *Materia orgánica del suelo*. 1ª Ed. Oikos-tau, Barcelona, España, 63-105.

Laribi, N., Maatoug, S., Jebali, Z., Zouari, R., Majdoub, H., y Cheikhrouhou, M. (2020). LOW-COST CARBOXYMETHYL HOLOCCELLULOSE AND CARBOXYMETHYL CELLULOSE FROM WHEAT STRAW. *Cellulose Chemistry And Technology*, 54(3-4), 225-236. <https://doi.org/10.35812/cellulosechemtechnol.2020.54.24>

Leishan, C., Cunjing, W., Yu, M., & Gairong, C. (2013). A New and Environmentally Friendly Route for Preparation of Carbon Microspheres from Wheat Straw. *The Scientific World JOURNAL*, 2013(1). <https://doi.org/10.1155/2013/146930>

Morales, S. (2015). Hidrólisis ácida de celulosa y biomasa lignocelulósica asistida con líquidos iónicos. [Tesis doctoral] Universidad Autónoma de Madrid.

Ramezani, N., y Sain, M. (2018). Thermal and Physiochemical Characterization of Lignin Extracted from Wheat Straw by Organosolv Process. *Journal Of Polymers And The Environment*, 26(7), 3109-3116. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1199-2>

Rosli, W. D., Leh, C. P., Zainuddin, Z., y Tanaka, R. (2003). Optimisation of Soda Pulping Variables for Preparation of Dissolving Pulps from Oil Palm Fibre. *Holzforschung*, 57(1), 106-113. <https://doi.org/10.1515/hf.2003.017>

Theng, D., Arbat, G., Delgado, M., Ngo, B., Labonne, L., Mutjé, P., Evon, P. (2018). Production of fiberboard from rice straw thermomechanical extrudates by thermopressing: influence of fiber morphology, water and lignin content. *European Journal Of Wood And Wood Products*, 77(1), 15-32. <https://doi.org/10.1007/s00107-018-1358-0>

Vargas, Y., Pazmiño, J., y Dávila, J. (2021). Potencial de Biomasa en América del Sur para la Producción de Bioplásticos. Una Revisión. *Revista Politécnica*, 48(2), 7-20. <https://doi.org/10.33333/rp.vol48n2.01>

Waters, C. L., Janupala, R. R., Mallinson, R. G., y Lobban, L. L. (2017). Staged thermal fractionation for segregation of lignin and cellulose pyrolysis products: An experimental study of residence time and temperature effects. *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 126, 380-389. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.05.008>

Zhang, H., Wang, X., Wang, J., Chen, Q., Huang, H., Huang, L., Cao, S., y Ma, X. (2020). UV-visible diffuse reflectance spectroscopy used in analysis of lignocellulosic biomass material. *Wood Science And Technology*, 54(4), 837-846. <https://doi.org/10.1007/s00226-020-01199-w>

Zhang, L., Larsson, A., Moldin, A., y Edlund, U. (2022). Comparison of lignin distribution, structure, and morphology in wheat straw and wood. *Industrial Crops And Products*, 187, 115432. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115432>