

DEPOLIMERIZACIÓN DE LIGNINA: OPORTUNIDADES Y PERSPECTIVAS

LIGNIN DEPOLIMERIZATION: OPPORTUNITIES AND PERSPECTIVES

Yelenys Hernández Corvo^{1}, Daisy Dopico Ramírez¹ y Eduardo Bordallo López¹*

¹ Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA), Planta de Bioprocesos Cuba-10, calle 7 # 604 / 4 y 6 CP 33500, Pablo Noriega, Quivicán, Mayabeque, Cuba.

Recibido: Marzo 26, 2014; Revisado: Abril 17, 2014; Aceptado: Mayo 17, 2014

RESUMEN

En el tratamiento químico de los materiales lignocelulósicos para obtener celulosa se genera un residuo denominado lignina. Este polímero se ha convertido en un producto atractivo por constituir una fuente potencial de precursores de alto valor agregado, a partir de su depolimerización, obteniéndose compuestos aromáticos de bajo peso molecular. En este trabajo se realizó la hidrólisis alcalina de la lignina de bagazo, utilizando una solución de NaOH al 7%, un hidromódulo 1:10, a temperaturas entre 100 y 180 °C respectivamente, por un periodo de 6h, durante el cual ocurre la ruptura de los enlaces C-C y C-O. Posteriormente, se realizó extracción en tolueno y la fase orgánica se caracterizó por cromatografía gaseosa acoplado a espectrometría de masa (GC-MS).

Palabras clave: bagazo, depolimerización, lignina

ABSTRACT

A residue, called lignin, is generated in the chemical treatment of lignocellulosic materials in order to obtain cellulose. Lignin has become an attractive product because it constitutes a potential source of precursors of high added value, from its depolymerization, and from it we obtain aromatic compounds of low molecular weight. In this work, the alkaline hydrolysis of bagasse lignin was done by using a sodium hydroxide load of 7 %, a solid to liquid ratio of 1:10, temperatures at 100 and 180 °C respectively, for 6 h, in such a way that occurs the rupture of C-C and C-O bonds. Subsequently, extraction in toluene was done and the organic phase was characterized by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS).

Key words: bagasse, depolymerization, lignin

Copyright © 2014. Este es un artículo de acceso abierto, lo que permite su uso ilimitado, distribución y reproducción en cualquier medio, siempre que la obra original sea debidamente citada.

* Autor para la correspondencia: Yelenys Hernández, Email: yelenys.hernandez@icidcamy.azcuba.cu

1. INTRODUCCIÓN

La valorización de todos los componentes de la biomasa lignocelulósica es esencial para una biorrefinería económicamente viable. Dado que la lignina es un componente principal de la biomasa, la biorrefinería recibe en sus procesos enormes cantidades de este producto, y su conversión es imprescindible para lograr rentabilidad económica, aunque esto constituye un reto debido a la complejidad de su estructura. (Cherubini et al, 2011). La lignina presenta una estructura compleja, siendo un polímero tridimensional altamente ramificado compuesto por unidades de fenilpropano, acoplados a través de enlaces carbono-carbono y carbono-oxígeno (figura 1) (Nenkova et al, 2011).

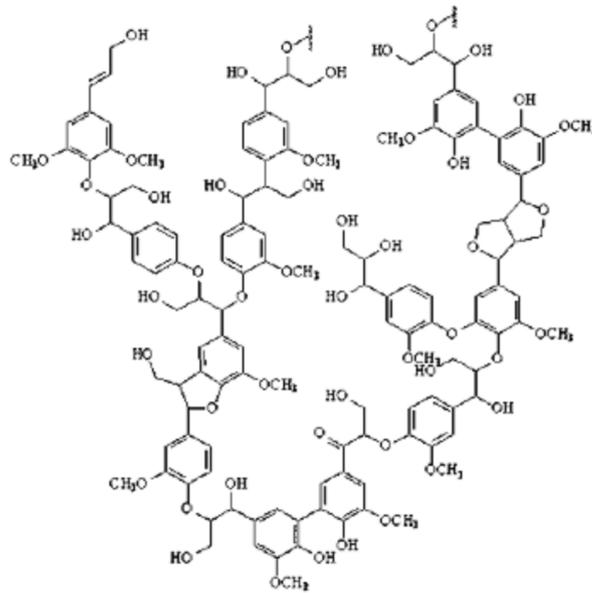


Figura 1. Representación esquemática de la estructura de lignina

Su depolimerización incluye reacciones que implican la formación de monómeros por el rompimiento de los enlaces C-C y C-O, formándose compuestos aromáticos como fenoles, benceno, tolueno, o xileno. La conversión completa de lignina a compuestos fenólicos, es importante por su uso como materia prima en la obtención de productos químicos de alto valor agregado como antioxidantes, tintes, medicamentos, etc. (Nenkova et al, 2011).

En la figura 2 se representan los posibles productos de bajo peso molecular que pueden obtenerse a partir de la lignina.

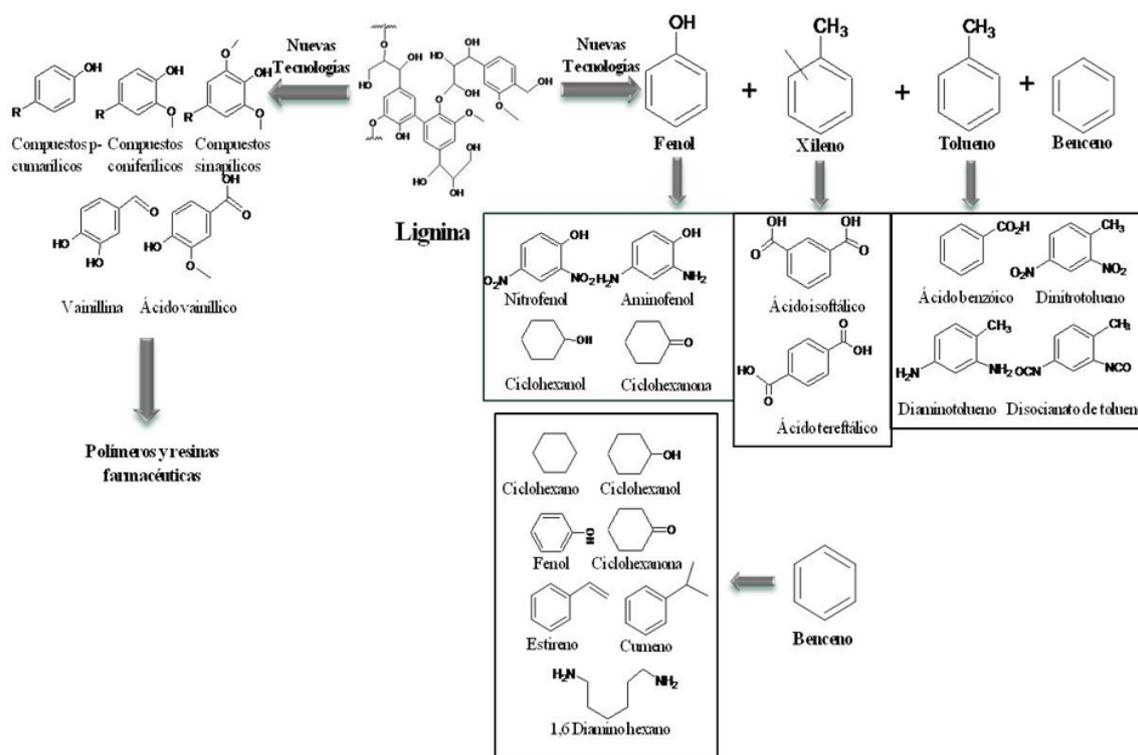


Figura 2. Productos que se pueden obtener a partir de la lignina. (Zakzeski et al, 2010)

En la literatura se reportan varios métodos para la depolimerización de la lignina, uno de ellos es el tratamiento alcalino con o sin catalizador. Se han estudiado diferentes concentraciones de NaOH, tiempo, temperatura e hidromódulos y posteriormente se realiza extracción con tolueno, donde se han identificado compuestos monoméricos tales como: 2-metoxifenol, 2,6-dimetoxifenol, 4-hidroxi-3-etoxibenzaldehído, 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil) etanona, 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldehído, entre otros, utilizando la técnica de cromatografía gaseosa acoplado a espectrometría de masa (GC-MS). (Nenkova et al, 2010).

Existen otros tratamientos para la depolimerización de la lignina, uno de ellos es la pirólisis o termólisis, que consiste en un proceso térmico a temperaturas mayores que 400°C en la ausencia de oxígeno, (Ragauskas et al, 2012). Se reporta la hidrogenólisis o hidrocrackeo, (Madhav et al, 2011) que consiste en un tratamiento térmico en presencia de hidrógeno. Este proceso puede realizarse a temperaturas más bajas (300-600°C) que en la pirólisis, obteniéndose mayores rendimientos de fenoles monoméricos. Otra novedosa propuesta es la solvólisis, que implica el tratamiento térmico de la lignina a temperaturas de 350–400 °C en un reactor a altas presiones, con un reactivo que actúa como donador de hidrógeno, por ejemplo con ácido fórmico y etanol como disolvente.

Varios investigadores han estudiado la conversión de biomasa y lignina, utilizando agua supercrítica (Ehara et al, 2005), (Wahyudiono et al, 2007) y los productos obtenidos se han identificados como catecol, fenol, m-cresol, p-cresol y o-cresol por HPLC y GC-MS. En el artículo de (Zakzeski et al, 2010) se hace referencia a la utilización de agua supercrítica para descomponer un compuesto modelo de lignina, donde se encontró que se favorece la formación de fenoles.

(Tsujino et al, 2003) y su grupo estudiaron metanol supercrítico en lugar de agua para la descomposición de lignina, observándose una rápida depolimerización debido a la ruptura de los enlaces β -O-4. (Saisu et al, 2003) y colaboradores reportaron la utilización de mezcla supercrítica fenol-agua con el mismo fin. Otro autor (Wang et al, 2011) propone la descomposición de la lignina a compuestos fenólicos utilizando etanol supercrítico como solvente, que con ácido fórmico se genera hidrógeno in situ. Los rendimientos de compuestos fenólicos aumentan con el aumento de ácido fórmico.

Un método novedoso es el reportado por (Yoshikawa et al, 2013) en el que se obtienen fenoles a partir de lignina en dos etapas de reacción. En la primera ocurre una hidrólisis de la lignina utilizando solución de agua/1 butanol y sílica alúmica como catalizador y posteriormente se realiza un craqueo catalítico usando óxido de hierro como catalizador. El objetivo de este trabajo ha sido la obtención de monómeros fenólicos de bajo peso molecular utilizando como material de partida lignina hidrolítica de bagazo. El método utilizado es la hidrólisis alcalina con hidróxido de sodio bajo diferentes condiciones experimentales.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para la presente investigación se utilizó como material de partida lignina hidrolítica de bagazo, que se obtuvo realizando una hidrólisis ácida al bagazo, según se reporta en la bibliografía (Dopico y col, 2012). Este material tiene un contenido de lignina de 82,1 % y 2,5 % de cenizas.

2.1. Hidrólisis Alcalina

Para el tratamiento alcalino se tomaron 25 g de lignina base seca en un balón y se le añadió una solución de NaOH al 7 %, hidromódulo 1:10. Se calentó hasta 100°C, durante 6 h. Transcurrido el tiempo se le adiciona H₂SO₄ hasta pH ~ 2, se filtra, el filtrado se neutraliza y se extrae con una mezcla tolueno/agua 1:4 por tres veces.

Posteriormente se realizó el tratamiento alcalino variando la temperatura. Se pesaron 2,5 g de muestra y se añadieron en una microdigestor. Se le adicionó la solución de NaOH al 7 % y se calentó hasta 180°C durante 6 h en un baño de glicerina. Transcurrido el tiempo se siguió el procedimiento descrito anteriormente.

2.2. Análisis por GC-MS

Las muestras de lignina fueron analizadas en un equipo GC-MS de la Shimadzu con un CG-17 A y un Masa QP5050 todas bajo las mismas condiciones de una Columna Rxi^R - 5ms con una rampa de temperatura 60 - 260 °C; inyector y detector a 250 °C; utilizando He como portador a la presión de 56,7 kPa y flujo de 51,2 mL/min, con un tiempo programado de 60 min. La identificación de los productos se realizó mediante el empleo de la Biblioteca NIST-MS Search 2.0 que forma parte tanto de los Programas GC-MS del equipo como del Programa AMDIS 32.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizó el tratamiento alcalino de la lignina hidrolítica de bagazo y se establecieron los parámetros siguiendo estudios reportados en la literatura (Nenkova et al, 2010)

donde se plantea que utilizando NaOH al 7 % durante 6 h se obtienen los mejores rendimientos de compuestos fenólicos de bajo peso molecular. Estudiando los diferentes hidromódulos, en este trabajo se utilizó 1:10, porque aunque no se obtenían los mejores resultados según las referencias, se necesitó aumentar la relación sólido-líquido en el microdigestor y así favorecer la homogeneidad del medio. Se varió la temperatura para observar el comportamiento de esta sobre la reacción. El extracto obtenido se analizó utilizando la técnica de GC-MS, obteniéndose los cromatogramas que se presentan en la figura 3.

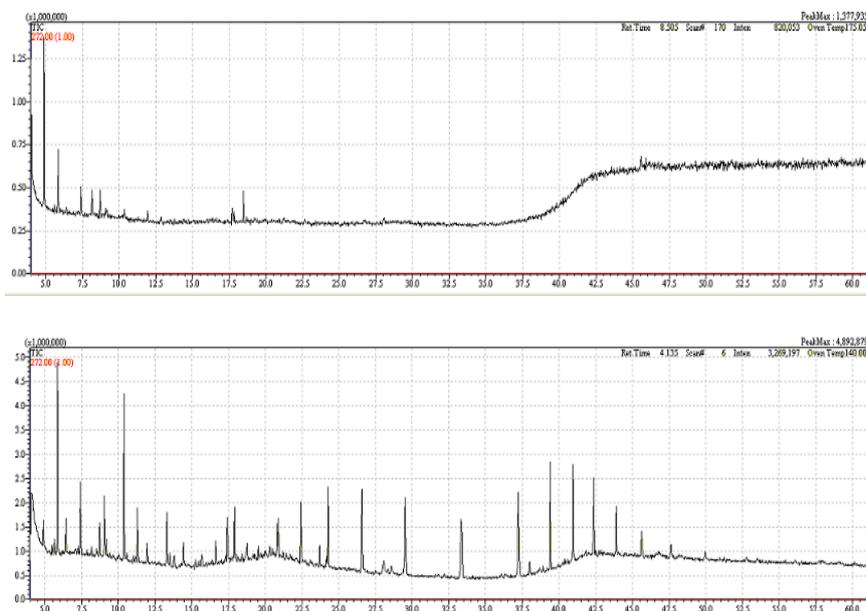


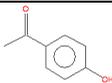
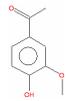
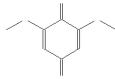
Figura 3. Cromatogramas obtenidos por GC-MS en fase tolueno a 100 y 180°C respectivamente

Se demuestra una marcada influencia de la temperatura, pues en los cromatogramas se puede observar que aumentando la temperatura de 100 a 180 °C se obtiene una mayor cantidad de compuestos ya sea hidrocarburos o monómeros y con una mayor proporción. Esto resulta lógico pues a temperaturas mayores se favorece que ocurra la reacción por la ruptura de los enlaces en la fuerte estructura de la lignina, en este caso C-C y C-O.

Se identificaron los picos observados en los cromatogramas, obteniéndose hidrocarburos saturados e insaturados que son característicos del bagazo y los productos que evidencian la depolimerización se presentan en la Tabla I, que como se puede apreciar ocurrió depolimerización de la lignina, obteniéndose compuestos de bajo peso molecular a partir de este polímero.

Tabla 1. Compuestos aromáticos identificados por GC-MS

<i>Compuesto</i>	<i>Fórmula Molecular</i>	<i>Estructura</i>
4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído	C ₈ H ₈ O ₃	
4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldehído	C ₉ H ₁₀ O ₄	

p-hidroxiacetofenona	$C_8H_8O_2$	
Acetovainillina/4-hidroxi-3-metoxiacetofenona	$C_9H_{10}O_3$	
2,6-Dimetoxibenzoquinona	$C_8H_8O_4$	
1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)etanona	$C_{10}H_{12}O_4$	

Estos resultados son comparables con los reportes de la literatura (Nenkova et al, 2010 y 2011), donde se obtiene igualmente 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehido, 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldehido, 1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil) etanona bajo condiciones experimentales similares, pero variando el material de partida que en el reportado fue madera de álamo y en nuestro caso bagazo. Es importante destacar que se debe tener en cuenta las variaciones de la materia prima, el equipamiento disponible en el laboratorio, así como las condiciones experimentales, pues de ello depende la cantidad de monómeros obtenidos y su rendimiento.

4. CONCLUSIONES

- Se obtuvieron compuestos aromáticos de bajo peso molecular a partir de la lignina por ruptura de los enlaces C-C y C-O.
- La depolimerización con mejores resultados ocurre realizando tratamiento alcalino con NaOH 7% durante 6h a 180°C, observándose la marcada influencia de la temperatura sobre la efectividad de la reacción.
- La depolimerización de lignina es una oportunidad para obtener monómeros que sirvan de partida en la formación de productos de alto valor agregado y así sustituir a los derivados del petróleo.

REFERENCIAS

- Cherubini, F., and Stromman, A.H., Chemicals from lignocellulosic biomass: opportunities, perspectives, and potential of biorefinery systems., *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, Vol. 5, 2011, pp. 548–561.
- Dopico, D., García, L., Hernández, Y., Lignina de bagazo como fibra dietética., *Rev ICIDCA Sobre los deriv.*, Vol. 46, No. 1, 2012, pp. 46 – 50.
- Ehara, K., Takada, D., Saka, S. J., GC-MS and IR spectroscopic analyses of the lignin-derived products., *Wood Sci.*, Vol. 51, 2005, pp. 256.
- Madhav, P., Chang, S., Review. Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods., *Chem. Eng. Technol.*, Vol. 34, 2011, pp. 29–41.
- Nenkova, S., Radoykova, T., Stanulov K., Production of phenol compounds by alkaline treatment of poplar wood bark., *Chemistry of Natural Compounds*, Vol. 46, No. 5, 2010, pp. 807-807.
- Nenkova, S., Radoykova, T., Stanulov K., Preparation and antioxidant properties of

- biomass low molecular phenolic compounds (review)., Journal of the University Chemical Technology and metallurgy, Vol. 46, No.2, 2011, pp. 109-120.
- Ragauskas, A.J., Ben, H., Pyrolysis of Kraft Lignin with Additives., Energy Fuels, Vol. 25, No.10, 2012, pp. 4662-4668.
- Saisu, M., Sato, T., Watanabe, M., et al., Conversion of Lignin with Supercritical Water-Phenol Mixtures. Energy & Fuels. Vol. 17, 2003, pp. 922.
- Tsujino, J., Kawamoto, H., Saka, S., Reactivity of lignin in supercritical methanol studied with various lignin model compounds., Wood Sci. Technol., Vol. 37, 2003, pp. 299.
- Wahyudiono, Sasaki, M., Goto, M., Decomposition of lignin alkaline and chemicals recovery in sub- and supercritical water., Eng. Technol., Vol. 30, 2007, pp. 1113.
- Wang, M.C., Reductive degradation of lignin in supercritical solvent and application in phenolic resin synthesis. Acta polymerica sinica, Vol. 0, No. 12, 2011, pp. 1433-1438.
- Yoshikawa, T., Yagi, T., Shinohara, S., Fukunaga, T., Nakasaka, T., Tago, T., Masuda, T. Production of phenols from lignin via depolymerization and catalytic cracking. Fuel Processing Technology, Vol. 108, 2013, pp. 69–75.
- Zakzeski, J., Pieter, C., Bruijninx, A., Jongerius, L., Weckhuysen, B. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals., Chemical Reviews, Vol. 110, No.6, 2010, pp. 3552-99.