

DEPÓSITO LEGAL ppi 201502ZU4666

*Esta publicación científica en formato digital
es continuidad de la revista impresa*

ISSN 0041-8811

DEPÓSITO LEGAL pp 76-654

Revista de la Universidad del Zulia



Fundada en 1947
por el Dr. Jesús Enrique Lossada

Ciencias

Exactas

Naturales

y de la

Salud

Año 5 N° 12

Mayo - Agosto 2014

Tercera Época

Maracaibo - Venezuela

Estabilización de emulsiones con mezclas de un surfactante no-iónico y derivados de lignina sintetizados con asistencia de microondas

Nacarid Delgado^{*1}
*Fredy Ysambert*²
*Eduardo Padilla*¹
*Gerson Chávez*¹
*Bélgica Bravo*¹
*Nelson Márquez*¹

RESUMEN

En este trabajo se realizó la modificación estructural de la lignina de pino proveniente de la precipitación ácida de licor negro residual, del proceso de pulpado de la empresa Mocarpel (LPM), con los anhídridos succínico (AS), maleico (AM) y glutárico (AG) mediante irradiación con microondas en un horno convencional. Las reacciones de acoplamiento se siguieron por la técnica de espectrometría FTIR. Se estudiaron las propiedades emulsionantes de los derivados mediante la preparación de sistemas agua/querosén empleando como referencia emulsiones preparadas con los surfactantes comerciales nonilfenol polietoxilado con 18 unidades repetidas de óxido de etileno (NPE-18) y dodecibencensulfonato de sodio (DBS), con el fin de comparar y evaluar las propiedades obtenidas de las emulsiones preparadas con estos derivados, tanto solos como mezclados con el surfactante NPE-18.

PALABRAS CLAVE: lignina, microondas, surfactantes, emulsiones, estabilidad.

¹Laboratorio de Petroquímica y Surfactantes (LPS). Departamento de Química. Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. Apartado 526. Maracaibo, Venezuela. E-mail: nacadel@gmail.com*

²Laboratorio de Instrumentación Analítica (LIA). Departamento de Química. Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. Apartado 526. Maracaibo, Venezuela.

Stabilization of emulsions with mixtures of a nonionic surfactant and lignin derivatives synthesized by the assistance of a microwave

ABSTRACT

In this paper was performed the structural modification of the pine lignin that comes from the acid precipitation of residual black liquor of the pulping process of Mocarpel Company (LPM), with succinic anhydrides (AS), maleic (AM) and glutaric (AG); made through microwave irradiation in a conventional oven. The coupling reactions were followed by the FTIR spectrometry technique. The emulsifying properties of the derivatives were studied through the preparation of water/kerosene systems, using as reference emulsions prepared by the commercial surfactants with nonylphenol polyethoxylated with 18 repeating units of ethylene oxide (NPE-18) and sodium dodecylbenzenesulfonate (DBS), in order to compare and evaluate the properties obtained from the emulsions prepared with these derivatives, both alone and blended with the surfactant NPE-18.

KEYWORDS: lignin, microwave, surfactants, emulsions, stability.

Introducción

La lignina es un polímero natural amorfo de naturaleza aromática que se encuentra en las plantas y también en la madera, al igual que la celulosa (Eriksson *et al.*, 2009). La industria de pulpa y papel ha sido considerada como uno de los más grandes consumidores de recursos naturales y la lignina es uno de los subproductos principales de esta empresa manufacturera (De los Santos Ramos *et al.*, 2009); esta lignina se utiliza principalmente como combustible que genera una fuente energética en el proceso de pulpaje convencional. El interés en usar fibra maderera para la producción de celulosa para papel está creciendo, lo que conlleva a la obtención de grandes cantidades de desechos lignicos que se pueden utilizar para desarrollar nuevas aplicaciones en la industria química (Homma *et al.*, 2008; Ouyang *et al.*, 2009) y farmacéutica (Kubo *et al.*, 2003), entre otras. Puesto que se ha reportado que la lignina posee propiedades tensoactivas (Padilla *et al.*, 2002; Ouyang *et al.*, 2009) ésta se puede aprovechar y a la vez minimizar la contaminación ambiental (Chen

et al., 2008) dándole un valor agregado a los desechos del pulpaje (Holladay *et al.*, 2007; Shulga *et al.*, 2011). La lignina disuelta en estos desechos puede utilizarse como materia prima, ya que solo el 1 - 2% del licor negro donde se encuentra disuelta es utilizado para valiosos procesos industriales (Stewart, 2008). Dependiendo de la aplicación, en algunos casos es necesario modificar estructuralmente la lignina para conferirle propiedades específicas.

En la literatura se ha encontrado un gran número de reacciones de modificación de la lignina (Ouyang *et al.*, 2009; Xiao *et al.*, 2001; Stewart, 2008; Zhao *et al.*, 2001; Xiao-Feng *et al.*, 2006; Doczekalska *et al.*, 2007; Hutterman *et al.*, 2001) entre las que se encuentran las reacciones de acilación con anhídridos cíclicos (succínico, maleico, glutárico o ftálico) adicionándole ciertas propiedades surfactantes. Las propiedades de la lignina pueden ser modificadas por reacciones de esterificación con anhídridos cíclicos mediante el uso de la técnica de radiación con microondas (Ysambertt *et al.*, 2009; Maldhure *et al.*, 2011; Delgado *et al.*, 2012), la cual es rápida y sencilla en comparación con el método convencional (Ratanakamnuan *et al.*, 2012). La reacción se realiza con la finalidad de variar el balance hidrofílico-lipofílico de la macromolécula.

En el presente trabajo se realizó la modificación estructural de lignina de pino con AS, AM y AG, para posteriormente utilizarlo como surfactante del tipo aniónico, tanto individualmente como mezclado con un surfactante no iónico comercial de referencia para la formulación de emulsiones agua/ aceite.

1. Parte experimental

1.1. Reactivos, solventes y muestras

El sustrato que se utilizó para la síntesis con microondas fue lignina de pino precipitada con HCl concentrado (Riedel de Haën; 37%) hasta pH 5, a partir de un licor negro suministrado por la empresa Smurfit Morcapel, la cual se modificó con los anhídridos Succínico (Merck; 99%), Maleico (Merck; 99%) y Glutárico (TCI América; 98%). También se empleó solución de hidróxido de sodio (Merck; 99%) y como solventes acetonitrilo (Merck; 99,8%) y etanol (Merck; 99,9%). Para la preparación de las pastillas a medir en el FTIR se utilizó bromuro de potasio (Merck; grado espectroscópico).

Para la preparación de las emulsiones se utilizó el surfactante no iónico Nonilfenol polietoxilado con un número de óxido de etileno (EON) de 18 (NPE-18), suministrado por Oxiteno y el surfactante aniónico Dodecilbencensulfonato de sodio (DBS, Sigma-Aldrich; 80%), como fase oleica se empleó querosén de uso doméstico con un EACN (Número de átomos

de Carbono del alcano equivalente) de 9 y como fase acuosa se utilizaron soluciones acuosas de hidróxido de sodio 0,1 M, dada la baja solubilidad de lignina y sus derivados en medio acuoso.

1.2. Materiales y equipos

Para las síntesis se utilizó un horno microonda de uso doméstico marca Panasonic con una potencia máxima de 1200 Watts. Para la precipitación de los derivados se utilizó una centrifugadora marca Centra®. Para la caracterización de los fragmentos lignicos obtenidos se utilizó un espectrómetro FTIR marca Shimadzu modelo 8400 s. Las emulsiones se prepararon con un homogeneizador Silent Crusher M marca Heidolph, con barra homogeneizador modelo 8F, y en algunos casos se prepararon con un vortex marca Fisher Scientific. Para las pruebas de estabilidad de las emulsiones se utilizó un baño termostático PolyScience con circulador de agua marca LAUDA tipo B. Los valores de conductividad se determinaron con el Microprocessor Conductivity Meter, modelo LF 320 y con la Standard-conductivity cell TetraCon®325. La viscosidad de las emulsiones se determinó con un reómetro marca Brookfield, modelo LVDV-III+, con el Software Rheocal32 para el análisis de los resultados.

1.3. Modificación química de la lignina por medio de radiación microondas

La modificación química de la lignina se realizó siguiendo procedimientos establecidos en estudios previos (Ysambertt *et al.*, 2009; Delgado *et al.*, 2012), empleando los anhídridos: succínico, maleico y glutárico. Todas las reacciones se hicieron al menos por triplicado. Las Figuras 1, 2 y 3 ilustran los esquemas de reacción de la modificación de LPM con AS, AM y AG, respectivamente. Los tres procedimientos asistidos por microondas (MW) se detallan a continuación:

1.3.1. Modificación de lignina con anhídrido succínico

Se tomaron 100 mg de LPM y se mezclaron con 200 mg del anhídrido en un reactor para síntesis, posteriormente se le adicionaron 5 mL de una mezcla de solventes acetonitrilo/etanol en una proporción 4:1 como medio difusor y se llevó a sonicación por 5 min. Luego se sometió a reacción por 80 s en un microondas de uso doméstico a su máxima potencia. Los derivados se precipitaron con una disolución de HCl al 5% y se separaron por centrifugación a 5000 rpm por 15 min, hasta obtener un sobrenadante claro, el sólido se secó en una estufa por un periodo de 24 h (Delgado *et al.*, 2012).

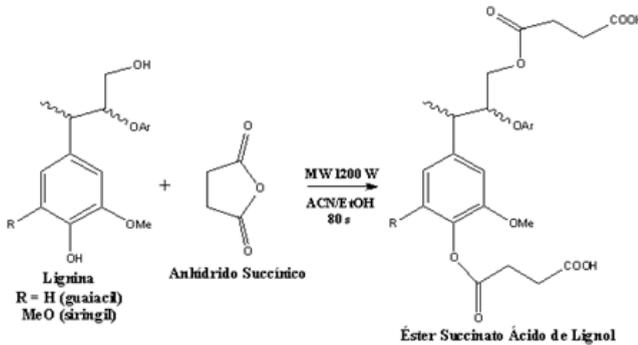


FIGURA 1. Esquema de reacción para la modificación química de lignina de pino con anhídrido succínico (Ar: Aromático, Me: Metilo, ACN: acetonitrilo, EtOH: etanol)

1.3.2. Modificación de lignina con anhídrido maleico

Se tomaron 100 mg de LPM y se mezclaron en un reactor con 500 mg del anhídrido. La reacción se llevó a cabo en ausencia de solvente por 60 s a potencia máxima del microondas. El producto obtenido se precipitó con 5 gotas de HCl concentrado y se separó por centrifugación a 5000 rpm por 15 min, hasta obtener un sobrenadante claro, el sólido se secó en una estufa por un periodo de 24 h (Ysambert *et al.*, 2009).

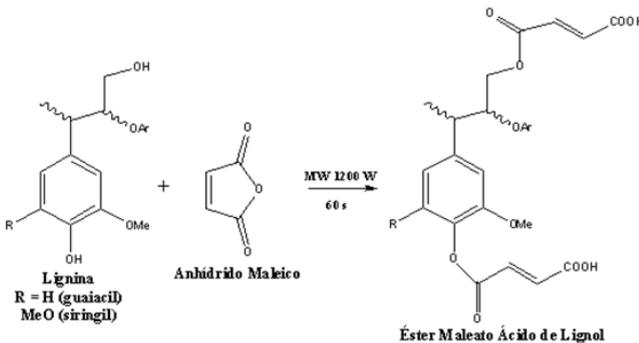


FIGURA 2. Esquema de reacción para la modificación química de lignina de pino con anhídrido maleico (Ar: Aromático, Me: Metilo)

1.3.3. Modificación de lignina con anhídrido glutárico

La reacción se llevó a cabo en ausencia de solvente por 60 s y potencia máxima del microondas mezclando 100 mg de lignina y 200 mg del anhídrido, luego se precipitó el producto con una disolución de HCl al 5%. El producto precipitado se separó por centrifugación a 5000 rpm por 15 minutos, hasta obtener un sobrenadante claro, el sólido se secó en una estufa por un periodo de 24 h (Delgado *et al.*, 2012).

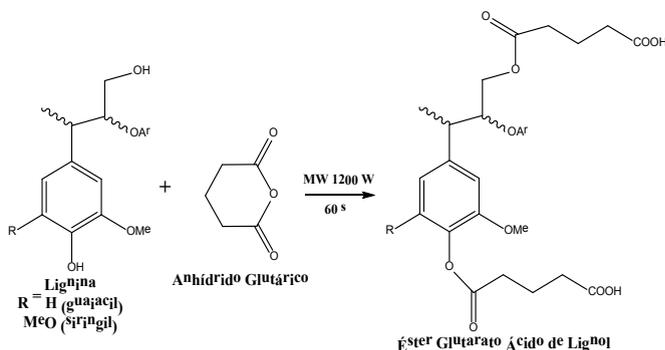


FIGURA 3. Esquema de reacción para la modificación química de lignina de pino con anhídrido glutárico (Ar: Aromático, Me: Metilo)

El rendimiento de los derivados obtenidos se calculó como el porcentaje ganado en peso (% PGP), que no es más que la relación entre la masa de lignina modificada (m_{mod}) y la masa de lignina sin modificar (m_{unmod}), (Ratanakamnuan *et al.*, 2012):

$$\% PGP = \frac{(m_{mod} - m_{unmod})}{m_{unmod}} \times 100$$

1.4. Caracterización espectroscópica

El seguimiento de las reacciones y la caracterización de las fracciones obtenidas se llevaron a cabo por espectrometría FTIR. El análisis FTIR se realizó comparando las bandas de vibración de diferentes grupos funcionales de los derivados y de la lignina de partida. Para obtener los espectros FTIR se pesaron 2 mg de la muestra y se mezclaron con 148 mg de bromuro de potasio, tomando de esta mezcla 100 mg para la preparación de las pastillas. Todos los espectros se realizaron al menos por triplicado, no encontrando diferencias significativas entre éstos.

1.5. Preparación de las emulsiones

Las emulsiones se prepararon a una relación agua/aceite (WOR) de 30/70 v/v. Tanto los surfactantes comerciales como la lignina esterificada fueron preparadas en soluciones de NaOH 0,1 M, a una concentración de 5000 ppm, para evaluar la estabilidad de las emulsiones preparadas con los surfactantes comerciales y con los derivados obtenidos.

También se evaluó la estabilidad de emulsiones agua/querosén empleando mezclas de surfactantes aniónico (DBS o derivado de lignina) y no iónico (NPE-18). Para ello, se realizaron barridos con la finalidad de establecer la relación de la mezcla surfactante aniónico/surfactante no iónico que permitiera obtener las emulsiones más estables. Una vez definidas las fases a emulsionar se procedió a mezclar el querosén y la solución acuosa del surfactante y se procedió a formar las emulsiones con el homogeneizador a 11000 rpm por 30 s. Por último, las emulsiones preparadas (15 mL) fueron aforadas en tubos de barrido, los cuales se sellaron y taparon para evitar pérdidas por evaporación. Todos los experimentos se realizaron al menos por triplicado, no encontrando diferencias significativas entre los resultados, por lo que éstos se expresan como el promedio obtenido.

1.6. Pruebas de estabilidad

La estabilidad de las emulsiones se evaluó después de formada la emulsión y se relacionó con el volumen de fases separadas (Sjöblom, 2001; Padilla *et al*, 2007). Los tubos de barrido se colocaron en un baño termostatzado a una temperatura de 22 °C, donde se midió la fracción volumétrica de agua que se separó cada 15 minutos durante las primeras dos horas y luego cada hora hasta completar 24 horas.

2. Resultados y discusión

2.1. Caracterización espectroscópica de los derivados obtenidos

Para el monitoreo de las reacciones se usó la técnica de espectroscopía FTIR, lo cual permitió seguir de manera sencilla los cambios estructurales de la esterificación de la lignina durante la síntesis asistida por MW, en función de las señales características en el espectro de FTIR de la lignina reportado en la literatura (Hergert, 1960).

Los espectros FTIR de LPM y los productos esterificados con AS (LPMEAS), AM (LPMEAM) y AG (LPMEAG) se muestran en la Figura 4, donde se evidencia la esterificación por los cambios observados en las señales características de la lignina o modificación de las mismas.

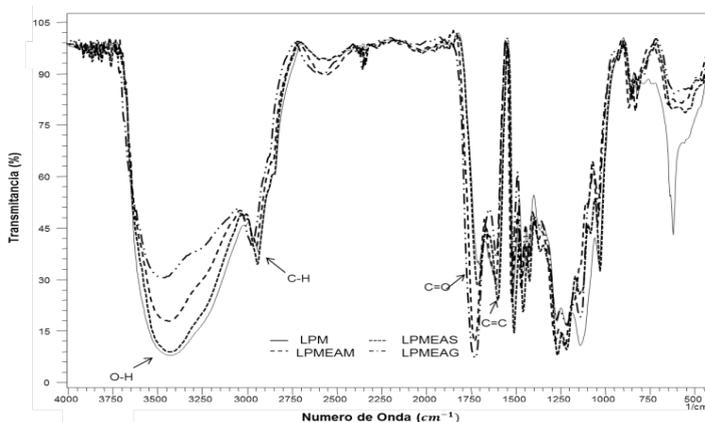


FIGURA 4. Comparación de los espectros FTIR de LPM y de los productos obtenidos por la esterificación con AS, AM y AG

Entre las señales características se observa la vibración de tensión del O-H entre $3.440\text{-}3.430\text{ cm}^{-1}$ como una banda ancha correspondiente a los grupos OH perteneciente a los ácidos carboxílicos, los cuales son productos de la reacción de la apertura del anillo del anhídrido maleico, succínico o glutárico solapadas con las ν O-H de los grupos OH del tipo fenólico y alifáticos de la macromolécula. También se incrementan las señales de tensión ν C-O tipo éster entre $1.220\text{-}1.271\text{ cm}^{-1}$.

Adicionalmente se observa una señal bastante significativa en la zona entre $1.749\text{-}1.724\text{ cm}^{-1}$ perteneciente a las ν C=O, tanto de éster como de ácido carboxílico para los tres derivados obtenidos, notándose un aumento bastante pronunciado en la intensidad de la banda con respecto a la lignina de partida, lo que efectivamente evidencia que ocurrió la esterificación de la lignina (Liu *et al.*, 2007; Safou-Tchiamia *et al.*, 2007; Xiao-Feng *et al.*, 2006; Xiao *et al.*, 2001).

El rendimiento de los derivados obtenidos se encuentra alrededor de un 14% (PGP), valores que se encuentran en concordancia con los resultados reportados en estudios similares para la modificación de lignina, celulosa o bagazo de caña de azúcar con AS o AM (Liu *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2008; Safou-Tchiamia *et al.*, 2007; Maldhure *et al.*, 2011; Ratanakamnuan *et al.*, 2012).

2.2. Evaluación de la estabilidad de emulsiones preparadas con los derivados de lignina obtenidos por esterificación

La lignina es una macromolécula mayormente de carácter hidrófobo debido a su estructura, a pesar de poseer un gran número de grupos bastante polares ésta sólo es soluble en soluciones alcalinas como NaOH. Para este estudio se utilizó una solución de hidróxido de sodio 0,1 M para poder solubilizar la lignina y los derivados obtenidos y utilizarlos como surfactantes para la estabilización de emulsiones en sistemas surfactante/agua/querosén.

En la Figura 5 se muestra la estabilidad de las emulsiones preparadas con los surfactantes comerciales NPE-18 y DBS, y con los derivados de lignina (LPMEAS, LPMEAM, LPMEAG), expresada como el porcentaje de fase acuosa separada en función del tiempo, a una concentración de 5000 ppm.

En términos generales, los sistemas preparados con los surfactantes comerciales son los más estables; en relación con las emulsiones preparadas con los derivados de lignina, la estabilidad de los derivados se presenta en el orden LPMEAG > LPMEAM > LPMEAS.

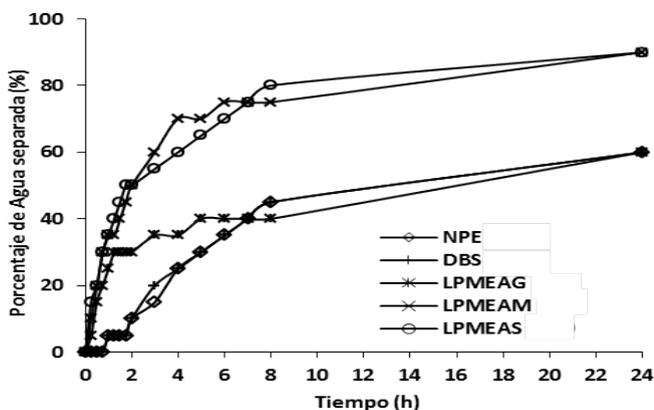


FIGURA 5. Comparación de la estabilidad en función del tiempo de las emulsiones preparadas con los surfactantes comerciales y derivados de lignina a una temperatura de 22 °C (WOR = 30/70).

El sistema más inestable en este caso fue la emulsión preparada con LPMEAS, incluso si se compara con LPMEAM, observándose que no hay mucha diferencia en cuanto a la cantidad de fase acuosa separada; sin embargo, experimentalmente se consiguió que así como se separa la fase acuosa, también se separa la misma cantidad de fase oleica, fenómeno que no ocurre en la emulsión preparada con el derivado LPMEAM, donde experimentalmente la cantidad de fase oleica que se separó durante el transcurso de las 24 horas

de medición fue solo un 10% de la fase oleica. Este orden de estabilidad se debe posiblemente a la adsorción del anfifilo sobre la interfase aceite-agua y la superficie de las gotas de la emulsión, debido a la mayor penetración de las cadenas del anión carboxilato del derivado LPMEAG (presente en la solución básica de NaOH), ya que el anhídrido glutárico posee un átomo de carbono adicional en comparación con los anhídridos maleico y succínico, permitiéndole así al carboxilato del derivado LPMEAG ubicarse mejor en la interfase por poseer una mayor flexibilidad al aumentar el tamaño de la cadena hidrocarbonada.

La incorporación de este grupo funcional acoplado en la lignina le permite a los derivados la adsorción en la interfase agua-aceite, aprovechando el tamaño molecular del biopolímero, evitando así la coalescencia de las gotas tanto por un efecto estérico como eléctrico de las moléculas éster-lignol, y que se desestabilice la emulsión, como se muestra en la Figura 6.

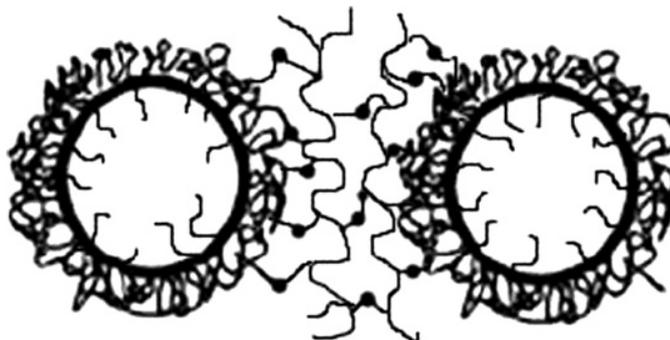


FIGURA 6. Efecto estérico en la estabilización de emulsiones agua/aceite

(Sun *et al*, 2007)

Es importante destacar que la estabilidad de la emulsión preparada con el derivado LPMEAG es comparable a la estabilidad de las emulsiones preparadas con los surfactantes comerciales usados como referencia. Este fenómeno es posible debido a la inserción de un nuevo grupo funcional, lo que demuestra que la reacción de modificación en la lignina de partida produjo un cambio del balance lipofílico-hidrofílico de las cadenas del biopolímero, brindándole carácter surfactante a la nueva estructura y por ende mayor estabilidad en la preparación de emulsiones, ya que la molécula de lignina sin modificar no es muy buen estabilizante de emulsiones. Este comportamiento de la lignina se evidencia en trabajos reportados por Padilla *et al.* (2007) y los resultados obtenidos en este trabajo para sistemas donde las fases son agua y querosén.

En la Tabla 1 se observa que el tipo de emulsión obtenida tanto para las emulsiones preparadas con los surfactantes comerciales como para las preparadas con los derivados de lignina, es del tipo O/W (gotas de aceite dispersas en agua), ya que para todos los casos la conductividad eléctrica es mayor a $1120 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, si se obtienen menores conductividades se habla de emulsiones W/O (gotas de agua dispersas en aceite). Los resultados indican que los derivados de lignina sintetizados en este estudio se comportan como surfactantes aniónicos, lo cual era de esperarse de acuerdo a su estructura.

TABLA 1. Valores de conductividad eléctrica para las emulsiones preparadas con los diferentes surfactantes a $22.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$.

| Surfactante | Conductividad ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) |
|-------------|---|
| NPE-18 | 3240 |
| DBS | 1697 |
| LPMEAG | 1327 |
| LPMEAM | 1230 |
| LPMEAS | 1120 |

2.3. Evaluación de la estabilidad de emulsiones preparadas con mezcla de surfactantes comerciales y derivados de lignina

Se evaluó la formación de emulsiones agua/querosén estabilizadas con una mezcla binaria de surfactantes aniónico/no iónico, en este caso tanto de los surfactantes comerciales DBS/NPE-18, como de NPE-18 y cada uno de los derivados obtenidos de la modificación de la lignina, evaluando proporciones de mezcla 30/70, 50/50, 70/30 a una concentración total de 5000 ppm en el sistema y una WOR de 30/70, con la finalidad de evaluar el efecto de estas mezclas sobre la estabilidad de las emulsiones. Los resultados obtenidos se pueden observar en la Figura 7.

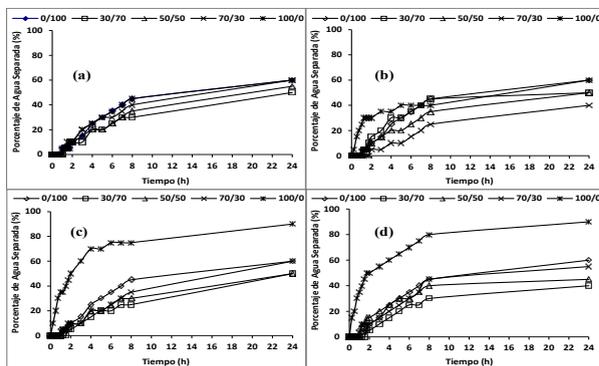


FIGURA 7. Estabilidad de las emulsiones preparadas con mezclas de NPE-18 y los derivados de lignina sintetizados con asistencia microondas a una concentración total de 5000 ppm, y una temperatura de 22 °C. (a) Mezcla DBS/NPE-18. (b) Mezcla LPMEAG/NPE-18. (c) Mezcla LPMEAM/NPE-18. (d) Mezcla LPMEAS/NPE-18

Las emulsiones preparadas con mezclas de surfactantes aniónico/no iónico comerciales (DBS/NPE-18), son más estables que las preparadas con los surfactantes puros, como se observa en la Figura 7a, lo que indica que esta mezcla de surfactantes tiene un efecto positivo en las formulaciones estudiadas (Goloub *et al.*, 2005; Delgado *et al.*, 2007a; Delgado *et al.*, 2007b)

También se evaluó el efecto de adicionar el surfactante NPE-18 a las emulsiones preparadas con LPMEAG (Figura 7b), observándose un comportamiento similar al de la mezcla DBS/NPE-18, obteniendo una marcada estabilidad con respecto a las emulsiones preparadas solo con LPMEAG. Se observa que a medida que aumenta la relación LPMEAG/NPE-18 disminuye el porcentaje de agua separada de la emulsión, siendo 70/30 la relación a la cual se obtiene la mayor estabilidad. Estos resultados confirman el efecto sinérgico (efecto aditivo o de cooperación entre moléculas) que ocurre entre surfactantes no iónicos y derivados lignínicos sintetizados con asistencia microondas.

Del mismo modo, la adición del surfactante NPE-18 a las formulaciones estudiadas con LPMEAM y LPMEAS, Figuras 7c y 7d, respectivamente, produjo un efecto aditivo, incrementando la estabilidad de la emulsión hasta en un 50% con respecto a las emulsiones preparadas únicamente con los derivados sintetizados en este estudio, observándose un orden de estabilidad de las siguientes proporciones derivado/NPE: 30/70 > 50/50 > 70/30, necesitando mayor cantidad de surfactante comercial para obtener una mayor estabilidad.

Es posible que estos derivados necesiten mayor cantidad de surfactante que los derivados de LPMEAG debido a la mayor longitud de la cadena insertada en la macromolécula en este derivado como se discutió anteriormente.

Para todas las formulaciones estudiadas con mezclas de surfactantes y derivados de lignina se determinó que el tipo de emulsión obtenida es aceite en agua (O/W), resultados que se pueden corroborar por las medidas de conductividad eléctrica obtenidas en la Tabla 2.

TABLA 2. Valores de conductividad eléctrica en $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para las emulsiones preparadas con mezclas de anfífilos (22.0 ± 0.1 °C)

| Surfactante/Proporción | 0/100 | 30/70 | 50/50 | 70/30 | 100/0 |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| DBS/NPE-18 | 3240 | 2590 | 2650 | 2480 | 1697 |
| LPMEAG/NPE-18 | 3240 | 1760 | 1138 | 1056 | 1327 |
| LPMEAM/NPE-18 | 3240 | 1868 | 1454 | 1252 | 1230 |
| LPMEAS/NPE-18 | 3240 | 2170 | 1997 | 1720 | 1120 |

Como complemento del estudio de la estabilidad de las emulsiones preparadas con los derivados obtenidos mediante la modificación de la lignina con anhídridos cíclicos (glutárico, maleico y succínico) y las mezclas con el surfactante NPE-18, en la Figura 8 se muestra el tiempo en el que los sistemas emulsionados tardan en alcanzar la relación V/V_{∞} (volumen de agua separada/volumen total) igual a 0,13.

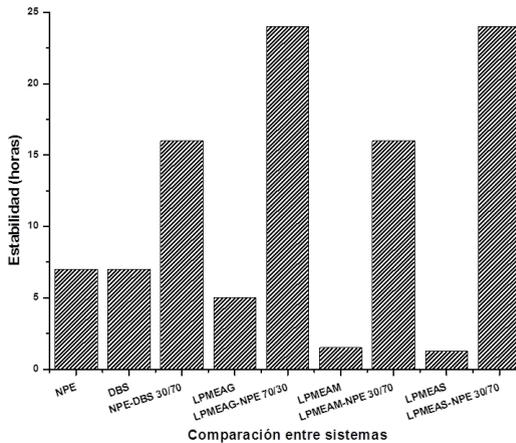


FIGURA 8. Comparación de la estabilidad de emulsiones preparadas a diferentes formulaciones ($V/V_{\infty} = 0,13$)

En esta figura se evidencia una estabilidad marcada para las emulsiones preparadas con mezclas del surfactante comercial y los derivados liginicos sintetizados con asistencia microondas, duplicando y en algunos casos triplicando la estabilidad con respecto a las formulaciones preparadas con los surfactantes puros, observando separación de fases por encima de las 24 horas de preparada la emulsión. Este hecho genera el interés de estudiar estos sistemas con otro tipo de fases oleicas para brindarle una aplicación a nivel industrial como en la industria petrolera, en donde las emulsiones del tipo O/W, como las obtenidas en este estudio, pueden tener potencial aplicación en el transporte de crudos, ya que al tener como fase continua la fase acuosa, se disminuye la viscosidad del crudo en varios órdenes de magnitud, lo que facilitaría las operaciones de producción del mismo (Delgado et al., 2007a; Delgado et al., 2007b).

Consideraciones finales

La radiación MW resultó ser un método rápido y eficiente para llevar a cabo reacciones de esterificación de lignina con anhídridos cíclicos. La espectroscopia FTIR es una herramienta adecuada para seguir este tipo de reacción, observando la aparición de una banda intensa perteneciente al carbonilo de los nuevos grupos carboxilatos de lignol incorporados en la macromolécula.

Los sistemas emulsionados preparados con los surfactantes NPE-18 y DBS fueron más estables que las emulsiones preparadas con los derivados de LPM. Las emulsiones preparadas con estos derivados mostraron una buena tendencia de estabilidad, siendo los sistemas emulsionados con LPMEAG más estables que los sistemas preparados con LPMEAM y LPMEAS. A pesar que algunos estudios reportan que la lignina no es un buen emulsionante, los resultados obtenidos de su modificación estructural revelan efectos positivos al modificar la lignina insertando nuevos grupos funcionales para lograr así un mejor balance hidrofílico-lipofílico en su estructura.

Al utilizar la mezcla derivado liginico/surfactante NPE-18 en la formulación de emulsiones, se logró observar un efecto sinérgico permitiendo estabilizar las emulsiones mediante fuerzas estéricas y de repulsión obteniendo emulsiones más estables que con los surfactantes puros puros. Las mezclas de LPMEAG/NPE-18 en una proporción 70/30, LPMEAS/NPE-18 en una proporción 30/70 y LPMEAM/NPE-18 en una proporción 30/70, igualan y en algunos casos superan la estabilidad de la mezcla de surfactantes DBS/NPE-18 empleada como referencia.

Agradecimientos

El equipo de investigación agradece al CONDES-LUZ de la Universidad del Zulia (Proyecto de investigación CC-0359-11) y al Fonacit (proyecto G-20050000454) por el financiamiento recibido.

Referencias

- Chen, L.; Guangxia, W.; Huanzhen, M.; Zonghuan, Y.; Lianyi, T.; Xiangwei, L.(2008).“Synthesis and application of lignin-based copolymer LSAA on controlling non-point source pollution resulted from surface runoff”, *J. Environ. Sci.*, 20, 820-826.
- De los Santos Ramos, W.; Poznyak, T.; Chairez, I.; Córdova, I.(2009).“Remediation of lignin and its derivatives from pulp and paper industry wastewater by the combination of chemical precipitation and ozonation”, *J. Hazard. Mater.*, 169, 428-434.
- Delgado, N.; Ysambertt, F.; Chávez, G.; Bravo, B.; Márquez, N., Bullón, J.(2012).“Síntesis asistida por microondas de derivados acilados de lignina de diferentes masas molares con posible actividad superficial”, *Avances en Ciencia e Ingeniería*, 3, 3, 19-31.
- Delgado, N.; Ysambertt, F.; Montiel, C.; Chávez, G.; Cáceres, A.; Bravo, B.; Márquez, N. (2007).“Evaluación de emulsiones de crudo en agua con mezclas de surfactantes no-iónicos y aniónicos de uso potencial en la industria petrolera”, *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, 30, 2, 118-127.
- Delgado, N.; Ysambertt, F.; Montiel, C.; Infante, M.; Chávez, G.; Cáceres, A.; Bravo, B.; Márquez, N. (2007).“Influencia de aminas alifáticas cortas en la estabilidad y propiedades reológicas de emulsiones preparadas con mezclas de surfactantes no iónicos y aniónicos”, *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, 30, Ed. Especial, 126-135.
- Doczekalska, B.; Bartkowiak, M.; Zakrzewski, R.(2007).“Modification of sawdust from pine and beechwood with the succinic anhydride”, *Holz. Roh. Werkst.*, 65, 187-191.
- Eriksson, K.; Bermek, H.(2009).“Lignin, Lignocellulose, Ligninase, Applied Microbiology: Industrial”, *Encyclopedia of Microbiology*, Third Edition, (Moselio Schaechter, Editor), Oxford: Elsevier, 373-384.
- Goloub, T., Pugh, R.(2005).“The role of the surfactant head group in the emulsification process: Binary (nonionic-ionic) surfactant mixtures”, *J. Colloid Interf. Sci.*, 291, 256-262.
- Hergert, H.(1960).“Infrared spectra of lignin and related compounds. II. Conifer lignin and model compounds”, *J. Org. Chem.*,25, 405-413.
- Holladay, J.; White, J.; Bozell, J.; Johnson, D.(2007).“Top Value Added Chemicals from Biomass.Volume II: Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin”, Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) and the

- National Renewable Energy Laboratory (NREL). Edited by U.S. Department of Commerce, 5285 Port Royal Rd., Springfield, VA 22161, PNNL-16983, pp. 1, 6, 8, 16, 27, 31-33, 42-45, 48-49.
- Homma, H.; Kubo, S.; Yamada, T.; Matsushita, Y.; Uraki, Y.(2008).“Preparation and Characterization of Amphiphilic Lignin Derivatives as surfactans”, *J. Wood Chem. Technol.*, 28, 4, 270-282.
- Hüttermann, A.; Mai, C.; Kharazipour, A.(2001).“Modification of lignin for the production of new compounded materials”, *Appl. Microbiol. Biot.*, 55, 387-394.
- Kubo, S.; Kadla, J.(2003).“The Formation of Strong Intermolecular Interactions in Immiscible Blends of Poly(vinyl alcohol) (PVA) and Lignin”, *Biomacromol.*, 4, 561-567.
- Liu, C.; Sun, R.; Qin, M.; Zhang, A.; Ren, J.; Xub, F.; Ye, J.; Wu, S.(2007). “Chemical modification of ultrasound-pretreated sugarcane bagasse with maleic anhydride”, *Ind. Crop. Prod.*, 26, 212-219.
- Liu, C.; Sun, R.; Qin, M.; Zhang, A.; Ren, J.; Ye, J.; Luo, W.; Cao, Z.(2008). “Succinylation of sugarcane bagasse under ultrasound irradiation”, *Bioresource Technol.*, 99, 1465-1473.
- Maldhure, A.; Chaudhari, A., Ekhe, J.(2011).“Thermal and structural studies of polypropylene blended with esterified industrial waste lignin”, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 103, 625-632.
- Ouyang, X.; Ke, L.; Qiu, X.; Guo, Y.; Pang, Y.(2009). “Sulfonation of alkali lignin and its potential use in dispersant for cement”, *J. Disper.Sci. Technol.*,30, 1, 1-6.
- Padilla, V.; Rangel, M.; Bullón, J.; Rodríguez-Malaver, A.; González, A.; Rojas, O.(2002).“Surfaceactivity of lignin fractions obtained by membrane separation technologies of industrial”, Congreso Iberoamericano de Investigaciones en Pulpa y Papel.
- Padilla, V.; Alayón, M.; García, J.; Valdivieso, A.; Bullón, J.(2007).“Estudio experimental de la estabilidad de emulsiones o/w formadas con licor negro proveniente del proceso de pulpeo alcalino en diferentes fases orgánicas”, *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, 30, Ed. Especial, 479-484.
- Ratanakamnuan, U.; Atong, D.; Aht-Ong, D.(2012).“Cellulose esters from waste cotton fabric via conventional and microwave heating”, *Carbohydr.Polym.*, 87, 84- 94.
- Safou-Tchiam, R.; de Jéso, B.; Gervais, A.; 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”, *Ind. Crop. Prod*,26, 173-184.
- Shulga, G.; Shakels, V., Skudra, S.; Bogdanovs, V.(2011).“Environment Technology Resources”, Proceedings of the 8th International Scientific and Practical Conference, Vol. 1.
- Sjöblom, J.(2001).“Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology”, (ed). Marcel Dekker, New York, Vol. 305, pp. 455-495.

- Stewart, D.(2008).“Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics”, *Ind. Crop. Prod.*, 27, 202-207.
- Sun, W.; Sun, D.; Wei, Y.; Liu, S.; Zhang, S.(2007).“Oil-in-water emulsions stabilized by hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose: Adsorption and thickening effect”, *J.Colloid Interf. Sci.*, 311, 228-236.
- Xiao, B.; Sun, X.; Sun, R.(2001).“The chemical modification of lignins with succinic anhydride in aqueous systems”, *Polym. Degrad. Stabil.*, 71, 223-231.
- Xiao-Feng, S.; Bin, X.; Baird, M.(2006).“Modification and characterization of fibers of three sandy willow shrub species”, *Forestry Studies in China*, 8, 3, 16-21.
- Ysambertt, F.; Delgado, N.; González, T.; Bravo, B.; Chávez, G.; Márquez, N.; Infante, M.(2009).“Reacciones de esterificación-sulfonación asistida por microondas de ligninas kraft: Influencia de los cambios estructurales sobre la tensión superficial”, *Ciencia*, 17, 3, 255-266.
- Zhao, B.; Chen, G.; Liu, Y.; Hu, K.; Wu, R.(2001).“Synthesis of lignin base epoxy resin and its characterization”, *J.Mater. Sci. Lett.*, 20, 859- 862.