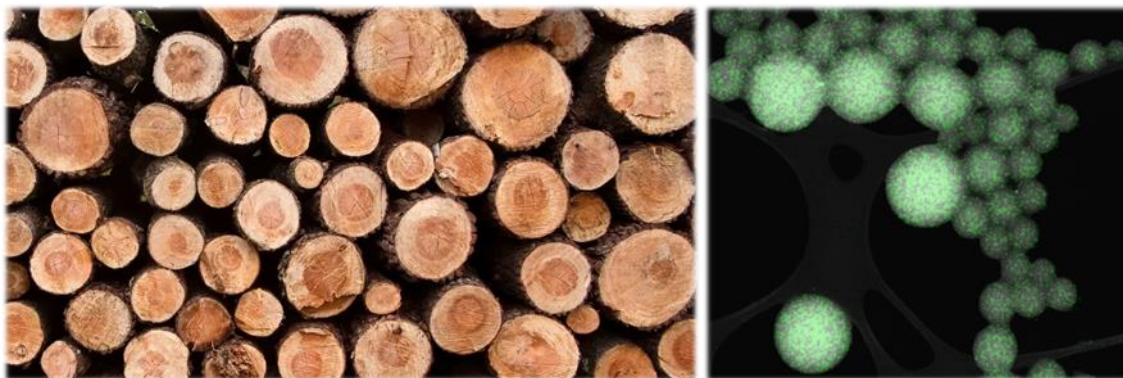


TRABAJO DE FIN DE GRADO



**REVALORIZACIÓN DE DESECHOS INDUSTRIALES:
PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS HÍBRIDAS
COMBINANDO LIGNINA Y AZUFRE**



**TRABAJO SUPERVISADO POR EL Dr. ADRIAN MORENO GUERRA Y
EL Dr. GERARD LLIGADAS PUIG**

DEPARTAMENT DE QUÍMICA ANALÍTICA I QUÍMICA ORGÀNICA



**UNIVERSITAT ROVIRA i VIRGILI
Facultat de Química**

ROBERT ALEXANDRU CHIRITOIU

2024

Treball de Fi de Grau

AUTORITZACIÓ

per al dipòsit de la memòria del Treball de Fi de Grau
per a la seva avaluació i defensa

Nom de l'alumne/a: Robert Alexandru Chiritoiu


Títol del TFG: Revalorización de Desechos Industriales: Preparación de Nanoparticulas Híbridas Combinando Lignina y Azufre

Nom del director/a del treball: Adrian Moreno Guerra / Gerard Lligadas Puig

Data: 10/06/2024

Signatura:

Firmado por
Adrian Moreno
Guerra el día
10/06/2024

Gerard Lligadas
Puig - DNI
14268536A (TCAT)  Firmado digitalmente
por Gerard Lligadas Puig
- DNI 14268536A (TCAT)
Fecha: 2024.06.10
12:41:40 +02'00'

Nom del/de la tutor/a acadèmic/a (si s'escau):

Data:

Signatura:

ÍNDICE

1. Abstract.....	1
2. Introducción y parte teórica.....	2
2.1 Motivación	2
2.2 Lignina: Origen, características y potencial para el desarrollo	3
2.3 Nanopartículas de lignina (NPL).....	5
2.4 Vulcanización inversa: Revalorización del azufre para obtener polímeros de alto valor añadido	8
3. Objetivos	10
4. Parte experimental	11
4.1 Materiales.....	11
4.2 Instrumentación.....	11
4.2.1 RMN.....	11
4.2.2 IR.....	11
4.2.3 DSC.....	11
4.2.4 TGA.....	11
4.2.5 DLS	12
4.2.6 TEM.....	12
4.2.7 HRTEM.....	12
4.3 Procedimientos experimentales.....	12
4.3.1 Síntesis de esteres de lignina.....	12
4.3.2 Síntesis de polímeros híbridos de lignina y azufre.....	13
4.3.3 Preparación de partículas híbridas de lignina y azufre.....	13
5. Resultados y discusión.....	15
5.1 Esterificación de la lignina de madera blanda (SKL) con cloruro de oleoil: Síntesis de esteres de lignina (Lig-OI)	15
5.2 Vulcanización inversa de Lig-OI: Síntesis de polímeros híbridos de lignina y azufre (Lig-OI-S)	21
5.3 Preparación de nanopartículas híbridas de lignina y azufre (NPLS)	27
6. Conclusiones.....	31
7. Trabajo futuro	32
8. Referencias	33
9. Acrónimos.....	36

1. Abstract

ENGLISH

Lignin, the second most abundant biopolymer on earth after cellulose, possesses numerous attractive properties, such as high antioxidant and antibacterial activity and the ability to absorb ultraviolet radiation. However, in the paper industry, it is considered waste and is mostly burned to recover energy in the cellulose purification process. This is due to the high structural complexity of lignin, which hinders the development of advanced materials based on this valuable natural resource.

In the present bachelor's thesis, we have succeeded not only in valorizing lignin but also sulfur, another byproduct of the petroleum industry. Through simple and scalable chemical modifications of the lignin structure and the inverse vulcanization process, hybrid lignin-sulfur polymers have been obtained. These have been used as precursors for the formation of hybrid colloidal nanoparticles of great interest for water purification and the development of innovative adhesives.

CASTELLANO

La lignina, el segundo biopolímero más abundante en la tierra después de la celulosa, tiene numerosas propiedades atractivas, como una elevada actividad antioxidante y antibacteriana, y la capacidad de absorber radiación ultravioleta. No obstante, en la industria del papel, se considera un desecho y mayormente se quema para recuperar energía en el proceso de purificación de la celulosa. Esto se debe a la alta complejidad estructural de la lignina, que dificulta el desarrollo de materiales avanzados basados en este preciado recurso natural.

En el presente trabajo de fin de grado, se ha logrado no solo valorizar la lignina, sino también el azufre, otro subproducto de la industria del petróleo. Mediante sencillas y escalables modificaciones químicas en la estructura de la lignina y el proceso de vulcanización inversa, se han obtenido polímeros híbridos de lignina y azufre, que se han utilizado como precursores para la formación de nanopartículas híbridas coloidales de alto interés para la purificación de agua y el desarrollo de nuevos adhesivos.

CATALÀ

La lignina, el segon biopolímer més abundant a la terra després de la cel·lulosa, té nombroses propietats atractives, com una elevada activitat antioxidant i antibacteriana, i la capacitat d'absorbir radiació ultraviolada. No obstant això, a la indústria del paper, es considera un rebuig i majoritàriament es crema per recuperar energia en el procés de purificació de la cel·lulosa. Això és degut a l'alta complexitat estructural de la lignina, que dificulta el desenvolupament de materials avançats basats en aquest preat recurs natural.

En aquest treball de fi de grau, s'ha aconseguit no només valoritzar la lignina, sinó també al sofre, un altre subproducte de la indústria del petroli. Mitjançant senzilles i escalables modificacions químiques en l'estructura de la lignina i el procés de vulcanització inversa, s'han obtingut polímers híbrids de lignina i sofre, que s'han utilitzat com a precursores per a la formació de nanopartícules híbrides col·loïdals d'alt interès per a la purificació d'aigua i el desenvolupament de nos adhesius.

2. Introducción y parte teórica

El presente Trabajo de Fin de Grado se ha desarrollado en el área de Química Orgánica del Departament de Química Analítica i Química Orgànica de la Universitat Rovira i Virgili, en el grupo de investigación SUSPOL. El grupo de investigación se centra en el desarrollo de materiales poliméricos funcionales derivados de recursos renovables.

2.1 Motivación

Los polímeros tradicionales derivados de los combustibles fósiles se han vuelto indispensables en la existencia humana contemporánea debido a sus excepcionales atributos químicos y físicos. Estos atributos los dotan de propiedades versátiles como ligereza, durabilidad, resistencia y una gran estabilidad en condiciones adversas como son las altas temperaturas y pH extremos. Debido a todos estos factores no es de extrañar que hayan conseguido reemplazar de forma exitosa numerosos materiales y sustancias, como pueden ser los implementos desechables, materiales de embalaje, mobiliario o componentes de maquinaria entre otros.¹

La producción global de polímeros en 2022 se disparó a 400 millones de toneladas, con previsiones que auguran una escalada aún mayor (Plastic Europe 2024).² Sin embargo, debido a su popular y elevado consumo, la proliferación de la fabricación de los polímeros ha empezado a levantar preocupaciones ambientales. Las principales preocupaciones radican en su origen no renovable, su naturaleza no biodegradable y su alta estabilidad estructural, lo que lleva a su acumulación en el medio ambiente y supone una amenaza para la vida terrestre y marina.³ A pesar de que la vía del reciclaje surge como una opción muy atractiva y ventajosa para poder conseguir una disminución en su producción haciendo uso de los materiales ya desechados, en el caso de los termoplásticos, solo una fracción mínima de plásticos (el 9% del plástico total) se recicla.⁴ Este hecho es debido al elevado coste del proceso en sí mismo, que a veces supera el valor del material a reciclar en cuestión, y la consiguiente disminución en el rendimiento mecánico, dando lugar a materiales poliméricos de bajo valor añadido.⁵ En este contexto, la mayoría de los polímeros se desechan en vertederos donde su descomposición es lenta, o se incineran para la recuperación de energía, un método que contribuye a la generación de subproductos peligrosos, además de ser económicamente costoso, lo que claramente no está alineado con los principios de la economía circular.⁶

Ante los desafíos y preocupaciones ambientales asociados a la producción de polímeros derivados de combustibles fósiles, junto con el creciente cambio de rumbo hacia el desarrollo de sociedades cada vez más conscientes en el desarrollo de bioeconomías, los investigadores se han visto obligados a explorar metodologías novedosas para producir polímeros derivados de fuentes biológicas, también conocidos como biopolímeros. Estos biopolímeros se caracterizan por su alta biodegradabilidad, y la utilización de biomasa vegetal o recursos renovables como precursores para su producción. En los últimos años, se han realizado esfuerzos extensos para desarrollar nuevas rutas sintéticas a partir de la biomasa vegetal, comúnmente conocida como biomasa lignocelulósica «que comprende celulosa, hemicelulosa y lignina» para obtener materiales poliméricos avanzados.⁷ Estos esfuerzos e interés se deben principalmente a su no competitividad alimentaria, alta rentabilidad, renovabilidad, neutralidad de carbono y amplia disponibilidad. Por ejemplo, diversos procesos como la pirólisis, oxidación, hidrogenación, gasificación y conversión microbiana se han utilizado para la despolimerización de la lignina, produciendo valiosos compuestos de bajo peso molecular, como son el fenol, vainillina, guaiacol, *p*-cresol y catecoles.⁸ Muchos de estos

compuestos sirven como materiales de partida cruciales para la síntesis de biopolímeros innovadores utilizando diferentes métodos de polimerización para aplicaciones diversas que pueden ir desde adhesivos para materiales estructurales o soporte para materiales biomédicos. De manera similar, el aislamiento de fracciones ricas en azúcares de la celulosa y la hemicelulosa, seguido de su despolimerización, ofrece acceso a azúcares monoméricos C5/C6, que sirven como plataforma para la producción de productos químicos y biopolímeros de alto valor añadido.⁹

No obstante, todos estos biopolímeros desarrollados tienen en común el requerimiento de un paso previo de despolimerización de la materia prima «celulosa, lignina...», el cual acostumbra a ser costoso y puede llegar a impedir la potencial transferencia de los materiales desarrollados a nivel de laboratorio a un nivel superior, como es el industrial.¹⁰ Por lo tanto, no es sorprendente que en los últimos años la tendencia a desarrollar nuevas metodologías para el uso directo de las materias primas minimizando sus modificaciones químicas este en alza. En lo que se refiere a la celulosa y hemicelulosa, numerosas aplicaciones se han descrito, destacando el empaquetamiento de alimentos, purificación de aguas e incluso aislamiento térmico debido a su estructura relativamente ordenada, alta compatibilidad con matrices poliméricas y alto rendimiento en su extracción.^{9,11} En cuanto a la lignina, y a pesar de su alto potencial, la mayoría se emplea como combustible en la industria papelera debido a su alta complejidad y variabilidad estructural, junto a la dificultad de producir materiales poliméricos compuestos debido a su alta incompatibilidad con otras matrices poliméricas.¹² A pesar de que en los últimos años se ha avanzado considerablemente en la valorización de lignina en materiales poliméricos avanzados, aún quedan muchos retos por abordar especialmente en lo que se refiere a los materiales híbridos de lignina para aplicaciones avanzadas.

En este contexto, la principal motivación de este trabajo es la valorización de la lignina y la producción de nanomateriales híbridos usando otro subproducto abundante de la industria del petróleo como es el azufre. En las siguientes secciones se introducirá brevemente la importancia de la lignina, las nanopartículas coloidales de lignina y la vulcanización inversa, ya que son los pilares básicos del trabajo propuesto.

2.2 Lignina: Origen, características y potencial para el desarrollo

La lignina es el segundo biopolímero más abundante de la tierra, solo por detrás de la celulosa, siendo también el biopolímero aromático más abundante, con una estructura que contiene alrededor del 60% de carbono en peso.¹³ En la naturaleza, la lignina ejerce de componente principal de las paredes celulares de las plantas junto con la celulosa y la hemicelulosa (Figura 1). Su rol reside en actuar como nexo y punto de unión entre la celulosa y la hemicelulosa aumentando así la rigidez de las plantas y árboles, facilitando el transporte de agua y otorgando protección contra el ataque externo de patógenos e insectos.¹⁴

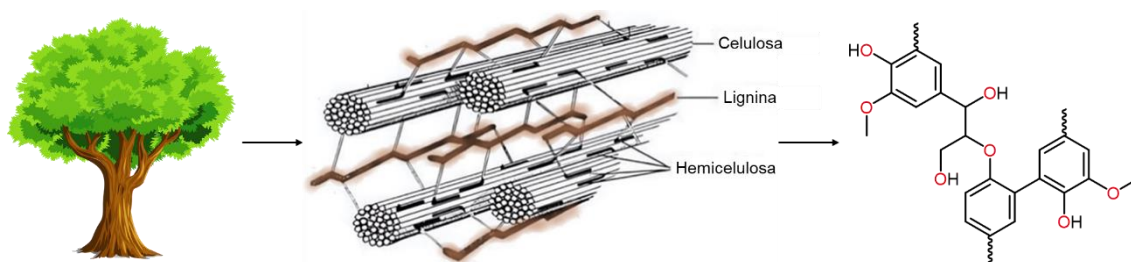


Figura 1. Distribución de la lignina en la biomasa lignocelulósica y un ejemplo representativo de la estructura de la lignina. Nota: No dibujado a escala real.

La biosíntesis de la lignina se produce a partir de tres monómeros, el alcohol *p*-cumarílico, el alcohol coniferílico y el alcohol sinapílico, también conocidos como monolignoles.¹⁵ La síntesis se da mediante la deshidrogenación iniciada por enzimas, seguida por el acoplamiento radicalario y las reacciones de dimerización, lo que resulta en un material amorfo y tridimensional (3D) con enlaces éter y carbono-carbono (Figura 2).¹⁵ Es imposible proporcionar una estructura molecular exacta de la lignina porque los diferentes procesos de aislamiento causan cambios estructurales e inserción de nuevos grupos funcionales. Así mismo, la cantidad de lignina y monolignoles que están presentes como unidades residuales conocidas como, *p*-hidroxíleno (H), guaiacilo (G) y sinapilo (S), dependen de la planta. Por ejemplo, en la madera blanda (SW) el contenido de lignina suele rondar entre 25 y 39% y está mayormente compuesta por unidades S, mientras que en la madera dura (HW) el contenido de lignina ronda en torno al 20 a 25% y está compuesta en su mayoría por unidades G.¹⁵ Además, la lignina suele ser referida como polímero, pero las ligninas técnicas aisladas también pueden considerarse como mezclas de oligómeros. No cabe decir, que esta alta variabilidad y complejidad estructural representa el mayor desafío en el momento de producir materiales avanzados derivados de este biopolímero.

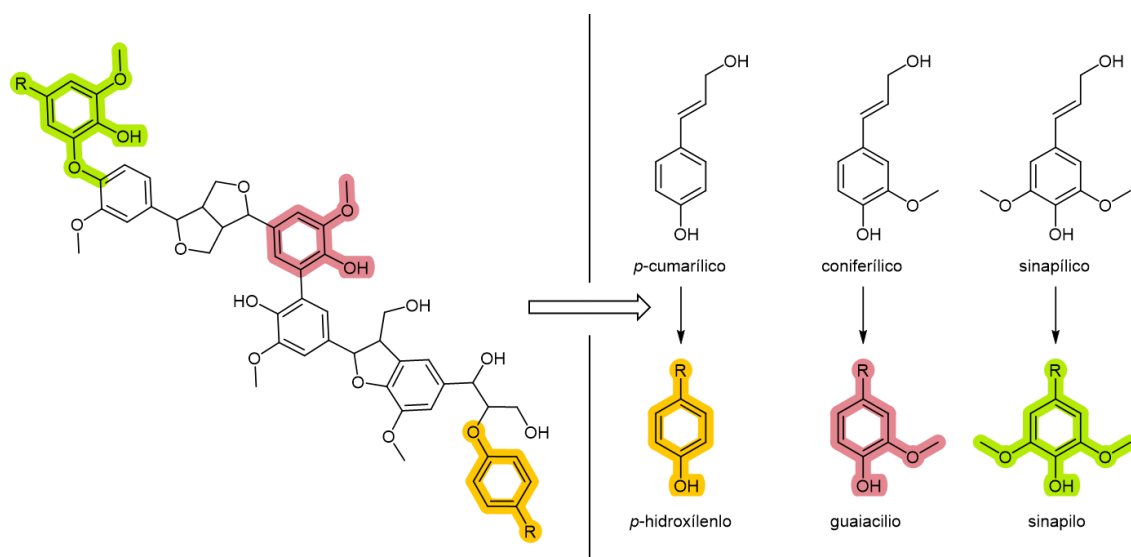


Figura 2. Estructura modelo de la lignina con sus respectivas subestructuras y los precursores monoméricos de esta.

Como método de obtención de la lignina podemos encontrar distintas vías, ya que se puede obtener directamente de la fuente botánica o mediante procesos físico-químicos en la industria del papel. Es la lignina obtenida a partir del tratamiento industrial a la que nos interesa encontrarle un mayor valor, ya que es de donde se obtiene la mayor parte de lignina que luego acaba desechada.

Dependiendo de cómo es el proceso físico-químico de la separación de la lignina se obtienen diferentes ligninas técnicas. Hay 4 tipos de ligninas técnicas que podemos encontrar según el tratamiento utilizado.

Kraft. La mayor parte de la lignina se extrae mediante este método, en presencia de licor blanco, un disolvente alcalino fuerte, se rompen los enlaces de la lignina con la celulosa, fraccionando así también la molécula de lignina en cadenas más pequeñas que presentan tioles alifáticos y que, por lo tanto, contienen trazas de azufre.¹⁶

Sulfito. Este proceso es parecido al anterior reemplazando el medio alcalino por un medio ácido dando así lugar a lignina que presenta grupos con sales de ácido sulfónico en las cadenas alifáticas laterales, que le confieren una alta solubilidad en agua.¹⁶

Soda. La lignina obtenida mediante este método se parece a la obtenida mediante el proceso Kraft, ya que se somete a un proceso de cocción similar, con la diferencia de que la lignina obtenida en este caso no contiene azufre, cosa que hace que se parezca más a la lignina natural, y la hace más apta para la modificación química y para su uso en aplicaciones directas.¹⁶

Organosolv. También conocido como la pulpa con solvente, ya que se utilizan disolventes orgánicos como el ácido acético o el etanol y agua como líquido de cocción de la madera, dando así una lignina fraccionada y con una estructura y peso molecular más definido dependiendo del disolvente que se use. Normalmente, la lignina obtenida por este método tiene una elevada solubilidad en disolventes orgánicos, lo cual la hace atractiva para uso a nivel de laboratorio. No obstante, el coste es más elevado y por lo tanto la producción más escasa.¹⁶

Entre los principales atractivos de la lignina, reside un alto porcentaje de carbono (>60%), capacidad para bloquear la radiación ultravioleta, debido a su alta cantidad de anillos aromáticos, y una alta capacidad antioxidante y antimicrobial conferida por sus grupos fenoles.¹⁷ Estructuralmente hablando la lignina no ofrece una gran gama de grupos funcionales disponibles para realizar reacciones químicas. De hecho, los únicos que se encuentran en gran porcentaje son los alcoholes alifáticos y aromáticos (fenoles). Por lo tanto, no sorprende que la mayoría de los materiales basados en lignina se obtengan a partir de reacciones de esterificación o eterificación. Mientras que cuando el objetivo es introducir nuevos grupos funcionales, las reacciones más populares son la aminación, nitración y la hidroalquilación.¹⁸

2.3 Nanopartículas de lignina (NPL)

La lignina posee innumerables propiedades atractivas para aplicaciones industriales. Sin embargo, su utilización a gran escala y valorización se ha visto obstaculizada debido a su estructura química extremadamente compleja y heterogénea, que en parte surge a causa del pretratamiento de la biomasa y de las reacciones químicas secundarias durante los procesos de extracción de la pulpa de madera.¹² En este contexto, y como alternativa a estos problemas se desarrollaron las nanopartículas de lignina (NPL) que a diferencia de la lignina cruda presentan características mejoradas como la estabilidad en dispersiones acuosas (pH 3-9),¹⁹ debido a su tamaño submicrométrico y a la repulsión electrostática entre los grupos de ácido carboxílico ionizados en sus superficies. Esta carga superficial aniónica, junto con una forma esférica bien definida y una gran relación superficie-masa, las ha convertido en candidatas viables para modificaciones físicas mediante la adsorción de compuestos cargados positivamente como enzimas o polímeros.^{20,21} Estas inherentes características de las NPL han contribuido a su diseminación y aplicación en muchas áreas y materiales diferentes, como la biomedicina, la purificación de agua, los materiales nanocompuestos y la biocatálisis entre muchas otras.^{12,22,23} Las NPL también tienen el potencial de actuar como sustituto a las nanopartículas poliméricas sintéticas, partículas que se utilizan en muchas aplicaciones tecnológicas debido a su química de superficie ajustable que permite interacciones con interfaces sólidas, líquidas y gaseosas, pero las cuales provienen de fuentes fósiles y presentan a menudo poca biodegradabilidad.¹⁹ Así, la producción de nanopartículas de lignina surge como una prometedora alternativa para

extender el potencial de la lignina, antaño lastrado por la incompatibilidad y dificultad de modificar la lignina en estado sólido.

En cuanto a la preparación de las NPL, existen diferentes metodologías, las cuales se pueden clasificar en dos grupos, las nanopartículas obtenidas por la vía “seca” y las nanopartículas obtenidas por vía “húmeda”.

La obtención de NPL mediante la vía “seca” se consigue a partir del secado controlado de soluciones de lignina diluidas, ya que de hacerse de forma no controlada da margen a la formación de “partículas” irregulares y de tamaño heterogéneo. En la vía “seca” podemos destacar la obtención mediante uso de aerosoles, el cual consiste en la evaporación controlada de gotitas atomizadas de una solución acuosa de lignina y su posterior agregación dando lugar a partículas de elevado tamaño (400-500 nm) en la interfaz líquido-aire.²⁴

La obtención de NPL por la vía “húmeda” abarca más metodologías de preparación, pero las más empleadas son el método de la acidificación y el método de intercambio de disolvente. El primer método se basa en la acidificación de una solución alcalina de lignina, haciendo así que las nanopartículas precipiten, pero dado que los grupos encargados de la estabilización de las nanopartículas (ácidos carboxílicos) también acaban siendo protonados, la estabilización electrostática no existe y por lo tanto las partículas, que son irregulares debido a su rápida precipitación, acaban sedimentando.¹²

La obtención de las nanopartículas mediante intercambio de disolvente es el método más usado ya que genera NPL con un tamaño uniforme, forma esférica y elevada estabilidad ya que los grupos ácido carboxílicos siguen ionizados y por lo tanto mantienen la repulsión electrostática entre partículas. En esta metodología la lignina se disuelve en un disolvente orgánico (normalmente tetrahidrofurano o acetona) y se vierte rápida o gradualmente en una solución acuosa o viceversa formando las nanopartículas espontáneamente. La formación de NPL se produce mediante la agregación de la lignina, inducida por interacciones hidrofílicas no covalentes, como los puentes de hidrógeno intra e intermoleculares, e interacciones hidrofóbicas, principalmente interacciones de apilamiento π - π provenientes de los anillos aromáticos, cuando se reduce la fracción de volumen del disolvente orgánico (Figura 3). Por lo tanto, la formación de las NPL está esencialmente gobernada por el tamaño molecular y la (in)solubilidad de las moléculas de lignina, de manera que las partículas estables tienen núcleos relativamente más hidrofóbicos compuestos por moléculas de lignina de mayor peso molecular y superficies formadas por moléculas de lignina relativamente más pequeñas enriquecidas con grupos hidrofílicos.¹⁹

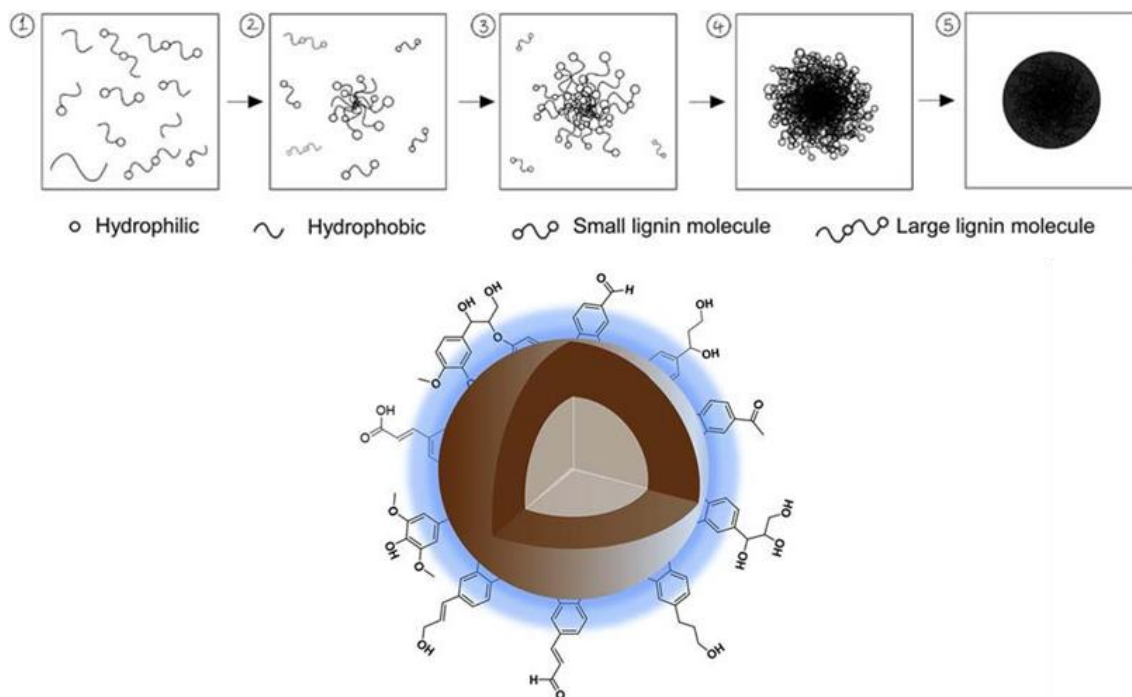


Figura 3. Esquema del proceso de autoensamblaje y estructura representativa de las NPL. Adaptada de ref. 25.

Las partículas de lignina tienen diversas aplicaciones y mejoras respecto a su contraparte, la lignina sólida como se ha comentado anteriormente. De las primeras aplicaciones que se le pudo encontrar a las NPL es de dispersantes, o también conocidos como emulsionantes,²⁶ tensioactivos o plastificantes,²⁷ según el campo de aplicación por ejemplo alimentación, construcción civil o sanidad. Básicamente ayudan al proceso de mezcla de dos fases inmiscibles, disminuyendo la tensión interfacial de los dos líquidos.¹²

Dado que ya se sabía de la absorción de rayos UV de la lignina, otra de las aplicaciones que nos proporcionan estas nanopartículas son como ingrediente para cremas de protección solar, donde se puede observar que la lignina otorga más del 95% de protección UV, además de que en forma de partículas se obtuvo un mejor potencial de bloqueo de rayos UV respecto a la lignina no procesada.²⁸

Algunos usos adicionales que se le da a las NPL es como adhesivo, tanto técnico, ya que la principal función de la lignina en la pared vegetal de los árboles es mantener unidas las fibras, como biomédico ya que los hidrogeles de las partículas presentan una buena adhesión a tejidos epiteliales.^{29,30} Además, dadas sus características como antioxidante, protección a la radiación UV, agente antimicrobiano y agente retardante de llama, entre otras, la preparación de materiales nanocompuestos también ha sido explorada con éxito, ya que las NPL tienen a diferencia de la lignina sólida una mejor compatibilidad con matrices poliméricas.³¹

Otras aplicaciones residen en su uso para purificar agua y la preparación de partículas híbridas inorgánicas para la elaboración de baterías.^{32,33} Estos ejemplos muestran que las partículas esféricas de lignina pueden abarcar un gran campo de aplicaciones, algunas de las cuales impensables hace años cuando se tenía en mente el uso de lignina sólida.¹²

2.4 Vulcanización inversa: Revalorización del azufre para obtener polímeros de alto valor añadido

El azufre elemental es uno de los desechos principales fruto de la desulfuración de las industrias del petróleo y del gas natural, produciendo al año una media de 70 millones de toneladas de este.³⁴ A pesar de sus usos directos como fertilizante, para la formulación de la pólvora y más recientemente en la industria del caucho, sigue acumulándose en grandes cantidades.³⁵ Es por este motivo que en los últimos tiempos se ha intentado encontrar otros usos más amplios y de este modo poder revalorizarlo.

Se sabe que el azufre elemental se encuentra en condiciones ambientales principalmente en forma de anillos de 8 unidades (S_8), este no presenta una gran solubilidad a excepción de muy pocos casos donde se puede llegar a disolver un poco, como en el caso de ciertos disolventes aromáticos o algunos líquidos iónicos. También se sabe que a 120 °C se da la fusión del azufre y que alcanzando una temperatura de 160 °C el anillo se abre provocando una polimerización de apertura de anillo (ROP).

Dada la amplia disponibilidad del azufre y el gran campo que abarcan los polímeros, se ha optado por estos como vía hacia el reciclaje a gran escala de residuos de azufre. En primera instancia se propuso crear polímeros mediante la autopolimerización del azufre iniciada por radicales de los extremos de la cadena, los cuales se dan al calentar el azufre como ya se ha mencionado anteriormente, el problema de este método es la despolimerización causada por la recombinación de los radicales terminales de azufre, expulsando anillos S_8 u otras especies de azufre cíclicas.³⁶ En este contexto se introdujo el concepto de vulcanización inversa, el método más empleado actualmente dentro del campo, y también más recientemente la ruta RASP (polimerización de haluro de arilo/azufre inducida por radicales) la cual amplía el alcance del sustrato más allá de las olefinas necesarias para la ruta tradicional de vulcanización inversa.³⁷ Mediante estos métodos se han llevado a cabo extensas investigaciones para obtener materiales de alto valor añadido adquiriendo propiedades beneficiosas del azufre, como podría ser la captación de mercurio para la purificación de agua, la posibilidad de crear materiales antimicrobianos, baterías, entre muchos otros, además de proporcionar la posibilidad de reparar y reciclar los materiales, mediante la reversibilidad de los enlaces azufre-azufre cuando son sometidos a altas temperaturas.^{36,38}

A diferencia de la vulcanización clásica, donde se utiliza azufre elemental en cantidades relativamente pequeñas para entrecruzar los polímeros y dar elasticidad al caucho, en la vulcanización inversa se pretende obtener polímeros con alto contenido en azufre, siendo estos unos niveles de más del 50% en peso.³⁹ La vulcanización inversa es una ruta excepcional para la copolimerización del azufre con moléculas discretas que contengan dobles enlaces, además es importante mencionar que desde el punto de vista de la sostenibilidad la reacción no suele precisar de disolvente además de tener una economía atómica buena dado que se incorpora todo el material de partida en el producto final.⁴⁰

En la Figura 4 se puede observar el mecanismo general de la vulcanización inversa. Al someter al azufre a una temperatura superior de los 160 °C este primero funde y luego el anillo se abre mediante un proceso de escisión homolítica generando radicales libres, los cuales se encargan de catalizar el subsiguiente proceso de apertura del azufre dando lugar a una cadena lineal de polisulfuro. En este punto se suele añadir una molécula multifuncional conteniendo dos o más dobles enlaces que provoca que los radicales activos del polisulfuro ataquen el doble enlace de la molécula dando lugar a la formación de un enlace C-S y a un radical que se sitúa en la molécula. Mediante este radical se da

otra unión de cadena de azufre, dando lugar a la etapa conocida como la propagación, y de este modo se obtiene un copolímero entrecruzado entre la molécula y el azufre. Este proceso finaliza mediante la terminación, que se da por el acoplamiento de dos radicales libres en crecimiento resultando en un polisulfuro estable.⁴¹

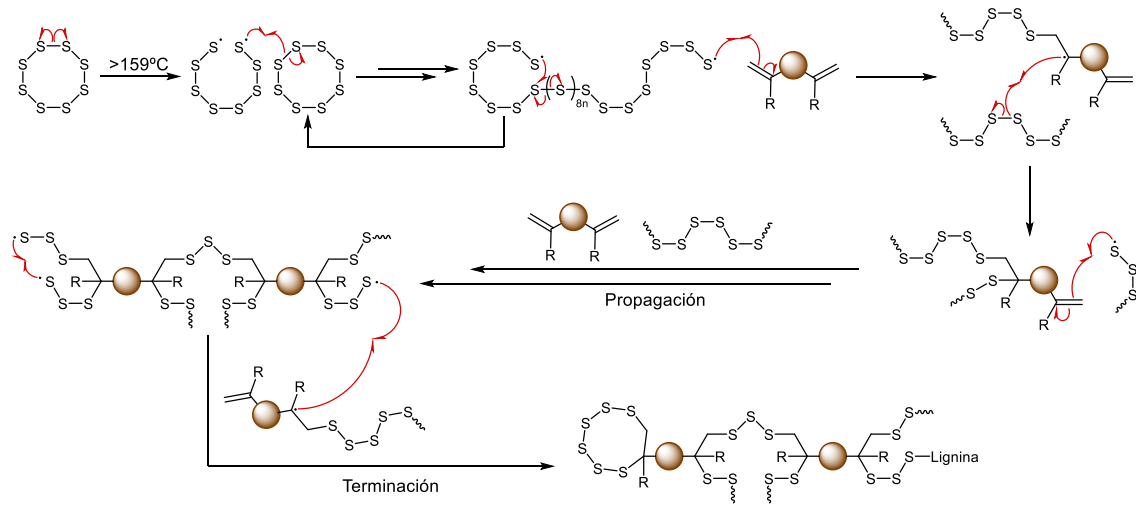


Figura 4. Esquema general de reacción de la vulcanización inversa. Adaptada de ref. 41.

3. Objetivos

El objetivo principal de este Trabajo de Fin de Grado es el de obtener partículas híbridas combinando lignina modificada y azufre, obteniendo de este modo nuevos compuestos con diferentes propiedades y consiguiendo así revalorizar la lignina y el azufre.

En la Figura 5 podemos ver claramente los tres objetivos específicos que se han llevado a cabo durante la estancia en el laboratorio.

- Esterificar la lignina en diferentes grados usando cloruro de oleoilo, para así obtener una lignina que contenga una cantidad considerable de dobles enlaces, que pueda servir como material de partida para la vulcanización inversa (Figura 5 A).

- Estudiar la vulcanización inversa de la lignina esterificada, buscando el procedimiento más sostenible posible (Figura 5 B). Se pretende obtener materiales donde la incorporación del azufre sea completa y que muestren elevada solubilidad en medio orgánico para la posterior preparación de nanopartículas.

- Por último y lo más importante, la preparación de las nanopartículas híbridas mediante la metodología de intercambio de disolvente (Figura 5 C).

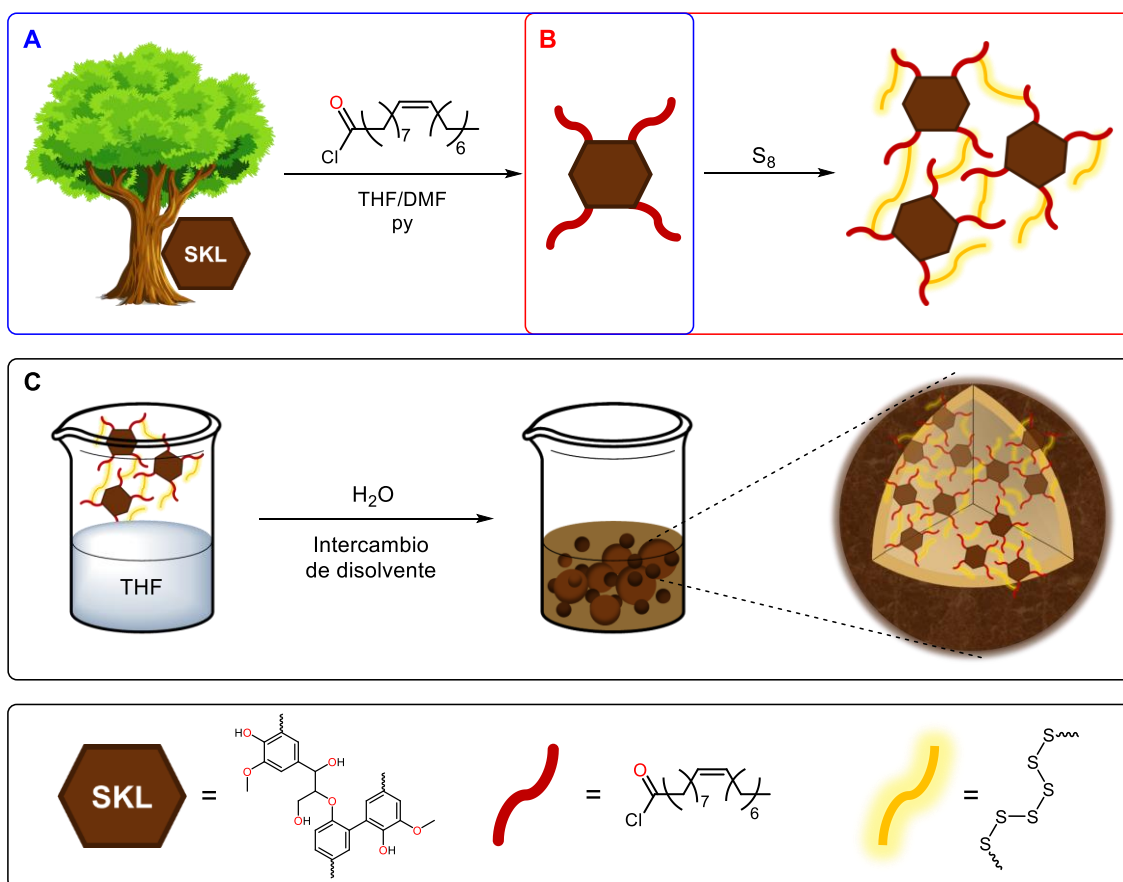


Figura 5. Esquema general del proceso para obtener nanopartículas híbridas de lignina y azufre. (A) Obtención de la lignina esterificada mediante la modificación de la lignina. (B) Ruta de obtención del material híbrido a partir de lignina esterificada y azufre mediante vulcanización inversa. (C) Preparación de las nanopartículas mediante la metodología de intercambio de disolvente.

4. Parte experimental

En la presente parte experimental se encuentran descritos todos los reactivos, pasos sintéticos e instrumentos utilizados a lo largo de este trabajo.

4.1 Materiales

Los reactivos, disolventes y otros productos utilizados durante la parte experimental de la tesis fueron obtenidos mediante proveedores comerciales, en caso de ser necesario los materiales también fueron destilados con el fin de eliminar el agua o impurezas que pudieran tener, dichos materiales los podemos encontrar a continuación.

La lignina de madera blanda (SKL) fue obtenida de UPM Biochemicals y se utilizó como materia prima principal. El tetrahidrofurano (THF) (99%), la *N,N*-dimetilformamida (DMF), el diclorometano (DCM) (99%), el etanol (EtOH), la sal común (NaCl) y el sulfato de magnesio anhidro ($MgSO_4$) fueron adquiridos por Scharlab. La *N,N*-dimetil-lactamida (DML) fue obtenido de BASF. El cloroformo deuterado ($CDCl_3$) se compró en Eurisotop. La acetona (99%) fue comprada a ICOPRESA. El azufre (S_8), el cloruro de oleoil ($\geq 89\%$), el dimetilsulfóxido (DMSO), la piridina (py) ($\geq 99.0\%$), el 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (99%), la imida del ácido *N*-hidroxi-5-norborneno-2,3-dicarboxílico (NHND) (97%), el acetilacetato de cromo (III) (97%), el 2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxafosfolano (95%), y el dietilditiocarbamato de zinc (97%) fueron comprados a Sigma-Merck.

4.2 Instrumentación

En este apartado se describe la instrumentación utilizada para caracterizar todos los productos obtenidos a lo largo del trabajo.

4.2.1 RMN

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones (1H RMN) se registraron en un instrumento Varian VNMR-S400 de 400 MHz para 1H a 25 °C en el disolvente deuterado indicado. Todos los desplazamientos químicos se indican en la escala δ en ppm utilizando el disolvente residual como patrón interno ($CDCl_3 = 7,26$).

4.2.2 IR

Los espectros IR se registraron en un espectrofotómetro FTIR Bomem Michelson MB 100 con una resolución de 4 cm^{-1} en modo de absorbancia. Para determinar los espectros FTIR se utilizó un accesorio de reflexión total atenuada (ATR) con control térmico y un cristal de diamante.

4.2.3 DSC

Las medidas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevaron a cabo en un instrumento Mettler DSC3+ utilizando N_2 como gas de purga ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y velocidades de enfriamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en un rango de temperatura de -50 a $250\text{ }^\circ\text{C}$ durante tres ciclos. La segunda curva de calentamiento se utilizó para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g). Los polímeros se introdujeron en bandejas de aluminio antes de las mediciones (de 5 a 10 mg). La calibración se realizó utilizando un patrón de indio (calibración del flujo de calor) y un patrón de zinc (calibración de la temperatura).

4.2.4 TGA

Los análisis termogravimétricos (TGA) de las muestras se llevaron a cabo con un Mettler TGA/SDTA851e/LF/1100 con N_2 como gas de purga en un rango de temperatura de 30 a $600\text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de barrido de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.2.5 DLS

Las mediciones de dispersión dinámica de la luz (DLS) se realizaron a temperatura ambiente en un Zetasizer Nano ZS (Malvern, Reino Unido). No se vio necesaria la dilución de las NPLS antes del análisis.

4.2.6 TEM

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se registraron en un microscopio TEM JEOL JEM-1011 que funcionaba con una tensión de aceleración de 200 kV. Las dispersiones coloidales de las NPLS se diluyeron previamente por un factor de 1:40, seguido de la deposición y evaporación sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono.

4.2.7 HRTEM

Se utilizó un JEOL F200 TEM ColdFEG operando a 200kV para la caracterización por microscopía electrónica de transmisión. Las imágenes TEM se adquirieron con una cámara Gatan OneView, un detector basado en CMOS y acoplado con fibra óptica de 4096 x 4096 píxeles. Se utilizó el programa Gatan Digital Micrograph para procesar las imágenes (S)TEM. Las imágenes STEM (1024 x 1024 píxeles) se registraron con los detectores de campo claro (BF) y de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF) de JEOL con una longitud de cámara de 200 mm. Las muestras se insertaron en un soporte de doble inclinación de berilio JEOL para la espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS). El mapeo STEM-EDS se registró con un detector EDS Centurio con un área efectiva de 100 mm² y 133 eV de resolución energética. Los mapas STEM-EDS (512 x 512 píxeles) se procesaron con el software JEOL Analysis.

4.3 Procedimientos experimentales

En este apartado se describe el procedimiento y los pasos que se han dado en la preparación de la lignina esterificada (Lig-OI), del compuesto híbrido de lignina y azufre (Lig-OI-S) y las nanopartículas híbridas de lignina y azufre (NPLS).

4.3.1 Síntesis de esteres de lignina

Se utiliza 2,5 o 5 g de lignina (SKL) (6,21 mmol/g de grupo OH) dependiendo de la cantidad que se quiera obtener. En el caso de utilizar 5 g de lignina se usa como disolvente una mezcla de THF y DMF anhidros en una proporción de 30 mL y 3,75 mL (15 y 3,75 mL en caso de 2,5 g) respectivamente, para poder así disolver toda la lignina y asegurar que la lignina reaccione correctamente. En un matraz Schlenk de 50 mL se añade la lignina previamente pesada en una balanza analítica. Hacemos el montaje, para así obtener un sistema bajo argón, añadimos al matraz los mL de THF y de DMF necesarios ayudándonos de jeringuillas, las cuales se deben purgar antes con argón. Luego se utiliza una cantidad en exceso de piridina (py) 1,6 mL para 5g (31,6 mmol), para poder así desprotonar los alcoholes fenólicos, una vez añadido se deja a 50 °C agitando con un imán durante 30 minutos. Pasado este tiempo se añade la cantidad requerida de cloruro de oleilo (para GE de 25, 50 y 80% 3 mL, 5,9 mL y 11,7 mL respectivamente para cantidades de 5 g, en mmol 7,9; 15,8 y 31,6) con una jeringuilla gota a gota. Se tapa el matraz y se deja reaccionar 48h.

Después de que haya pasado el tiempo anteriormente mencionado se realiza el procesamiento de la reacción. Se pasa la disolución a un matraz de 50 mL filtrando con papel, se arrastra todo lo que se pueda con THF y se deja en el rotavapor. Una vez ya se ha evaporado el THF se saca del rotavapor y se le añade 30 mL de diclorometano para así disolver el producto, una vez ya disuelto se echa en un embudo de decantación junto con 30 mL de agua saturada con sal, se agita 3 veces y se deja reposar hasta ver

2 fases. Una vez ya se observen las 2 fases definidas se extrae en un Erlenmeyer la fase orgánica que es la que se encuentra en la parte inferior, luego se repite el procedimiento 3 veces lavando con agua y acetona el embudo entre cada ronda, la fase acuosa se recoge en otro Erlenmeyer. Una vez ya acabadas las extracciones se desecha la fase acuosa y nos quedamos con la fase orgánica, la cual le añadimos un par de cucharadas de $MgSO_4$ anhidro para asegurarnos de que ya no hay presencia de agua. La solución orgánica se filtra con un papel y embudo alemán, arrastrando lo que quede del Erlenmeyer con CH_2Cl_2 , en un matraz de 50 mL. Por último, se deja en el rotavapor un aproximado de 2h. Una vez ya no vemos presencia de disolvente se saca del rotavapor y se rasca la pared del matraz con una espátula recogiendo la muestra en un vial, obteniendo un rendimiento final del 65%.

4.3.2 Síntesis de polímeros híbridos de lignina y azufre

Para poder obtener polímeros de lignina que contengan azufre (Lig-OI-S) se lleva a cabo dos procesos, la vulcanización inversa térmica y la fotoinducida.

En el procedimiento de la **vulcanización inversa inducida térmicamente** el primer paso es disolver en un vial 0,5 g de Lig-OI en 1,5 mL de DMF, que es la cantidad mínima necesaria para que se disuelva el producto. En otro vial se añade 0,5 g de azufre junto con 5% de catalizador (dietilditiocarbamato de zinc) (0,05 g) junto con una barra de agitación magnética. Una vez ya todo listo en una vitrina bien ventilada se prepara el montaje para la vulcanización inversa, donde se pone a calentar hasta los 160 °C un baño de silicona, una vez alcanzada esta temperatura se pone a calentar el vial que contenía el azufre, primeramente se verá como el azufre funde, y como inmediatamente después pasa de un color amarillo a uno naranja, se deja 10 minutos y se añade la muestra disuelta de lignina ayudándonos de una pipeta, luego se tapa con un septum, se deja una aguja clavada para permitir salir el DMF que se pueda evaporar y se deja reaccionando mientras es agitada durante 5h. Una vez pasado el tiempo, sin sacarlo del baño se extrae la solución con una pipeta y rápidamente se dispersa sobre una placa de aluminio de forma uniforme, la cual se dejará en una estufa a 160 o 140°C para su posterior curado, o a temperatura ambiente durante 16h.

Otro método es la **vulcanización inversa fotoinducida**. Al igual que en el anterior procedimiento se utiliza 2 viales, pero en cantidades reducidas. En un vial se disuelve 0,05 g de lignina esterificada con 0,5 mL de THF, ayudándonos de un imán. Mientras se va disolviendo en otro vial se pesa 0,05 g de azufre junto con 5 mg de catalizador. Una vez la lignina esta disuelta se echa en el vial del azufre, se tapa con un septum y se deja 48h bajo la luz de una lámpara de 365 nm o 435 nm. En caso de utilizar fotoiniciador se añade 5 mg en el vial del azufre y si se precisa se pone un imán para agitar mientras se dé la reacción.

4.3.3 Preparación de partículas híbridas de lignina y azufre

Para la formación de partículas se utilizó diferentes disolventes y también se utilizó diferentes híbridos de lignina y azufre (Lig-OI-S), pero solo se utilizó un método de obtención, el de intercambio de disolventes.

Primero se debe de disolver 0,05 g de la muestra de Lig-OI-S en 10 mL de THF, DMSO o DML, utilizando un vial y un imán. Una vez ya disuelto se filtra al vacío utilizando un Kitasato y una placa porosa, haciendo un lavado al vial con su respectivo disolvente para arrastrar toda la solución. Una vez filtrado se pasa la disolución a una probeta con la ayuda de una pipeta para medir de esta forma el volumen de la solución. Luego se añade la disolución a un vial, junto con un imán y se deja agitando. Dependiendo de la

cantidad de disolución que se midió se añade el triple de cantidad en agua sobre el vial, la adición se hace gota a gota. Una vez hecha se vuelve a filtrar al vacío para eliminar las trazas de producto insoluble y las muestras que no han acabado de formar las partículas, pero esta vez utilizando una placa de porcelana y un filtro de papel. La solución se recoge y se deja en un vial para su posterior diálisis de ser necesaria y para su caracterización.

5. Resultados y discusión

En el presente apartado se discutirá y se mostrarán los resultados obtenidos en la parte experimental de este Trabajo de Fin de Grado.

5.1 Esterificación de la lignina de madera blanda (SKL) con cloruro de oleilo: Síntesis de esteres de lignina (Lig-OI)

El primer paso para alcanzar los objetivos previamente mencionados conlleva la esterificación de la lignina con un derivado del ácido oleico (cloruro de oleilo), para introducir la funcionalidad del doble enlace carbono-carbono en la estructura de la lignina. Para lograr este primer objetivo, se optó por aplicar una metodología previamente utilizada en el grupo SUSPOL, basada en la esterificación de la lignina catalizada en medio básico (Figura 6). El rol de la piridina en esta reacción es dual, ya que actúa como base y como nucleófilo. Cuando actúa como base, desprotona eficientemente los alcoholes fenólicos de la lignina, que tienen un pKa más bajo, alrededor de 10, en comparación con los alcoholes alifáticos, cuyo pKa es de 17. Una vez desprotonados, los iones fenolato actúan como nucleófilo y atacan el carbono electrófilo del cloruro de oleilo (carbono del carbonilo), dando lugar a una sustitución nucleofílica acílica (S_NAc) y a la formación del grupo éster. El grupo saliente, Cl⁻, es neutralizado por la piridina (que se usa en exceso) para dar lugar a la correspondiente sal (Figura 6, ruta A).

A diferencia de los alcoholes fenólicos, los alcoholes alifáticos siguen un mecanismo de reacción diferente debido a su baja acidez y relativa baja nucleofilia. En este caso, la piridina actúa como nucleófilo y ataca el carbono del carbonilo del cloruro, repitiendo el mecanismo de S_NAc mencionado anteriormente. En esta primera etapa, se forma una amida cargada positivamente, que resulta ser un grupo saliente significativamente mejor que el anión Cl⁻. A continuación, tiene lugar el ataque nucleofílico de los alcoholes alifáticos sobre el carbono del carbonilo para formar el correspondiente éster mediante el mecanismo de S_NAc. Esta etapa está promovida por la alta labilidad del grupo amida cargado positivamente y en consecuencia su excelente comportamiento como grupo saliente. Por lo tanto, esencialmente, esta ruta procede a través de dos S_NAc sucesivas: la primera para generar un mejor grupo saliente y la segunda para formar el éster (Figura 6, ruta B).

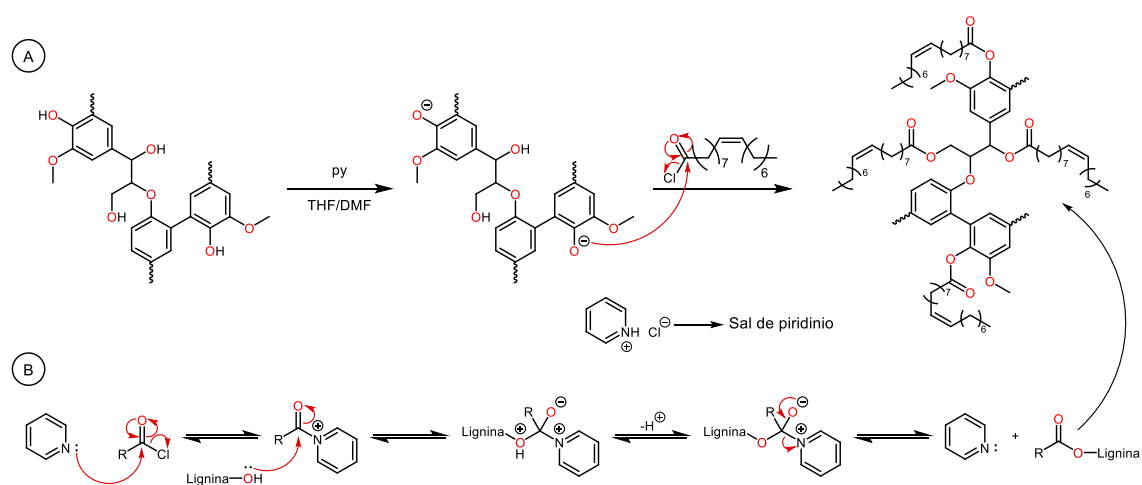


Figura 6. Mecanismo de reacción de la esterificación de la lignina. En la ruta A se puede ver como se da la esterificación en los alcoholes fenólicos. En la ruta B se da la esterificación de los alcoholes alifáticos.

Con el objetivo de estudiar el efecto de la cantidad de doble enlace en el proceso de vulcanización inversa, se prepararon en el laboratorio tres ésteres de lignina con diferentes grados de esterificación teóricos (GE), 25%, 50% y 80%. Los porcentajes de GE se controlaron mediante la estequiometría de la reacción, es decir a través de la adición de diferentes proporciones del cloruro de oleilo. Los valores experimentales de GE fueron determinados mediante RMN de ^{31}P como se discutirá posteriormente en esta sección. Como se ha mencionado anteriormente, los dobles enlaces son la funcionalidad clave para el proceso de vulcanización inversa, ya que actúan como puntos entrecruzantes asegurando la reacción con el azufre. Por lo tanto, su cantidad se prevé crucial para elucidar la mejor composición para la formación de los polímeros híbridos de lignina y azufre.

Los productos de la esterificación de la lignina y la misma lignina sin modificar, a partir de ahora llamados Lig-OI₂₅ (lignina con GE = 25), Lig-OI₅₀ (lignina con GE = 50), Lig-OI₈₀ (lignina con GE = 80) y Lig (lignina sin modificar) fueron caracterizados a través de diferentes técnicas las cuales se discutirán a continuación.

En primer lugar, se procedió a la caracterización de los productos obtenidos mediante espectroscopia IR. En la Figura 7, se pueden observar los espectros de la lignina (Lig) y sus correspondientes ésteres obtenidos a través de su esterificación con cloruro de oleilo (Lig-OI). Las bandas de absorción más significativas son la de 3500-3200 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión (O-H) del grupo alcohol, la de 3100-3000 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión (Csp²-H) del protón unido al doble enlace y de los protones de los anillos aromáticos, y la de 2900-2700 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de tensión del enlace protón unido a carbono con hibridación sp³ (Csp³-H). Analizando estos resultados, se pueden observar ciertos indicios de la formación de los ésteres de lignina (Lig-OI), por ejemplo, a través de la aparición de la banda característica de compuestos que contienen un doble enlace (Csp²-H), la cual no está presente en la lignina sin modificar (comparar espectro de Lig con Lig-OI₅₀ en Figura 7). También se puede observar cómo la banda asociada a los alcoholes desciende drásticamente cuando aumenta el GE, mientras que la banda correspondiente a la presencia de cadenas alifáticas (Csp³-H) aumenta. Estas observaciones y las anteriores confirman el consumo de alcoholes y la introducción de las largas cadenas alifáticas (C18) durante la etapa de esterificación.

Por lo tanto, a partir de la información obtenida mediante la espectroscopia IR, se puede concluir que los alcoholes reaccionaron y que los derivados de lignina presentan cadenas largas de carbono y dobles enlaces, formando así los ésteres de lignina que contienen el doble enlace.

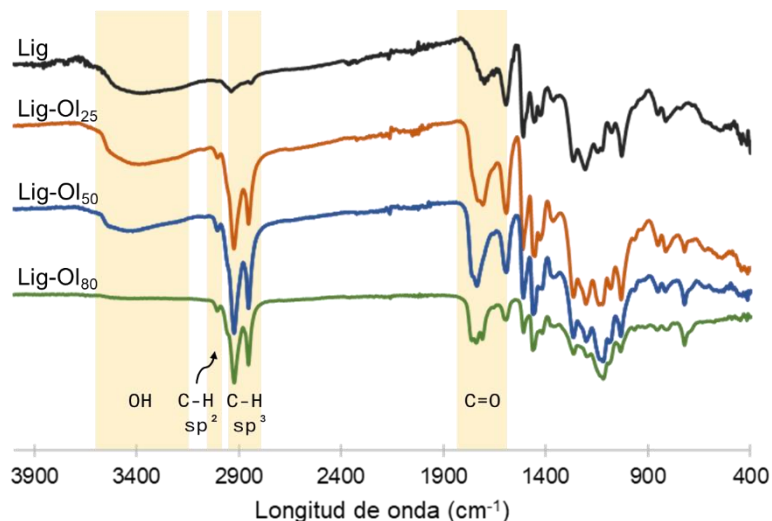


Figura 7. Espectro IR de la lignina no modificada y los esteres de lignina.

Con el fin de obtener más información de nuestro producto se decidió analizar también mediante resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^1H) el éster de lignina con GE de 50%. En la Figura 8 se pueden apreciar las señales más características de la muestra. La señal que se encuentra alrededor de los 7,2 ppm es la que se asocia al disolvente, en este caso el cloroformo deuterado (CDCl_3). Justo al lado alrededor de 6,7 ppm se puede observar una señal amplia que corresponde a los protones de los anillos aromáticos (Figura 8, señal A). Alrededor de 5,3 ppm se puede observar el pico que más información nos proporciona, ya que corresponde a los protones unidos al doble enlace ($\text{Csp}^2\text{-H}$) presente en las cadenas del oleoilo (Figura 8, señal B). Alrededor de 3,6 ppm encontramos una señal también ancha y poco definida asociada a la presencia de grupos éter ($\text{CH}_3\text{-O-}$) y también de alcoholes alifáticos (O-H) (Figura 8, señal C). La señal a 2,2 ppm corresponde a los protones unidos al carbono adyacente al carbonilo ($\text{CH}_2\text{-COO-}$) (Figura 8, señal D). Mientras que la señal más intensa situada sobre 1,4 ppm corresponde a los protones unidos a carbonos de la cadena del oleoilo (Figura 8, señal E), la señal a 0,7 ppm es la que está asociada a los protones unidos al carbono del final de la cadena del oleoilo (CH_3) (Figura 8, señal F).

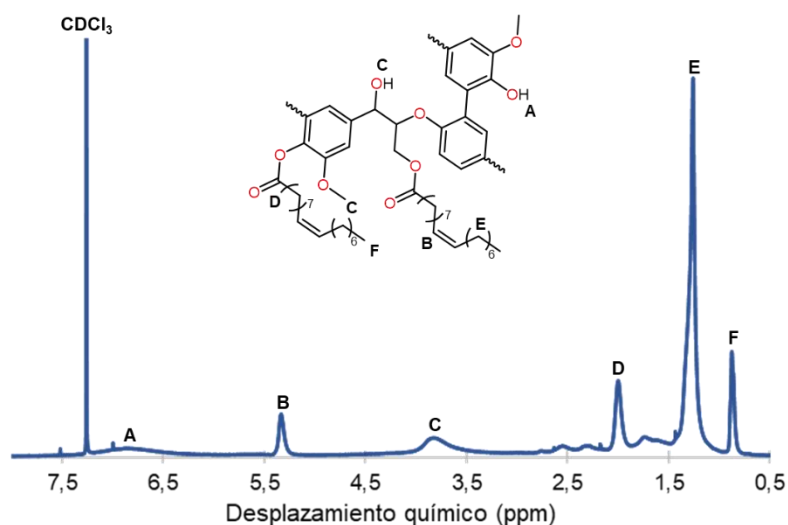


Figura 8. Espectro RMN ^1H de la Lig-Ol₅₀ en CDCl_3 .

A continuación, se procedió a comparar las propiedades térmicas de los ésteres de lignina con la lignina no modificada mediante la calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la Figura 9, se pueden observar los termogramas correspondientes a los ésteres de lignina (Lig-Ol) y a la lignina sin modificar (Lig). El termograma de la lignina sin modificar muestra un material totalmente amorfo y con una temperatura de transición vítrea (T_g) considerablemente elevada (189 °C) debido a la compleja y ramificada estructura de la lignina. Por otro lado, los termogramas correspondientes a los ésteres de lignina (Lig-Ol₂₅ y Lig-Ol₅₀) muestran que la T_g disminuye cuando el grado de esterificación (GE) aumenta (114 °C para Lig-Ol₂₅ y 102 °C para Lig-Ol₅₀), lo cual se puede atribuir al efecto plastificante de las largas cadenas de oleoil que dotan al material de un carácter más termoplástico. Este mismo fenómeno se observa también en la muestra con el GE más elevado (Lig-Ol₈₀), en la cual, aunque no se pueda determinar de manera efectiva la T_g , se puede apreciar la presencia de un pico de fusión (T_m) a 1,4 °C, el cual se puede atribuir a una mayor presencia de cadenas de oleoil que promueven cierto grado de ordenación asociado a su agregación mediante fuerzas de Van der Waals. Estos resultados demuestran que el GE afecta significativamente las propiedades térmicas de la lignina.

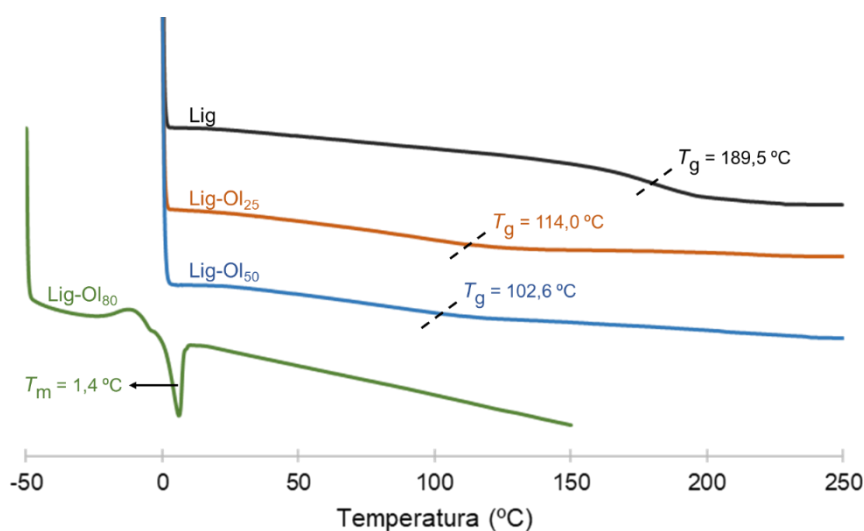


Figura 9. Termogramas de DSC de la lignina y los diferentes ésteres de lignina.

En la Figura 10, se pueden observar tres imágenes digitales correspondientes a los tres ésteres de lignina preparados. Mientras que los ésteres con menor GE (Lig-Ol₂₅ y Lig-Ol₅₀) se presentan como sólidos a temperatura ambiente, se puede comprobar que el éster con mayor GE (Lig-Ol₈₀) tiene una apariencia viscosa, lo cual concuerda con los resultados obtenidos y discutidos anteriormente mediante DSC, ya que su T_m está por debajo de 25 °C.

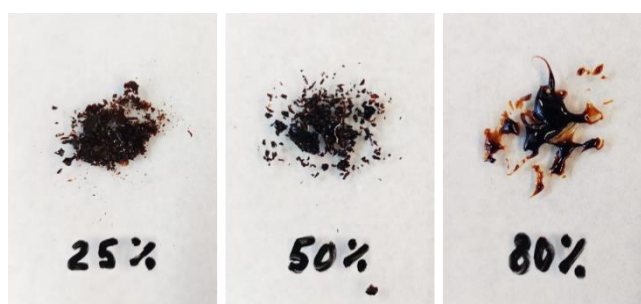


Figura 10. Imágenes de la lignina con los 3 grados de esterificación.

La estabilidad térmica de los ésteres de lignina, importante para determinar la temperatura límite que se podría aplicar en la reacción de vulcanización inversa antes de que comiencen los procesos de degradación, se evaluó mediante análisis termogravimétrico (TGA). En la Figura 11, se pueden observar las curvas de pérdida de peso en función de la temperatura (A) y las de la primera derivada en función de la temperatura (B).

Basándonos en las curvas obtenidas de pérdida de peso en función de la temperatura (Figura 11 A), se puede concluir que la lignina no modificada tiene una estabilidad térmica superior a la de los ésteres de lignina, y que la de estos disminuye en función de su GE. Por ejemplo, mientras la lignina sin modificar tiene una temperatura de $T_{5\%}$ (temperatura donde el material ha perdido un 5% en peso) de 255 °C, los ésteres de lignina tienen temperaturas de $T_{5\%}$ de 195 °C, 226 °C y 246 °C para Lig-Ol₂₅, Lig-Ol₅₀ y Lig-Ol₈₀ respectivamente, esto debería de mantener el sentido contrario, pero se obtienen estos resultados a causa de trazas de disolvente (DMF) en las muestras de Lig-Ol que falsean la pérdida de masa inicial. Donde se puede apreciar la tendencia real es en el residuo de carbono (% de masa final al final del experimento), que es menor cuanto mayor es el GE, con un 53% para la lignina sin modificar y 32%, 26% y 18% para Lig-Ol₂₅, Lig-Ol₅₀ y Lig-Ol₈₀ respectivamente. Estos resultados se pueden explicar de la siguiente manera: la lignina sin modificar tiene una estructura muy rígida, con la mayoría de los enlaces siendo C-C, difíciles de romper, lo que le confiere una gran estabilidad térmica y resulta en un residuo de carbono considerablemente elevado. Por otro lado, en los ésteres de lignina, el contenido de lignina se ve reducido y la estructura ya no es tan rígida (como se pudo comprobar por DSC). Este hecho, junto con la presencia de los grupos éster sensibles a la temperatura, provoca que su estabilidad térmica disminuya y, por ende, también disminuya su residuo de carbono.

En cuanto a las curvas asociadas a la primera derivada en función de la temperatura (Figura 11 B), se puede observar que la degradación de la lignina sin modificar se da a través de un proceso complejo que abarca un amplio rango de temperaturas teniendo su máximo a 375 °C. En cambio, en los ésteres de lignina se puede apreciar que ocurre en varias etapas, pero observando dos máximos de degradación a 310 °C y 420 °C. Estas observaciones se asocian con una etapa de degradación compleja, posiblemente a través de la generación de radicales libres que rompen los enlaces C-C a elevadas temperaturas en el caso de la lignina sin modificar. En cambio, para los ésteres de lignina, antes de esta etapa, también se produce la degradación del enlace éster a través de procesos de descarboxilación.

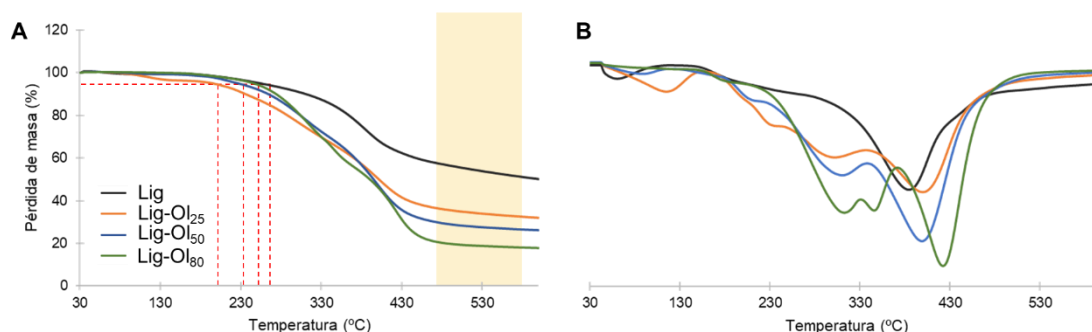


Figura 11. TGA de la lignina cruda y la lignina esterificada.

Una vez concluida la caracterización térmica, decidimos determinar el GE experimental obtenido, es decir, el porcentaje real de oleoilo incorporado en los diferentes ésteres.

Aunque las reacciones se realizaron con las estequiometrias necesarias para obtener los GE previamente definidos, errores experimentales y posibles reacciones secundarias (como la hidrólisis del cloruro de oleoil) pueden afectar y disminuir el porcentaje de cadenas de oleoil incorporadas. Para determinar el GE experimental, se optó por la resonancia magnética nuclear de fósforo (RMN ^{31}P), una técnica ampliamente utilizada en la literatura para analizar la funcionalización química en la lignina.⁴² Esta técnica se basa en la cuantificación total de los grupos hidroxilo y ácido carboxílico en la lignina mediante la derivatización de los mismos con un agente fosforilante (2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxafosfolano) y un patrón interno como la imida del ácido N-hidroxi-5-norborneno-2,3-dicarboxílico (alcohol secundario) (Figura 12 A). La reacción de derivatización se lleva a cabo en medio básico y consiste en el ataque nucleofílico ($\text{S}_{\text{N}}2$) de los alcoholes y ácidos carboxílicos de la lignina al agente fosforilante.

A modo de ejemplo, en la Figura 12 B se puede observar el RMN de ^{31}P para la lignina sin modificar después de la reacción de derivatización, en el que se pueden apreciar los diferentes grupos hidroxilo (alifáticos y fenólicos), ácidos carboxílicos y la señal correspondiente al patrón interno como se ha descrito en la literatura.⁴² Mediante el valor de las integrales de cada una de las señales, y conociendo la cantidad exacta de patrón interno y lignina utilizada para el experimento de derivatización, se puede calcular la cantidad (mmol/g) de grupos funcionales en la lignina sin modificar (Tabla 1). Cuando el mismo procedimiento se llevó a cabo para los ésteres de lignina, se pudo apreciar cualitativamente en los espectros una clara disminución en la intensidad de las señales, especialmente en el caso de Lig-Ol₈₀, debido al consumo de los grupos hidroxilo y ácidos carboxílicos, confirmando así el proceso de esterificación (Figura 12 C). Los cálculos posteriores permitieron determinar el número de grupos hidroxilo y ácido carboxílico presentes en los ésteres de lignina, los cuales confirmaron la disminución de los grupos hidroxilo (Tabla 1).

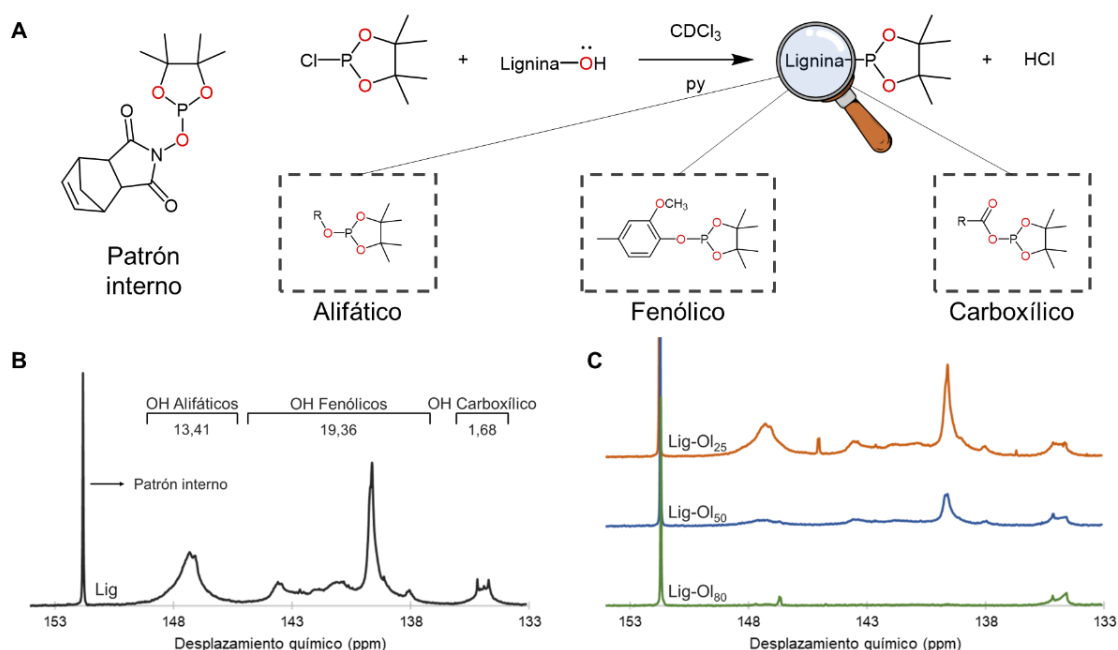


Figura 12. RMN ^{31}P de la lignina derivatizada para cuantificar los hidróxidos libres. (A) Esquema de reacción de la lignina con el agente fosforilante. (B) Espectro de la lignina sin modificar donde se puede observar las 2 regiones de los alcoholes y la zona del carboxílico. (C) Espectros de la lignina esterificada.

La comparación de los valores de la lignina sin modificar y los respectivos ésteres permite calcular el GE obtenido experimentalmente, que fue de 21, 45 y 74% para Lig-Ol₂₅, Lig-Ol₅₀ y Lig-Ol₈₀, respectivamente. Las diferencias entre el GE teórico y experimental se deben, como se ha comentado, a posibles reacciones secundarias en el caso de Lig-Ol₂₅ y Lig-Ol₅₀, mientras que para Lig-Ol₈₀ el principal efecto adverso es el impedimento estérico asociado a la esterificación de las fracciones de mayor peso molecular y más impedidas de la lignina, lo cual dificulta que se produzca la reacción de sustitución nucleofílica acílica.

Tabla 1. Concentración de OH alifáticos, fenólicos y carboxílicos de SKL y ésteres de lignina (Lig-Ol) según RMN ³¹P cuantitativa.

Muestra	OH alifático	OH fenólico	OH carboxílico	OH totales	Porcentaje de OH esterificados (%)
Lig	1,88	4,04	0,28	6,21	0
Lig-Ol ₂₅	1,28	3,50	0,16	4,94	21
Lig-Ol ₅₀	0,60	2,71	0,12	3,43	45
Lig-Ol ₈₀	0,24	1,28	0,07	1,60	74

Los valores de la tabla son mmol/g.

$$\text{Porcentaje de OH esterificados} = \left(1 - \frac{\text{OH totales del Lig-Ol}}{\text{OH totales de la Lig}}\right) \cdot 100$$

5.2 Vulcanización inversa de Lig-Ol: Síntesis de polímeros híbridos de lignina y azufre (Lig-OI-S)

Una vez obtenidos y caracterizados los ésteres de lignina, se procedió a preparar los polímeros híbridos de lignina y azufre (Lig-OI-S) mediante la reacción de vulcanización inversa, la cual se basa en el entrecruzamiento del azufre con los dobles enlaces presentes en la lignina a través de un proceso radicalario e iniciado térmicamente como se ha descrito en la introducción (Figura 13).

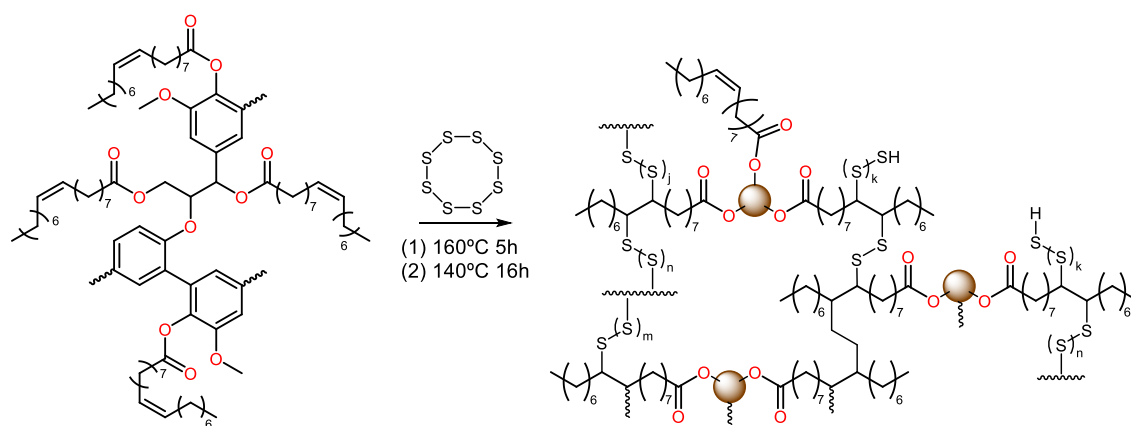


Figura 13. Esquema simplificado de la reacción de obtención del híbrido mediante la vulcanización inversa.

Teniendo en mente que el objetivo final del trabajo era la preparación de nanopartículas híbridas de lignina y azufre, se priorizaron las siguientes consideraciones: (1) una elevada incorporación de azufre (alrededor del 50% en peso) y (2) obtener un material que fuera soluble, es decir, no completamente entrecruzado, ya que, para preparar las partículas, el paso previo requiere la solubilidad completa del producto en un disolvente

orgánico. En la Tabla 2 se puede observar un resumen de las optimizaciones llevadas a cabo para conseguir estos objetivos.

Tabla 2. Muestras obtenidas mediante vulcanización térmica y sus condiciones de reacción.

Entrada	GE ^a	Temperatura (°C) ^b	Lignina/Azufre ^c	Disolvente	Presencia de azufre ^d	Solubilidad (%) ^e
1 ^f	25	160	50/50	No	Sí	ND
2 ^f	50	160	50/50	No	Sí	ND
3 ^f	80	160	50/50	No	Sí	ND
4 ^f	25	160	50/50	DMF	No	25
5 ^f	50	160	50/50	DMF	No	15
6 ^g	25	160	50/50	DMF	No	44
7 ^g	50	160	50/50	DMF	No	50
8 ^h	25	160	50/50	DMF	Sí	ND
9 ^h	50	160	50/50	DMF	Sí	ND
10 ^{hi}	25	160	50/50	DMF	No	83
11 ^{hi}	50	160	50/50	DMF	No	86

a = grado de esterificación; b = temperatura de reacción; c = relación de éster de lignina/azufre en porcentaje de peso; d = determinada por DSC; e = testeada disolviendo 100 mg de producto en 2 g de DCM. ND = no determinada; f = poscurado en estufa a 140 °C; g = poscurado en estufa a 100 °C; h = no poscurado; i = usando 5% en peso de catalizador.

Para determinar si la reacción se había llevado a cabo con éxito, se utilizó el DSC, que permite determinar si hay trazas de azufre en forma cristalina (S₈), es decir, no incorporado a la estructura de lignina, a partir de la observación de su característico punto de fusión (T_m) alrededor de 110 °C (Figura 14). A modo de ejemplo representativo, en la Figura 14 también se puede observar el termograma de un crudo de reacción donde en ese caso se observa el punto de fusión del azufre, confirmando así que la reacción no tuvo lugar. Este simple, pero eficaz y rápido protocolo es el que se aplicó para determinar el éxito de la reacción como se discutirá a continuación.

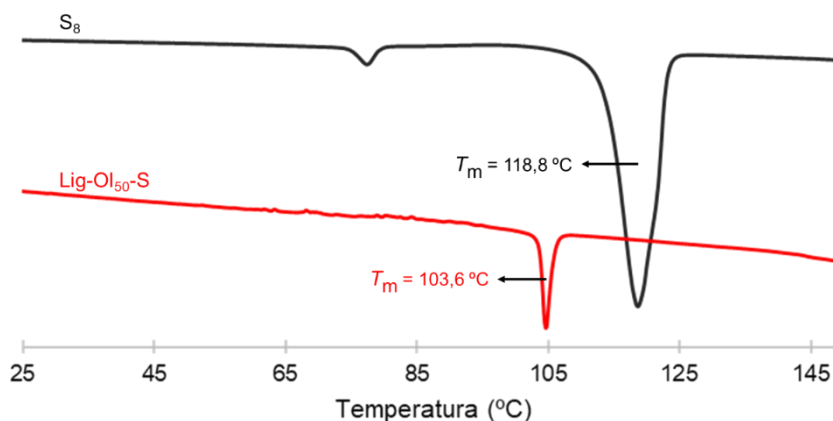


Figura 14. Termograma del azufre (S₈) y un polímero híbrido (Lig-OI₅₀-S) con azufre sin reaccionar.

Los experimentos iniciales se llevaron a cabo mezclando los ésteres de lignina con azufre en una proporción del 50/50 en peso y calentando a 160 °C durante 5 horas bajo agitación, con un segundo curado (poscurado) en estufa a 140 °C durante 16 horas. No obstante, y a pesar de trabajar a temperaturas superiores a las de la T_g de todos los materiales, no se pudieron obtener mezclas homogéneas de reacción y el azufre no reaccionó (Tabla 2, entradas 1-3). Para mejorar la homogeneización de la lignina con el azufre, se decidió usar un disolvente de alto punto de ebullición como la *N,N*-dimetilformamida (DMF). No obstante, debido a la insolubilidad de Lig-OI₈₀ en DMF, se decidió continuar solo con Lig-OI₂₅ y Lig-OI₅₀ y excluir la de mayor GE. Con las mismas condiciones mencionadas anteriormente y usando DMF como disolvente, se pudo conseguir la completa integración del azufre (reacción completa) en la estructura de la lignina (Tabla 2, entradas 4 y 5). No obstante, los polímeros híbridos de lignina y azufre (Lig-OI-S) obtenidos mostraron una elevada insolubilidad (75% y 85%), indicando un elevado grado de entrecruzamiento, es decir, básicamente se obtuvieron materiales termoestables. Con el objetivo de aumentar la solubilidad, se decidió bajar la temperatura del poscurado de 140 °C a 100 °C y se observó que los polímeros Lig-OI-S obtenidos tenían una mejor solubilidad (44% y 50%) (Tabla 2, entradas 6 y 7), aunque insuficiente teniendo en cuenta que el proceso nunca puede ser eficiente si se desprecia un 50% del material como sería el caso en el momento de preparar las nanopartículas. Observando estos resultados, se decidió no aplicar el poscurado en estufa después de la reacción a 160 °C. Esto permitió obtener polímeros Lig-OI-S en los cuales se detectó presencia de azufre no reaccionado (Tabla 2, entradas 8 y 9), indicando la necesidad de una segunda etapa de curado o la aceleración de la primera etapa de reacción. Para tratar de solventar el problema, se optó por usar un compuesto organometálico de zinc (zinc dietilditiocarbamato) como catalizador, ya que ha sido descrito como un acelerador de la reacción además de evitar la formación de gases tóxicos (H₂S).⁴⁰ En presencia de catalizador (5% en peso) y sin una etapa de poscurado, se logró obtener polímeros Lig-OI-S sin presencia de S₈ y con una solubilidad significativamente elevada (83% y 86%), consiguiendo así los requisitos comentados anteriormente (Tabla 2, entradas 10 y 11). Por lo tanto, se consideraron estos parámetros como los más óptimos para llevar a cabo la reacción de vulcanización inversa.

Interesados en mejorar la sostenibilidad de la reacción de vulcanización inversa, también decidimos explorar la posibilidad de iniciar la reacción fotoquímicamente en lugar de térmicamente. Este nuevo enfoque permite trabajar a temperatura ambiente y evita el desprendimiento de gases tóxicos típicos del proceso térmico. Mecánicamente, la reacción sigue los mismos pasos que la iniciada térmicamente, con la salvedad de que en este caso la escisión homolítica del azufre para generar los radicales que inician el proceso de vulcanización se produce bajo la irradiación de luz UV de 365 nm y 435 nm.⁴³ En la Tabla 3 se puede observar un resumen de las reacciones llevadas a cabo para evaluar esta metodología alternativa. Los experimentos iniciales se realizaron siguiendo los procedimientos previamente descritos en la literatura bajo la irradiación de UV de 365 nm y 435 nm, con la salvedad de que en nuestro caso se usó DMF como disolvente (Figura 15).

Tabla 3. Condiciones de reacción para la vulcanización inversa iniciada fotoquímicamente.

Entrada	Grado de esterificación	Longitud de onda (cm ⁻¹)	Lignina/Azufre	Uso de fotoiniciador	Presencia de azufre
1	25	365	50/50	No	Sí
2	50	365	50/50	No	Sí
3	25	365	50/50	Sí	Sí
4	50	365	50/50	Sí	Sí
5	25	435	50/50	No	Sí
6	50	435	50/50	No	Sí

Las muestras se mantuvieron frente el foco de luz durante 48h.

Así, inicialmente se utilizaron ambos ésteres de lignina (Lig-Ol₂₅ y Lig-Ol₅₀) e irradiación UV de 365 nm durante 48h bajo agitación. No obstante, se detectó azufre en forma cristalina, confirmando que la reacción no tuvo lugar (Tabla 3, entradas 1 y 2). A continuación, se repitieron los mismos experimentos, con la diferencia de que se decidió añadir un fotoiniciador (5% en peso) (2,2-Dimetoxi-2-fenilacetofenona) para facilitar la generación de radicales y así iniciar el proceso de vulcanización. Lamentablemente, se siguió detectando la presencia de azufre en forma cristalina, y mediante RMN se confirmó que la reacción no se había producido (Tabla 3, entradas 3 y 4). Como últimos experimentos, se decidió cambiar la longitud de irradiación UV de 365 a 435 nm, que ha sido descrita como más efectiva para promover la escisión del azufre.⁴³ No obstante, se siguió detectando azufre en forma cristalina, por lo que se decidió abandonar esta alternativa sintética. Una de las posibles razones para que la reacción no se diera puede estar relacionada con la alta capacidad de absorción UV de la lignina. No obstante, esta absorción tiene lugar entre 240-300 nm, por lo que cabría esperar que al menos con la irradiación de 435 nm la reacción hubiese procedido, aunque lamentablemente no fue así.

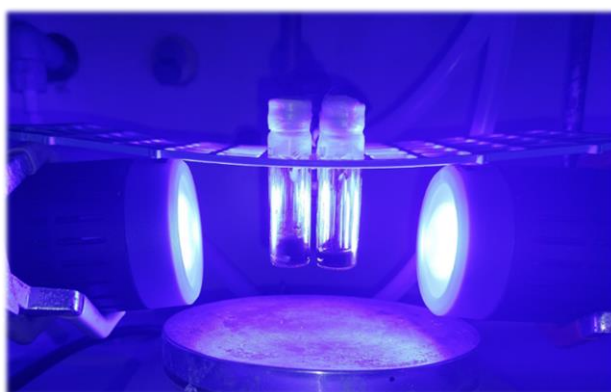


Figura 15. Montaje que se llevó a cabo para la vulcanización inversa fotoinducida.

Una vez establecidas las condiciones para llevar a cabo la vulcanización inversa iniciada térmicamente y obtenidos los polímeros híbridos de lignina y azufre (Lig-Ol-S), se procedió con su caracterización. Inicialmente, se utilizó la espectroscopia IR para confirmar que la reacción se había producido.

En la Figura 16, se pueden observar los espectros del éster de lignina (Lig-Ol₅₀) y el producto obtenido después de la vulcanización inversa (Lig-Ol₅₀-S). Para simplificar, solo se muestra la región del espectro de interés (3400-2400 cm⁻¹), en la que se puede

apreciar claramente cómo la banda de vibración de tensión correspondiente al protón unido al carbono con hibridación sp^2 (doble enlace) desaparece después de la reacción de vulcanización, confirmando así el consumo de todos los dobles enlaces presentes en la cadena del oleilo.

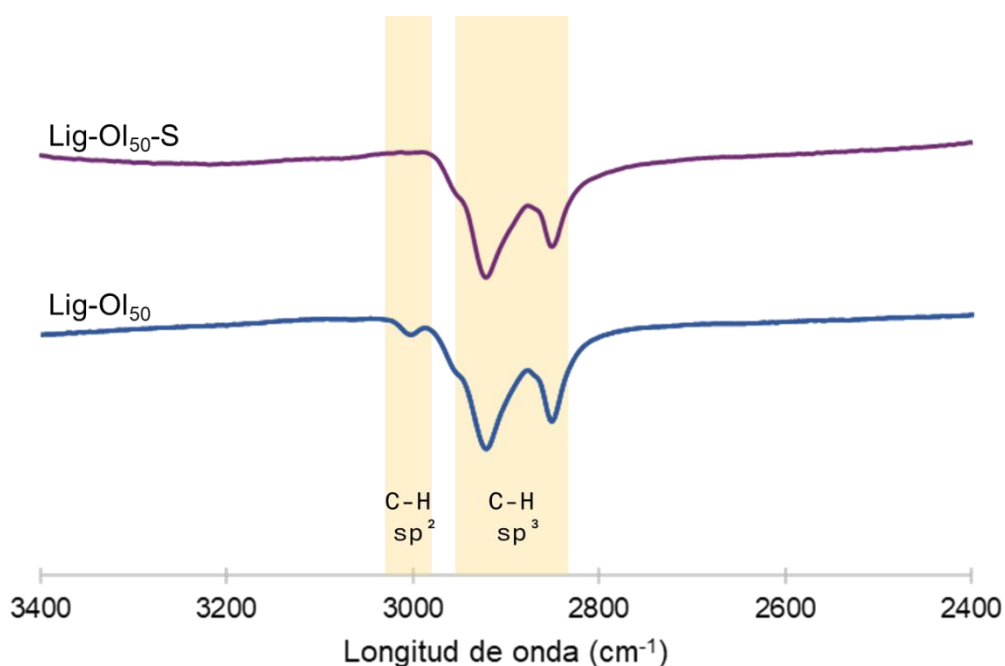


Figura 16. Espectro IR de la lignina esterificada y su respectivo vulcanizado.

A la misma conclusión también se pudo llegar mediante la caracterización de ambos compuestos mediante resonancia magnética nuclear de protón (RMN de 1H), a través de la cual se puede apreciar claramente cómo la señal correspondiente a los protones del sistema olefínico (alrededor de 5,5 ppm) desaparece totalmente después del proceso de vulcanización (Figura 17).

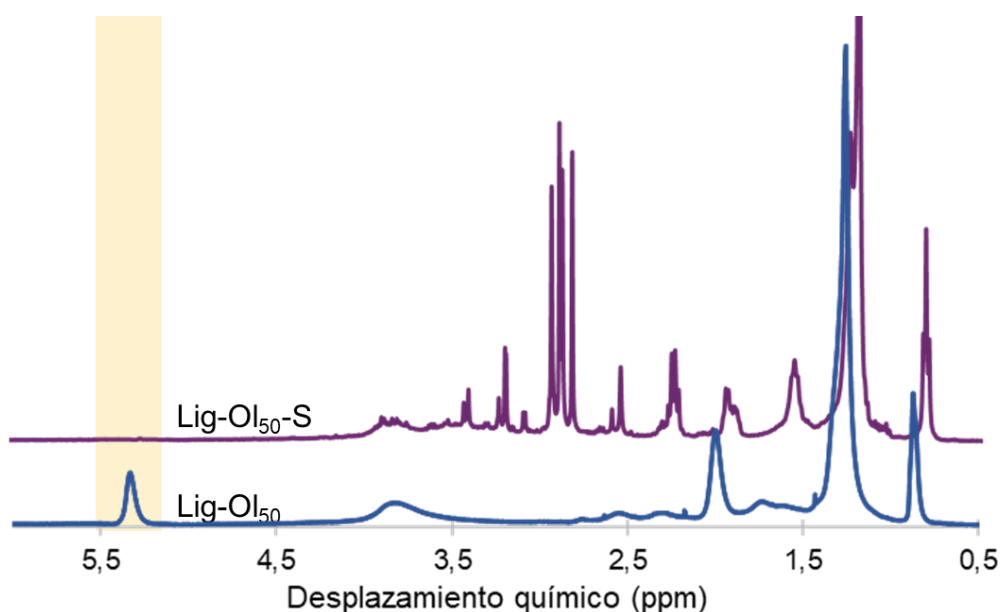


Figura 17. RMN 1H éster de lignina (Lig-Ol₅₀) y el polímero híbrido de lignina y azufre (Lig-Ol₅₀-S).

La caracterización térmica de los Lig-OI-S para ambos GE también se realizó mediante DSC y TGA. Por DSC, no se pudo observar la T_g de ninguno de los Lig-OI-S, ya que no había suficiente indicio que muestre la presencia clara de estas (Figura 18).

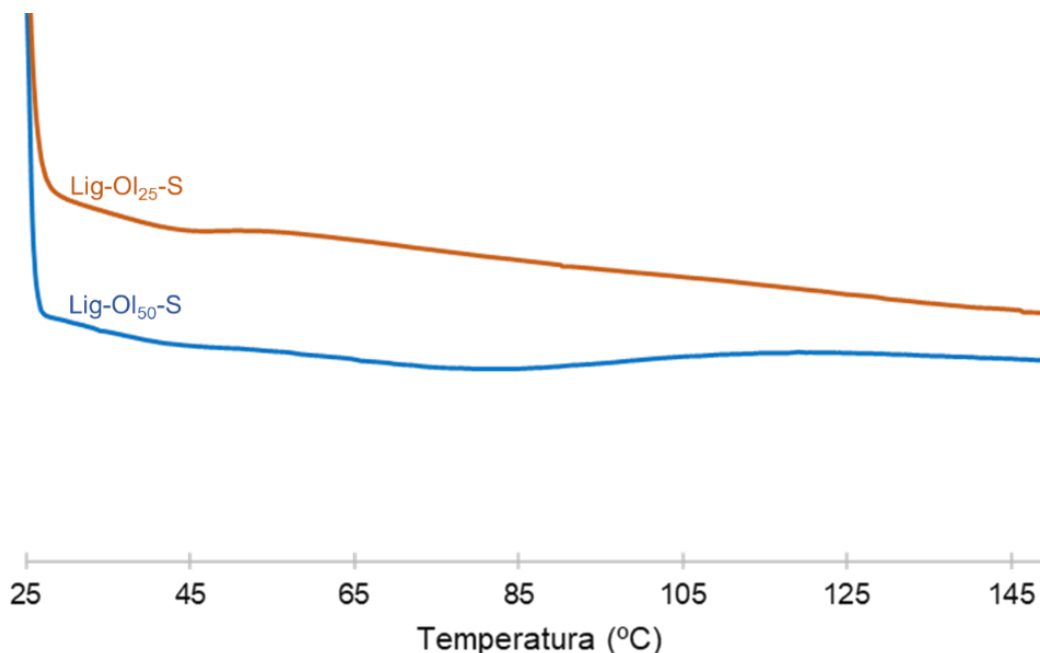


Figura 18. Termograma del DSC de los esteres de lignina vulcanizados.

Los resultados de la estabilidad térmica obtenidos por TGA se pueden observar en la Figura 19. A partir de los resultados obtenidos, se puede confirmar que ambos polímeros híbridos (Lig-OI-S) muestran una estabilidad térmica más elevada que la de sus precursores (Lig-OI). Por ejemplo, Lig-OI₂₅-S mostró una $T_{5\%}$ de 238 °C, mientras que su precursor (Lig-OI₂₅) mostró una $T_{5\%}$ de 195 °C. La misma tendencia se observó con Lig-OI₅₀-S, con una $T_{5\%}$ de 275 °C, en comparación con su precursor, el Lig-OI₅₀, que mostró una $T_{5\%}$ de 246 °C. Este aumento de estabilidad también se vio reflejado en un aumento considerable del residuo del carbono para Lig-OI-S en comparación con Lig-OI. Estos resultados se pueden asociar al aumento de la ramificación y la presencia de puntos de entrecruzamiento en los polímeros híbridos (Lig-OI-S), que confieren una elevada estabilidad a la degradación térmica.

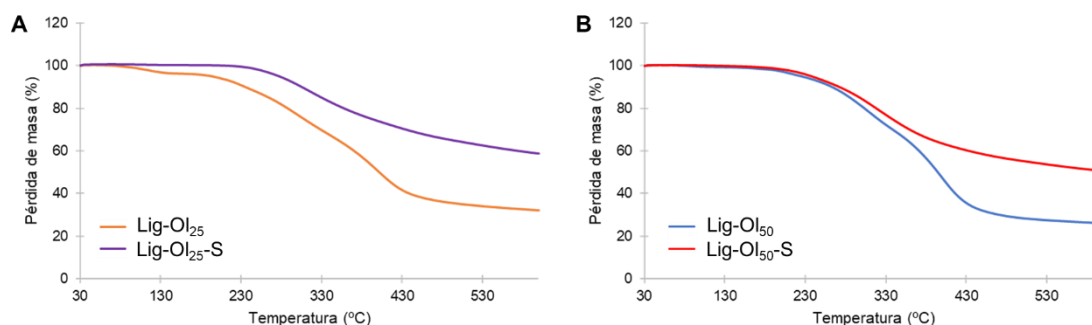


Figura 19. Termograma de la lignina esterificada y su respectivo producto vulcanizado. (A) Termograma de la Lig-OI₂₅. (B) Termograma de la Lig-OI₅₀.

5.3 Preparación de nanopartículas híbridas de lignina y azufre (NPLS)

Una vez sintetizados y caracterizados los polímeros híbridos de lignina y azufre (Lig-OI-S), se procedió a la preparación de las dispersiones coloidales de las nanopartículas híbridas de lignina y azufre (NPLS). La preparación de las nanopartículas se realizó mediante la técnica de intercambio de disolvente, que ya se introdujo en la sección 2.3 del apartado de la introducción. Brevemente, todas las dispersiones coloidales de las NPLS se prepararon disolviendo los correspondientes Lig-OI-S en un disolvente orgánico y luego añadiendo de manera controlada una solución de agua (gota a gota). A medida que se añadía el agua y la fracción de disolvente orgánico disminuía, se observó la formación de dispersiones coloidales (Figura 20).

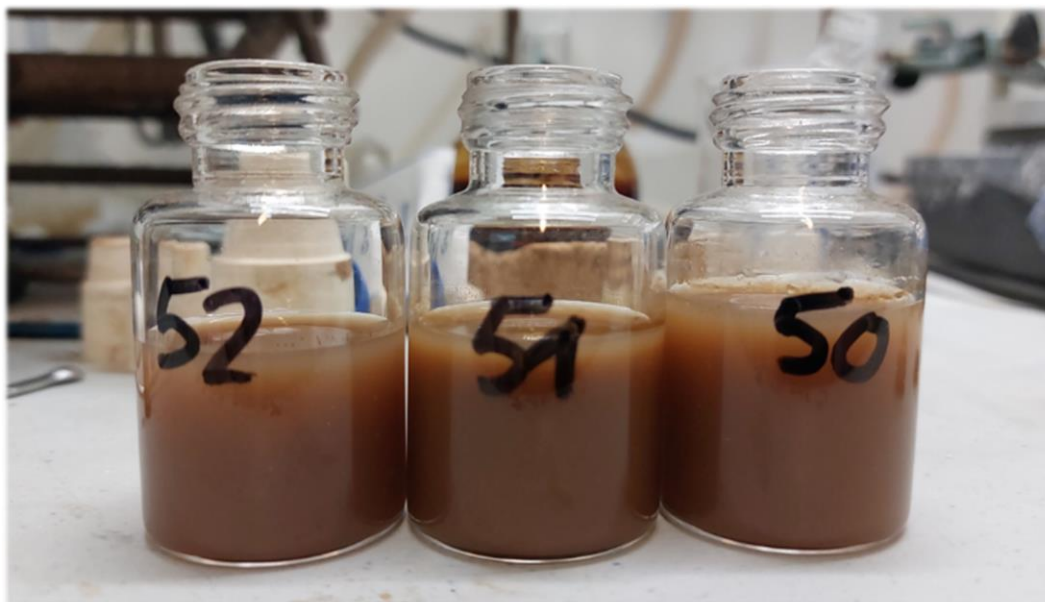


Figura 20. Dispersiones coloidales de las partículas.

Inicialmente se decidió evaluar tres disolventes para la preparación de las nanopartículas (NPLS): tetrahidrofurano (THF), dimetilsulfóxido (DMSO) y *N,N*-dimetil-lactamida (DML). El THF y el DMSO fueron seleccionados debido a que sus propiedades son adecuadas para la preparación de NPLS, como se ha descrito en la literatura.¹² Mientras que la DML se eligió debido a su origen poliméricamente biobasado (proviene del ácido láctico) y su menor toxicidad.⁴⁴ Las pruebas iniciales se realizaron utilizando Lig-OI₅₀-S como material de partida, y una vez finalizado el intercambio de disolvente se pudieron observar dispersiones coloidales para cualquiera de los tres disolventes. Sin embargo, con el tiempo (5-6 horas) en las dispersiones coloidales provenientes del DMSO y DML comenzaron a aparecer ciertos agregados y precipitados. La caracterización inicial de las dispersiones se realizó mediante la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS), que proporciona información sobre el tamaño de partícula y si existe más de una población (diferentes tamaños de nanopartículas).

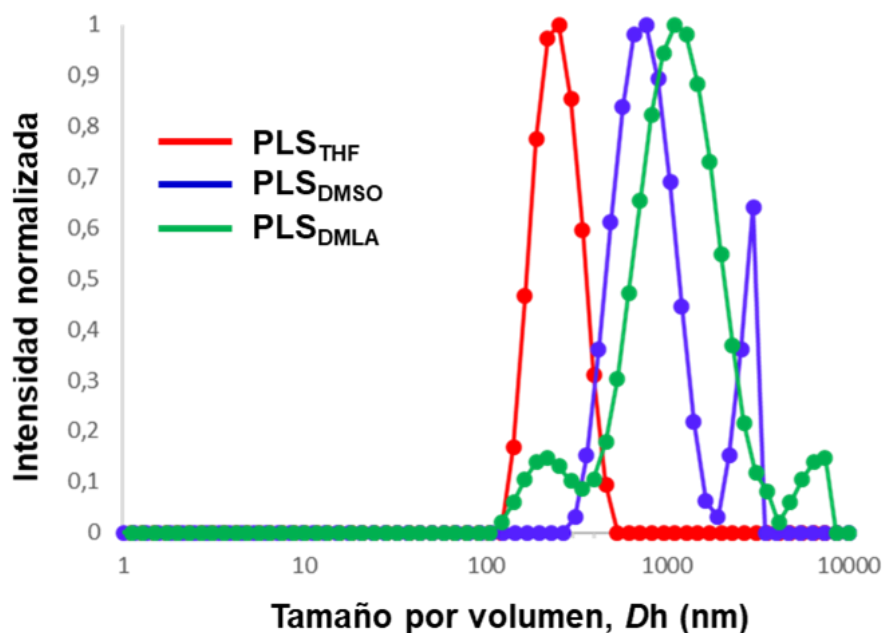


Figura 21. Diámetro hidrodinámico (D_h) de las NPLS obtenidas a partir de Lig-OI₅₀-S usando diferentes disolventes orgánicos como medio de reacción.

En la Figura 21, se pueden observar los resultados para las 3 dispersiones coloidales de NPLS preparadas con diferentes disolventes orgánicos. En el caso de la dispersión de NPLS preparada a partir de Lig-OI₅₀-S disuelto en THF, se puede apreciar tan solo un pico bien definido que corresponde a un tamaño de partícula de alrededor de 250 nm (Figura 21). En el caso de las dispersiones de NPLS preparadas con DMSO y DML, ambos picos principales se desplazan a un rango mayor de tamaño de partícula, en concreto 600 nm y 800 nm, mientras que también se pueden apreciar picos secundarios a mayor y menor tamaño de partícula (Figura 21). Estos resultados indican, que *a priori* el mejor disolvente es el THF, ya que forma partículas de un tamaño y orden mejor definido, mientras que por lo contrario con el DMSO y la DML parece que se forman agregados de elevado tamaño.

Para tener una mejor idea de la naturaleza (morfología y tamaño real) de las dispersiones coloidales de NPLS previamente analizadas por DLS, se decidió proceder a su análisis mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la Figura 22, se pueden observar las imágenes tomadas para las NPLS preparadas con diferentes disolventes. En el caso de las nanopartículas preparadas a partir de DMSO (Figura 22 A), se puede apreciar solo una pequeña proporción de partículas esféricas y de pequeño tamaño, y más importante, la presencia de agregados de polímero (Lig-OI₅₀-S) precipitado (Figura 22 A, zona roja), indicando la precipitación de Lig-OI-S durante el proceso de intercambio de disolvente. En el caso de las NPLS obtenidas a partir de DML, se puede intuir mejor el tamaño esférico de las partículas (Figura 22 B), no obstante, se puede apreciar que están en forma de agregados de gran tamaño, lo que probablemente sea debido a su no completa formación durante el proceso de intercambio de disolvente. Por último, las NPLS preparadas a partir de THF mostraron un tamaño esférico bien definido y sin la formación de agregados (Figura 22 C). Estos resultados indican que el mejor disolvente para la preparación de NPLS es el THF, mientras que el DMSO y la DML, probablemente debido a su alta polaridad, no favorecen al mismo nivel la formación de las NPLS. Al final, no hay que olvidar que los polímeros híbridos de lignina y azufre (Lig-OI-S) tienen un carácter más hidrofóbico que

la lignina sin modificar y, por lo tanto, su miscibilidad con disolventes polares puede ser peor, lo que afectaría a la formación de las partículas.

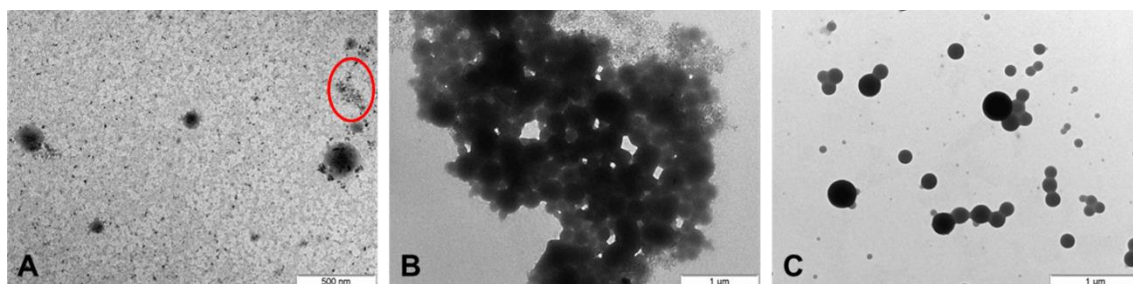


Figura 22. Imágenes obtenidas a partir de TEM de NPLS preparados a partir de diferentes disolventes orgánicos. (A) Partículas obtenidas usando DMSO. (B) Partículas obtenidas usando DML. (C) Partículas obtenidas usando THF.

Interesados en saber si a partir de Lig-Ol₂₅-S también se podrían preparar NPLS, se realizó el procedimiento de intercambio de disolvente usando THF como disolvente orgánico. Inesperadamente, cuando la dispersión coloidal de NPLS se sometió al análisis por TEM, se observó que las nanopartículas, a pesar de tener morfología esférica, no estaban bien definidas, indicando su incompleta formación (Figura 23 A). Además, la dispersión coloidal terminó precipitando completamente al poco tiempo de su formación. Una posible hipótesis para este comportamiento sugiere que, durante el proceso de vulcanización inversa, al haber menor cantidad de cadenas de oleoilo, algunos grupos de alcoholes fenólicos también se ven envueltos en el proceso de entrecruzamiento.²⁹ Este hecho provocaría una disminución que podría afectar a la estabilidad de las nanopartículas, ya que, como se ha mencionado en el apartado de la introducción, su presencia en la superficie de las NPLS es muy importante para su estabilidad. Para validar esta hipótesis, se decidió preparar otro Lig-Ol₂₅-S, pero en este caso con una relación 70/30 de Lig-Ol₂₅/azufre en peso, inferior a la anterior de 50/50. Una vez preparado el precursor, se procedió a la preparación de las nanopartículas, y esta vez el análisis de la dispersión coloidal sí confirmó la formación de nanopartículas esféricas y bien definidas sin la formación de agregados (Figura 23 B). Estos resultados confirman la hipótesis inicial y que, en el caso de los ésteres de lignina de bajo GE, el porcentaje de azufre también tiene que reducirse para obtener nanopartículas híbridas estables.

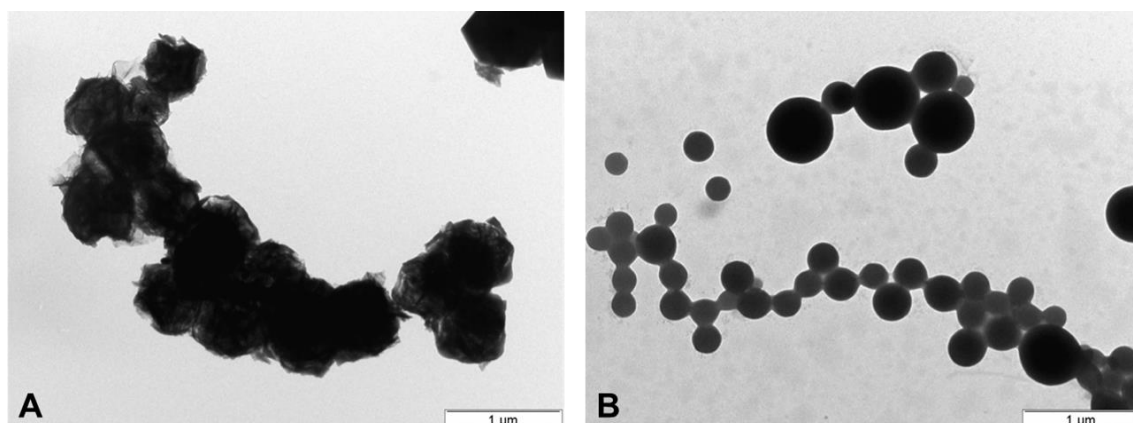


Figura 23. Imágenes obtenidas a partir de TEM de NPLS usando Lig-Ol₂₅-S como precursor. (A) NPLS obtenidas usando Lig-Ol₂₅-S sintetizando a partir de vulcanización inversa con un porcentaje de 50/50 de Lig-Ol₂₅/S₈. (B) NPLS obtenidas usando Lig-Ol₂₅-S sintetizado a partir de vulcanización inversa con un porcentaje de 70/30 de Lig-Ol₂₅/S₈.

Por último, y con el objetivo de confirmar la presencia de azufre en las NPLS, las dispersiones obtenidas a partir de Lig-OI₂₅-S y Lig-OI₅₀-S se caracterizaron mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Esta técnica permite el acoplamiento de la microscopía electrónica convencional con la espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS), también conocida como espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA), un método de análisis cuantitativo sensible a la superficie para determinar con precisión la composición elemental de los materiales sólidos. En la Figura 24 se pueden observar los resultados obtenidos. En ambos casos, se pueden apreciar las imágenes correspondientes a las nanopartículas (Figura 24, A1 y B1), y su correspondiente análisis químico elemental que detectaron la presencia de azufre recubriendo la superficie de las nanopartículas (Figura 24, A2 y B2). La superposición de las imágenes correspondientes a las nanopartículas (Figura 24, serie 1) con el análisis elemental químico (Figura 24, serie 2) demuestra inequívocamente que las nanopartículas contienen azufre (Figura 24, A3 y B3), confirmando así la preparación exitosa de las NPLS.

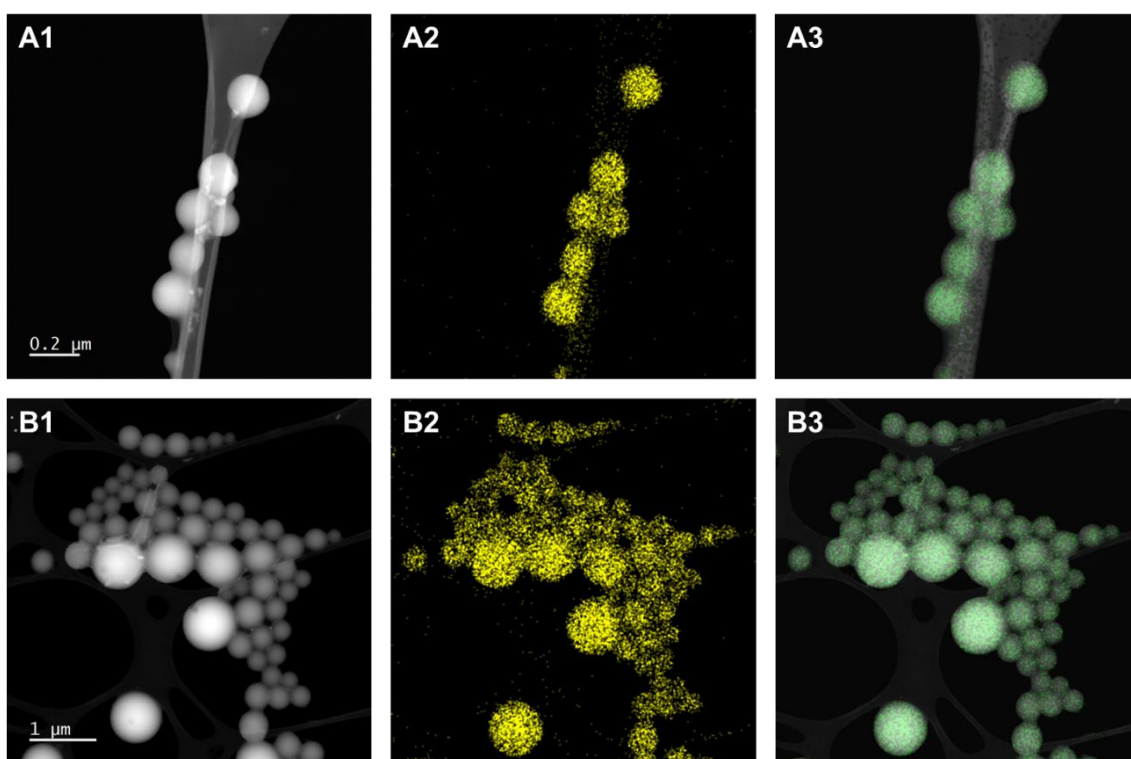


Figura 24. Imágenes de las NPLS obtenidas mediante HRTEM. (A) Serie de imágenes de las NPLS preparadas a partir de Lig-OI₂₅-S. (B) Serie de imágenes de las NPLS preparadas a partir de Lig-OI₅₀-S. El color amarillo corresponde a la señal emitida del azufre detectado por XPS.

6. Conclusiones

ENGLISH

The conclusions we can deduce from the results and analyses carried out throughout this bachelor's thesis are summarized in the following points:

- The esterification of lignin with a derivative of oleic acid has been achieved, obtaining moderate yields (>60%) and different degrees of esterification.
- The agreement between the theoretically planned and experimentally obtained degrees of esterification has been high (5% error), which indicates a high robustness of the methodology.
- Lignin-Sulphur hybrid polymers (Lig-OI-S) with high yield (>85%) and high solubility in organic solvents (>80%) could be achieved by thermally initiated inverse vulcanization.
- Photochemically initiated inverse vulcanization did not work under the conditions studied, probably due to the high ability of lignin to absorb UV light.
- The solvent exchange methodology has proven to be effective for the formation of hybrid nanoparticles (NPLS).
- THF was shown to be the best solvent for NPLS formation, while polar solvents (DMSO, DML) resulted in aggregation and incomplete formation of NPLS.
- The degree of esterification of the lignin ester used in inverse vulcanization influences the stability of the nanoparticles. Lower esterification degrees (25%) require a lower percentage of sulphur (30%) during the vulcanization process to obtain stable nanoparticles.
- Analysis of the colloidal dispersions by DLS and HRTEM confirmed the successful formation of the particles and the presence of sulphur in them.

CASTELLANO

Las conclusiones que podemos deducir a partir de los resultados y análisis realizados a lo largo de este Trabajo de Fin de Grado se han resumido en los siguientes puntos:

- Se ha conseguido la esterificación de la lignina con un derivado del ácido oleico, obteniéndose moderados rendimientos (>60%) y diferentes grados de esterificación.
- La concordancia entre los grados de esterificación planeados teóricamente y los obtenidos experimentalmente ha sido alta (5% de error), lo que indica una elevada robustez de la metodología.
- Se han podido conseguir polímeros híbridos de lignina y azufre (Lig-OI-S) con un elevado rendimiento (>85%) y una alta solubilidad (>80%) en disolventes orgánicos mediante la vulcanización inversa iniciada térmicamente.
- La vulcanización inversa iniciada fotoquímicamente no funcionó en las condiciones estudiadas, probablemente debido a la alta capacidad de la lignina de absorber luz UV.
- La metodología basada en el intercambio de disolvente ha demostrado ser eficaz para la formación de las nanopartículas híbridas (NPLS).
- El THF mostró ser el mejor disolvente para la formación de NPLS, mientras que disolventes polares (DMSO, DML) resultaron en la agregación y la incompleta formación de las NPLS.
- El grado de esterificación del éster de lignina utilizado en la vulcanización inversa influye en la estabilidad de las nanopartículas. Grados de esterificación menores

(25%) requieren un menor porcentaje de azufre (30%) durante el proceso de vulcanización para obtener nanopartículas estables.

- El análisis de las dispersiones coloidales mediante DLS y HTEM confirmó la formación de las partículas y la presencia de azufre en ellas.

CATALÀ

Les conclusions que podem deduir a partir dels resultats i els anàlisis realitzats al llarg d'aquest Treball de Fi de Grau s'han resumit en els punts següents:

- S'ha aconseguit l'esterificació de la lignina amb un derivat de l'àcid oleic, i s'han obtingut rendiments moderats (>60%) i diferents graus d'esterificació.
- La concordança entre els graus d'esterificació planejats teòricament i els obtinguts experimentalment ha estat alta (5% d'error), cosa que indica una robustesa elevada de la metodologia.
- S'han pogut aconseguir polímers híbrids de lignina i sofre (Lig-OI-S) amb un elevat rendiment (>85%) i una alta solubilitat (>80%) en dissolvents orgànics mitjançant la vulcanització inversa iniciada tèrmicament.
- La vulcanització inversa iniciada fotoquímicament no va funcionar en les condicions estudiades, probablement a causa de l'alta capacitat de la lignina d'absorbir llum UV.
- La metodologia basada en l'intercanvi de dissolvent ha demostrat ser eficaç per a la formació de les nanopartícules híbrides (NPLS).
- El THF va mostrar ser el millor dissolvent per a la formació de NPLS, mentre que dissolvents polars (DMSO, DML) van resultar en l'agregació i la incompleta formació de les NPLS.
- El grau d'esterificació de l'èster de lignina utilitzat a la vulcanització inversa influeix en l'estabilitat de les nanopartícules. Graus d'esterificació menors (25%) requereixen un percentatge més baix de sofre (30%) durant el procés de vulcanització per obtenir nanopartícules estables.
- L'anàlisi de les dispersiones col·loïdals mitjançant DLS i HTEM va confirmar la formació de les partícules i la presència de sofre.

7. Trabajo futuro

Una vez sintetizadas exitosamente las nanopartículas híbridas de lignina y azufre (NPLS), el trabajo futuro se centrará en explorar su aplicación en diferentes campos de interés como puede ser: (1) los adhesivos reversibles particulados para diferentes superficies (madera, metal o cristal), (2) preparación de hidrogeles particulados para la purificación de aguas contaminadas especialmente las que tienen presencia de mercurio.

8. Referencias

- (1) *Historia del plástico: origen y evolución* | Naeco Packaging. <https://naeco.com/es/actualidad/historia-del-plastico/> (accedido 2024-05-21).
- (2) Hao, P.; Siebers, C.; Ragaert, K.; Gilabert, F. A. Advancing the Characterization of Recycled Polyolefin Blends with a Combined Experimental and Numerical Approach to Thermomechanical Behavior. *Polymers* **2024**, *16*, 1153.
- (3) Jehanno, C.; Alty, J. W.; Roosen, M.; De Meester, S.; Dove, A. P.; Chen, E. Y. X.; Leibfarth, F. A.; Sardon, H. Critical Advances and Future Opportunities in Upcycling Commodity Polymers. *Nature* **2022**, *603*, 803–814.
- (4) Çolakoğlu, E. B.; Uyanık, İ. Plastic Waste Management in Recycling Facilities: Intentionally Generated MPs as an Emerging Contaminant. *Waste Manag.* **2024**, *181*, 79–88.
- (5) *Reciclaje y residuos de plástico en la UE: hechos y cifras* | Temas | Parlamento Europeo. <https://www.europarl.europa.eu/topics/es/article/20181212STO21610/reciclaje-y-residuos-de-plastico-en-la-ue-hechos-y-cifras> (accedido 2024-05-24).
- (6) Mentés, D.; Nagy, G.; Szabó, T. J.; Hornyák-Mester, E.; Fiser, B.; Viskolcz, B.; Póliska, C. Combustion Behaviour of Plastic Waste – A Case Study of PP, HDPE, PET, and Mixed PES-EL. *J. Clean Prod.* **2023**, *402*, 136850.
- (7) Domínguez Ruiz, G. Obtención de Biopolímeros de Interés Industrial Mediante La Transformación de Residuos Lignocelulósicos y Ligninas Residuales Por Streptomyces. Tesis, Universidad Alcalá, 2021.
- (8) Zhou, N.; Thilakarathna, W. P. D. W.; He, Q. S.; Rupasinghe, H. P. V. A Review: Depolymerization of Lignin to Generate High-Value Bio-Products: Opportunities, Challenges, and Prospects. *Front. Energy Res.* **2022**, *9*, 758744.
- (9) Shrotri, A.; Kobayashi, H.; Fukuoka, A. Cellulose Depolymerization over Heterogeneous Catalysts. *Acc Chem. Res.* **2018**, *51*, 761–768.
- (10) Xu, C.; Arancon, R. A. D.; Labidi, J.; Luque, R. Lignin Depolymerisation Strategies: Towards Valuable Chemicals and Fuels. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7485–7500.
- (11) Zhao, L.; Chen, X.; Liu, X.; Xu, G.; Guo, X.; Yang, Y. Highly Efficient Synthesis of C5/C6 Sugar Alcohols from Bamboo Enabled by Mechanocatalytic Depolymerization. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 6697–6706.
- (12) Österberg, M.; Sipponen, M. H.; Mattos, B. D.; Rojas, O. J. Spherical Lignin Particles: A Review on Their Sustainability and Applications. *Green Chem.* **2020**, *22*, 2712–2733.
- (13) Chávez-Sifontes, M.; Domine, M. E. Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Av. Cien. Ing.* **2013**, *4*, 15–46.
- (14) Lourenço, A.; Gominho, J. Lignin as Feedstock for Nanoparticles Production. *Lignin - Chemistry, Structure, and Application*, **2023**.
- (15) Beaucamp, A.; Muddasar, M.; Amiin, I. S.; Moraes Leite, M.; Culebras, M.; Latha, K.; Gutiérrez, M. C.; Rodríguez-Padron, D.; del Monte, F.; Kennedy, T.; Ryan, K. M.; Luque, R.; Titirici, M. M.; Collins, M. N. Lignin for Energy Applications – State of the Art, Life Cycle, Technoeconomic Analysis and Future Trends. *Green Chem.* **2022**, *24*, 8193–8226.
- (16) Kai, D.; Tan, M. J.; Chee, P. L.; Chua, Y. K.; Yap, Y. L.; Loh, X. J. Towards Lignin-Based Functional Materials in a Sustainable World. *Green Chem.* **2016**, *18*, 1175–1200.

- (17) Espinoza-Acosta, J.; Montañó-Leyva, B.; Valencia-Rivera, D.; Ledesma-Osuna, A.; Vega-Ríos, A.; Espinoza-Acosta, J.; Montañó-Leyva, B.; Valencia-Rivera, D.; Ledesma-Osuna, A.; Vega-Ríos, A. Extracción, Caracterización y Actividad Antioxidante de Lignina de Lirio Acuático (*Eichhornia Crassipes*) y Cáscara de Nuez Pecanera (*Carya Illinoensis*). *Biotecnía* **2022**, *24*, 94–103.
- (18) Jacobs, B.; Yao, Y.; Van Nieuwenhove, I.; Sharma, D.; Graulus, G. J.; Bernaerts, K.; Verberckmoes, A. Sustainable Lignin Modifications and Processing Methods: Green Chemistry as the Way Forward. *Green Chem.* **2023**, *25*, 2042–2086.
- (19) Moreno, A.; Liu, J.; Gueret, R.; Hadi, S. E.; Bergström, L.; Slabon, A.; Sipponen, M. H. Unravelling the Hydration Barrier of Lignin Oleate Nanoparticles for Acid- and Base-Catalyzed Functionalization in Dispersion State. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 20897–20905.
- (20) Leskinen, T.; Witos, J.; Valle-Delgado, J. J.; Lintinen, K.; Kostianen, M.; Wiedmer, S. K.; Österberg, M.; Mattinen, M. L. Adsorption of Proteins on Colloidal Lignin Particles for Advanced Biomaterials. *Biomacromolecules* **2017**, *18*, 2767–2776.
- (21) Sipponen, M. H.; Farooq, M.; Koivisto, J.; Pellis, A.; Seitsonen, J.; Österberg, M. Spatially Confined Lignin Nanospheres for Biocatalytic Ester Synthesis in Aqueous Media. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2300.
- (22) Moreno, A.; Sipponen, M. H. Lignin-Based Smart Materials: A Roadmap to Processing and Synthesis for Current and Future Applications. *Mater. Horiz.* **2020**, *7*, 2237–2257.
- (23) Lizundia, E.; Sipponen, M. H.; Greca, L. G.; Balakshin, M.; Tardy, B. L.; Rojas, O. J.; Puglia, D. Multifunctional Lignin-Based Nanocomposites and Nanohybrids. *Green Chem.* **2021**, *23*, 6698–6760.
- (24) Abbati De Assis, C.; Greca, L. G.; Ago, M.; Balakshin, M. Y.; Jameel, H.; Gonzalez, R.; Rojas, O. J. Techno-Economic Assessment, Scalability, and Applications of Aerosol Lignin Micro- and Nanoparticles. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 11853–11868.
- (25) Puglia, D.; Santulli C.; Sarasini, F. *Micro and Nanolignin in Aqueous Dispersions and Polymers*: Elsevier: 2021.
- (26) Gao, K.; Liu, J.; Li, X.; Gojzewski, H.; Sui, X.; Vancso, G. J. Lignin Nanoparticles as Highly Efficient, Recyclable Emulsifiers for Enhanced Oil Recovery. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2022**, *10*, 9334–9344.
- (27) Low, L. E.; Teh, K. C.; Siva, S. P.; Chew, I. M. L.; Mwangi, W. W.; Chew, C. L.; Goh, B. H.; Chan, E. S.; Tey, B. T. Lignin Nanoparticles: The next Green Nanoreinforcer with Wide Opportunity. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* **2021**, *15*, 100398.
- (28) Sadeghifar, H.; Ragauskas, A. Lignin as a UV Light Blocker—A Review. *Polymers* **2020**, *12*, 1134.
- (29) Gan, D.; Xing, W.; Jiang, L.; Fang, J.; Zhao, C.; Ren, F.; Fang, L.; Wang, K.; Lu, X. Plant-Inspired Adhesive and Tough Hydrogel Based on Ag-Lignin Nanoparticles-Triggered Dynamic Redox Catechol Chemistry. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1–10.
- (30) Zou, T.; Sipponen, M. H.; Henn, A.; Österberg, M. Solvent-Resistant Lignin-Epoxy Hybrid Nanoparticles for Covalent Surface Modification and High-Strength Particulate Adhesives. *ACS Nano.* **2021**, *15*, 4811–4823.
- (31) Collins, M. N.; Nechifor, M.; Tanasă, F.; Zănoagă, M.; McLoughlin, A.; Strózyk, M. A.; Culebras, M.; Teacă, C. A. Valorization of Lignin in Polymer and Composite Systems for Advanced Engineering Applications – A Review. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *131*, 828–849.

- (32) Rivière, G. N.; Korpi, A.; Sipponen, M. H.; Zou, T.; Kostianen, M. A.; Österberg, M. Agglomeration of Viruses by Cationic Lignin Particles for Facilitated Water Purification. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 4167–4177.
- (33) Jung, H. Y.; Lee, J. S.; Han, H. T.; Jung, J.; Eom, K.; Lee, J. T. Lignin-Based Materials for Sustainable Rechargeable Batteries. *Polymers* **2022**, *14*, 673.
- (34) Lee, S. J.; Han, G. Y.; Yi, M. B.; Back, J. H.; Kim, H. J. From Waste to Tape: Inverse Vulcanization of Sulfur and Solvent-Based Depolymerization for Preparation of Pressure-Sensitive Adhesives. *J. Mater. Res. Technol.* **2024**, *29*, 1798–1804.
- (35) Worthington, M. J. H.; Kucera, R. L.; Chalker, J. M. Green Chemistry and Polymers Made from Sulfur. *Green Chem.* **2017**, *19*, 2748–2761.
- (36) Chung, W. J.; Griebel, J. J.; Kim, E. T.; Yoon, H.; Simmonds, A. G.; Ji, H. J.; Dirlam, P. T.; Glass, R. S.; Wie, J. J.; Nguyen, N. A.; Guralnick, B. W.; Park, J.; Somogyi, Á.; Theato, P.; Mackay, M. E.; Sung, Y. E.; Char, K.; Pyun, J. The Use of Elemental Sulfur as an Alternative Feedstock for Polymeric Materials. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 518–524.
- (37) Karunarathna, M. S.; Tennyson, A. G.; Smith, R. C. Facile New Approach to High Sulfur-Content Materials and Preparation of Sulfur–Lignin Copolymers. *J. Mater. Chem. A. Mater.* **2020**, *8*, 548–553.
- (38) Griebel, J. J.; Nguyen, N. A.; Namnabat, S.; Anderson, L. E.; Glass, R. S.; Norwood, R. A.; Mackay, M. E.; Char, K.; Pyun, J. Dynamic Covalent Polymers via Inverse Vulcanization of Elemental Sulfur for Healable Infrared Optical Materials. *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 862–866.
- (39) Crockett, M. P.; Evans, A. M.; Worthington, M. J. H.; Albuquerque, I. S.; Slattery, A. D.; Gibson, C. T.; Campbell, J. A.; Lewis, D. A.; Bernardes, G. J. L.; Chalker, J. M. Sulfur-Limonene Polysulfide: A Material Synthesized Entirely from Industrial By-Products and Its Use in Removing Toxic Metals from Water and Soil. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1714–1718.
- (40) Wu, X.; Smith, J. A.; Petcher, S.; Zhang, B.; Parker, D. J.; Griffin, J. M.; Hasell, T. Catalytic Inverse Vulcanization. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1–9.
- (41) Zhang, Y.; Seidi, F.; Ahmad, M.; Zheng, L.; Cheng, L.; Huang, Y.; Xiao, H. Green and Sustainable Natural Derived Polysulfides for a Broad Range of Applications. *Green Chem.* **2023**, *25*, 6515–6537.
- (42) Meng, X.; Crestini, C.; Ben, H.; Hao, N.; Pu, Y.; Ragauskas, A. J.; Argyropoulos, D. S. Determination of Hydroxyl Groups in Biorefinery Resources via Quantitative ³¹P NMR Spectroscopy. *Nat. Protoc.* **2019**, *14*, 2627–2647.
- (43) Jia, J.; Liu, J.; Wang, Z. Q.; Liu, T.; Yan, P.; Gong, X. Q.; Zhao, C.; Chen, L.; Miao, C.; Zhao, W.; Cai, S. (Diana); Wang, X. C.; Cooper, A. I.; Wu, X.; Hasell, T.; Quan, Z. J. Photoinduced Inverse Vulcanization. *Nat. Chem.* **2022**, *14*, 1249–1257.
- (44) *AgroPages-BASF: Next Generation Polar Solvent for Agrochemical Formulations-Agricultural news.* <https://news.agropages.com/News/NewsDetail---39087.htm> (accessed 2024-06-09).

9. Acrónimos

SKL – Lignina Kraft de madera blanda

Lig-OI – Lignina esterificada con cloruro de oleoilo

Lig-OI-S – Híbrido de lignina esterificada y azufre

NPL – Nanopartículas de Lignina

NPLS – Nanopartículas de lignina azufre

GE – Grado de esterificación

T_g – Temperatura de transición vítrea

T_m – Temperatura de fusión

THF – Tetrahidrofurano

DMF – *N,N*-dimetilformamida

DML – *N,N*-dimetil-lactamida

DMSO – Dimetilsulfóxido

HW – Madera dura

SW – Madera blanda

IR – Espectroscopía infrarroja

RMN – Resonancia magnética nuclear

DSC – Calorimetría diferencial de barrido

TGA – Análisis termogravimétricos

DLS – Dispersión dinámica de la luz

TEM – Microscopía electrónica de transmisión

HRTEM – Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución