

Artículo de investigación

Obtención de nanopartículas de lignina a partir de Megathyrsus maximus para aplicaciones con potencial anti-UV

Guillermo Centeno-Bordones¹

1 Laboratorio de petróleo, hidrocarburos y derivados, Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo, Carabobo, Venezuela.

Resumen

La investigación buscó obtener nanopartículas de lignina a partir de Megathyrsus maximus para aplicaciones con potencial anti-UV. Se adaptó la metodología de Tang et al. 2020, se colocó la lignina en una mezcla de agua:alcohol seguido de sonicación (Fisher Scientific Ultrasonic Cleaner) a 42.000 Hz y 135 W, se filtró al vacío, se agregó agua destilada y se centrifugó a 3.000 rpm. La otra metodología se adaptó de Gilca, Popa y Crestini, 2015. Se utilizó un reactor de ultrasonido (Hielscher Ultrasound Technology, UP400S), con lignina al 0,7 % en agua: alcohol, colocándose en el reactor a 21.600 Hz, con un ciclo de 0,5 y 600 W, luego se centrifugó a 3.000 rpm. La lignina fue caracterizada con % de humedad, cenizas y FTIR con un equipo Perkin Elmer Spectrometer Frontier. Se aplicó un diseño de experimento factorial multinivel 2x3 con una réplica para determinar los factores que influyen en el tamaño de partícula. Las nanoligninas fueron caracterizadas utilizando Dispersión Dinámica de la Luz (DLS, Nanosizer UCV), absorción de UV-visible mediante un equipo Thermo Electron Corporation. Las nanopartículas alcanzaron valores de diámetro hidrodinámico entre 15,5 nm a 10.000 nm. presentaron absorción de radiación en el UVC-90 %, UVB-50 % y UVC-30 %.

Palabras clave: anti-UV, lignina, Megathyrsus maximus, nanopartículas, nanolignina



Recibido: 5 de marzo del 2023 Aceptado: 26 de abril del 2023 Publicado: 9 de junio del 2023 Conflicto de intereses: los autores declaran que no existen conflictos de intereses. DOI: https://www.doi.org/ 10.5281/zenodo.8355980 *Autor para correspondencia: Guillermo Centeno-Bordones e-mail: gcenteno1@uc.edu.ve



Research article

Obtaining lignin nanoparticles from Megathyrsus maximus for applications with anti-UV potential

Guillermo Centeno-Bordones¹* ^(D)

1 Laboratorio de petróleo, hidrocarburos y derivados, Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo, Carabobo, Venezuela.

Abstract



Received: March 5, 2022 Accepted: April 26, 2023 Published: June 9, 2023 Conflict of interest: the authors declare that there are no conflicts of interest. DOI:

https://www.doi.org/10.5 281/zenodo.8355980

*Corresponding author: Guillermo Centeno-Bordones e-mail: gcenteno1@uc.edu.ve The research sought to obtain lignin nanoparticles from Megathyrsus maximus for applications with anti-UV potential. The methodology of Tang et al. 2020. Lignin was placed in water: alcohol followed by sonication (Fisher Scientific Ultrasonic Cleaner) at 42.000 Hz and 135 W, vacuum filtered, added distilled water, and centrifuged at 3.000 rpm. The other methodology was adapted from Gilca, Popa and 2015. An ultrasound reactor (Hielscher Ultrasound Crestini, Technology, UP400S) was used, with 0,7 % lignin in water:alcohol, placed in the reactor at 21.600 Hz, with a cycle of 0,5 and 600 W, then it was centrifuged at 3.000 rpm. The lignin was characterized with % moisture, ash and FTIR with a Perkin Elmer Spectrometer Frontier equipment. A 2x3 multilevel factorial experiment design with a replicate was applied to determine the factors that influence particle size. The nanolignins were characterized using Dynamic Light Scattering (DLS, Nanosizer UCV), UV-visible absorption using Thermo Electron Corporation equipment. The nanoparticles reached hydrodynamic diameter values between 15,5 nm to 10.000 nm. This nanolignin presented radiation absorption at UVC-90 %, UVB-50 % and UVC-30 %.

Key words: anti-UV, lignin, *Megathyrsus maximus*, nanoparticles, nanolignin





CIENCIA EN REVOLUCIÓN

1. Introducción

M²/₂ncyt

La lignina se encuentra en diferentes partes de la estructura celular de las plantas y se define como un compuesto aromático ramificado, formado de manera aleatoria a partir de unidades de fenilpropano. Últimamente, se ha prestado especial atención a la transformación química y biológica de los residuos agrícolas en biocompuestos valiosos, incluyendo la lignina [1,2]. Es por esto que ha surgido un énfasis en la transformación y uso de residuos vegetales para la producción de productos finales de iteres industrial, lo cual implica la eliminación o descarte de la lignina. Por ejemplo, en la obtención de compuestos celulósicos, es necesario separar la lignina del resto de los componentes de la biomasa. En la industria papelera y las biorrefinerías, se generan grandes cantidades de lignina como subproductos de sus procesos, pero estas suelen ser descartadas o utilizadas como fuente de energía barata a través de la quema [1, 3]. En recientes investigaciones se ha propuesto el uso de las ligninas para aplicaciones como resinas fenólicas sustituyendo la polimerización del fenol industrial por el fenol de la lignina [4] y como un adhesivo natural, para medicinas, cosméticos, alimentos y textiles, como afirman Qu et al y Espinoza-Acosta et al [<u>1</u>, <u>5</u>].

Además, se está dando mucha atención a los biomateriales obtenidos de fuentes no convencionales como cáscaras, frutos secos o malezas, que se consideran una fuente potencial de biopolímeros. El *Megathyrsus maximus* es una especie originaria de África del Este, principalmente de Tanzania, Costa de Marfil, Uganda y Kenia [<u>6</u>]. Que fue introducida en América en las primeras décadas del siglo



M2incvt

CIENCIA EN REVOLUCIÓN

Ciencia en Revolución, Vol. 8, Nº 24, (julio-diciembre, 2022)

pasado, el Megathyrsus maximus, conocido como gamelote o pasto de Guinea, es una planta perenne caracterizada por su rizoma y su altura considerable. Crece formando macollos aislados que pueden llegar a medir hasta 4 metros de altura. Este pasto es altamente valorado como una fuente económica de alimento para rumiantes en praderas y pastizales [7]. El rendimiento de crecimiento de esta especie vegetal es de gran interés industrial, debido a que en una revisión realizada por Milera et al [7] reportaron rendimientos del gamelote en distintas condiciones. Sin riego ni fertilización, se han reportado rendimientos de 12.0 t de materia seca por hectárea al año. Sin embargo, al fertilizar los suelos de mediana a baja fertilidad, se han obtenido rendimientos de hasta 26.0 t de materia seca por hectárea al año. En términos de la biomasa anual, el gamelote representa entre el 28 % y el 36 %. Además, esta especie vegetal tiene una notable capacidad de reproducción y produce una gran cantidad de hojas. Este pasto debido a su alta productividad y rendimiento es candidato para la producción de biomateriales lignocelulósicos de interés industrial [6]. Y es que una vez extraída la celulosa del sustrato vegetal, queda un efluente denominado licor negro contentivo de lignina, esta lignina es de tipo soda debido a que procede de una especie vegetal forrajera.

La lignina es un heteropolímero y provee rigidez estructural, así como, resistencia a la tensión y presión hídrica en las plantas [8, 9]; además, confiere soporte a células especializadas en sostén vegetal. La biomasa, compuesta principalmente por lignina y celulosa, tiene un gran potencial para ser utilizada en la producción de productos renovables y de alta tecnología. Esto incluye su uso como materia prima para la fabricación de biocombustibles, nanobiomateriales con propiedades antioxidantes y capacidad de absorción de rayos UV, refuerzos



M2incvt

CIENCIA EN REVOLUCIÓN

Ciencia en Revolución, Vol. 8, Nº 24, (julio-diciembre, 2022)

plásticos que son biodegradables, y medicamentos tópicos con propiedades antimicrobianas, entre otros [<u>9</u>, <u>10</u>, <u>11</u>].

El diseño de estrategias para la obtención de nanolignina, especialmente cuando se aísla de los desechos como el licor negro, podría contribuir a la realización de una economía circular y extraer el mejor rendimiento financiero de un proceso de extracción de celulosa. Como la lignina es la más abundante materia prima renovable para compuestos aromáticos con propiedades absorbentes de UV [12], merece especial atención al pensar en agentes de protección contra la radiación UV. Por lo que la obtención de nanopartículas de lignina (NPL) conduce al incremento en la protección UVA, UVB y la protección solar [13, 14]. La lignina en nanopartículas también se considera como actor principal de antioxidante e impide la fotodegradación de una superficie cubierta [14]. Por lo antes expuesto esta investigación tiene como propósito obtener nanopartículas de lignina a partir del pasto *Megathyrsus maximus* para aplicaciones con potencialidades anti-UV.

2. Materiales y métodos

2.1 Caracterización de la muestra de lignina

2.1.1 % Humedad y Ceniza

El contenido de humedad de la lignina de gamelote o pasto de Guinea (Figura 1), se determinó mediante el método termogravimétrico, es decir, por pérdida de agua durante el secado en una estufa (Digitronic TFT tipo poupinel), mediante el cual se calentó la muestra y se registró



la pérdida de peso en una balanza analítica (Adventurer de Ohaus modelo AR140), Para calcular la cantidad de agua evaporada en la muestra (g/100 de muestra), se realizó la medición del residuo mediante la calcinación de la muestra y posterior determinación gravimétrica. Este valor se expresa en porcentaje (g/100 g de muestra).



Figura 1. Muestra de lignina de gamelote o pasto Guinea (Megathyrsus maximus).

2.1.2 Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier

Se procedió a obtener el espectro de infrarrojo de la lignina utilizando un espectrómetro (Perkin Elmer® Spectrum Sistem GX FTIR). Se tomaron muestras de aproximadamente 10 mg de lignina y se mezclaron con KBr (Aldrich Chemicals), luego se prensaron para obtener pellets delgados y transparentes. Posteriormente, se analizaron las muestras y se recolectaron las señales de FT-IR en un rango de 4.000 y 400 cm⁻¹, registrando los resultados en el modo de transmitancia en función del número de onda.



2.2 Metodologías para obtención de nanopartículas de ligninas2.2.1 Método de cambio de solvente y ultrasonido

Para la obtención de las nanopartículas de lignina se aplicó una adaptación de la metodología de Tang *et al* [15]. Se colocó en contacto la lignina con una mezcla agua: alcohol (6:4) (Metanol Sigma-Aldrich 99,8 %, Etanol Sigma Aldrich 95 %, Etanol grado técnico 70 %), manteniéndola en agitación por 30 minutos, seguida de una sonicación de pulso continuo (Fisher Scientific Ultrasonic Cleaner) a 42.000 Hz y 135 W por 30 minutos. La disolución se filtró al vacío en un Whatman 0,45 µm (Figura 2). Seguidamente se agregó 200 mL de agua destilada gota a gota y se colocó en agitación a 400 rpm por 20 minutos. Por último, se centrifugó por 30 minutos a 3.000 rpm, dejando las nanopartículas en suspensión.



Figura 2. Método de cambio de solvente combinado con ultrasonido.



M2 ncvt

CIENCIA EN REVOLUCIÓN

Ciencia en Revolución, Vol. 8, Nº 24, (julio-diciembre, 2022)

2.2.2 Método con reactor de ultrasonido

Esta es una adaptación de la metodología desarrollada por Gilca *et al* [<u>16</u>]. Se utilizó un reactor de ultrasonido por ciclos (Hielscher Ultrasound Technology modelo UP400S) (Figura 3), con una suspensión de lignina al 0,7 % en agua:alcohol (8:2) (Metanol Sigma-Aldrich 99,8 %, Etanol Sigma Aldrich 95 %, Etanol grado técnico 70 %). Colocándose en el reactor a 21.600 Hz, con un ciclo de 0,5 y 600 W por 60 minutos. Seguidamente se centrifugó a 3.000 rpm por 30 minutos, dejándose las nanopartículas en suspensión.



Figura 3. Método con reactor de ultrasonido

2.3 Diseño de experimentos

La investigación se desarrolló a través de un diseño de experimentos (DDE) del tipo factorial multinivel 2x3 con una réplica, teniendo como variable de respuesta el tamaño de partículas en nanometros, y como



M²/₂ncvt

CIENCIA EN REVOLUCIÓN



Ciencia en Revolución, Vol. 8, Nº 24, (julio-diciembre, 2022)

factores de entrada: A.- método aplicado (Método de cambio de disolvente y ultrasonido y Método con reactor de ultrasonido), b.- tipo de disolventes (metanol, etanol analítico y etanol técnico). En la Tabla 1, se observan los factores de entrada, los niveles y las codificaciones que toman las variables en el DDE. Se utilizó el software estadístico Statgraphic Centurion XVI, en su versión gratuita, para analizar los datos experimentales. Los cálculos realizados con este programa se basaron en un nivel de confianza del 95 %.

Tabla 1. Factores, niveles y codificación del diseño de experimentofactorial multinivel 2x3 con una réplica para la obtención denanolignina

Factores de entrada	Códigos y nive <mark>les</mark>	Variable de respuesta	
A: Mét <mark>odo aplicad</mark> o	(-1) Cambio de solvente		
	y ultrasonido		
	(1) Reactor de		
	ultrasonido	Tamaño de partículas	
		(nm)	
B: Tipos de	(-1) Metanol		
disolventes	(0) Etanol analítico		
	(1) Etanol Técnico		

2.4 Tamaño de partículas de lignina por dispersión dinámica de luz (DLS)

Se utilizó el equipo Nanosizer UCV para determinar el tamaño (diámetro hidrodinámico) y la distribución de tamaño de las



M2Incvt

CIENCIA EN REVOLUCIÓN

Ciencia en Revolución, Vol. 8, Nº 24, (julio-diciembre, 2022)

nanopartículas de lignina. Para ello, se tomó una muestra de lignina de 0,1 mg/mL disuelta en 2 mL de agua desionizada. Antes de su evaluación, las muestras se homogenizaron. Los resultados fueron obtenidos mediante dispersión de luz dinámica (DLS).

2.5 Espectroscopía UV-Visible

El espectro de absorción fue realizado en un equipo Thermo Electron Corporation. De las metodologías aplicadas se tomaron alícuotas y se disolvieron en agua destilada para ser colocadas en celdas de cuarzo de 1 cm. Para el análisis respectivo se realizó un barrido de longitudes de ondas de 190,5 hasta los 400 nm. Los parámetros espectrales son el pico de absorción y la longitud de onda.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de la muestra de lignina de Megathyrsus maximus

Propiedad	Valor
% de humedad	7,35 ± 2,24 %
% de cenizas	3,20 ± 1,03 %

Tabla 2. Porcentajes de humedad y cenizas de la lignina

A partir del proceso de obtención de celulosa de la planta *Megathyrsus maximus*, se logró recuperar la lignina tipo soda presente en el licor



M2 ncvt

CIENCIA EN REVOLUCIÓN

Ciencia en Revolución, Vol. 8, Nº 24, (julio-diciembre, 2022)

negro. Para ello, se redujo el pH utilizando ácido fosfórico, lo que resultó en la formación de una suspensión de lignina. Esta suspensión se sometió posteriormente a un proceso de filtración, lavado y secado, obteniendo así lignina en forma de polvo. La lignina resultante posee una pureza elevada y presenta un porcentaje de humedad que oscila entre el 5 % y el 10 % según Chávez-Sifontes y Domine [17]. En este caso particular el porcentaje de humedad de la lignina fue de 7,37 % lo que se encuentra dentro de los valores reportados por autores como Chávez-Sifontes y Domine [17], Suárez-Forero et al [18] y Espinoza-Acosta et al [1]. Las ligninas tipo soda son las únicas libres de azufre, y por lo tanto pueden ser consideradas las más próximas a las naturales. En el caso del contenido de cenizas obtenido de este tipo de lignina fue de 3,20 %, valor que se encuentra muy cercano a los datos reportado por los siguientes autores: Chávez-Sifontes y Domine [17], Suárez-Forero et al [18] Espinoza-Acosta et al [1]. Estos autores afirman que el valor de cenizas para las ligninas extracciones en medio alcalino de fibras vegetales no madereras tales como: paja, especies forrajeras y bagazo de caña se encuentran con valores típicos de ceniza entre los 2,5 a 5 %.







Figura 4.- Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier de la lignina de gamelote o pasto de Guinea (*Megathyrsus maximus*).

El espectro infrarrojo de la lignina en análisis se presenta en la Figura 4, donde se pueden apreciar las franjas distintivas típicas del espectro de la lignina. Sin embargo, la amplitud y nitidez de estas franjas pueden variar ligeramente según el tipo específico de lignina que se esté investigando. En este caso se puede observar la banda correspondiente al estiramiento C-O a $1.083 - 1.200 \text{ cm}^{-1}$, mostrando la presencia de los alcoholes típicos de la conformación del polímero de lignina. Los monómeros conformacionales se evidencian en las bandas $1.508-1.595 \text{ cm}^{-1}$ (C=C) donde se registró la vibración del esqueleto aromático. Específicamente, las bandas a $1.716 \text{ y} 1.711 \text{ cm}^{-1}$ son atribuidas a la esterificación de los grupos fenol y alcoholes de la cadena de propano durante el proceso de extracción. Mientras que la banda



M²/₂ncvt



Ciencia en Revolución, Vol. 8, Nº 24, (julio-diciembre, 2022)

H en grupos metileno y metoxilo los cuales forman parte del anillo aromático de la lignina. Entre las señales más características se observa una entre 3.440-3.430 cm⁻¹, que corresponde al alargamiento O-H de los precursores lígnicos presentes en la estructura de la lignina, y que se encuentran solapados con la señal de los O-H pertenecientes a los ácidos carboxílicos, entre 3.508-3.552 cm⁻¹, que son producto de la reacción de apertura del anillo del anhídrido maleico, tal como reportan Giaroli *et al* [19], Espinoza-Acosta *et al* [1] y Fernández *et al* [20].

Tabla 3. DDE factorial multinivel 2x3 con una réplica para el tamaño departícula de las nanoligninas

Corridas	Método aplicado (A)	Tipo de solvente (B)	Tamaño nanopartículas
			(nm)
1	-1,0	-1,0	15,6
2	1,0	0,0	2.315,6
3	1,0	-1,0	525,6
4	1,0	1,0	9.375,7
5	-1,0	1,0	508,52
6	-1,0	0,0	376,5
7	1,0	1,0	10.000
8	1,0	-1,0	45,3
9	-1,0	1,0	530,5
10	-1,0	-1,0	74,8
11	1,0	0,0	7.646,3
12	-1,0	0,0	410,1



M2incvt



Ciencia en Revolución, Vol. 8, Nº 24, (julio-diciembre, 2022)

CIENCIA EN REVOLUCIÓN

En el DDE (Tabla 3) se pueden ver las diferentes pruebas experimentales realizadas, cada una con su propia codificación. También se muestran los códigos y niveles correspondientes a los métodos aplicados (variable de entrada A) y al tipo de solvente utilizado (variable de entrada B). Una vez aplicados los métodos con los alcoholes seleccionados, se observó que cuando se aplica el método combinado de cambio de disolvente y ultrasonido con metanol, se obtuvieron valores de tamaño de partículas de 15,6 y 74,8 nm en las corridas 1 y 10, siendo estas las de mejor comportamiento para este diseño experimental. El método de cambio de solvente permite obtener tamaños de partículas pequeños en comparación con el otro método aplicado y al ser combinado el primer método con un sistema de ultrasonido de pulso continuo puede mejorar la disminución del tamaño de la partícula de lignina, tal como afirma Tang et al [15].

En cuanto a los resultados del tamaño de partículas obtenido para el método con reactor de ultrasonido, se obtuvieron los mejores resultados utilizando el metanol como disolvente, arrojando un tamaño de 525,6 y de 45, 3 nm, en las corridas 3 y 8 respectivamente. Este proceso se ve afectado por la formación de ultracavitación en el reactor de ultrasonido, lo cual permite romper las partículas de manera no selectiva. Esta tecnología utiliza ultrasonido de alta potencia y aprovecha la cavitación electrohidráulica, que implica el ciclo de crecimiento y colapso de burbujas de gas (Figura 3). Cuando estas burbujas de gas colapsan, se generan altas temperaturas y presiones locales (la temperatura alcanzó entre los 65 y 75 °C en esta reacción). La desintegración de las partículas orgánicas a través de la sonólisis ocurre mediante tres procesos: reacciones de H₂O supercrítica (a altas



M2 ncvt



presiones), pirólisis directa y reacciones con los radicales generados por la reacción térmica o por las reacciones en presencia de oxígeno [<u>21, 22</u>].

Aquí se muestra el análisis estadístico del experimento realizado, comenzando con el diagrama de Pareto para el análisis de varianza (ANOVA) aplicado al DDE (Figura 5). Esta técnica estadística divide la variabilidad de la respuesta y evalúa la significancia estadística de cada efecto al comparar su media al cuadrado con una estimación del error experimental, según Gutiérrez y De la Vara [23]. En el diagrama se las variables de entrada A y puede observar como В (p-valor 0,0004) (p-valor 0,0009), por si solas son significativas bajo estas condiciones experimentales (Tabla 3), Además de eso, la interacción doble AB (p-valor 0,0016) muestra ser significativa ya que supera el umbral de significancia estadística. Esto significa que tanto los factores de entrada individuales como la interacción entre ellos afectan el tamaño de las partículas de lignina. En este caso, si el p-valor es menor que 0,05, indica que estas diferencias son significativas y no se deben al azar, con un nivel de confianza del 95 %.



Figura 5. Diagrama de Pareto para el análisis de varianza (ANOVA) del DDE.



M2Incvt

CIENCIA EN REVOLUCIÓN

Ciencia en Revolución, Vol. 8, Nº 24, (julio-diciembre, 2022)

Según el análisis estadístico realizado, el modelo matemático explica el 95,24 % de la variabilidad en el tamaño de partícula de la lignina, como indica el valor de R-Cuadrada. Sin embargo, al considerar el efecto del número de variables independientes en el modelo, se utiliza el estadístico R-Cuadrada ajustada, que en este caso es del 91,27 %. Esto significa que el modelo seleccionado se ajusta en ese porcentaje a los datos analizados. Además de eso, se realizaron pruebas para verificar los supuestos del análisis de varianza (ANOVA). Se verificó la normalidad de los datos mediante el test de Shapiro-Wilk, el cual indica que no se puede rechazar la idea de que los datos siguen una distribución normal. También se evaluó la independencia de los datos utilizando el test de Durbin-Watson, y se concluyó con un 95 % de confianza que no existe correlación entre los datos, coincidiendo con lo expresado Centeno-Bordones y Labrador-Sánchez [24].

Se realizó la prueba de varianza constante utilizando el método gráfico predichos versus residuos y no se observó ningún patrón en los datos. En la Figura 6, se muestra la superficie de respuesta estimada de la variable de salida basada en los datos obtenidos de la Tabla 3. Se puede apreciar una inclinación en la superficie experimental, lo cual sugiere que la región de mejor rendimiento para la variable de respuesta se encuentra en el menor valor (-1) del método aplicado (método combinado) y en el menor valor (-1) del tipo de disolvente (metanol), lo que podría resultar en una disminución en el tamaño de partícula de la lignina. La ecuación del modelo matemático ajustado es el siguiente: Tamaño de Partículas = 2.937,12 + 2.414,37*Método Aplicado + 2.466,68*Tipo de Solvente + 2.234,52*Método Aplicado*Tipo de Solvente - 300,123*Tipo de Solvente^2.



Mancyt CIENCIA EN REVOLUCIÓN



Ciencia en Revolución, Vol. 8, Nº 24, (julio-diciembre, 2022)



Figura 6. Superficie de respuesta del DDE

El comportamiento del factor método aplicado se puede explicar por su desempeño quimiométrico, debido a que es importante para conseguir selectividad en el tamaño de la nanopartícula. El método codificado con (-1) permite obtener un tamaño inferior a los 550 nm, el procedimiento) que combina el cambio de disolvente y el ultrasonido es el mejor, y se puede observar este comportamiento en la superficie experimental (Figura 6), donde se evidencia que en el vértice inferior de la red confluye los códigos menores (-1) para cada variable en estudio. Si se desea obtener un tamaño de partícula menos selectivo y con una mayor distribución de tamaños, el método aplicado con reactor de ultrasonido codificado con el (1) en la superficie de respuesta es el adecuado. obteniendo valores que van desde los 45,3 nm hasta los 10.000 nm, (Figura 6). Esta técnica tiene sus ventajas comparativas, ya que es económicamente competitiva, simple y la desintegración de las partículas se completa en tiempos breves (minutos a horas) [24]. El comportamiento del factor tipo de solvente en la superficie de respuesta (Figura 6) es de importancia, debido a que los solventes alcohólicos de cadena corta y de mayores concentraciones, obtuvieron los mejores resultados en la variable de respuesta, esto tiene que ver con la capacidad de disolver el compuesto tal como lo reportan



M²/₂ncyt

CIENCIA EN REVOLUCIÓN

Ciencia en Revolución, Vol. 8, Nº 24, (julio-diciembre, 2022)

Espinoza-Acosta et al [1]. Los alcoholes como el metanol grado analítico (-1) y el etanol de grado analítico (0) fueron los mejores solventes para la lignina tipo soda de Megathyrsus maximus, como se puede observar en la figura 6, el cogido (-1) de la variable se encuentra el vértice más bajo para la red experimental, esto tiene que ver con lo reportado en la literatura que los alcoholes de cadena corta y de mayor concentración permiten disolver mejor la lignina que otros solventes. Según la teoría, se ha observado que los solventes orgánicos con una mayor capacidad para disolver la lignina son aquellos con un parámetro de solubilidad de Hildebrand cercano a 22.5 MPa^{1/2}. Además, se ha encontrado que a medida que este valor aumenta, también se incrementa la solubilidad de la lignina. En el caso específico del etanol y el metanol, se ha determinado que tienen parámetros de solubilidad de 26.2 y 36.2 MPa^{1/2} respectivamente tal como afirma Espinoza-Acosta et al [1]. En esta investigación se pudo obtener resultados contundentes con respecto a la cantidad de agua contenida en el disolvente etanol de grado analítico y de grado técnico (1) diferenciándose los resultados en nanómetros, obteniendo este último solvente el vértice más alto de la superficie experimental con los respectivos mayores valores del tamaño de partículas de la lignina (Figura 6), esto pudiéndose deducir que el contenido de agua en el solvente afecta directamente el tamaño de la partícula obtenida.



3.2 Distribución del tamaño de nanopartículas de lignina para la metodología de cambio de solvente y ultrasonido



Figura 7.- Distribuciones del tamaño de partículas para el método de cambio de solvente y ultrasonido. La nanopartícula de lignina (NPL) a y b se realizaron utilizando metanol grado analítico, NPLc se utilizó como solvente etanol grado analítico y NPLd, se aplicó etanol grado técnico.

La dispersión de luz dinámica (DLS), fue una técnica que se utilizó para medir el tamaño de las partículas en suspensión por debajo del intervalo del micrón y permitió medir el tamaño hidrodinámico de las partículas de lignina por cada método aplicado, como resultado por la combinación de métodos y solventes para la obtención de las nanopartículas. En la gráfica perteneciente a la NPLa, se puede observar en la Figura 7 que el tamaño hidrodinámico obtenido con este método y este solvente fue de 15,64 nm siendo esta distribución unimodal por lo que se puede afirmar que distribución del tamaño



M2incvt

CIENCIA EN REVOLUCIÓN

Ciencia en Revolución, Vol. 8, Nº 24, (julio-diciembre, 2022)

sesgada a la derecha de las nanoligninas no supera los 65,00 nm. Siendo este método y este solvente los que obtuvieron mejores resultados en la disminución del tamaño y en la homogenización de la distribución de los resultados. En los tamaños de partículas perteneciente a las NPLb obtuvo un valor de diámetro hidrodinámico de 74,82 nm como se puede observar en la figura 7, la distribución del tamaño fue bimodal obteniendo para el primer tamaño de tipo leptocurtica y más frecuente un tamaño de 29,40 nm y para el segundo tamaño de tipo platicurtica fue de 757,00 nm.

En la medición de NPLc arrojó como diámetro hidrodinámico 376,50 nm, siendo esta distribución de tipo bimodal. Obteniéndose en la primera repartición de tipo leptocurtica con mayor intensidad tamaños de 139,00 nm y en la segunda organización de tamaños en curva exponencial parabólica de 1.000 nm. En la Figura 7, se puede observar que la distribución de tamaños de partículas para NPLd tuvo un diámetro hidrodinámico de 508,52 nm, obteniéndose de ella unas distribuciones de tipo bimodal en el que en la primera disposición fue leptocurtica de menor intensidad se obtuvo un tamaño de partícula de 160,00 nm y en la segunda división de mayor intensidad un tamaño de 1.000 nm representando una curva exponencial parabólica.



3.3 Distribución del tamaño de nanopartículas de lignina para la metodología de reactor de ultrasonido



Figura 8. Distribución del tamaño de partículas para el método con reactor de ultrasonido. La nanopartícula de lignina (NPL) e y f se realizaron utilizando metanol grado analítico, NPLg se utilizó como solvente etanol grado analítico y NPLh se aplicó etanol grado técnico.

Los tamaños de partículas obtenidos por el método con reactor de ultrasonido y los diferentes solventes, se pueden observar en la Figura 8, evidenciando que las distribuciones del tamaño de partículas fueron para la NPLe de tipo normal, obteniendo con esta combinación un tamaño hidrodinámico de 525,62 nm, utilizando el metanol como solvente. De la misma manera bajo este mismo solvente se midió en la NPLf un tamaño hidrodinámico de 45,30 nm con una distribución de tamaños de tipo bimodal, en el que se obtuvo para la primera distribución leptocurtica con mayor intensidad un valor de 35,80 nm y para la siguiente distribución platicurtica de menor intensidad un



M²/₂ncvt

CIENCIA EN REVOLUCIÓN

Ciencia en Revolución, Vol. 8, Nº 24, (julio-diciembre, 2022)

tamaño de 430,00 nm. En el caso de la distribución para la NPLg, se obtuvo un diámetro hidrodinámico de 2315,47 nm, en el que se aprecia en la Figura 8 que se obtiene una distribución bimodal con una primera distribución leptocurtica de 220 nm y una segunda distribución de mayor intensidad de 3.000 nm expresando una curva exponencial. En la medición del tamaño de partícula para NPLh arrojo un diámetro hidrodinámico de 9.375 nm como valor único de la serie obteniendo valores de tamaño de partículas altos que expresan una curva exponencial.

3.4 Gráficas de espectroscopia de UV-Visible de las nanopartículas de lignina



Figura 9.- Espectroscopia de UV-Visible para las nanoligninas con el método cambio de solvente y ultrasonido, la nanopartícula de lignina (NPL) a y b se realizaron utilizando metanol grado analítico, NPLc se utilizó como solvente etanol grado analítico y NPLd se aplicó etanol grado técnico. Para el método con reactor de ultrasonido, la nanopartícula de lignina (NPL) e y f se realizaron utilizando metanol grado analítico, NPLg se utilizó como solvente etanol grado analítico y NPLg se utilizó como solvente etanol grado analítico, NPLg se utilizó como solvente etanol grado analítico y NPLg se utilizó como solvente etanol grado analítico y NPLg se utilizó como solvente etanol grado analítico y NPLh se aplicó etanol grado técnico.



Correlacionando los datos de la espectroscopia UV-visible y la espectroscopia infrarroja corrobora que la lignina absorbe en las regiones UV-visible, basadas en su naturaleza aromática y fenólica, poniendo de manifiesto los respectivos grupos cromóforos y auxocrómos propios de este biomaterial. Este hecho ha sido reportado por You y Xu [25], Sadeghifar y Ragauskas [26], dando soporte a los espectros de absorción UV-Visible obtenidos, que se muestran en la Figura 9.



Figura 10. Monómeros de la lignina, Serrano et (2017)

El análisis de muestras de lignina de tipo soda a partir de Megathyrsus maximus y reducida a tamaños nanométricos muestran picos de absorción alrededor de 200 y 270 nm, y una curva elevada suavemente alrededor de los 280 y 350 nm. Estas primeras bandas se asignan a la presencia de hidroxilo libre y a los grupos eterificado, mientras que la señal en torno a 350 nm se atribuye a transición $\pi -\pi^*$ correspondientes a grupos fenólicos no conjugados (son típicos para cromóforos en las regiones ultravioleta y visible) de monómeros constitutivos de la lignina, como alcohol sinapílico (S), alcohol coniferílico (G) y alcohol p-cumarílico (H), como se observa en la Figura 10. Además de la transición del grupo fenólico conjugado en la lignina



M²/₂ncyt



Ciencia en Revolución, Vol. 8, Nº 24, (julio-diciembre, 2022)

CIENCIA EN REVOLUCIÓN

como p-cumárico o ácido ferúlico como reportan Sadeghifar y Ragauskas [26] y Zhang, y Naebe [27]. Sin embargo, la señal que aparece en 340 y 360 nm está ligeramente desplazada con respecto a lo reportado en la literatura, quizás debido a los diferentes ambientes químicos asociados a las estructuras de lignina provenientes del pasto, y por un ligero efecto batocrómico (corrimiento al rojo) debido al efecto de los solventes [26]. La disminución del tamaño de partícula de las nanolignina proporcionó una alta propiedades de bloqueo ultravioleta (UV), con un 90 % en las longitudes de ondas correspondiente a UVC entre 190,5 - 230 nm, con casi un 50 % de protección contra UVB (280–320 nm) y un 30 % contra UVA (320–400 nm), estos datos se encuentran en relación a lo obtenido por Yearla y Padmasree [28].

Las nanopartículas obtenidas independientemente del método aplicado y del tipo de solvente usado, mostraron actividad anti-UV, como se puede observar en la Figura 9. El tamaño de las nanoligninas está relacionado con la protección UV mostrada en las gráficas 9, donde se demuestra que a medida que el tamaño de partícula es menor la actividad anti-UV es mayor, con el incremento del tamaño de partícula de la nanolignina la absorción en el espectro UV-visible es ligerante menor la actividad anti-UV. Como se puede observar en la Figura 9, las diferencias de las nanoligninas obtenidas para absorber radiación UVA, UVB y UVC no son muchas y son típicas de este tipo de biopolímero.





CIENCIA EN REVOLUCIÓN

4. Conclusiones

M2 ncvt

Se logró obtener nanolignina a partir de lignina tipo soda del gamelote o pasto Guinea (Megathyrsus maximus) mediante dos métodos con modificaciones propias. Resultando con un mejor desempeño en la disminución del tamaño de partícula el método cambio de solvente y ultrasonido combinados con valores entre 15 y 500 nm siendo una técnica selectiva para la obtención del tamaño de nanoligninas. El método de reactor de ultrasonido es un procedimiento menos selectivo en la obtención del tamaño de partículas con valores entre 45 y 10.000 nm, pero tiene unas ventajas comparativas como: la simplicidad técnica, económico y en la reducción del tiempo de reacción. Con respecto al tipo de solvente utilizado se obtuvo que el metanol y el etanol de grado analítico fueron eficientes para obtener un menor tamaño de partícula, resultando el metanol tener un mejor desempeño, seguido por el etanol analítico y de ultimo el de grado técnico en la reducción del diámetro hidrodinámico de las nanoligninas. La investigación arrojo como hallazgo relevante que el tamaño de la partícula se ve afectada por la cantidad de agua contentiva en el solvente, por lo que la concentración del solvente afecta los métodos de obtención de nanoligninas. Las propiedades de absorción UV de las nanoligninas se probaron mediante la espectroscopia UV-Visible por lo que mostraron una excelente absorción UV con la disminución del tamaño de las partículas, se evidenció mayor absorción en el UVC con 90 %; UVB con 50 % y UVA con 30 %. Esta investigación confirmó la propiedad inherente de la lignina como bloqueador UV. Las nanopartículas de lignina, se posicionan como nuevos fotoprotectores que pueden ser atractivas para formular protectores solares,



ofreciendo niveles de protección de amplio intervalo en sustitución de compuestos comerciales.

5. Agradecimientos

Agradecimiento al Laboratorio de petróleo, hidrocarburos y derivados de la Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo por permitirme desarrollar esta investigación postdoctoral en el campo de los materiales lignocelulósicos y biorefinería, a los investigadores que laboran en el laboratorio. También dar las gracias al laboratorio de láseres de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela por el apoyo brindado.

6. Referencias

[1] Espinoza-Acosta JL, Montaño-Leyva B, Valencia-Rivera DE, Ledesma-Osuna AI, Vega-Rios A, Extracción, caracterización y actividad antioxidante de lignina de lirio acuático (Eichhornia crassipes) y cáscara de nuez pecanera (Carya illinoinensis). Biotecnia. 2022;24(2):94–103.

DOI: http://dx.doi.org/10.18633/biotecnia.v24i2.1642

[2] Ragauskas AJ, Yoo CG. Editorial: Advancements in biomass recalcitrance: The use of lignin for the production of fuels and chemicals. Front Energy Res. 2018;6. DOI: http://dx.doi.org/10.3389/fenrg.2018.00118

[3] Ejaz U, Sohail M. Lignin: A Renewable Chemical Feedstock. In: Handbook of Smart Materials, Technologies, and Devices. Cham: Springer International Publishing; 2021. p. 1–15.









[4] Ghorbani M, Liebner F, Van Herwijnen HWG, Pfungen L, Krahofer M, Budjav E, et al. Lignin phenol formaldehyde resoles: The impact of lignin type on adhesive properties. Bioresources. 2016;11(3). DOI: http://dx.doi.org/10.15376/biores.11.3.6727-6741

[5] Qu W, Yang J, Sun X, Bai X, Jin H, Zhang M. Towards producing highquality lignin-based carbon fibers: A review of crucial factors affecting lignin properties and conversion techniques. *Int J Biol Macromol.* 2021;189:768–84. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.187

[6] Vásquez E, Torres B, Cancino S, Gómez-Vázquez A, Producción de semilla de pasto guinea (*Megathyrsus maximus cv. Mombaza*); densidad de siembra y su efecto en el rendimiento y calidad. Agro Productividad, 13(4). 2020. DOI: https://doi.org/10.32854/agrop.vi.1584

[7] Milera C, Rodríguez M, Alonso-Amaro O, Machado-Martínez H, Machado-Castro R. *Megathyrsus maximus*: Resultados científicos y potencialidades ante el cambio climático en el trópico. Avances en Investigación Agropecuaria, 21(3). 2017.

[8] Renault H, Werck-Reichhart D, Weng J-K. Harnessing lignin evolution for biotechnological applications. *Curr. Opin. Biotechnol.* 2019;56:105–11. DOI: <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.copbio.2018.10.011</u>

[9] Maceda A, Soto-Hernández M, Peña-Valdivia CB, Trejo C, Terrazas T. Lignina: composición, síntesis y evolución. Madera Bosques. 2021;27(2):e2722137.

DOI: http://dx.doi.org/10.21829/myb.2021.2722137

[10] José Borges Gomes F, de Souza RE, Brito EO, Costa Lelis RC. A review on lignin sources and uses. J. *Appl. Biotechnol Bioeng.* 2020;100–5. DOI: <u>http://dx.doi.org/10.15406/jabb.2020.07.00222</u>

[11] Yu O, Kim KH. Lignin to materials: A focused review on recent novel lignin applications. *Appl. Sci.* (Basel). 2020;10(13):4626. http://dx.doi.org/10.3390/app10134626





CIENCIA EN REVOLUCIÓN

[12] Tuck CO, Pérez E, Horváth IT, Sheldon RA, Poliakoff M. Valorization of biomass: deriving more value from waste. *Science*. 2012;337(6095):695–9.

DOI: <u>http://dx.doi.org/10.1126/science.1218930</u>

[13] Qian Y, Zhong X, Li Y, Qiu X. Fabrication of uniform lignin colloidal spheres for developing natural broad-spectrum sunscreens with high sun protection factor. *Ind. Crops* Prod. 2017;101:54–60. DOI: <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.03.001</u>

[14] Zikeli F, Vinciguerra V, D'Annibale A, Capitani D, Romagnoli M, Scarascia Mugnozza G. Preparation of lignin nanoparticles from wood waste for wood surface treatment. *Nanomaterials* (Basel). 2019;9(2):281. DOI: <u>http://dx.doi.org/10.3390/nano9020281</u>

[15] Tang Q, Qian Y, Yang D, Qiu X, Qin Y, Zhou M. Lignin-based nanoparticles: A review on their preparations and applications. Polymers (Basel). 2020;12(11):2471. DOI: http://dx.doi.org/10.3390/polym12112471

[16] Gilca IA, Popa VI, Crestini C. Obtaining lignin nanoparticles by
sonication.UltrasonSonochem.2015;23:369-75.http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.08.021

[17] Chávez-Sifontes M, Domine M. Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. Avances en ciencias e Ingeniería, 4(4), 15-46. 2013.

[18] Suárez-Forero S, Candela-Soto A, Henao-Martínez J, Bayona-Ayala O. Evaluación del desempeño del pretratamiento con peróxido de hidrógeno sobre bagazo de caña de azúcar para remoción de lignina. Iteckne, 16(1), 21-28. 2019.

[19] Giaroli M, Ciolino A, Ninago M. Caracterización de productos lignocelulósicos obtenidos a partir de residuos de poda de VID empleando FTIR-ATR. Caracterizar 2020: 1º Encuentro virtual sobre







CIENCIA EN REVOLUCIÓN

caracterización de materiales, Buenos Aires, Argentina. DOI: https://doi.org/10.5281/zenodo.4035190

[20] Fernández S, Prada H, Trejo B, Solares T. Caracterización estructural de ligninas aisladas de cáscara de cacao de tres variedades mediante por espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR). 11° Congreso Internacional de Investigación en Ciencias Básicas y Agronómicas, Universidad Autónoma Chapingo, México. 2022.

[21] Gutiérrez-Mosquera LF, Arias-Giraldo S, Cardona-Naranjo DF. Cavitación hidrodinámica: un enfoque desde la ingeniería y la agroindustria. Sci. Tech. 2019;24(2):283. DOI: http://dx.doi.org/10.22517/23447214.19921

[22] Asakura Y, Yasuda K. Frequency and power dependence of the sonochemical reaction. *Ultrason Sonochem*, 2021;81(105858):105858. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105858.

[23] Guti<mark>érrez H, De</mark> La H. Análisis y diseño de expe</mark>rimentos. Editorial Mc Graw Hill, Segunda edición, 2008, C<mark>iuda</mark>d de México, México.

[24] Centeno-Bordones G, Labrador-Sánchez H. Tratamiento de efluente petrolero mediante oxidación no fotoquímica y fotoquímica solar, empleando lodos rojos como catalizador. Revista Boliviana de Química, 38(5), 28-41. 2021. DOI: https://doi.org/10.34098/2078-3949.38.5.3

[25] You T, Xu F. Applications of molecular spectroscopic methods to the elucidation of lignin structure. In: Applications of Molecular Spectroscopy to Current Research in the Chemical and Biological Sciences. *InTech*; 2016.

[26] Sadeghifar H, Ragauskas A. Lignin as a UV light blocker-A review.Polymers(Basel).http://dx.doi.org/10.3390/polym12051134

[27] Zhang Y, Naebe M. Lignin: A review on structure, properties, and





CIENCIA EN REVOLUCIÓN



Ciencia en Revolución, Vol. 8, Nº 24, (julio-diciembre, 2022)

applications as a light-colored UV absorber. ACS Sustain Chem. Eng. 2021;9(4):1427–42. http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06998

[28] Yearla SR, Padmasree K. Preparation and characterisation of lignin nanoparticles: evaluation of their potential as antioxidants and UV protectants. J. *Exp. Nanosci.* 2016;11(4):289–302. http://dx.doi.org/10.1080/17458080.2015.1055842

