

Materials a base de Partícules de Lignina Consolidats amb Nanofibres de Cel·lulosa: Aplicació com a Membranes de Microfiltració Antioxidant

Oriol Cusola Aumedes

Grup CELBIOTECH. ESEIAAT. Expressió Gràfica a l'Enginyeria (UPC)

Orlando Rojas

Aalto University, School of Chemical Engineering. Finlàndia

M. Blanca Roncero Vivero

Grup CELBIOTECH. ESEIAAT. Expressió Gràfica a l'Enginyeria (UPC)

Resum

En aquest treball introduïm un nou tipus de membrana a base de partícules mitjançant la combinació de partícules de lignina (PL) i nanofibres de cel·lulosa (NFC), les quals s'introdueixen en fraccions de petit volum. Les sinergies inherents a la lignina i la cel·lulosa en les plantes s'aprofiten per produir materials amb baixa energia superficial i que es poden fer resistents a l'aigua amb l'ajuda d'agents de resistència en humit (ARH). En el treball fem èmfasi en l'habilitat d'aquests materials per ser utilitzats en separació antioxidativa (inhibició del radical $ABTS^{\bullet+}$). Es produeixen membranes amb estructura porosa uniforme que permeten l'oxidació de l'efluent a raó de 95 mL/cm², demostrant, per primera vegada, l'ús de partícules de lignina no modificades en membranes flexibles per a microfiltració activa. Les propietats inherents a la lignina, incloent la capacitat de bloqueig de radiació UV i la reducció de l'energia superficial s'exploten encara més en el desenvolupament d'arquitectures adaptables i autoportants formades gairebé íntegrament de PL (contingut de sòlids fins a 92 w/w%).

1. Introducció

Els materials sintètics han permès resoldre moltes de les necessitats de la nostra societat industrialitzada. Tanmateix, actualment s'estan fent esforços per tal d'adoptar materials i compostos de base biològica, que puguin ser utilitzats com a alternatives als que es basen en els recursos fòssils. Uns bons candidats són els biopolímers vegetals. Aquests biopolímers inclouen la lignina, un polímer d'estructura reticulada format a partir d'unitats de fenilpropà unides a través d'enllaços intermoleculars. Degut al desenvolupament natural de la biogènesi vegetal, la lignina ha evolucionat fins a contribuir amb diversos rols, inclosos els relacionats amb la integritat estructural i les propietats funcionals. Aquests últims inclouen la protecció contra la radiació i el foc, propietats antioxidants, propietats antifúngiques, així com activitat antimicrobiana i antibacteriana [1,2]. Es preveu, doncs, que en un futur la lignina es pugui utilitzar en la síntesi de materials avançats, explotant altres de les seves propietats inherents com ara la seva elevada temperatura de degradació tèrmica i, segons la font i les condicions de processament, les seves propietats de superfície, i els seus comportaments reològics i viscoelàstics.

En treballs recents s'ha incorporat la lignina en materials complexos on s'utilitzen altres polímers com a matrius estructurals [3]. Fins i tot quan hi és present en petites quantitats, les propietats intrínseques de la lignina juguen un paper important en els complexos. Pel lícules d'agar, pel lícules de poli(butilè-succinat), pel lícules de proteïna de soja aïllada, o pel lícules basades en la nanocel·lulosa, en són alguns exemples. La característica més remarcable en aquests treballs és el fet que la lignina s'ha afegit en quantitats que representen menys del 10 % del pes sec total del complex. Una de les raons per incorporar la lignina en quantitats tan petites és per tal d'evitar la rigidesa i fragilitat típiques que es produeixen quan la lignina n'és el component dominant. Això es deu

principalment a la seva estructura condensada i a la seva forta unió intermolecular a través del pont d'hidrogen, que en restringeix la mobilitat tèrmica. Una excepció a aquestes observacions són les pel·lícules obtingudes recentment, formades a partir de gairebé el 100 % de lignina, en forma de capes suportades dipositades sobre superfícies de sílice o quars [4]. També s'han reportat treballs on s'obtenen estructures de lignina impreses en 3D mitjançant modelat per deposició fosa. En aquests treballs la lignina es va introduir en la formulació de filaments termoplàstics en quantitats de fins a un 40 % en pes en ABS, 30 % en pes en PP i 20 % en pes en PLA. També s'han obtingut escumes a base de lignina amb un contingut de lignina de fins a un 55 % en pes [5]. Tanmateix, actualment no existeixen escumes a nivell comercial en les quals la lignina en sigui el component principal. Així doncs, la fabricació de pel·lícules o objectes en 3D formats íntegrament amb lignina roman encara intractable. Per abordar aquest repte, en el present treball explorem la capacitat d'estructuració de la lignina quan s'utilitza com a micro/nano-partícules esfèriques, obrint una nova perspectiva per a la seva utilització. Ens basem en esforços realitzats anteriorment dirigits a incorporar la lignina en barreges de polímers, i en els nostres treballs anteriors, on demostràvem la formació de pel·lícules a partir de l'auto-acoblament i l'estratificació de partícules de lignina (PL) a través d'un procés d'assecat [4]. En aquests treballs, els films obtinguts encara presentaven dos inconvenients importants: la naturalesa no-cohesionada dels sistemes i la manca de resistència a l'aigua. Per tant, en el present treball proposem la utilització de nanofibrils de cel·lulosa (NFC) com a element per a poder superar aquests reptes, a través de la seva addició com a component minoritari. En el present treball introduïm una nova metodologia per sintetitzar membranes que podrien trobar aplicació en camps com ara l'hemodiàlisi, en cel·lules de combustible o en el tractament d'aigües.

2. Materials i mètodes

2.1. Materials

La lignina kraft (Indulin AT, Mead Westvaco, EUA) es va utilitzar sense cap més modificació per a produir partícules de lignina mitjançant un reactor de flux d'aerosol, tal com s'ha descrit anteriorment [6]. Les nanofibres de cel·lulosa (NFC) es van obtenir del Centre de desenvolupament de processos de la Universitat de Maine, en forma d'hidrogel al 3,0 w %, i una mida nominal de 50 nm de diàmetre. La resina de poliamidoamina-epiclorhidrina (Eka WS 505) va ser subministrada per Akzo Nobel Chemicals®, El Prat de Llobregat, Barcelona.

2.2. Preparació de les membranes

Les membranes es van preparar dispersant PL seques (8 %) en una suspensió aquosa de NFC (0,4 % w/v) i dipositant-les sobre un substrat pla de polipropilè 5 (PP5). Abans de la deposició, es va netejar el substrat amb etanol i acetona i es va delimitar la zona de deposició mitjançant un laminat adhesiu. Finalment, les suspensions es van deixar assecar en condicions ambientals, obtenint així les membranes. La massa per unitat de superfície de les membranes resultants va ser de 35 ± 5 % g/m² amb un gruix de 40-50 µm. Per a preparar membranes de PL resistents a l'aigua, s'hi va afegir resina de poliamidoamina-epiclorhidrina al 0,2 % (w/v) com a agent de resistència en humit (ARH).

2.3. Anàlisi MER

Les imatges de microscòpia electrònica de rastreig (MER) de les seccions transversals de les membranes de PL-NFC es van obtenir mitjançant un microscopi Zeiss Sigma VP, Alemanya, amb una tensió d'acceleració de 2 kV. Abans de l'anàlisi, les mostres es van recobrir amb una capa de platí de 3 nm.

2.4. Mesura de la capacitat antioxidant

La capacitat antioxidant de les membranes es va mesurar mitjançant una variació del mètode emprat per Serpen et. al., [7] a través de la quantificació de la inhibició del radical $ABTS^{\bullet+}$. La reducció de la concentració en $ABTS^{\bullet+}$ induïda per una certa quantitat d'antioxidants, es va relacionar amb la del Trolox (un compost antioxidant de referència), mitjançant una corba de calibració prèvia. Finalment, la capacitat antioxidant expressada com a concentració de Trolox per mg de membrana es va calcular de la següent manera:

$$CA = \frac{C_T}{m_f} \cdot \frac{V_{ABTS^{\bullet+}}}{990} \quad \text{Equació 1}$$

On CA és la capacitat antioxidant (mmol de Trolox / mg de membrana), C_T és la concentració de Trolox, mmol, m_f és la massa de membrana, mg, $V_{ABTS^{\bullet+}}$ és el volum d' $ABTS^{\bullet+}$ utilitzat en la determinació de CA , i 990 és un factor que té en compte la quantitat d' $ABTS^{\bullet+}$ utilitzada en la corba de calibració de Trolox. Per tal d'analitzar la capacitat de les membranes per a ser utilitzades com a filtres antioxidants, es va generar el radical $ABTS^{\bullet+}$ a una concentració determinada ($c_0^{\bullet+}$) i la solució $ABTS^{\bullet+}$ es va filtrar a pressió constant amb una ΔP de 10 kPa. Mentre tenia lloc la filtració es van anar retirant diversos alíquotes de la solució $ABTS^{\bullet+}$ filtrada i se'n va mesurar la concentració del radical restant ($c_f^{\bullet+}$) mitjançant espectrofotometria UV-Vis.

2.5. Distribució de porositat i permeabilitat a l'aire i l'aigua

La mida dels porus es va determinar mitjançant un instrument Quantachrome 3Gzh mitjançant la tècnica de la porosimetria de fluxe capil·lar. El líquid es va utilitzar per omplir els porus de la mostra. A

continuació, es va utilitzar un gas (aire) per desplaçar el líquid dels porus. El treball realitzat pel gas és igual a l'energia lliure de superfície necessària per al desplaçament del líquid, i l'equilibri capil·lar es pot expressar com:

$$P \cdot r = 2\gamma \cos \theta \quad \text{Equació 2}$$

on r és el radi del capil·lar, P és la pressió capil·lar, γ és la tensió superficial del líquid i θ és l'angle de contacte entre el líquid i la paret del capil·lar. La porositat i la permeabilitat es van mesurar tallant membranes circulars ($\varnothing = 2,5$ cm).

2.6. Propietats de bloqueig de radiació UV

La capacitat de les membranes per a bloquejar la radiació UV es va assajar utilitzant un Analitzador de Transmittància Ultraviolada UV-1000P Labsphere en un rang de longitud d'ona de 290 a 400 nm (UVA i UVB) amb una precisió de 2 nm i una precisió de transmittància de $\pm 0,5$ % T.

2.7. Anàlisi mecànic dinàmic

L'anàlisi mecànic dinàmic (AMD) es va realitzar en membranes amb major quantitat de NFC (del 4 a 20 %) mitjançant una unitat DMAQ800 (TA Instruments, New Castle, DE, EUA) operant en mode d'assaig de tracció i amb una precàrrega de 0,1 N. La distància entre mordasses es va ajustar a 14 mm. Les mesures es van realitzar a temperatura constant (30 °C) aplicant una càrrega de tracció sinusoidal (dinàmica) (1 kHz).

2.8. Mesura de l'angle de contacte

L'angle de contacte amb l'aigua (ACA) es va mesurar mitjançant un goniòfotòmetre d'angle de contacte OCA15 (Dataphysics). L'energia lliure de superfície (ELS) es va avaluar mitjançant el mètode

OWRK. L'energia interfacial es va calcular a partir de les aportacions del líquid i del sòlid mitjançant la mitja geomètrica:

$$\sigma_l(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\sigma_l^d \sigma_s^d} + 2\sqrt{\sigma_l^p \sigma_s^p} \quad \text{Equació 3}$$

on θ és l'angle de contacte, σ_l la tensió superficial del líquid, σ_l^d i σ_l^p representen les parts dispersives i polars del líquid, i σ_s^d i σ_s^p representen les contribucions respectives del sòlid. Això dona l'equació d'una línia recta, que permet calcular σ_l^p a través de la pendent i σ_s^d a través de l'ordenada a l'origen.

3. Resultats i discussió

3.1. Membranes a base de partícules de lignina

Tal com vam demostrar en treballs anteriors, és possible obtenir fàcilment pel·lícules o “films” de lignina amb estructura controlada mitjançant un auto-acoblament de partícules de lignina induït per evaporació (4). Tot i això, les pel·lícules obtingudes requereixen la presència d'una base en forma de suport sòlid, donada la falta de cohesió de l'estructura. Per tant, serien necessaris uns agents d'enllaç capaços de proporcionar bona cohesió a les partícules i que permetin obtenir pel·lícules o “films” flexibles. En aquests termes es poden considerar les nanofibres de cel·lulosa (NFC). Alguns treballs recents han demostrat la capacitat de les NFC de promoure adhesió en partícules de sílice biogèniques, permetent superestructures amb morfologies controlades.

En el present treball hem produït membranes autoportants i riques en lignina gràcies a la incorporació de petites quantitats de NFC, que no només aporten els beneficis de ser un material natural, biodegradable i renovable, sinó que, sobretot, presenten una elevada afinitat vers la lignina en termes d'interaccions tipus pont d'hidrogen. A més a més, les NFC tenen una elevada relació d'aspecte, que permet el seu entrellaçat dins l'estructura de la membrana (Figura 1d).

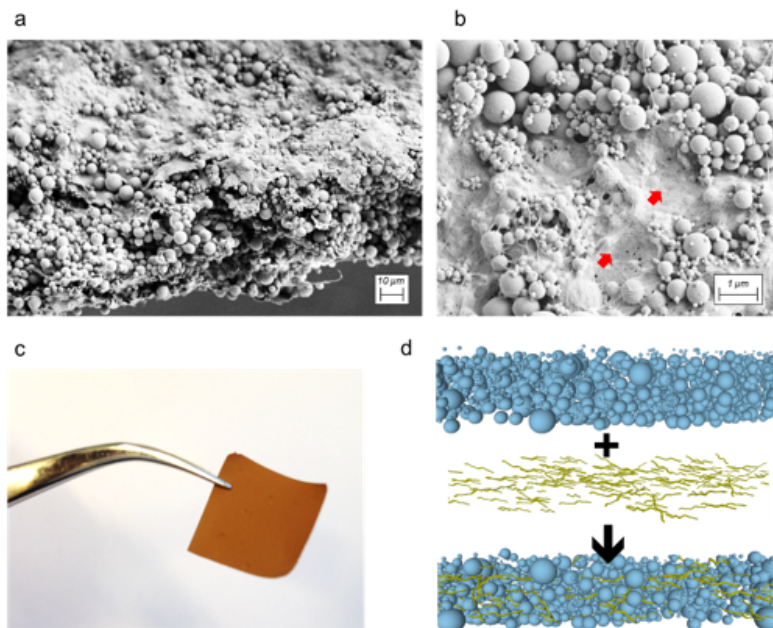


Figura 1. Secció transversal de MER de les membranes de PL-NFC amb un 8 % en pes de NFC (a). Imatge de MER de la morfologia superficial de les membranes on s'aprecia la tendència de la NFC a formar regions de pel·lícules contínues (b, fletxes vermelles). Imatge macroscòpica de la membrana on s'aprecia la seva propietat autoportant (c). Esquema on s'il·lustra la integració de les NFC en l'estructura particulada de PL (d).

De fet, després de la incorporació de NFC, fins i tot en petites quantitats ($< 10\%$ de la massa seca total), les membranes no presentaven fissures, eren homogènies i es podien separar fàcilment del suport de poliolefina utilitzat com a base en la fabricació. L'elevada afinitat entre els dos compostos, la cohesió i la flexibilitat proporcionada per la NFC permet el desenvolupament de membranes autoportants i flexibles. Les imatges de MER de les seccions transversals revelen una estructura porosa en la qual les NFC

estan entrelaçades entre les PL (Figura 1a, 1b). Es va indagar sobre quina era la menor quantitat de NFC amb la qual s'obtenien membranes cohesionades. Per a tal efecte, es va variar sistemàticament la composició de les membranes a través de suspensions de NFC en un rang de concentracions de 0,05-1% (w/v). En assecat-se, les membranes amb les concentracions més baixes de NFC a la suspensió (és a dir, 0,05 - 0,4 %) no eren homogènies i presentaven agregats i defectes. En aquest treball es pretenia desenvolupar sistemes de PL-NFC on les PL fossin el component estructural principal. Els treballs van demostrar que una quantitat de NFC de només el 8 % del pes sec total de la membrana assegurava membranes ben cohesionades i autoportants (Figura 1c).

Les membranes obtingudes amb les dosis òptimes són riques en lignina però a la vegada són molt flexibles. En la figura 1b s'indiquen les regions en les que les NFC tendeixen a formar membranes contínues (en virtut de la seva coneguda capacitat per formar de pel·lícules). No obstant, la formació d'una pel·lícula continua es veu impedida per la presència de les PL. És raonable suposar que les NFC actuen com a agents d'enllaç de partícules a través de les interaccions -OH entre cel·lulosa i lignina, tot i que ha resultat difícil extreure proves conclouents sobre aquest tipus d'interacció (d'enllaç pont hidrogen) entre les NFC i les PL, almenys mitjançant anàlisi FTIR. En l'anàlisi FTIR la presència dominant de la lignina emmascara els pics de la cel·lulosa.

3.2. Membranes resistents a l'aigua

La resistència a l'aigua de les membranes de PL-NFC es va assajar submergint les membranes en aigua sota agitació. Els resultats van mostrar que les membranes es desintegren fàcilment en aigua impedit el seu ús en aplicacions en les que hi està involucrat un medi aquós, com per exemple en catàlisi i filtració. Per tal de poder

desenvolupar membranes autoportants i resistents a l'aigua basades en PL es va afegir un agent de resistència en humit (ARH) durant la preparació de les membranes. Es van produir diverses membranes amb diferents quantitats d'ARH, entre 0,5 i 10 mg/ml, i se'n va assajar la seva resistència a l'aigua. La composició òptima per a una cohesió favorable es correspon amb una quantitat d'ARH de 2 mg/ml en la suspensió. Amb aquesta dosi es produeix un augment significatiu de la resistència a l'aigua. Les membranes que contenen ARH preserven la seva flexibilitat i propietats mecàniques.

3.3. Porositat i permeabilitat de les membranes

Les membranes formades a partir de PL-NFC-ARH mostren una estructura porosa que juntament amb la seva resistència a l'aigua n'indiquen un potencial ús com a medis de filtració. La mida dels porus de les membranes basades en PL es va mesurar i comparar amb la del paper de filtre Whatman 1, utilitzat com a control per tractar-se d'un filtre d'ús comú. L'anàlisi de l'estructura de porus de les membranes preparades únicament amb NFC no va ser possible; tenint en compte l'estructura d'alta densitat, la mida dels porus era tant petita que requeria pressions molt altes (límit inferior de l'aparell de mesura de 0,2 μm). No obstant, en diversos treballs s'ha estudiat l'estructura porosa de les pel·lícules de NFC. La porositat es pot mesurar, per exemple, per diferència de pes abans i després de l'absorció d'un electròlit. La porositat en les pel·lícules de NFC oscil·la normalment entre el 50-70 %, depenent de la tècnica de formació de la pel·lícula utilitzada [8], amb diàmetres de por a la regió sub-micromètrica, normalment entre 5-200 nm. En la Figura 2a es mostra els valors de la mida de porus màxima, mínima i mitjana per al paper Whatman 1. El valor mitjà de porus obtingut (4,5 μm) es pren com a referència per a la comparació. En les membranes basades en PL, es va obtenir una distribució de mida de porus gaussiana, amb un valor mitjà de porus de 0,71 μm .

Els resultats indiquen clarament que, en comparació amb el paper de filtre, els pors de les membranes a base de PL són molt més petits. Tanmateix, la seva estructura és més homogènia, tal com es desprèn de la distribució poblacional de les diferents mides de por. Tenint en compte la mida més petita de pors, en les membranes a base de PL es preveia una menor permeabilitat als fluids. Així, es va confirmar una permeabilitat major en el paper de filtre, la qual era més evident en el cas de la permeabilitat a l'aire. Per a pressions > 80 kPa, la permeabilitat a l'aigua de les membranes basades en PL supera la del paper de filtre.

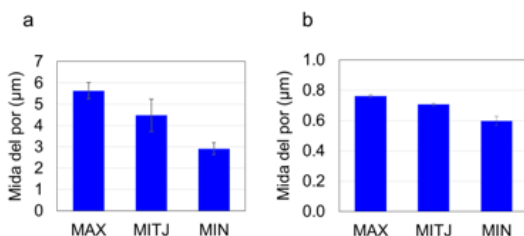


Figura 2. Mida màxima, mitjana i mínima dels porus en µm, del paper Whatman 1 (a) i de les membranes basades en PL (b)

3.4. Microfiltració antioxidativa

Es va caracteritzar la capacitat antioxidant de les membranes basades en PL (equació 1) en comparació amb la capacitat antioxidant de membranes monocomponent de NFC. La capacitat antioxidant de les membranes basades en PL i les monocomponents de NFC va ser de $824 \pm 25 \mu\text{mol trolox/mg}$ i $0,9 \pm 0,08 \mu\text{mol trolox/mg}$, respectivament. Així doncs, la capacitat antioxidant de les membranes basades en PL és 1000 vegades superior a la de les pel·lícules de NFC pura. Un cop evidenciada aquesta elevada capacitat antioxidant, i la

possibilitat d'obtenir membranes resistents a l'aigua va sorgir la possibilitat d'utilitzar aquestes membranes com a filtres actius.

L'alta capacitat de les membranes per a realitzar una filtració antioxidant es pot identificar fàcilment a simple vista observant el canvi de color corresponent al radical $ABTS^{\bullet+}$, que degut a la filtració passa d'un color blavós a un color clar, Figura 3a. Com a control es va realitzar una filtració amb un filtre convencional de cel·lulosa Whatman 1, el qual no va produir cap canvi de color a la solució de radical, mentre que la membrana basada en PL va descolorir completament la solució (inhibició del radical) a través d'un procés de reducció (donació d'electrons). La Figura 3b mostra l'espectre UV-Vis de la solució radical $ABTS^{\bullet+}$ inicial on apareix un pic característic a 731 nm. La Figura 3c mostra l'evolució del pic d'absorbància $ABTS^{\bullet+}$ a 731 nm en funció del volum filtrat. Tal com es pot veure, l'absorbància va augmentant ràpidament en els primers 20 ml (fins a assolir el 50 % d'abs.), però a continuació es produeix un augment gradual, arribant a una estabilització quan s'assoleix una inhibició corresponent al 50 % de l'absorbància inicial de l' $ABTS^{\bullet+}$, seguint una cinètica de primer ordre. Això és indicatiu de la forta capacitat de les membranes d'actuar com a filtres antioxidants. La capacitat antioxidant de les partícules de lignina en les membranes prové dels seus grups de superfície actius. A mesura que el fluid passa a través del material, els grups antioxidants actius es desprotonen, donant electrons a l' $ABTS^{\bullet+}$, inhibint el radical. Durant les primeres etapes de filtració, el nombre de grups actius és molt elevat, i disminueix a mesura que es produeix la filtració. Per tant, es poden identificar clarament dues etapes en l'operació. Integrant l'expressió de primer ordre entre l'inici de l'estabilització i el 100 % d'absorbància, s'obté la següent expressió:

$$\ln \left[\frac{A}{A_0} \right] = kV \quad \text{Equació 4}$$

on k és la constant de velocitat de primer ordre, A i A_0 són els valors d'absorbància de l'ABTS $\bullet+$ quan s'han filtrat els volums V i V_0 , respectivament. Amb això es pot obtenir el volum teòric màxim que es pot filtrar abans que es produeixi l'esgotament complet dels grups inhibidors a la superfície de les partícules. Utilitzant la constant cinètica, 0,0023, i el volum màxim teòric, 298 mL, dona un volum màxim per unitat de superfície de membrana de 95 mL/cm 2 . Cal remarcar que aquesta capacitat de filtració serà específica per a cada configuració del procés filtració. És de preveure que per a diferents pressions de filtració, velocitats de filtració, i concentració inicial del radical ABTS $\bullet+$, es tindran diferents valors, i aquests paràmetres jugaran un paper important en la taxa d'inhibició.

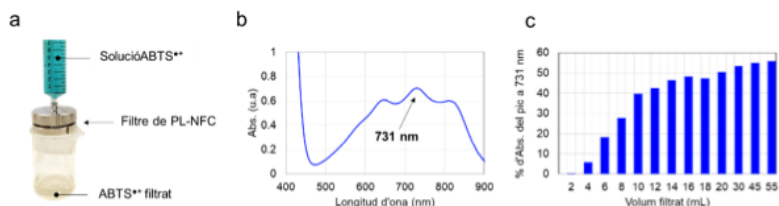


Figura 3. Filtració de la solució radical ABTS $\bullet+$ amb les membranes basades en PL on es veu clarament la notable decoloració del radical blavós després del pas per la membrana basada (a). Espectre UV-Vis del radical ABTS $\bullet+$ (b). Evolució del pic a 731 nm del radical ABTS $\bullet+$ després de la filtració de diversos alíquotes d'1 mL (\blacktriangle) i 5 mL de alíquotes (\bullet) a través de la membrana (expressat com a % de l'absorbància inicial) (c).

3.5. Bloqueig de radicació UV, energia lliure de superfície, i resistència mecànica

Per tal d'assajar la capacitat de les membranes a base de PL (PL-NFC) per a bloquejar radiació en el rang dels ultraviolats, es van

sintetitzar diverses membranes amb diferents quantitats de PL. Com es mostra a la Figura 4a, la membrana pura de NFC presenta una transmitància UV entre el 50-70 %. La introducció de només un 5 % de PL a les membranes produeix una disminució significativa de la transmitància fins a un 7-15 %. Amb la introducció del 10 % de PL, la transmitància cau fins al 2-4 %. Càrregues de PL > 15 % produeixen un bloqueig complet de la radiació ultraviolada. Pràcticament no hi ha transmitància quan les membranes contenen una càrrega de PL > 10 %.

Pel que fa a l'anàlisi AMD, una càrrega de NFC creixent, de fins a un 11 %, produeix membranes amb una elasticitat més elevada (Figura 4b). Tanmateix, quan les quantitats de NFC > 14 % es produeix un decrement d'aquesta propietat. Aquests resultats posen de manifest que les quantitats de NFC utilitzades en el present treball per a les membranes PL-NFC (8 %) és l'òptima en termes d'aconseguir materials autoportants i resistents. No obstant, si fos necessari augmentar la resistència de les membranes per a una aplicació determinada, encara hi hauria marge per a la millora de la seva elasticitat, tal com es desprèn de l'anàlisi AMD. La disminució del mòdul d'emmagatzematge per a càrregues > 14 % de NFC podria ser deguda a una major interacció entre les NFC quan aquestes són presents en quantitats més grans. Tal com s'ha mostrat anteriorment (Figura 1b), les NFC tendeixen a formar una pel·lícula, i aquest efecte pot veure's augmentat quan aquestes són presents en quantitats més grans. Això pot generar una separació de fases entre les NFC i les PL, disminuint la seva interacció homogènia i debilitant així tota l'estructura de la membrana.

L'afinitat vers l'aigua és un altre paràmetre important pel que fa a la humectació i el rendiment de les membranes. Aquesta afinitat va ser avaluada controlant l'angle de contacte amb aigua, ACA. Tal com indica l'ACA en la figura 4c, l'afinitat per l'aigua de les membranes basades en PL, les membranes de NFC pures i la del paper Whatman

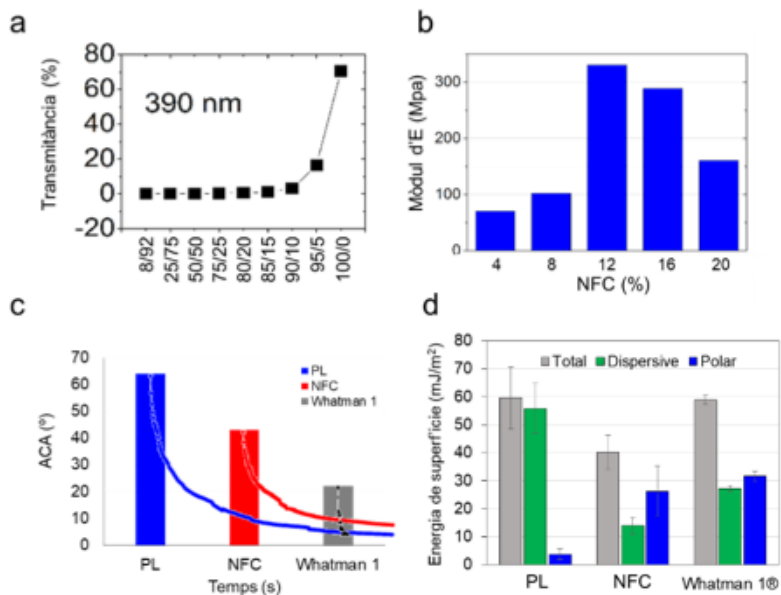


Figura 4. Evolució de la transmittància UV a una sola longitud d'ona, 390 nm, en funció de la relació NFC/PL (a). Evolució del mòdul d'emmagatzematge de membranes basades en PL amb diverses quantitats de NFC (b). Evolució de l'angle de contacte en membranes basades en PL, membranes de NFC pura i paper Whatman 1 (c). Energia lliure de superfície de les membranes basades en PL, membranes de NFC i paper Whatman 1 (d).

1 és molt diferent. Les velocitats d'absorció de les membranes basades en PL i el paper Whatman 1 són més ràpides en comparació amb la de la membrana pura de NFC tal com es pot veure en la dràstica reducció del ACA durant els instants inicials del procés d'absorció. La figura 4d mostra el mapa d'energia superficial de les membranes basades en PL, en comparació amb les membranes de NFC pures i el paper Whatman 1. Els valors de l'energia lliure de

superfície total (ELS) de les membranes basades en PL i la del paper Whatman 1 són similars i significativament superiors als de les NFC. Tot i això, la major contribució en la ELS total de les membranes basades en PL prové del seu component dispersiu, mentre que la del paper Whatman 1 i les membranes de NFC pures prové de la contribució polar. Això significa que la membrana mostrarà una major interacció (i per tant, adhesió) amb líquids i sòlids dispersius.

4. Conclusions

Hem desenvolupat un nou enfoc basat en partícules de lignina per a la fabricació de membranes, de les quals se'n va estudiar l'estructura, la seva capacitat per a bloquejar radiació UV, l'absorció d'aigua i les propietats mecàniques, mitjançant imatges de MER, transmitància UV-Vis, ACA i AMD. Les estructures estaven formades principalment de PL combinades amb un component minoritari, que eren les nanofibres de cel·lulosa (NFC), aplicades en quantitats tan reduïdes com el 8 % en pes, però suficients per a conferir integritat i flexibilitat a través d'interaccions -OH. Per primera vegada s'ha utilitzat la lignina com a component estructural principal.

Agraïments

Agraïm el suport dels projectes FILMBIOCEL (CTQ2016-77936-R amb Fondo FEDER), i MICROBIOCEL (CTQ2017-84966-C2-1-R), del MINECO. També al Consell Europeu de Recerca (ERC Advanced Grant no 788489, "BioElCell"). Agraïm també al grup de recerca consolidat AGAUR 2017 SGR 30 amb la UB. També agraïm al programa Serra Húnter per la plaça concedida a Oriol Cusola.

Referències

- [1] CHEN, S.; LIN, S.; HU, Y.; MA, M.; SHI, Y.; LIU, J.; ZHU, F.; & WANG, X. (2018). A Lignin-Based Flame Retardant for Improving Fire Behavior and Biodegradation Performance of Polybutylene Succinate. *Polym. Adv. Technol.*, 29(12).
- [2] DOS SANTOS, P. S. B.; ERDOÇIA, X.; GATTO, D. A.; & LABIDI, J. (2016). Bio-Oil from Base-Catalyzed Depolymerization of Organosolv Lignin as an Antifungal Agent for Wood. *Wood Sci. Technol.*, 50(3), 599-615.
- [3] GROSSMAN, A.; & WILFRED, V. (2019). Lignin-Based Polymers and Nanomaterials. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 56, 112-120.
- [4] CUSOLA, O.; KIVISTÖ, S.; VIERROS, S.; BATYS, P.; AGO, M.; TARDY, B. L.; GECA, L. G.; RONCERO, M. B.; SAMMARL KORPI, M.; & ROJAS, O. J. (2018). Particulate Coatings via Evaporation-Induced Self-Assembly of Polydisperse Colloidal Lignin on Solid Interfaces. *Langmuir*, 34, 5759-5771.
- [5] LI, B.; YUAN, Z.; SCHMIDT, J.; & XU, C. C. (2019). New Foaming Formulations for Production of Bio-Phenol Formaldehyde Foams Using Raw Kraft Lignin. *Eur. Polym. J.*, 111, 1-10.
- [6] AGO, M.; HUAN, S.; BORGHEI, M.; RAULA J.; KAUPPINEN, E. I.; & ROJAS, O. J. (2016). High-Throughput Synthesis of Lignin Particles (~30 Nm to ~2 Mm) via Aerosol Flow Reactor: Size Fractionation and Utilization in Pickering Emulsions. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8(35), 23302-23310.
- [7] SERPEN, A.; CAPUANO, E.; FOGLIANO, V.; & GÖKMEN, V. (2007). A New Procedure to Measure the Antioxidant Activity of Insoluble Food Components. *J. Agric. Food Chem.*, 55(19), 7676-7681.
- [8] ZHANG, H.; WANG, X.; & LIANG, Y. (2015). Preparation and Characterization of a Lithium-Ion Battery Separator from Cellulose Nanofibers. *Heliyon*, 1(2).

