

## ESTERIFICACIÓN ASISTIDA POR MICROONDAS DE LIGNINA DE PINO CON ANHÍDRIDOS ALQUILSUCCÍNICOS

Nacarid Delgado<sup>1\*</sup>, Fredy Ysambert<sup>2</sup>, Bélgica Bravo<sup>1</sup>, Gerson Chávez<sup>1</sup> y Nelson Márquez<sup>1</sup>

- 1) Laboratorio de Petroquímica y Surfactantes, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo (Venezuela). Correo electrónico: nacadel@gmail.com.  
2) Laboratorio de Instrumentación Analítica, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela.

Recibido: Septiembre 2014; Aceptado: Diciembre 2015

### RESUMEN

El objetivo de este estudio fue obtener derivados de lignina esterificados con anhídrido succínico (AS), anhídrido octilsuccínico (AOS) y anhídrido dodecilsuccínico (ADS), empleando calentamiento por microondas. El seguimiento de la reacción se llevó a cabo mediante espectroscopía FTIR, y los derivados se caracterizaron además por RMN de <sup>13</sup>C. Los derivados esterificados se obtuvieron en tiempos de reacción muy cortos (90–110 s), utilizando como disolvente una mezcla de acetonitrilo/etanol en una proporción 4/1 y empleando una cantidad de anhídrido de 2,00; 1,18 y 1,12 mmol de AS, AOS, y ADS, respectivamente, por cada 100 mg de lignina. La caracterización espectroscópica confirmó la incorporación de las cadenas alquil succínicas en los derivados de lignina.

**Palabras clave:** lignina, microondas, síntesis, esterificación, anhídrido.

### ABSTRACT

The aim of this study was to obtain lignin derivatives esterified with succinic anhydride (AS), octyl succinic (AOS) and dodecyl succinic (ADS), using microwave heating. Monitoring the reaction was carried out by FTIR spectroscopy, and derivatives are further characterized by <sup>13</sup>C NMR. Esterified derivatives were obtained in short reaction times (90–110 s), using as solvent a mixture of acetonitrile/ethanol in a ratio 4/1 and employing an amount of anhydride of 2.00, 1.18, and 1.12 mmol of AS, AOS and ADS, respectively, per 100 mg of lignin. The spectroscopic characterization confirmed the incorporation of alkyl succinic chains in the lignin derivatives.

**Keywords:** lignin, microwave, synthesis, esterification, anhydride

### INTRODUCCIÓN

La lignina es uno de los principales constituyentes de la biomasa lignocelulósica y, después de la celulosa, es el material orgánico de origen vegetal más abundante en el planeta. En el proceso de fabricación de pasta de celulosa para la producción de papel, la lignina es considerada como un subproducto (desecho) cuya producción se estima en más de 70 millones de toneladas por año, de las cuales menos del 2% es recuperado para su uso como producto químico, bien sea en forma de lignosulfonatos o como lignina derivada del proceso *kraft* [1].

La lignina producto de desecho de las industrias papeleras puede aprovecharse realizando modificaciones químicas a su estructura para proporcionarle características funcionales según la aplicación. Los grupos hidroxilos alifáticos y aromáticos de la lignina son susceptibles a diversas reacciones químicas como la esterificación. Los anhídridos cíclicos son agentes acilantes muy utilizados en las reacciones de esterificación de lignina [2,3], madera [4] y material lignocelulósico en general [5–7], ya que generan moléculas bifuncionales éster–ácido carboxílico de gran valor, sin la generación de subproductos. Esta modificación química de lignina puede llevarse a cabo empleando calentamiento microondas (MW), el cual permite obtener, en cortos tiempos de

reacción, iguales o mejores rendimientos que los que se logran con los métodos convencionales. Además, permite disminuir el consumo de energía y lograr procesos químicos más limpios con menor impacto ambiental [8]. Sobre la modificación química asistida por MW de ligninas, son pocos los estudios reportados en la literatura científica, sin embargo, los resultados obtenidos han mostrado una alta eficiencia y una gran rapidez en comparación con los procedimientos convencionales de modificación estructural de esta macromolécula [9,10].

Por lo antes expuesto, el principal objetivo de este trabajo fue obtener y caracterizar derivados de lignina a partir de la modificación química asistida por microondas con anhídridos alquilsuccínicos.

## PARTE EXPERIMENTAL

**Esterificación de la lignina.** El esquema de reacción planteado para la obtención de los derivados carboxilados de lignina se muestra en la Figura 1. La lignina álcali (LA, Aldrich) se hizo reaccionar con cada uno de los anhídridos: anhídrido succínico (AS, Riedel-deHaën, 99%), anhídrido *n*-octilsuccínico (AOS, TCI America, 98%) y anhídrido *n*-dodecilsuccínico (ADS, TCI, 98%). También se utilizaron: ácido clorhídrico (HCl, Riedel-de Haën, 37%), acetona (ACN, Merck, HPLC), etanol (EtOH, Merck) y dimetilsulfóxido seco (DMSO, Merck).

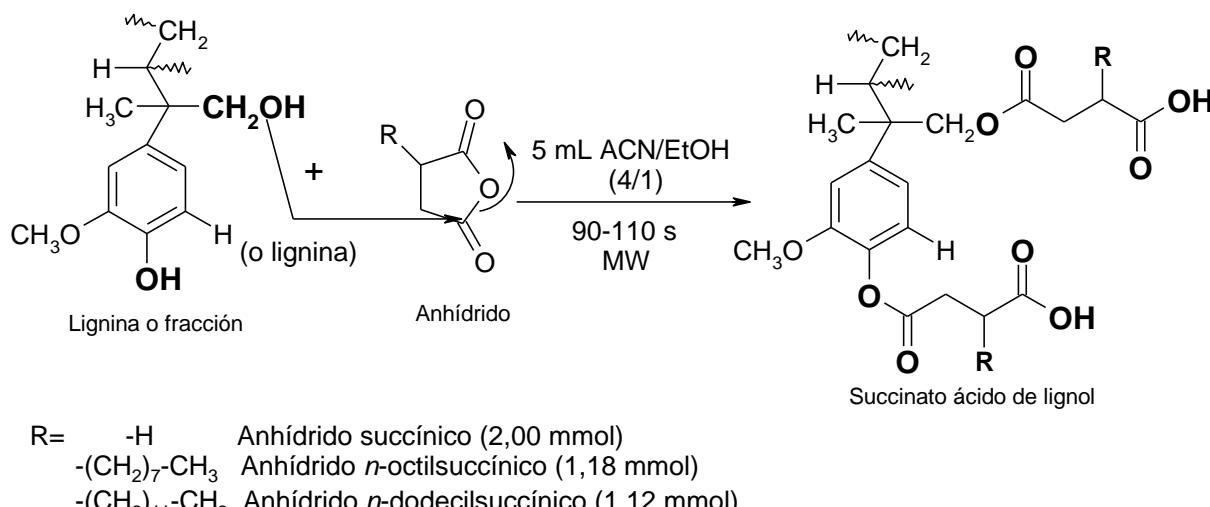


Figura 1. Esquema de reacción planteado para la modificación de lignina con anhídridos alquilsuccínicos

Las reacciones se llevaron a cabo en un horno microondas doméstico (*Panasonic*, potencia máxima 1.200 W) manteniendo constante la máxima potencia de salida y optimizando las principales condiciones de reacción (disolvente, tiempo de reacción y cantidad del agente acilante), las cuales se resumen en la Tabla 1.

El procedimiento consistió en mezclar en un reactor de vidrio 100 mg de lignina con la cantidad necesaria del anhídrido, sin emplear ningún tipo de catalizador, luego se adicionó 5 mL de la mezcla de disolventes ACN/EtOH (4/1) y se llevó al horno MW por el tiempo de reacción establecido durante la optimización de las condiciones de modificación de lignina. El progreso de las reacciones se siguió por la técnica de FTIR tomando como parámetro la relación entre la altura de la banda carbonílica de los derivados y la altura de la banda aromática usada como referencia.

Tabla 1. Condiciones de reacción empleadas para la modificación química de LA con AS, AOS y ADS

Anhídrido	Disolvente o medio difusor	Tiempo de irradiación MW (s)	Cantidad de anhídrido (mmol)
AS		90	2,00
AOS	ACN/EtOH (5 mL)	110	1,18
ADS		110	1,12

Las mezclas producto de la radiación MW, fueron lavadas con 3 mL de agua destilada, y luego se les adicionó 10 mL de solución de HCl al 5% para precipitar los derivados de lignina, los cuales fueron centrifugados hasta obtener un sobrenadante claro y secados a 50°C durante 24 horas para su posterior análisis.

Finalmente, los productos esterificados fueron pesados para determinar el porcentaje en masa ganado (PMG) durante la modificación química, de acuerdo a la siguiente ecuación [3, 6, 7, 9, 11]:

$$\text{PMG} (\%) = [(masa del derivado - masa original)/masa original] \cdot 100$$

Todos los experimentos se realizaron por triplicado bajo las mismas condiciones y el PMG reportado representa el valor promedio

**Caracterización de los derivados esterificados.** Los espectros FTIR fueron adquiridos en un equipo *Shimadzu* 8400, en la región del espectro entre 4.000 y 400 cm<sup>-1</sup>, con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>, registrando 20 barridos, preparando pastillas de KBr seco (*Merck*, grado espectroscópico). Los espectros de RMN de <sup>13</sup>C fueron adquiridos en solución de DMSO-d<sub>6</sub> (99,9% deuterado, 0,01% tetrametilsilano, *Cambridge Isotope Labs*, Inc.) a una concentración de lignina o derivado entre 80–100 mg/mL, en un equipo *Bruker* AM de 300 MHz.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Optimización de la reacción de esterificación asistida por microondas de la lignina con anhídridos alquilsuccínicos.** La sustitución nucleófila acílica de un alcohol sobre un anhídrido de

ácido conduce a un éster. La reacción supone la ruptura del enlace entre el oxígeno y uno de los grupos carbonilo del anhídrido. Un grupo acilo se transfiere al nucleófilo que ataca y el otro retiene su enlace simple al oxígeno y se convierte en el grupo acilo de un ácido carboxílico. En un anhídrido cíclico, las dos mitades están unidas entre sí por enlaces carbono-carbono, por lo que los grupos éster y ácido carboxílico generados forman parte de la misma molécula (Figura 2).

Para llevar a cabo la reacción entre la lignina y anhídrido succínico, se procedió inicialmente a seleccionar un solvente adecuado para completar la reacción. Los disolventes apropiados son aquellos capaces de absorber la energía MW y transformarla eficientemente en calor.

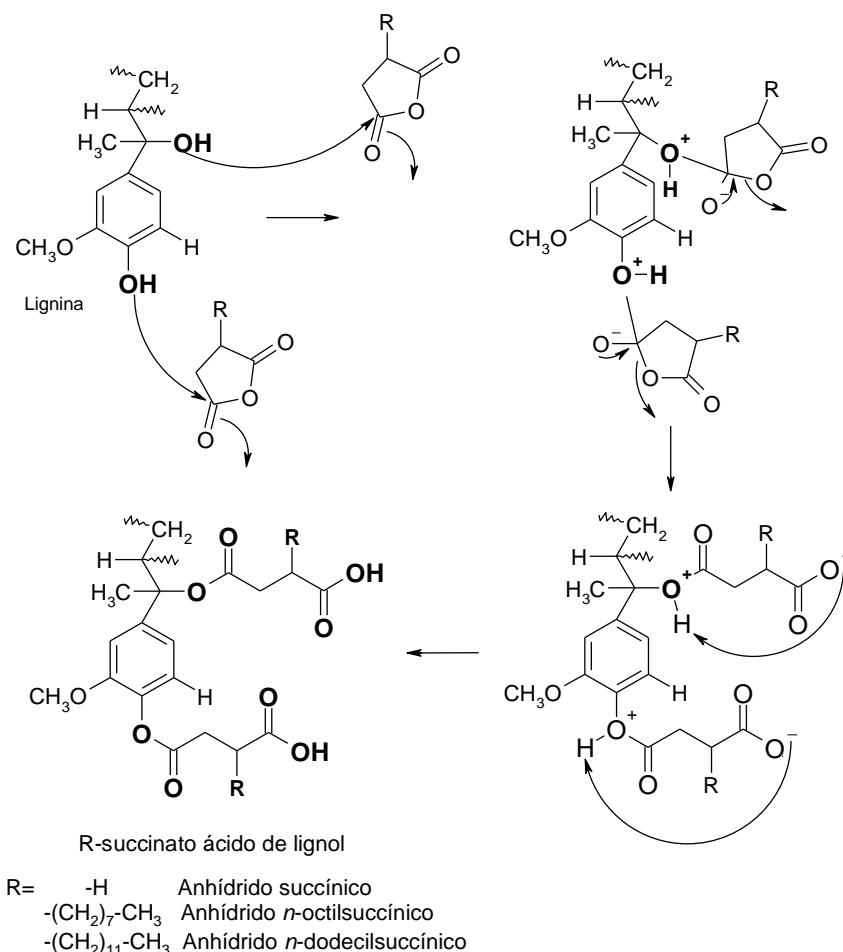


Figura 2. Mecanismo de reacción propuesto para la esterificación de lignina o sus fracciones de diferentes masas molares con anhídridos succínicos [18].

La capacidad de un disolvente para absorber la radiación MW a una frecuencia dada y convertirla en calor está determinada por el factor de pérdida ( $\tan \delta$ ). Este factor de pérdida es expresado como el cociente  $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ , donde  $\epsilon''$  es la pérdida dieléctrica (eficiencia con la cual la radiación electromagnética es convertida en calor) y  $\epsilon'$  es la constante dieléctrica (capacidad de las moléculas para ser polarizadas por un campo eléctrico). Para lograr una absorción microondas eficiente y un calentamiento rápido, se requiere un medio de reacción con un alto valor de  $\tan \delta$ . En

general, los disolventes se clasifican como altos (tan  $\delta > 0,5$ ), medios (tan  $\delta$  entre 0,1–0,5) y bajos (tan  $\delta < 0,1$ ) absorbentes de MW [12–16].

En este sentido, se seleccionaron dos disolventes con alta absorción microondas: EtOH (tan  $\delta = 0,941$ ) y DMSO (tan  $\delta = 0,825$ ), y un disolvente con baja absorción microondas, ACN (tan  $\delta = 0,062$ ) que son algunos de los más reportados en la literatura [17].

El DMSO presenta la desventaja de un elevado punto de ebullición (189°C) lo que dificulta su proceso de evaporación durante la purificación del derivado. El etanol presenta la desventaja de poder hidrolizar el anhídrido antes de que ocurra la reacción con la lignina, por ello estos disolventes no se evaluaron individualmente sino mezclados con ACN en diferentes porcentajes de mezcla, llevando a cabo la reacción en un tiempo (60 s) y una relación en peso LA:AS (1:2) constante.

El seguimiento de la reacción se llevó a cabo por FTIR tomando como referencia la altura de la banda carbonílica correspondiente a ésteres y a ácidos carboxílicos, grupos funcionales ausentes en la LA pero que se incorporan a la estructura de la misma como resultado de la esterificación con los anhídridos alquilsuccínicos.

La Figura 3 muestra la relación de alturas en FTIR entre la banda correspondiente a la señal carbonílica (alrededor de 1.710 cm<sup>-1</sup>) y la banda correspondiente a las vibraciones del anillo aromático tomadas como referencia (1.510 cm<sup>-1</sup>) para el derivado LEAS obtenido para cada una de las diferentes mezclas de disolventes utilizadas.

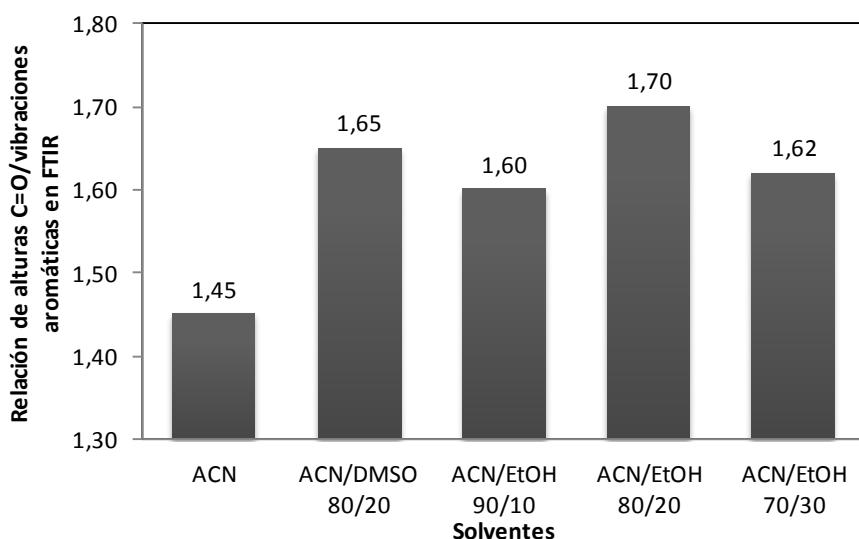


Figura 3. Relación de alturas C = O/vibraciones aromáticas en FTIR para el derivado LEAS obtenido con diferentes disolventes de reacción.

Los alcoholes de cadena corta y el DMSO son categorizados como disolventes de alta absorción MW, por lo que se calientan rápidamente al ser irradiados, mientras que el ACN es un

solvente de absorción MW baja, requiriendo de mayor tiempo para alcanzar la temperatura deseada, de allí que la reacción llevada a cabo únicamente con ACN produjo el derivado LEAS con la menor relación C = O/vibraciones aromáticas. Se observa además que la mezcla de disolventes ACN/EtOH en porcentajes 80/20 dio como resultado la mayor relación C = O/vibraciones aromáticas para la obtención del derivado, lo que indica una mayor conversión de la lignina en el derivado LEAS. Esta mezcla de disolventes se seleccionó como medio de reacción para la modificación química con los anhídridos succínico, n-octilsuccínico y n-dodecilsuccínico. Es importante destacar que las reacciones de esterificación de alcoholes con anhídridos son generalmente catalizadas por ácidos, aminas terciarias o piridina. En el caso específico de ligninas y materiales lignocelulósicos las reacciones suelen llevarse a cabo en disolventes tales como dioxano [2], dimetilformamida [19], tolueno [6], xileno [5] o piridina [7], entre otros, la mayoría de cuales son tóxicos, costosos y poco ecoamigables. En el presente estudio se logró esterificar la lignina en ausencia de catalizadores y empleando disolventes menos agresivos desde el punto de vista ecológico.

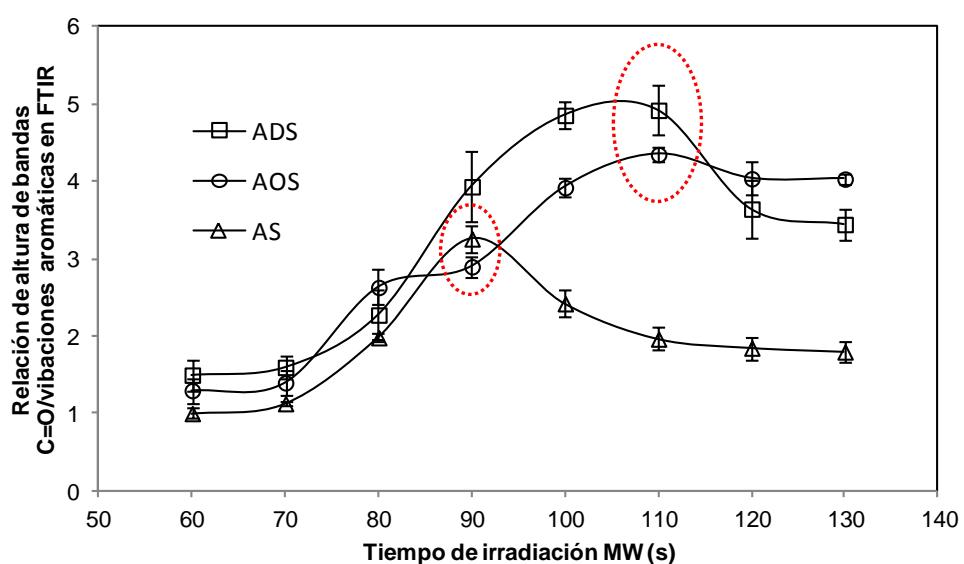


Figura 4. Variación de la relación de altura entre bandas C = O/vibraciones aromáticas en FTIR en función del tiempo de irradiación MW.

Otro parámetro importante para completar la reacción es el tiempo de irradiación MW necesario para la máxima conversión de lignina en sus derivados esterificados con AS (LEAS), AOS (LEAOS) y ADS (LEADS). La Figura 4 muestra el seguimiento por FTIR de la reacción de lignina con anhídrido succínico, AOS y ADS, representando la variación de la relación de alturas entre la banda carbonílica del derivado y la banda correspondiente a las vibraciones del anillo aromático (tomadas como referencia) con respecto al tiempo de irradiación MW. Se observa que en 90 s se obtiene la máxima conversión de LA en el derivado LEAS, ya que la altura de la banda

carbonílica disminuye a partir de este tiempo. Del mismo modo, se observa que a 110 s se obtiene la máxima conversión de LA en los derivados LEAOS y LEADS. Es probable que el mayor tiempo necesario para obtener los derivados LEAOS y LEADS se deba al mayor impedimento estérico proporcionado por las cadenas alifáticas laterales C8 y C12 de los anhídridos al momento de ser atacados por los hidroxilos fenólicos y alifáticos de la lignina.

En la Figura 5 se presenta el seguimiento de la reacción de lignina con AS, AOS y ADS por FTIR, representando la variación de la relación de alturas entre la banda carbonílica del derivado y la banda correspondiente a las vibraciones del anillo aromático tomado como referencia, con respecto a la cantidad de anhídrido empleado. Se observa que la cantidad necesaria de anhídrido para lograr la máxima esterificación de LA es 2,00, 1,18 y 1,12 mmol para AS, AOS y ADS, respectivamente.

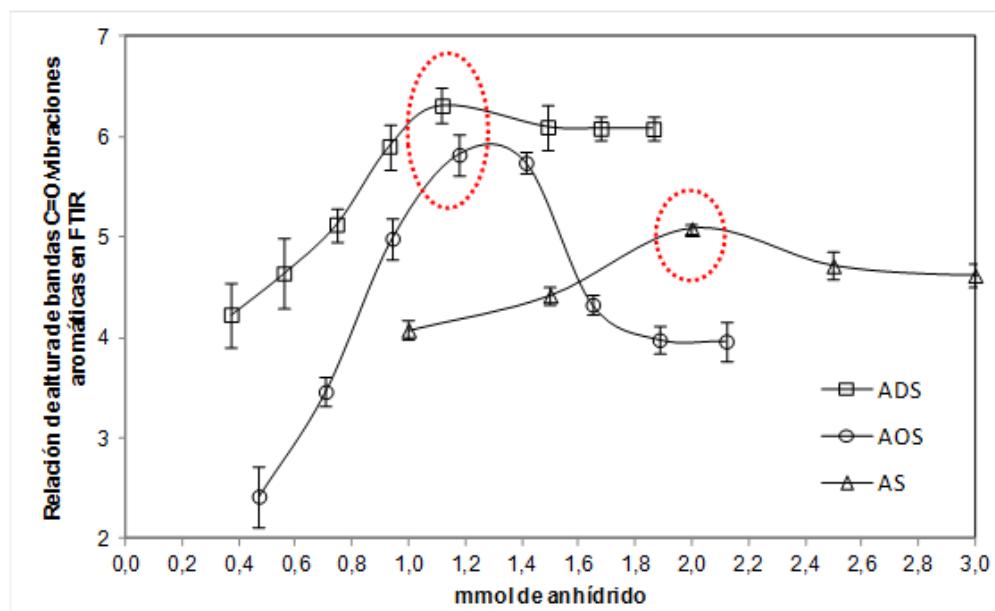


Figura 5. Variación de la relación de altura entre bandas C=O/vibraciones aromáticas en FTIR en función de la cantidad de anhídrido empleada para completar la esterificación.

Teóricamente, cada hidroxilo alifático o aromático reaccionará con una molécula del anhídrido, por lo que se esperaría utilizar la misma cantidad de cada anhídrido para completar la reacción. Sin embargo, por ser la LA una macromolécula tan heterogénea estructuralmente, es posible que algunos de los grupos hidroxilos estén más disponibles que otros, y, en el caso de los anhídridos con cadenas laterales alifáticas largas, el impedimento estérico dificulte el ataque a estos hidroxilos poco disponibles, razón por la cual reaccionan menos cantidad de anhídrido a medida que se incrementa el tamaño de la cadena lateral del anhídrido. En otras palabras, la mayor cantidad de AS que reaccionan se debió probablemente a la mayor disponibilidad de moléculas de este anhídrido más pequeño en la proximidad de las moléculas de lignina. Esta observación implica que

las reacciones de esterificación de LA se basan principalmente en la disponibilidad de las moléculas del anhídrido en la vecindad de los grupos hidroxilo de esta macromolécula. Con el fin de confirmar los resultados anteriores, la Figura 6 muestra la variación del PMG en función de la cantidad empleada de cada anhídrido. Se observa que, efectivamente, la masa se mantiene constante cuando se alcanza la máxima conversión de LA en cada uno de los derivados esterificados. Como era de esperarse, el PMG por la lignina es mayor a medida que se aumenta el tamaño de la cadena lateral del anhídrido empleado. Este efecto puede observarse con más detalle en la Figura 7.

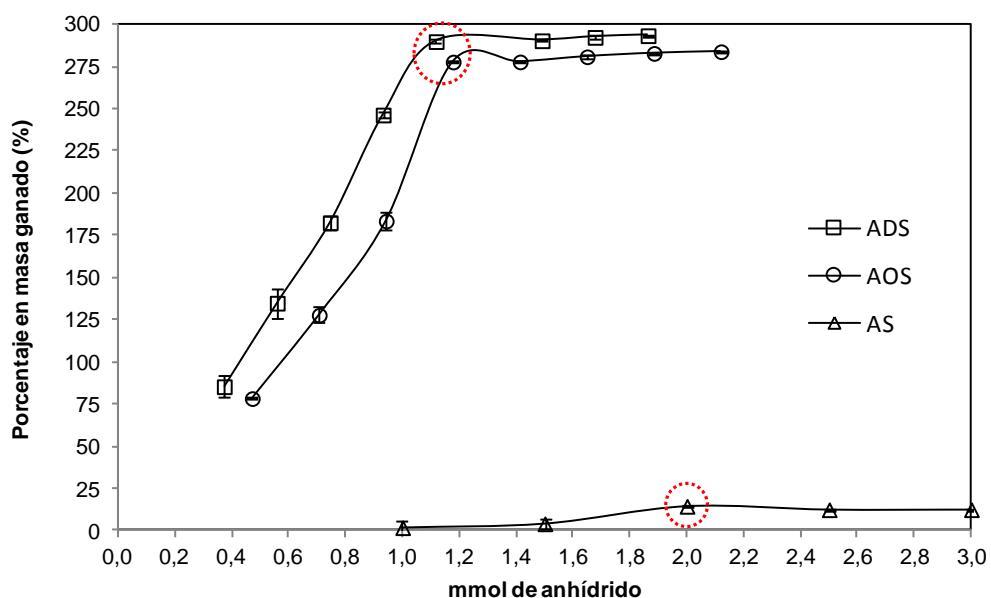


Figura 6. Porcentaje en masa ganado (%) por la LA en función de la cantidad de anhídrido empleado durante la reacción.

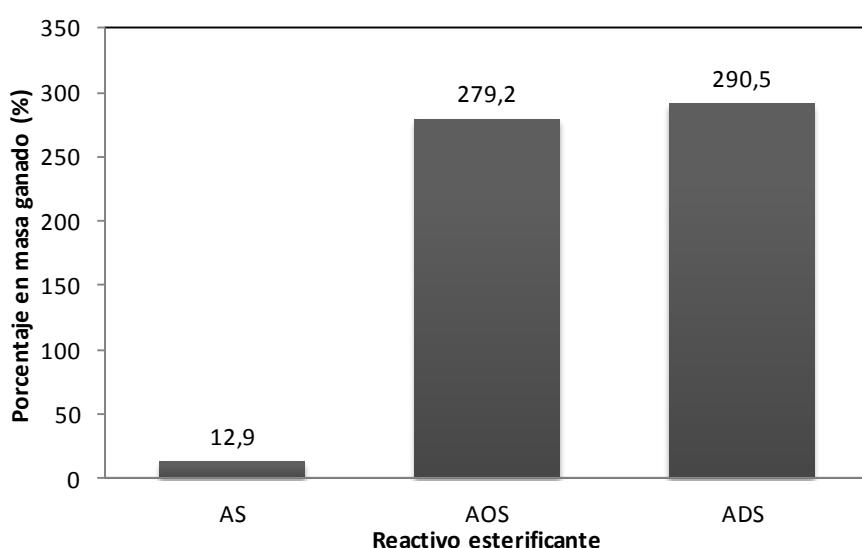


Figura 7. Porcentaje de masa ganada por la LA durante la reacción de esterificación con AS (2,00 mmoles), AOS (1,18 mmoles) y ADS (1,12 mmoles).

Dada la similitud estructural entre AOS y ADS, los valores de PMG por la lignina durante la esterificación con cada uno de estos anhídridos son muy similares. Con respecto a este tipo de modificación química de LA, no existe nada reportado en la literatura que permita establecer comparaciones.

El PMG por la lignina cuando se modificó con AS fue de 12,9%. Este valor es ligeramente mayor a los valores obtenidos por *Xiao y col.* [3], quienes obtuvieron un PMG entre 2,8–8,6% cuando realizaron la modificación química de varios tipos de ligninas con AS en medio acuoso bajo calentamiento convencional. Es probable que el calentamiento con MW favorezca una mayor interacción entre los agentes esterificantes y las moléculas de lignina.

**Caracterización espectroscópica de los derivados de lignina obtenidos por esterificación con anhídridos alquilsuccínicos.** La Figura 8 muestra las señales características en el espectro FTIR de la lignina (LA), entre las cuales destacan:  $\nu_{\text{O-H}}$  (enlace de hidrógeno) a 3.440–3.430  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$  alifática (grupos CH y  $\text{CH}_2$ ) en 2.940–2.930  $\text{cm}^{-1}$ , enlaces C = C aromáticos (1.610 – 1.690  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu_{\text{C-O}}$  (anillo guayacil, alcoholes) entre 1.260–1.000  $\text{cm}^{-1}$ , entre otras, lo cual concuerda con los estudios reportados en la literatura [20–25].

El espectro del producto LEAS muestra la presencia de una banda alrededor de 1.714–1.729  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la absorción de grupos carbonilos, en la cual se solapan los grupos ésteres (1.750  $\text{cm}^{-1}$ ) y ácidos carboxílicos (1712  $\text{cm}^{-1}$ ). Ambas señales indican claramente que el AS se incorporó a la LA para producir el derivado esterificado [2, 3, 6, 7, 9]. También se observa un incremento en la banda de absorción alrededor de 1.166  $\text{cm}^{-1}$ , característica del estiramiento del enlace C–O de ésteres y ácidos carboxílicos, y un ligero aumento de intensidad de la banda de tensión C–H alifática entre 2.950–2.871  $\text{cm}^{-1}$ , así como la de la vibración de flexión en 1.460  $\text{cm}^{-1}$ , por la incorporación de los carbonos metilénicos de la cadena  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  del AS.

En los espectros FTIR de los derivados LEAOS y LEADS resaltan las señales de los carbonos carbonílicos alrededor de 1.700  $\text{cm}^{-1}$  y la disminución de las señales correspondientes a los grupos hidroxilos alrededor de 3.440  $\text{cm}^{-1}$ . Se observa además un incremento en la banda de absorción alrededor de 1.166  $\text{cm}^{-1}$ , característica del estiramiento del enlace C–O de ésteres y ácidos carboxílicos. También se observa un incremento considerable en la intensidad de la banda de tensión C–H alifática entre 2.950–2.871  $\text{cm}^{-1}$ , así como de la de la vibración de flexión en 1.460  $\text{cm}^{-1}$ , por la incorporación de los carbonos metilénicos de la cadena alifática de los anhídridos (AOS y ADS).

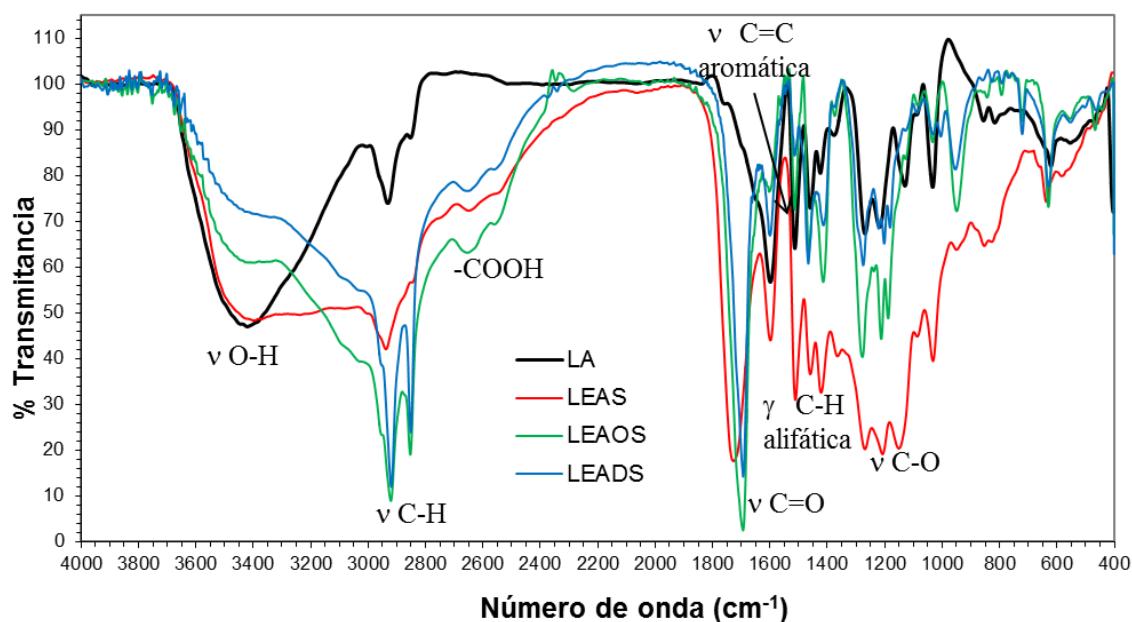


Figura 8. Espectros FTIR de lignina y sus derivados esterificados con anhídridos alquilsuccínicos.

Las Figuras 9–12 muestran los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de LA y de los derivados LEAS, LEAOS y LEADS, respectivamente. En la Figura 9 pueden identificarse las señales características reportadas en la literatura para diferentes tipos de lignina [20, 23, 24, 26–29]. La región entre 103–156 ppm es asignada a la resonancia de los carbonos aromáticos, resaltando la señal en 147,80 ppm correspondiente a los carbonos aromáticos enlazados directamente a grupos metoxilos. Se observan además señales alrededor de 70 ppm, asignada a los carbonos en posición  $\alpha$  en las unidades  $\beta\text{-O-4}$ , y alrededor de 56 ppm, correspondiente a los carbonos de los grupos metoxilos.

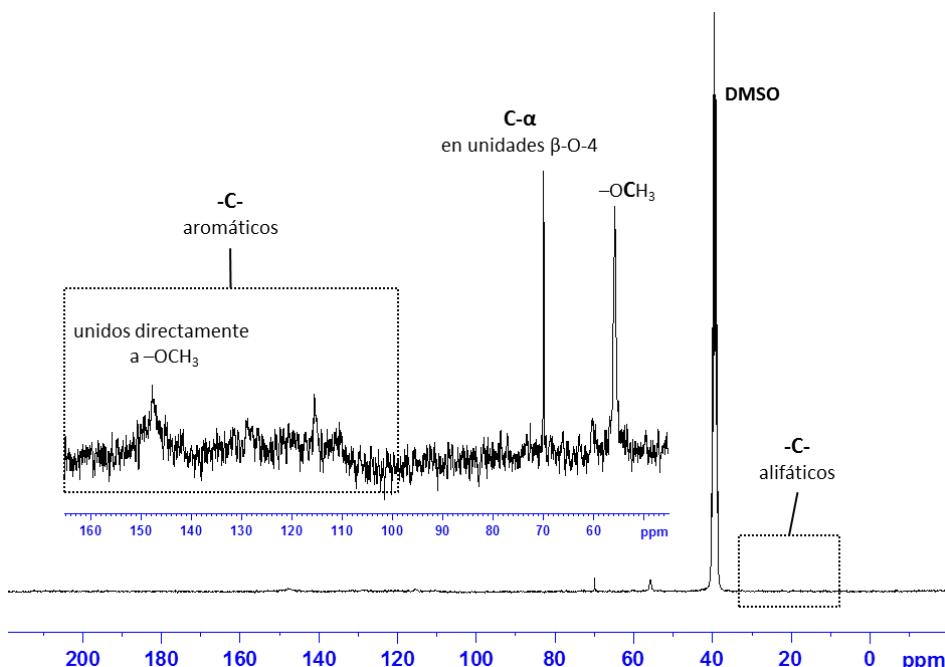


Figura 9. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de la lignina álcali (LA).

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del derivado LEAS (Figura 10) muestra las señales características asignadas a LA pero además, muestra nuevas señales correspondientes a los carbonos carbonílicos de los grupos ácido carboxílico y éster solapadas alrededor de 173 ppm, y de los grupos metilénicos en 30,72 y 28,78 ppm, lo que demuestra que efectivamente ocurrió el acoplamiento entre la LA y el AS.

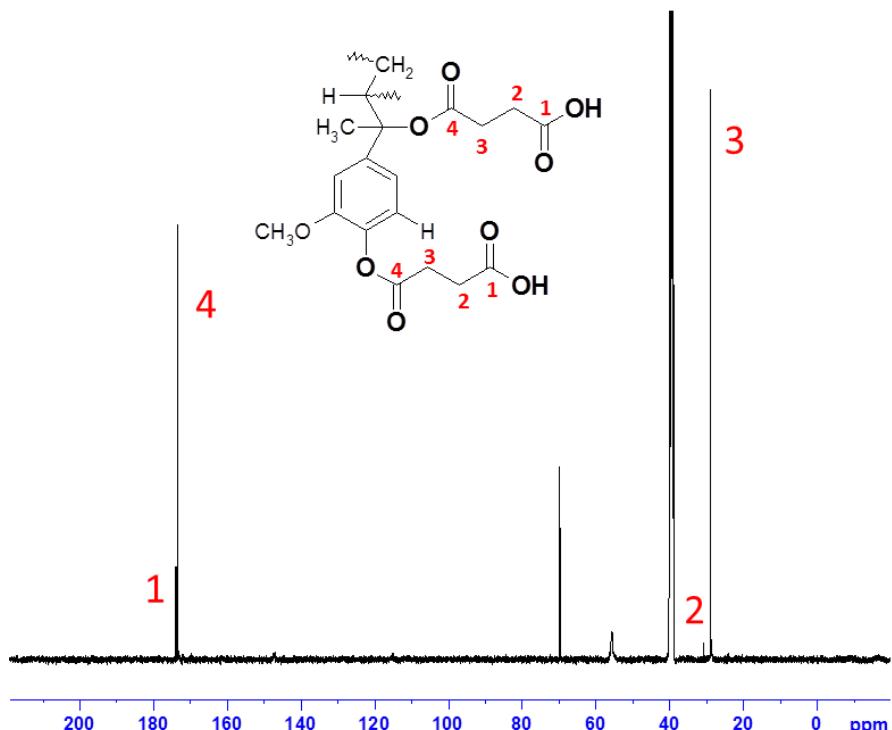


Figura 10. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de la lignina esterificada con anhídrido succínico (LEAS).

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del derivado LEAOS (Figura 11), aparecen nuevas señales en 176,06 y 173,21 ppm, correspondientes a los carbonos de los grupos ácido carboxílico y éster, respectivamente, proporcionando evidencia de que ocurrió la apertura del anillo del AOS, y éste se incorporó a la LA para la formación del derivado LEAOS. Se observa en 13,98 ppm la señal del carbono metílico y entre 22,15 y 31,39 ppm, las señales de los carbonos metilénicos de la cadena alifática del AOS incorporada a la LA. La señal en 35,67 ppm es asignada al carbono metilénico adyacente al grupo éster, mientras que la señal que aparece en 40,69 es asignada al carbono metino adyacente al grupo ácido carboxílico generado en el derivado. Se observan además con muy baja intensidad las señales de los carbonos de los grupos metoxilos en 55,78 ppm y de los carbonos en posición  $\alpha$  de las unidades  $\beta$ -O-4 de la estructura lígnica en 69,84 ppm.

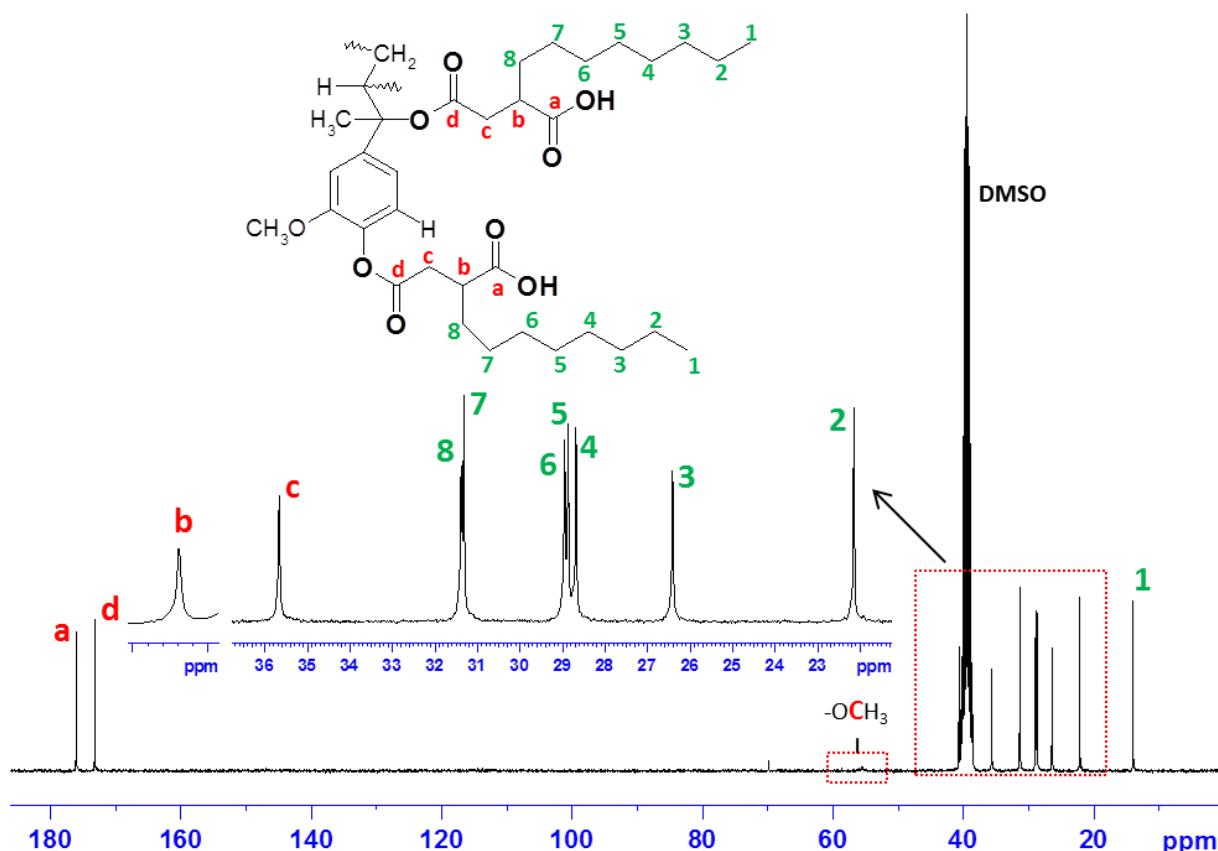


Figura 11. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de la lignina esterificada con anhídrido octilsuccínico (LEAOS).

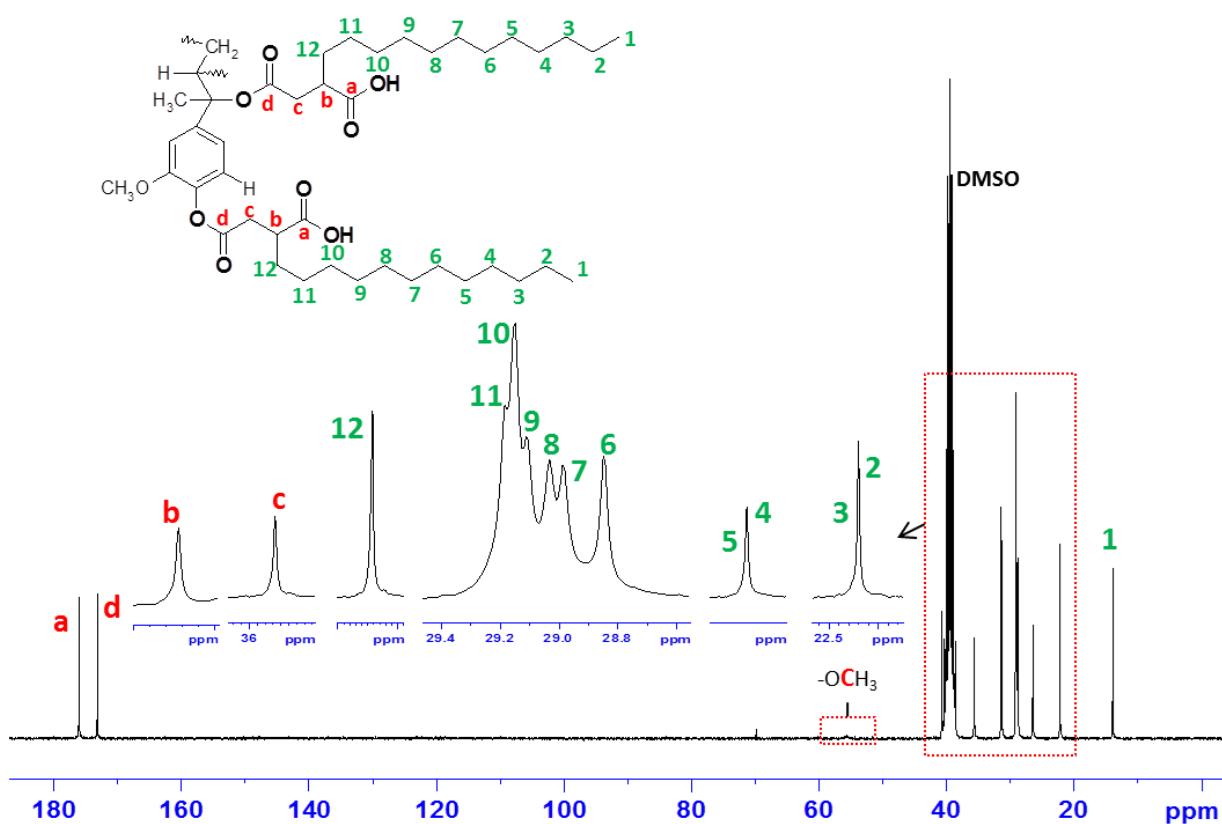


Figura 12. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de la lignina esterificada con anhídrido dodecilsuccínico (LEADS).

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del derivado LEADS (Figura 12), aparecen dos señales en 176,06 y 173,21 ppm, correspondientes a los carbonos de los grupos ácido carboxílico y éster, respectivamente. También aparecen nuevas señales en 13,97 ppm, correspondiente al carbono metílico y entre 22,21 y 31,43 ppm, las señales de los carbonos metilénicos de la cadena alifática del ADS incorporada a la LA. La señal en 35,68 ppm es asignada al carbono metilénico adyacente al grupo éster, mientras que la señal que aparece en 40,73 es asignada al carbono metino adyacente al grupo ácido carboxílico generado en el derivado. Se observan además con muy baja intensidad las señales de los carbonos de los grupos metoxilos en 55,78 ppm y de los carbonos en posición  $\alpha$  de las unidades  $\beta\text{--O--}4$  de la estructura ligníca en 69,88 ppm.

## CONCLUSIONES

La síntesis de derivados de lignina esterificados con anhídridos succínicos asistida por microondas se puede llevar a cabo de manera sencilla, en ausencia de catalizador, con disolventes orgánicos ecoamigables y en cortos tiempos de reacción.

En las reacciones de esterificación de lignina con anhídridos alquilsuccínicos, la cantidad del anhídrido que reacciona disminuye a medida que se incrementa el tamaño de la cadena alifática lateral del mismo, mientras que incrementa el porcentaje en masa ganado. La caracterización espectroscópica confirmó la incorporación de la cadena alquilsuccínica del anhídrido en la lignina.

Es importante resaltar que la modificación química de LA con anhídridos alquilsuccínicos no ha sido reportada en la literatura; en este sentido, esto es un aporte significativo a la investigación científica, ya que estos derivados esterificados de LA se obtuvieron en muy corto tiempo de reacción, empleando procedimientos sencillos y de bajo impacto ambiental, prescindiendo del uso de catalizadores o disolventes orgánicos tóxicos.

**Agradecimientos.** Al CONDES-LUZ de la *Universidad del Zulia* (Proyecto de investigación CC-0359-11) por el financiamiento recibido.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Chakar FS, Raguaskas AJ, *Ind. Crops Prod.*, **20**, 131 (2004)
- [2] Thielemans W, Wool RP, *Biomacromolecules*, **6**, 1895 (2005)
- [3] Xiao B, Sun XF, Sun R, *Polym. Degrad. Stabil.*, **71**, 223 (2001)
- [4] Bodirlău R, Teacă CA, Spiridon I, *Bioresources*, **3**, 789 (2008)
- [5] Doczekalska B, Bartkowiak M, Zakrzewski R, *HolzRohWerkst.*, **65**, 187 (2007)
- [6] Liu CF, Sun RC, Qin MH, Zhang AP, Ren JL, Xu F, Ye J, Wu SB, *Ind. Crop Prod.*, **26**, 212 (2007)
- [7] Liu CF, Sun RC, Qin MH, Zhang AP, Ren JL, Ye J, Luo W, Cao ZN, *Bioresource Technol.*, **99**, 1465 (2008)
- [8] Gedye R, Smith F, Westway K, Ali H, Baldisiera L, Laberge L, Rousell J, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 279, (1986)

- [9] Maldhure AV, Chaudhari AR, Ekhe JD, *J.Therm. Anal. Calorim.*, **103**, 625 (2011)
- [10] Ysambert F, Delgado N, González T, Bravo B, Chávez G, Márquez N, Infante M, *Ciencia*, **17**, 255 (2009)
- [11] Ratanakamnuan, U, Atong D, Ath-Ong D, *Carbohyd. Polym.*, **87**, 84 (2012)
- [12] Lidström P, Tierney J, Wathey B, Westman J, *Tetrahedron*, **57**, 9225 (2001)
- [13] Kappe C.O, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 6250 (2004)
- [14] Roberts BA, Strauss CR, *Acc. Chem. Res.*, **38**, 653 (2005)
- [15] Polshettiwar V, Varma R., *Acc. Chem. Res.*, **41**, 629 (2008)
- [16] Sosnik A, Gotelli G, Abtaham GA, *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 1050 (2011)
- [17] Hayes BL “Microwave Synthesis Chemistry at the Speed of Light”, CEM Publishing, Matthews, NC, USA, 2002
- [18] Hill CAS, Papadopoulos AN, *Holzforschung*, **56**, 150 (2002)
- [19] Safou-Tchiama R, Jesó B, Akagahb AG, Sébe G, Pétraud M, *Ind. Crops Prod.*, **26**, 173 (2007)
- [20] Bu L, Tang Y, Gao Y, Jiang H, Jiang J, *Chem. Eng. J.*, **175**, 176 (2011)
- [21] García A, Toledano A, Serrano L, Egüés I, González M, Marín F, Labidi J, *Sep. Purif. Technol.*, **68**, 193 (2009)
- [22] Morrison WH, Himmelsbach DS, Akin DE, Evans J D, *J. Agric. Food Chem.*, **51**, 2565 (2003)
- [23] Nada AAMA, Yousef MA, Shaffei KA, Salah AM, *Polym. Degrad. Stab.*, **62**, 157 (1998)
- [24] Shea D, Xub F, Genga Z, Sun R, Jonesd GL, Baird MS, *Ind. Crop. Prod.*, **32**, 21 (2010)
- [25] Toledano A, Serrano L, García A, Mondragon I, Labidi J, *Chem. Eng. J.*, **157**, 93 (2010)
- [26] Capanema EA, Balakshin MY, Kadla JF, *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 1850 (2004)
- [27] Del Río JC, Rencoret J, Marques G, Li J, Gellerstedt G, Jiménez-Barbero J, Martínez AT, Gutiérrez A, *J. Agric. Food Chem.*, **57**, 10271 (2009)
- [28] Sun XF, Sun R, Fowler P, Baird MS, *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 860 (2005)
- [29] Samuel R, Pu Y, Raman B, Ragauskas AJ, *ApplBiochemBiotechnol.*, **162**, 62 (2010)