



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**OBTENCIÓN DE *COMPOSITES* A PARTIR
DE RESIDUOS CELULÓSICOS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

I N G E N I E R A Q U Í M I C A

P R E S E N T A:

ADRIANA CHAMU MUÑOZ



MÉXICO, D.F.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Martin Guillermo Hernández Luna

VOCAL: Profesor: Jorge Alcaraz Cienfuegos

SECRETARIO: Profesor: Oscar Hernández Meléndez

1er. SUPLENTE: Profesor: Rogelio Cuevas García

2° SUPLENTE: Profesor: Pedro Roquero Tejeda

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO DE INVESTIGACIÓN EN PROCESOS, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
QUÍMICA, CONJUNTO “E”, L – 223, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.**

ASESOR DEL TEMA:

DR. OSCAR HERNÁNDEZ MELÉNDEZ

SUSTENTANTE (S):

ADRIANA CHAMU MUÑOZ

*Para Ana y Ana Luz, por su
amor incondicional.*

Para Emiliano, por tu apoyo.

Agradecimientos:

A mi familia por su apoyo y esfuerzo. A Aline, Blanca, Daniel, Edgar, Gabriel, Mariana, María Elena, Moni, Mario, MariOH, Rafael y Salvador por su amistad y apoyo. A Anai, Jessica, Montse, Monse, Pricy y Xatziri por su amistad. A todos mis profesores por enseñarme todo lo que se. A mis amigos del laboratorio L - 223. A la UNAM por brindarme la oportunidad de estudiar en ella y desarrollarme como ser humano.

A Oscar Hernández Meléndez y Martín Hernández Luna por la oportunidad que me dieron para integrarme a este proyecto. A Jorge Alcaraz Cienfuegos por sus consejos y ayuda para la realización de la parte experimental de este trabajo. A Lilia Ramírez Cruz por su ayuda para la realización de todos los trámites administrativos.

Al proyecto PAPIIT IN 111910.

¿Qué les queda por probar a los jóvenes
en este mundo de paciencia y asco?

[...] Les queda no decir amén,
no dejar que les maten el amor,
recuperar el habla y la utopía,
ser jóvenes sin prisa y con memoria,
situarse en una historia que es la suya,
no convertirse en viejos prematuros.

[...] Les queda respirar, abrir los ojos,
descubrir las raíces del horror,
inventar paz, así sea a ponchazos,
entenderse con la naturaleza
y con la lluvia y los relámpagos,
y con el sentimiento y con la muerte,
esa loca de atar y desatar.

[...] También les queda discutir con Dios,
tanto si existe como si no existe,
tender manos que ayudan, abrir puertas
entre el corazón propio y el ajeno.
Sobre todo les queda hacer futuro
a pesar de los ruines del pasado
y los sabios granujas del presente.

Mario Benedetti,
Fragmentos de ¿Qué les queda a los jóvenes?

Índice general

| | |
|--|----|
| Índice general | vi |
| Introducción..... | 1 |
| Hipótesis..... | 3 |
| Objetivo principal | 3 |
| Objetivos particulares | 3 |
| Capítulo 1 Antecedentes | 5 |
| 1.1 Composición química de los residuos lignocelulósicos..... | 6 |
| 1.2 Olote de maíz | 11 |
| 1.3 Turba..... | 12 |
| 1.4 Modificación química de la materia lignocelulósica..... | 14 |
| 1.4.1 Acetales..... | 14 |
| 1.4.2 Esterificación | 15 |
| 1.4.3 Eterificación | 17 |
| 1.4.4 Combinación con monómeros/polímeros..... | 17 |
| 1.5 Polimerización por injerto de carbonatos cíclicos..... | 18 |
| 2.1 Materiales..... | 20 |
| 2.2 Métodos de caracterización de los residuos lignocelulósicos..... | 20 |
| 2.2.1 Caracterización de los grupos hidroxilos..... | 20 |
| 2.2.2 Caracterización fisicoquímica del residuo..... | 20 |
| 2.3 Descripción del sistema reaccionante | 21 |
| 2.3.1 Reacciones de derivatización sólido – sólido..... | 21 |
| 2.3.1.1 En presencia de Na_2CO_3 | 21 |
| 2.3.1.2 En presencia de Na_2CO_3 y K_2CO_3 | 22 |
| 2.3.2 Reacción de derivatización sólido – líquido..... | 23 |
| 2.3.2.1 A presión atmosférica..... | 23 |
| 2.3.2.2 A alta presión..... | 23 |
| 2.3.2.2.1 A diferentes tiempos de reacción | 24 |
| 2.3.3 Reacción de derivatización sólido – vapor | 25 |

| | | |
|------------|--|----|
| 2.4 | Purificación de las muestras | 26 |
| 2.5 | Caracterización de los productos | 27 |
| 2.5.1 | Cuantificación del % de injerto..... | 27 |
| 2.5.2 | Espectrometría FTIR..... | 28 |
| 2.5.3 | Análisis termogravimétrico (TG/DTG) | 28 |
| 2.5.4 | Microscopía electrónica de barrido..... | 28 |
| 2.5.5 | Preparación de laminados | 29 |
| Capítulo 3 | Análisis de resultados | 30 |
| 3.1 | Caracterización de los residuos lignocelulósicos | 30 |
| 3.1.1 | Caracterización de los grupos hidroxilos..... | 30 |
| 3.1.2 | Caracterización fisicoquímica de los residuos lignocelulósicos | 31 |
| 3.2 | Reacciones de derivatización del olote de maíz | 33 |
| 3.2.1 | Reacciones de derivatización sólido – sólido..... | 34 |
| 3.2.1.1 | En presencia de Na_2CO_3 | 34 |
| 3.2.1.2 | En presencia de Na_2CO_3 y K_2CO_3 | 36 |
| 3.2.2 | Reacciones de derivatización sólido – líquido..... | 40 |
| 3.2.2.1 | A presión atmosférica..... | 40 |
| 3.2.2.2 | A alta presión..... | 42 |
| 3.2.2.2.1 | A diferentes tiempos de reacción | 45 |
| 3.2.3 | Reacciones de derivatización sólido – vapor | 47 |
| 3.3 | Caracterización de productos con injerto..... | 52 |
| 3.3.1 | Análisis termogravimétrico..... | 52 |
| 3.3.2 | Microscopía electrónica de barrido..... | 56 |
| 3.3.3 | Preparación de laminados | 58 |
| Capítulo 4 | Conclusiones | 60 |
| | Bibliografía | 63 |
| Anexo I. | Presión de vapor del carbonato de etileno | 68 |

Introducción

La biomasa vegetal es uno de los recursos naturales renovables más importantes que durante muchos años ha sido utilizada como una fuente de energía o materia prima para diversas industrias. Actualmente es la base de una química nueva, que consiste en la derivatización de los grupos funcionales hidroxilo de los polímeros naturales (celulosa, hemicelulosa y lignina) que conforman la pared celular y el grupo reactivo más importante.

La modificación química de la biomasa vegetal ha sido empleada para la fabricación de materiales biodegradables, que dan valor agregado a estos subproductos. Este tipo de materiales suponen una alternativa al uso de recursos fósiles y cierra el ciclo de vida del material, al tiempo que fortalece el sector agrícola dentro de la industria no alimentaria mediante la generación de empleos en las áreas rurales y urbanas, contribuyendo así a un medio ambiente más saludable.

En relación con las nuevas direcciones en la investigación sobre residuos lignocelulósicos, existen tres temas principales que podemos identificar: i) los problemas analíticos y las rutas de reacción, principalmente se han producido ésteres y éteres pero debido a los nuevos enfoques se debe buscar nuevos derivados, como copolímeros de injerto, además de controlar el grado de sustitución de éstos materiales; ii) la búsqueda de nuevos productos y usos, debido a que no se puede tratar de competir con la producción en masa de derivados del petróleo; iii) la producción en masa, el uso de los materiales lignocelulósicos como sustitutos de los polímeros derivados del petróleo está limitado por su capacidad de procesamiento, ya que no todos los polímeros de base biológica se pueden fundir y los procesos en solución pueden ser ambientalmente inaceptables (Schurz , 1999).

Inicialmente para las reacciones de derivatización se empleaba un disolvente para la celulosa, sin embargo, dicho componente tiene un impacto

negativo en el ambiente y en su precio, promoviendo que se desarrollen técnicas libres de disolventes. La UNAM y el INPT desarrollaron una línea de investigación relacionada con la derivatización del aserrín de pino y de la turba, empleando carbonato de etileno como agente derivatizante, en ausencia de disolventes y con catalizadores básicos de nulo o bajo impacto ambiental como el carbonato de sodio.

En el presente trabajo se continúa con dicha línea de investigación utilizando como substrato principal el olote de maíz, seleccionado entre diversos residuos agroindustriales debido a su alto contenido en celulosa y hemicelulosa. Se realizaron reacciones de derivatización entre el olote de maíz y el carbonato de etileno en diferentes estados de agregación del monómero: sólido, líquido (a presión atmosférica y a alta presión) y vapor. Los materiales modificados se caracterizaron con el propósito de estudiar la influencia de la transformación química en las propiedades de la materia original, para ello se emplea una metodología basada en el análisis espectroscópico (FTIR – ATR), térmico (TGA, DTG), morfológico (SEM) y mecánico (producción de laminados).

En el capítulo 1 se exponen los antecedentes en el desarrollo de compósitos procedentes de materiales lignocelulósicos. En el capítulo 2 se describe el procedimiento experimental. Los resultados experimentales obtenidos se discutieron en el capítulo 3. En el capítulo 4 se presentan las principales conclusiones obtenidas.

Hipótesis

Las reacciones de derivatización de los grupos hidroxilos se llevaran a cabo para la celulosa, la hemicelulosa y la lignina presentes en los residuos lignocelulósicos, en ausencia de disolventes, disminuyendo las concentraciones de los catalizadores básicos, con tiempos de contacto cortos y a temperaturas moderadas.

Objetivo principal

El objetivo del presente estudio es aprovechar el olote de maíz y la turba que presentan múltiples grupos hidroxilo, pueden hacer que la polimerización por injerto se acelere cuando se usa el carbonato de etileno (CE) como iniciador, favoreciendo la obtención de un material resistente mecánicamente a bajos porcentajes de injerto en tiempos relativamente cortos de reacción, disminuyendo la concentración del CE y de los catalizadores básicos.

Objetivos particulares

1. Montaje y realización de la caracterización de dos diferentes sustratos lignocelulósicos a partir del método de Van Soest y Wine (ADF-NDF) o por análisis termogravimétrico (TGA) para cuantificar los diferentes polímeros presentes en las fibras vegetales (celulosa, hemicelulosa y lignina).
2. Sintetizar materiales lignocelulósicos derivatizados en fase sólida, líquida y vapor para olote de maíz con carbonato de etileno. Dichas reacciones se llevarán a cabo a temperatura moderadas, con tiempos de contacto bajos y en presencia de bases.
3. Caracterizar los materiales sintetizados por su contenido de material injertado mediante FTIR - ATR, termogravimetría (TGA, DTG), microscopía electrónica de barrido (SEM) y producción de laminados.

4. Ensayar tres sistemas de reacción sólido – sólido, sólido – líquido, sólido - vapor para llevar a cabo la reacción de derivatización vía polimerización por injerto del olote de maíz y el carbonato de etileno.

Capítulo 1 Antecedentes

Los polímeros naturales y de naturaleza no alimentaria han sido utilizados por la humanidad desde la antigüedad en la elaboración de diversos productos como ladrillos de arcilla reforzados con paja, caña y ramas de sauce. Sin embargo, durante el S. XX la utilización de estos polímeros naturales se vio desplazada por el desarrollo de materiales sintéticos derivados del petróleo.

En las últimas dos décadas el interés en el uso de polímeros naturales se ha incrementado por: i) el declive en las reservas de petróleo y su extracción cada vez es más difícil y destructiva ambientalmente, ii) la mayor conciencia de respeto al medio ambiente ha propuesto la mitigación de los impactos ambientales causados por los polímeros de origen fósil, iii) la disponibilidad de mayores datos sobre las propiedades y morfología de los materiales naturales tales como la materia lignocelulósica, lo que permite un mejor entendimiento entre las correlaciones propiedades – estructura (Satnyanarayana et. al.,2009).

La biomasa vegetal o materia lignocelulósica compuesta por cultivos y residuos agrícolas, recursos y residuos forestales, especies herbáceas y desechos de la industria del papel representa la fuente de celulosa más importante en el mundo. Se estima que anualmente se producen 2×10^{11} toneladas de material lignocelulósico, en comparación con las 1.5×10^8 toneladas de producción de polímeros sintéticos. Los residuos orgánicos agrícolas son renovables anualmente, disponibles en abundancia y de valor limitado en la actualidad (Reddy & Yang, 2005).

Sin embargo, en su estado natural la materia lignocelulósica presenta diversas desventajas como su afinidad por el agua o higroscopicidad, hinchamiento en respuesta a la humedad, propiedades mecánicas anisotrópicas, falta de termoplasticidad y biodegradabilidad, ya que la naturaleza los recicla a través procesos biológicos, térmicos, químicos y fotoquímicos.

El aspecto más interesante sobre las fibras naturales es su impacto positivo en el ambiente, debido a que son recursos renovables cuya producción requiere muy poca energía y son materiales carbono neutro¹. La producción de materiales 100% de base biológica como sustituto de productos derivados del petróleo no es una solución económica. Una solución más viable es la combinación de derivados del petróleo y materiales naturales para desarrollar productos rentables (Maya & Sabu, 2008).

Debido a la inherente naturaleza polar e hidrofílica de los materiales lignocelulósicos y las características no polares de los polímeros termoplásticos, en la síntesis de compósitos fibra/termoplásticos, frecuentemente las fibras se encuentran físicamente dispersas en la matriz polimérica, generando poca adhesión y como consecuencia propiedades mecánicas pobres. Por lo tanto, el tratamiento superficial de las fibras es esencial.

Existen cuatro métodos para la modificación superficial de los materiales lignocelulósicos: químicos, físicos, fisicoquímicos y mecánicos. Los métodos químicos incluyen el tratamiento con silanos, álcalis u otros reactivos mediante reacciones de derivatización. Los métodos físicos involucrados son el tratamiento con plasma, corona, rayos láser o gamma y explosión de vapor. Los métodos mecánicos son el prensado o laminado de las fibras. Finalmente, los métodos fisicoquímicos incluyen la extracción de gomas superficiales y componentes solubles (Satnyanarayana et. al., 2009).

1.1 Composición química de los residuos lignocelulósicos

La composición química de la materia lignocelulósica es inherente a las necesidades particulares de las plantas. La celulosa, hemicelulosa y lignina son los tres componentes principales de cualquier material lignocelulósico, y la proporción de estos componentes en una fibra depende de la edad, la fuente de la fibra y las condiciones de extracción utilizados para obtenerlas (Reddy & Yang,

¹ Carbono Neutro es un término que indica el punto en el cual las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) por la producción y ciclo de vida de estos materiales son completamente compensadas.

2005). En la Tabla 1.1 se puede observar la composición estructural de diversos residuos lignocelulósicos reportada por Wartell & Marshall (2000).

Tabla 1.1 Composición estructural de diversos residuos lignocelulósicos.

| Residuos | Componente (g/100 g de materia seca) | | | | |
|----------------------------------|--------------------------------------|--------------|------------|------------|------------|
| | Celulosa | Hemicelulosa | Lignina | Proteínas | Cenizas |
| Bagazo de caña de azúcar | 58.2 | 9.2 | 13.4 | 1.6 | 0.4 |
| Cáscaras de cacahuete | 45.3 | 8.1 | 32.8 | 4.9 | 2.3 |
| Cáscaras de nuez de macadamia | 38.6 | 11.2 | 28.6 | 5.3 | 3.4 |
| Cascarilla de arroz | 13.0 | 7.2 | 43.0 | 2.1 | 17.5 |
| Cascarilla de semilla de algodón | 48.7 | 18.5 | 22.3 | 3.5 | 1.1 |
| Olote de maíz | 38.4 | 40.7 | 9.1 | 1.8 | 1.3 |
| Cascarilla de soya | 67.6 | 13.7 | 4.9 | 10.9 | 3.6 |
| Cáscara de almendra | 40.5 | 19.7 | 27.2 | 1.9 | 2.9 |
| Cáscara de nuez | 33.2 | 9.6 | 48.3 | 1.4 | 3.5 |

Se observa que los residuos agrícolas poseen un contenido elevado materia lignocelulósica, por ejemplo, en el olote de maíz la materia lignocelulósica representa el 88.2% de la composición total, siendo el tercer valor más alto de la tabla después de la cascarilla de semilla de algodón (89.5% de materia lignocelulósica) y la cáscara de nuez (91.1% de materia lignocelulósica).

La celulosa es el componente estructural principal que proporciona fuerza y estabilidad a las paredes celulares de las plantas y fibras. La cantidad de celulosa en una fibra influye en sus propiedades y su utilidad para diversas aplicaciones (Reddy & Yang, 2005).

La celulosa es un polímero natural que consiste en unidades repetitivas de D – anhidroglucosa ligadas por enlaces 1,4- β -D-glicosídicos a las posiciones C₁ y C₄. Cada unidad repetitiva contiene tres grupos hidroxilo. Estos grupos hidroxilo y su capacidad de formar enlaces tipo puente de hidrógeno juegan un papel importante en la cristalinidad de la celulosa y gobiernan sus propiedades físicas. La celulosa sólida forma una estructura microcristalina con regiones cristalinas (de alto orden) y amorfas (bajo orden) (Maya & Sabu, 2008). Únicamente los grupos

hidroxilo en la superficie de las regiones cristalina y amorfa son accesibles para modificar químicamente.

La celulosa es resistente a los álcalis fuertes (17.5% en peso), pero es fácilmente hidrolizable por ácido para generar azúcares solubles en agua al aumentar la temperatura de reacción, también es relativamente resistente a agentes oxidantes.

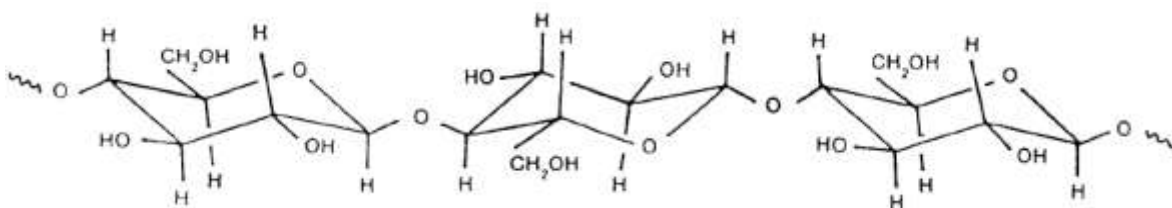


Figura 1.1 Diagrama esquemático de una sección representativa de la estructura molecular de la celulosa.

La hemicelulosa suele actuar como un polímero de relleno entre la celulosa y lignina. Mecánicamente la hemicelulosa contribuye poco a la rigidez y a la resistencia de las fibras o células individuales (Reddy & Yang, 2005). Comprende un grupo de polisacáridos compuestos por una combinación azúcares con estructura de anillo de 5 y 6 carbonos. La hemicelulosa difiere de la celulosa en tres aspectos: i) contiene varias unidades de diferentes azúcares monoméricos, mientras que la celulosa contiene sólo unidades 1,4-β-D-glucosídicos; ii) la hemicelulosa muestra un grado considerable de ramificación en sus cadenas dando lugar a una naturaleza no cristalina, mientras que la celulosa es un polímero lineal; iii) el grado de polimerización de la celulosa es 10 – 100 veces más grande que el de la hemicelulosa (Maya & Sabu, 2008).

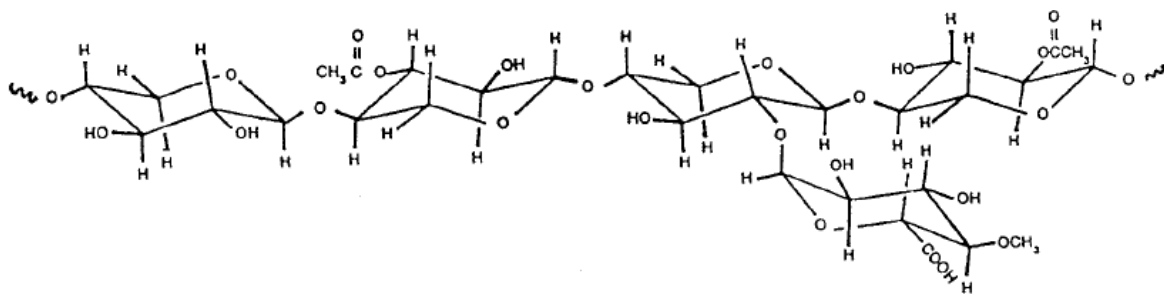


Figura 1.2 Diagrama esquemático de una sección representativa de la estructura molecular de la hemicelulosa.

La lignina es un polímero de hidrocarburo complejo con compuestos tanto alifáticos como aromáticos, es totalmente insoluble en la mayoría de los disolventes y no se puede descomponer fácilmente en las unidades monoméricas. La lignina es totalmente amorfa y de naturaleza hidrófoba. Se cree que las unidades estructurales de la molécula de lignina son los derivados de 4-hidroxi-3-metoxifenilpropano con dos docenas de posibles enlaces diferentes (Maya & Sabu, 2008).

La lignina actúa como un pegamento entre las fibras, proporciona a la pared celular dureza y resistencia a la compresión para proteger los carbohidratos del daño físico o químico. El contenido de lignina influencia la estructura, propiedades, morfología, flexibilidad y el grado de la hidrólisis de las fibras.

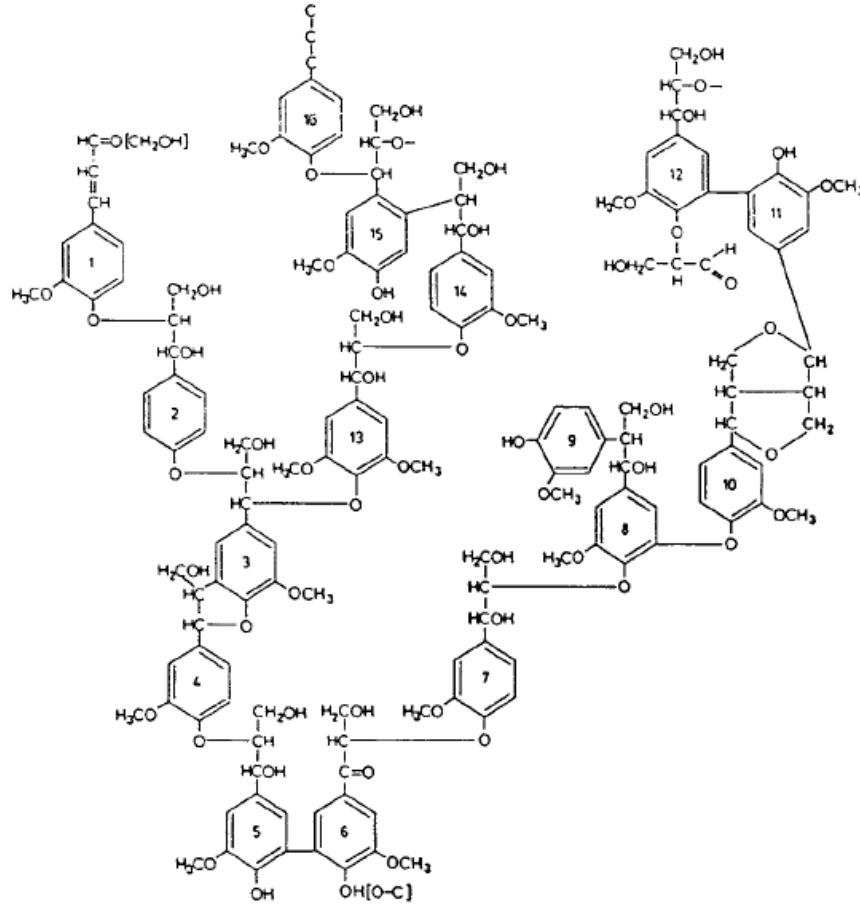


Figura 1.3 Diagrama esquemático de una sección representativa de la estructura molecular de la lignina.

Mientras la celulosa se descompone antes de fundirse, es decir, no es térmicamente moldeable, la lignina y la hemicelulosa son materiales amorfos termoplásticos que pueden someterse a deformación plástica a bajas presiones para temperaturas en el rango de su temperatura de transición vítrea.

Los extraíbles son otro componente importante en la estructura de la materia lignocelulósica, son sustancias que tiene un peso molecular bajo y solubles en disolventes neutros. Las resinas, ceras, grasas, ácidos grasos, alcoholes, terpenos, taninos y flavonoides se encuentran en la categoría de los extraíbles. Mientras más alto sea el contenido de minerales, la fibra será más abrasiva.

1.2 Olote de maíz

El sector de la agricultura global produce anualmente billones de toneladas de biomasa tales como cereales, semillas de oleaginosas y otras materias primas vegetales, conduciendo a la generación y acumulación de residuos agrícolas con poco valor comercial. Sólo una pequeña cantidad de los residuos agrícolas es utilizada como alimento y para la producción de energía.

La razón principal que restringe el uso de los residuos agrícolas en la fabricación de materiales compósitos, son los problemas asociados con la recolección, almacenamiento, transportación y la economía de la producción total de compósitos (Panthapulakkal & Sain, 2007).

El maíz (*Zea mays*) es uno de los cultivos más importantes a nivel mundial, se estima que más de 161 millones de hectáreas de la tierra agrícola (22.8% de cultivo mundial total de cereales) son utilizadas para su cultivo. El Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA) considera que la producción mundial de maíz para el periodo 2011/12 será de 868 millones de toneladas, de las cuales México producirá ~20 millones de toneladas. Si la proporción entre el grano de maíz y el olote puede alcanzar la proporción 100:18, anualmente se genera gran cantidad de olote que se deja sin utilizar (Cao et. al., 2004).

El olote de maíz esta formado por una medula interna (1.9 %), seguida de un anillo leñoso (60.3 %), paja gruesa (33.7 %) y paja fina (4.1 % como base). El anillo leñoso en el olote de maíz es el componente más difícil de procesar en la molienda. De acuerdo a la Tabla 1.1, se reporta la composición del olote como 38.4 % de celulosa, 40.7 % de hemicelulosa, 9.1 % de lignina, 1.8 % de proteínas y 1.3 % de ceniza; ~ 47% de la celulosa presente se encuentra en su fracción leñosa y el 36 % está en la médula interna y la paja. En ambas fracciones, se localiza ~37% de la hemicelulosa total y está constituido por 35 – 36% de pentosas. Gracias a la alta concentración de polisacáridos en el olote de maíz, es

probable que este material pueda ser derivatizado (Kaliyan & Morey, 2010; Schilling et. al. 2005).

El olote de maíz puede ser utilizado para producir energía, combustibles gas/líquido y una amplia variedad de productos químicos como xilitol y carbón activado. Además pueden ser empleados como sustituto de la madera para la producción tableros de fibras y partículas. Numerosas aplicaciones han sido descubiertas en años recientes como el uso de polvo de olote de maíz con pegamentos y fibras derivadas del petróleo para producir compósitos lignocelulósicos; así mismo, polímeros básicos como el polipropileno han sido reforzados por olote pulverizado (Schilling et. al., 2005).

También se han hecho intentos por utilizar olote rayado en la industria del papel. Debido a que el olote de maíz posee excelentes propiedades absorbentes ha sido utilizado como absorbente para derrames de productos químicos, portador de fertilizantes agrícolas y bioadsorbentes de metales pesados y colorantes para agua residual. La pirolisis del olote es utilizada para producir furfural y ácido acético. Mientras los tratamientos biológicos del olote producen acetona, butanos, D – xilano y D – xilosa. Se ha utilizado como abrasivo industrial y combustible sólido cuando se encuentra pulverizado y se compacta (Schilling et. al., 2005).

1.3 Turba

La turba es materia vegetal parcialmente fosilizada, habitualmente de color café oscuro, es la primera etapa de la formación del carbón mineral (Couillard, 1994). El proceso comienza con la descomposición de árboles y varias especies de plantas en ambientes acuáticos como pantanos y ciénagas. La vegetación preservada por el agua se oxida lentamente por medio de microorganismos para formar turba. Esta etapa bioquímica de metamorfosis normalmente ocurre en los primeros metros de la tierra, por lo que la turba se localiza invariablemente entre los 2 y 5 m de profundidad. Este proceso toma 10,000 años en completarse, la

composición precisa de la turba depende de factores como la naturaleza de la vegetación, el clima regional, la acidez del agua y el grado de metamorfosis. La etapa siguiente de la formación del carbón es la transformación de la turba en lignito y después en carbón mineral (Brown et. al, 2000).

Las turberas comprenden una porción significativa de la superficie terrestre en varias regiones del mundo, con recursos explotables totales superiores a un billón de toneladas métricas. Los yacimiento más grandes de turba se encuentran en el hemisferio norte en Rusia, sin embargo, yacimientos significativos han sido encontrados en Brasil, Indonesia y otras regiones subtropicales (Brown et. al, 2000).

La turba es material polar y poroso, cuyos componentes mayoritarios son la celulosa y la lignina. Los grupos funcionales polares de la lignina, los cuales incluyen alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos, hidróxidos fenólicos y éteres, están involucrados en la formación de enlaces químicos. La lignina y la fracción húmica contiene predominantemente grupos $p -$ hidroxilos. La turba parcialmente descompuesta tiene una porosidad de $\sim 95\%$ y un área específica de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ (Couillard, 1994).

Las propiedades de la turba dependen de varios factores, incluyendo las condiciones ambientales existentes durante su formación y su grado de descomposición. De hecho, aunque la composición es esencialmente la misma, un gran cambio se produce en algunas propiedades de la turba cuando se retira de su estado natural en la turbera, se seca, se muele o se tritura, alterando propiedades como la porosidad, permeabilidad y su capacidad de retención de la humedad (Couillard, 1994).

Muchos elementos son adsorbidos por la turba en condiciones naturales teniendo como consecuencia baja concentración de estos elementos en su ecosistema. Así, en las turberas se ha encontrado baja concentración de metales pesados como Zn, Pb, Cr, Cu y Hg.

Se ha probado que la turba es un adsorbente y medio de filtración efectivo utilizado en la purificación de agua residual. También puede ser convertido en carbón activado, con propiedades fisicoquímicas aceptables y ha sido utilizado como combustible. Sin embargo, la eficiencia de la remoción de contaminantes de la turba sufre efectos adversos debido a las características de la turba como baja resistencia mecánica, gran afinidad por el agua, pobre estabilidad química y tendencia al hinchamiento. Por lo que para resolver estos problemas se ha empleado tratamientos químicos y térmicos (Couillard, 1994).

1.4 Modificación química de la materia lignocelulósica

Existen dos técnicas principales para llevar a cabo la modificación química de los materiales lignocelulósicos: la primera técnica consiste en injertar cadenas poliméricas en la superficie de la fibra por medio de la formación de radicales libres utilizando un iniciador redox y posteriormente se propagan las cadenas poliméricas; el segundo método incluye las reacciones de los grupos hidroxilos (OH) con ciertos tipos de reactivos como silanos, isocianatos, ácidos carboxílicos y anhídridos. Comúnmente, estos reactivos tiene grupos funcionales reactivos donde la cadena polimérica puede ser propagada o injertada (Tronc et. al., 2007).

1.4.1 Acetales

La formación de acetales ocurre en la reacción entre la materia lignocelulósica con el formaldehído y aldehído de peso molecular superior. El formaldehído forma enlaces con dos grupos hidroxilo (entrecruzamiento), los cuales pueden estar en la misma cadena o entre cadenas para la celulosa y hemicelulosa, con otra molécula de lignina o entre moléculas de diferentes polímeros. El segundo paso de la reacción está catalizado por un ácido fuerte. El entrecruzamiento del formaldehído da buena estabilidad dimensional para ganancias en peso bajas, pero las propiedades mecánicas del material modificado se ven reducidas (Lynch, 1999).

1.4.2 Esterificación

Los grupos hidroxilos primarios y secundarios de la materia lignocelulósica pueden dar lugar a reacciones de esterificación, eterificación o acetilación. Los reactivos comúnmente utilizados por los métodos de esterificación son: los anhídridos, cloruros de ácidos orgánicos o de alquilo, los ácidos carboxílicos e isocianatos.

La acetilación no modifica la termoplaticidad del material lignocelulósico, no obstante logra buena estabilidad dimensional con ganancias en peso pequeñas y este tratamiento proporciona resistencia al ataque de hongos. El tratamiento con diferentes tipos de anhídridos muestra buena estabilidad dimensional y resistencia al ataque biológico. La modificación química con cloruros de ácidos orgánicos induce la hidrofobicidad y la termoplaticidad del material modificado (Jayashree et. al., 2011).

Para evitar la degradación de los residuos lignocelulósicos la temperatura de reacción para la modificación química debe ser menor a 200 °C, el medio debe ser neutro o ligeramente alcalino, sin necesidad de agregar un disolvente que deba ser removido posteriormente. El tratamiento ideal debe contemplar la reacción química de los grupos funcionales hidroxilo de la celulosa, hemicelulosa y lignina, hinchar la pared celular para que los grupos hidroxilo sean más accesibles y puedan reaccionar rápidamente para tener enlaces químicos estables, sin subproductos y *cambiar las propiedades del material original*. Cualquier catalizador debe ser removido fácilmente después de la reacción, sin causar degradación o corrosión (Lynch, 1999).

Tabla 1.2 Esterificación de residuos lignocelulósicos.

| Residuos | Reactivos | Condiciones experimentales | Referencias |
|---------------|---|--|-------------------------------------|
| Olote de maíz | Anhídrido maleico, succínico, ftálico o glutárico | Disolver en 0.1 M de NaOH 24 h 0.1 - 2.0 de Anhídrido 24 h Temperatura ambiente | Schilling C.H. et. al. 2005 |
| Madera | Anhídrido maleico | Anhídrido maleico en fase vapor 180 °C 12 - 24 h | Iwamoto & Itoh, 2005 |
| Madera | Cloruros de ácido | Disolvente: N,N - Dimetilformamida/piridina 80°C 3, 4 ó 6 h | Jayashree et. al., 2011 |
| Agave azul | Anhídrido maleico | Anhídrido acético/ácido octanóico 135 °C 3 h | Tronc E. et. al., 2007 |
| Madera | Ácido oxálico/ alcohol cetílico | 100 °C 10 min | Gardea - Hernández G. et. al., 2008 |
| Madera | Anhídrido maleico, succínico, ftálico o acético | Solvente: Dimetilformamida Catalizador: N,N - dimetilbencilamina 20 °C 15 h Catalizador: Na ₂ CO ₃ 60 - 200 °C 3h | Matsuda H., 1987 |
| Madera | Cloruros de ácido | 130 °C 4 h | Thiebaud & Borredon, 1995 |

Las condiciones de reacción generalmente conocidas se presentan en la Tabla 1.2, se observa que en algunos casos para la síntesis de ésteres se utiliza un disolvente para la celulosa para destruir la estructura cristalina del biopolímero, con el propósito de que los grupos hidroxilo sean más accesibles. Generalmente se utilizan sistemas integrados por una sal y un disolvente aprótico, por ejemplo, la N, N'- dimetilacetamida (DMAc)/ (LiCl, 9% en peso), sin embargo, el impacto ecológico y el precio de tales componentes limitan su empleo a una escala de laboratorio y exige que se desarrollen técnicas alternativas libres de disolventes.

1.4.3 Eterificación

Las reacciones de eterificación utilizan reactivos como: epóxidos, halogenuros de alquilo, lactonas, compuestos α , β – insaturados. Durante la eterificación con epóxidos, la madera reacciona con óxido de propileno o butileno catalizado con trietilamina formando un enlace éter con los grupos hidroxilo de los componentes de la pared celular. La madera modificada es más resistente al ataque de termitas y hongos, además de ser más estable dimensionalmente. Se ha investigado la eterificación de la madera con epóxidos, alil glicidil éter y glicidil metacrilato y se encontró que no ocurre ninguna reacción entre los grupos hidroxilo y los reactivos cuando la piridina es utilizada como disolvente/catalizador. Elegir un catalizador es esencial para reacción entre los residuos lignocelulósicos y los epóxidos (Chang & Chang, 2010).

1.4.4 Combinación con monómeros/polímeros

Los residuos lignocelulósicos frecuentemente son tratados con materiales poliméricos para mejorar su estabilidad dimensional y sus propiedades mecánicas. En los tratamientos considerados se aplican monómeros o polímeros reactivos de manera que penetren en el residuo y polimericen o se entrecrucen en el lugar. La polimerización por condensación ha sido estudiada cuando se trata la madera con disoluciones acuosas o alcohólicas con resinas como fenol – formaldehído, melanina – formaldehído. Se ha reportado reacciones de polimerización por adición con monómeros vinílicos para mejorar la dureza de la superficie y las propiedades mecánicas del residuo tratado. En el caso de la polimerización por injerto, se ha utilizado estireno o ácido acrílico para aumentar la compatibilidad con los polímeros hidrófobos para los que son utilizados como relleno o refuerzo (Lynch, 1999).

1.5 Polimerización por injerto de carbonatos cíclicos

Los carbonatos cíclicos de anillo pequeño (cinco miembros) difícilmente se someten a la apertura del anillo. Sin embargo, su polimerización ha sido reportada en la presencia de alcóxidos metálicos y acetilacetatos metálicos como catalizadores. Para el carbonato de etileno es característico que ninguna reacción ocurra cuando la temperatura es menor a 100°C, la temperatura de reacción más adecuada en presencia de un catalizador de transesterificación debe ser 170 °C. Durante la reacción de polimerización se incluye la descarboxilación parcial, así la polimerización de carbonatos cíclicos falla para producir poli (alquilen carbonato), pero conduce a la formación del poli (alquilen éter carbonato) con un contenido de unidades de carbonato inferior al 50% en proporción molar. La pérdida de CO₂ depende del iniciador (Rockiki, 2000).

La polimerización por injerto proporciona una ruta potencial para alterar las propiedades químicas y/o físicas de un sustrato polimérico para usos específicos. Una posibilidad para la polimerización por injerto libre de disolvente con residuos lignocelulósicos es su tratamiento con carbonatos cíclicos propuesta por Hernández – Meléndez et. al. (2009). Cuando se pone en contacto el carbonato de etileno con un ion hidroxilo (iniciador) capaz de abrir el anillo epóxido tenso y un alcóxido metálico, se forma un poli-carbonato (x) o un poli-éter (y) mediante una reacción directa SN₁ o SN₂, como se puede ver en la Figura 1.4. En principio, la materia lignocelulósica podría actuar como un nucleófilo, pero para ello es necesario adicionar una base, y la especie formada sería capaz de abrir el carbonato de etileno, conduciendo a un polímero injertado.

La relación molar de las funcionalidades carbonato a éter en el producto (x/y) dependerá de la temperatura de reacción. Las temperaturas elevadas favorecen la formación unidades del tipo éter con la producción de dióxido de carbono (CO₂), mientras que a temperaturas bajas se promueve la producción del carbonato.

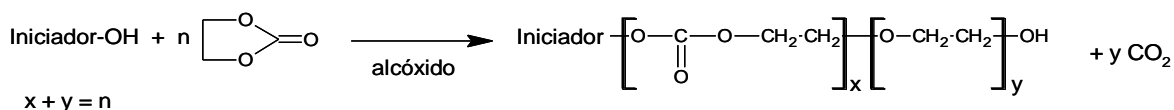


Figura 1.4 Polimerización del carbonato de etileno sobre un iniciador y un alcóxido (Harris, 1989).

La polimerización por injerto de un carbonato cíclico con un residuo lignocelulósico (iniciador) presenta tres etapas fundamentales: i) una iniciación que permite la apertura de los carbonatos cíclicos, ii) la reacción covalente con el grupo hidroxilo de la fibra que conducirá a una función hidroxilo más expuesta al ataque covalente que la original, iii) el progreso de reacción en cadena (Figura 1.5).

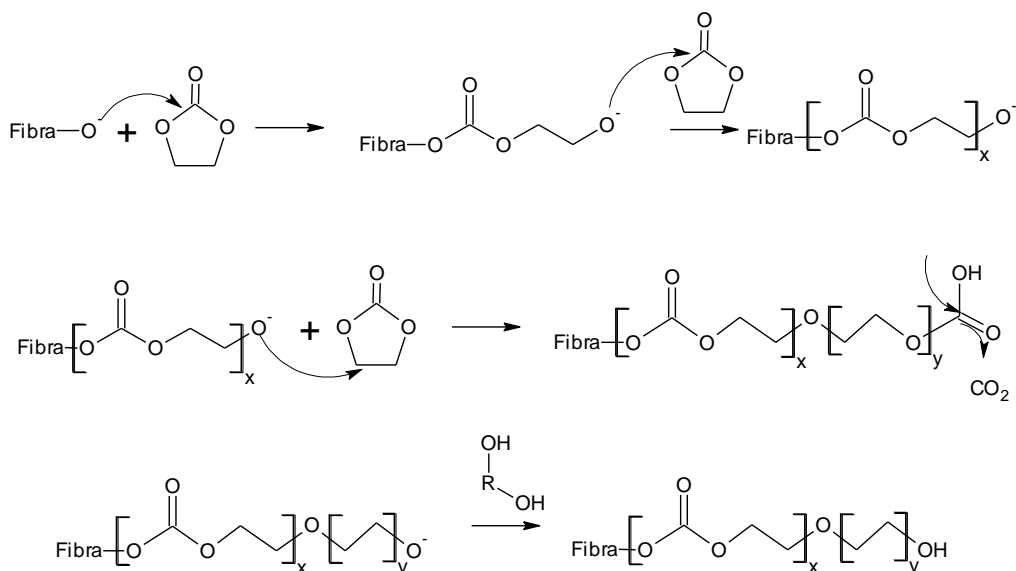


Figura 1.5 Mecanismo de reacción del carbonato de etileno con residuos lignocelulósicos (Hernández – Meléndez et. al., 2009).

Capítulo 2 Desarrollo experimental

2.1 Materiales

Olote de maíz molido con tamaño de partícula 0.1 – 0.84 mm secado a 105°C antes de utilizarse. Turba molida con un tamaño de partícula 0.50 – 0.84 mm secado a 105°C antes de utilizarse. Carbonato de Sodio, Carbonato de Potasio y Carbonato de Etileno (CE) de Sigma-Aldrich grado reactivo. Gas Nitrógeno de alta pureza de Infra.

2.2 Métodos de caracterización de los residuos lignocelulósicos

2.2.1 Caracterización de los grupos hidroxilos

Para elegir residuos agroindustriales con potencial para ser modificados químicamente, se siguió el procedimiento descrito por Ogg et. al. (1945). Éste consistió en cuantificar el ácido acético liberado por titulación con NaOH acuoso, después de la reacción de esterificación entre los grupos hidroxilos de la materia vegetal y el anhídrido acético en piridina.

2.2.2 Caracterización fisicoquímica del residuo

La proporción de los componentes principales de las fibras vegetales: lignina (L), celulosa (C), hemicelulosa (Hc) y minerales se determinó por medio del método de Van Soest & Wine (1968), utilizando un sistema clásico de reflujo. Dicho método gravimétrico fue desarrollado por Van Soest, y es utilizado predominantemente por los agrónomos para medir la calidad del forraje relativo a las paredes celulares de las plantas. Este método analítico incluye tres fracciones: contenido de la fibra al detergente neutro (NDF), contenido de fibra al detergente ácido (ADF) y

tratamiento con permanganato de potasio para remover la lignina. El ensayo NDF mide el total del material de la pared celular, y contiene principalmente hemicelulosa, celulosa y lignina; sin embargo, las pectinas se solubilizan y se pierden durante la extracción del detergente neutro. En el procedimiento ADF los componentes primarios que se aíslan son celulosa y lignina, removiendo la hemicelulosa. La hemicelulosa se estima como la diferencia entre los pesos de residuos de NDF y ADF. El tratamiento con permanganato de potasio es un método oxidativo que solubiliza la lignina y permite cuantificar la lignina por pérdida de peso (Jung & Lamb, 2004; Sharma 1996). Para la determinación de los minerales se utilizó la mufla a 600 °C durante 6 horas.

2.3 Descripción del sistema reaccionante

2.3.1 Reacciones de derivatización sólido – sólido

2.3.1.1 En presencia de Na_2CO_3

Se pesaron 10 g de CE y se colocaron en un mortero. El mortero se calentó hasta alcanzar la temperatura de reacción seleccionada. La primera serie de experimentos se llevó a cabo a temperatura ambiente, 40°C, 55°C, 65°C y 85°C. Posteriormente se adicionó 1.00 g del sustrato y 0.05 g de carbonato de sodio (Na_2CO_3), se mezcló con intensidad con la ayuda del pistilo durante 1 hora (al finalizar la reacción se disolvió el contenido del mortero con acetona si el medio de reacción se solidificaba).



Figura 2.1 Equipo experimental de la reacción de derivatización sólido – sólido.

2.3.1.2 En presencia de Na_2CO_3 y K_2CO_3

A partir de los resultados obtenidos en las reacciones de derivatización en el mortero de la etapa anterior, se decidió realizar las siguientes pruebas, siguiendo el mismo procedimiento de la sección anterior.

- a) Olote de maíz a 65°C con Na_2CO_3 con mezclado más intenso.
- b) Olote de maíz a 65°C con K_2CO_3 con mezclado más intenso.
- c) Olote de maíz a 85°C con Na_2CO_3 con mezclado más intenso.
- d) Olote de maíz a 85°C con K_2CO_3 con mezclado más intenso.
- e) Turba a 40°C con Na_2CO_3 con mezclado más intenso.
- f) Turba a 40°C con K_2CO_3 con mezclado más intenso.
- g) Turba a 55°C con Na_2CO_3 con mezclado más intenso.
- h) Turba a 55°C con K_2CO_3 con mezclado más intenso.
- i) Olote de maíz a 85°C con K_2CO_3 reponiendo el CE que se evapora.
- j) Turba a 55°C con K_2CO_3 reponiendo el CE que se evapora.
- k) Olote de maíz a 85°C sin catalizador con mezclado más intenso.
- l) Turba a 85°C sin catalizador con mezclado más intenso.

2.3.2 Reacción de derivatización sólido – líquido

2.3.2.1 A presión atmosférica

Se pesaron 20 g del CE y se colocaron en un matraz bola de vidrio de 250 mL de capacidad, unido a un sistema clásico de reflujo. Se calentó el CE con agitación hasta la temperatura de reacción seleccionada, la primera serie de experimentos se llevó a cabo entre los 120 – 180 °C como reportó Hernández – Meléndez et. al. (2009), se adicionó 1.00 g del sustrato y 0.05 g de carbonato de sodio Na_2CO_3 (5% en peso respecto del residuo). La mezcla se dejó reaccionar durante 2 horas con agitación constante y en atmósfera de nitrógeno.



Figura 2.2 Equipo experimental para la reacción de derivatización sólido – líquido a presión atmosférica.

2.3.2.2 A alta presión

La reacción de derivatización sólido – líquido se realizó en un reactor por lotes de la compañía Parr de acero inoxidable. Se introdujeron *4 g del residuo/20 g de CE* y 0.20 g de catalizador (Na_2CO_3 o K_2CO_3). Con el objetivo de producir un efecto similar al generado en el mortero, se cargaron 14.6 atm de N_2 .

El reactor se calentó con una mantilla hasta los 36 °C para que el CE se fundiera y se iniciara la agitación. En el dispositivo de control se especifica la temperatura de referencia 10 °C por debajo de la temperatura de reacción seleccionada (entre 55 y 165 °C), cuando el reactor alcanza la temperatura de referencia se indica la temperatura de reacción deseada con el propósito de eliminar las oscilaciones en la temperatura.

La mezcla se dejó reaccionar durante 1 hora con agitación constante.



Figura 2.3 Equipo experimental para la reacción de derivatización sólido – líquido a 14.6 atm de presión.

2.3.2.2.1 A diferentes tiempos de reacción

A partir de los resultados obtenidos en la sección anterior, se determinó la temperatura a la que obtiene el mayor (%) porcentaje de injerto (165 °C). Se repitió el procedimiento, manteniendo la temperatura constante y se modificaron los tiempos de reacción: 15, 25, 35, 45 y 60 min, para conocer la evolución del % de injerto respecto al tiempo.

2.3.3 Reacción de derivatización sólido – vapor.

Con el objetivo de disminuir la proporción *g de substrato / g de CE* se adoptó un sistema tubular continuo, basado en la metodología propuesta por Hernández – Meléndez et. al. (2009), este procedimiento permite un contacto directo entre los vapores de CE generados continuamente y el substrato sin la necesidad de agitación.

Se montó un dispositivo que consiste en una columna de vidrio (longitud 0.12 m y diámetro de 0.025 m), unida a un matraz bola de 250 mL donde se generaron los vapores de CE. El calentamiento para la columna se produjo por medio de una resistencia eléctrica.

Durante las pruebas iniciales se colocó 1 g de substrato en la columna y 10 g de CE en el matraz, con un tiempo de reacción de 60 minutos a presión atmosférica. Se exploraron las temperaturas 90, 110, 120 y 140 °C. Se propuso inicialmente que el monómero se sometiera a diferentes temperaturas que generaran diversas presiones de vapor: 135 °C (0.03039 atm), 190 °C (0.24698 atm), 210 °C (0.45748 atm) respectivamente (Anexo I. Presiones de vapor para el CE).

Como los resultados obtenidos con las condiciones anteriores no fueron los esperados, se decidió reducir la presión del sistema para abatir la temperatura de ebullición del CE y garantizar la producción de vapores. El vacío se generó por medio de una bomba Leybold - Heraeus, llegando a una presión absoluta de 0.25 atm. Se colocaron 10 g del residuo lignocelulósico con 0.5 g de Na₂CO₃ en la columna, 8 g de CE en el matraz, las temperaturas de reacción seleccionadas fueron 120, 140, 160 y 180 °C y fueron reguladas por la resistencia en la columna.

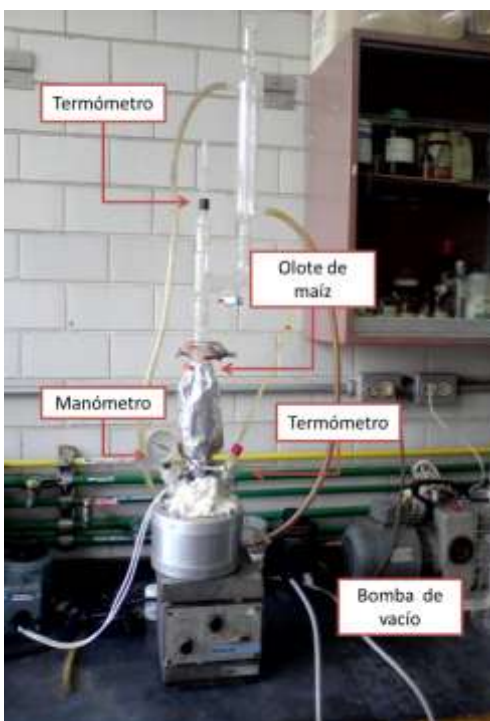


Figura 2.4 Equipo experimental para la reacción de derivatización sólido – vapor.

2.4 Purificación de las muestras

Al finalizar las reacciones de polimerización por injerto, la fase líquida producida es removida por medio de filtración al vacío. La fase sólida se incorpora a una etapa de extracción con agua destilada durante 1 hora con agitación constante para eliminar totalmente el catalizador básico y el agua se filtró al vacío. Para remover el carbonato de etileno que no se injerto, se realizó una extracción soxhlet con acetona sobre el residuo lignocelulósico durante 2 horas.



Figura 2.5 Extracción soxhlet con acetona.

2.5 Caracterización de los productos

2.5.1 Cuantificación del % de injerto

Debido a la alta heterogeneidad de la composición química de los residuos lignocelulósicos, no fue sencillo calcular el grado de sustitución o derivatización de los grupos hidroxilo. Por lo que el parámetro que permitió cuantificar la reacción fue el peso ganado experimentalmente (% de injerto), medido sobre la fracción sólida recuperada después de la purificación de las muestras.

El % de injerto fue calculado de la siguiente manera:

$$\text{Injerto (\%)} = \left[\frac{m_{\text{tratada y extraída}} - m_{\text{inicial extraída}}}{m_{\text{inicial extraída}}} \right] \times 100$$

Donde $m_{\text{tratada y extraída}}$ es el producto seco de la reacción después de la purificación de la muestra y $m_{\text{inicial extraída}}$ es el residuo seco sin reacción después el proceso de purificación.

2.5.2 Espectrometría FTIR

Después de secar las muestras a 105 °C, éstas se sometieron a la caracterización espectrométrica por medio de FTIR. Se utilizó un espectrofotómetro Spectrum 400 FT – IR/ FT – FIR de la marca Perkin Elmer.

El intervalo empleado de la radiación infrarroja (IR) para visualizar los grupos funcionales va desde los 400 cm^{-1} a los 4000 cm^{-1} . Para los espectros de IR que se obtuvieron, se monitorearon las siguientes bandas: hidroxilo (3400 cm^{-1}), CH_2 / etileno (2900 cm^{-1}), carbonato (1748 cm^{-1}) y éter (1120 cm^{-1}).

2.5.3 Análisis termogravimétrico (TG/DTG)

Se seleccionaron las muestras del olote de maíz sin tratamiento, las provenientes de las reacciones de derivatización sólido – líquido a alta presión y sólido – vapor al vacío con los mayores (%) porcentaje de injerto para analizar comportamiento térmico de los materiales.

Los experimentos de TG se realizaron en una balanza termogravimétrica Mettler Toledo TGA/SDTA851^o/LF600, en una atmósfera de aire y un contenido de la muestra inicial de 6 – 10 mg. La velocidad de calentamiento utilizada fue de 10 °C/min desde 30 °C hasta 500 °C.

2.5.4 Microscopía electrónica de barrido

Las muestras seleccionadas en la sección anterior también se estudiaron con microscopía electrónica de barrido con el propósito de observar los cambios en la morfología de la superficie. Así mismo obtener una noción del tamaño de las fibras, arreglo y porosidad. Los materiales se analizaron con diferentes aumentos: x50, x150, x250, x500, x1000, x2000.

2.5.5 Preparación de laminados

Se prepararon laminados de los materiales con mayor (%) porcentaje de injerto para probar la agregación de las partículas injertadas, los laminados se prepararon mediante moldeo por compresión. Se utilizó un molde de aluminio de 14 x 20 cm y 2 mm de espesor, con una prensa hidráulica de platos calientes Carver modelo 3725 S/N 3723 – 015, a una temperatura de 210 °C y utilizando una fuerza de compresión de 40034 N (9000 lbf). El tiempo de compresión fue de 5 min.

Capítulo 3 Análisis de resultados

3.1 Caracterización de los residuos lignocelulósicos

3.1.1 Caracterización de los grupos hidroxilos

En la Tabla 3.1 encontramos los criterios de elección de los mejores residuos lignocelulósicos para ser modificados químicamente, en función del contenido de los grupos hidroxilos por gramo de residuo. Podemos observar que la turba y el olote de maíz son los dos sustratos mejor calificados por su contenido de grupos hidroxilo accesibles y titulables, por lo tanto, decidimos trabajar con ellos. En la siguiente sección estudiaremos con mayor profundidad el origen de dichos grupos hidroxilos a nivel de la estructura química a la cual pertenecen.

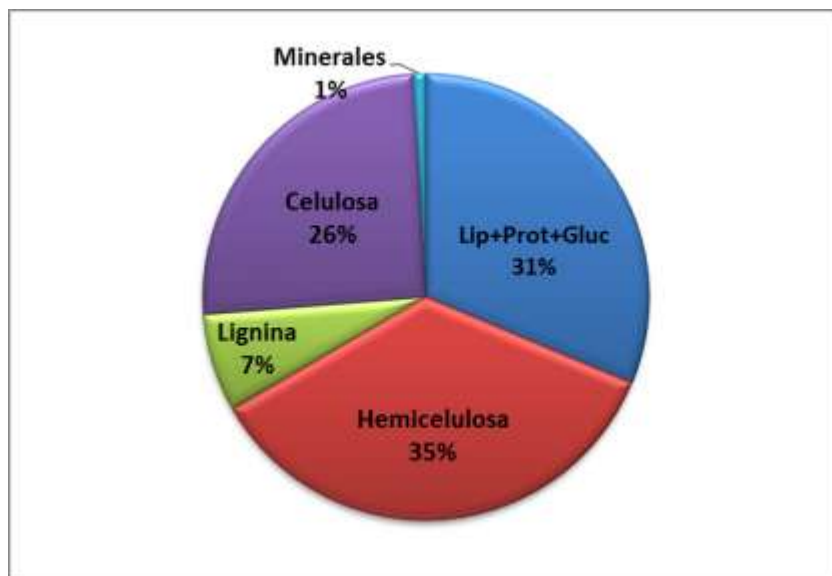
Tabla 3.1 Caracterización de los grupos hidroxilos presentes en diversos residuos lignocelulósicos.

| Residuo lignocelulósico | Materia Orgánica (%) | Materia mineral (%) | Materia seca (%) | Miliequivalentes OH/g materia seca ² |
|-------------------------|----------------------|---------------------|------------------|---|
| Aserrín de pino | 97.5 | 0.5 | 99.5 | 5.8 |
| Bagazo de agave | 95.0 | 6.0 | 94.0 | 4.8 |
| Paja de trigo | 97.8 | 5.2 | 94.8 | 5.3 |
| Turba | 85.0 | 5.0 | 98.7 | 19.5 |
| Olote de maíz | 95.2 | 2.2 | 97.8 | 8.3 |

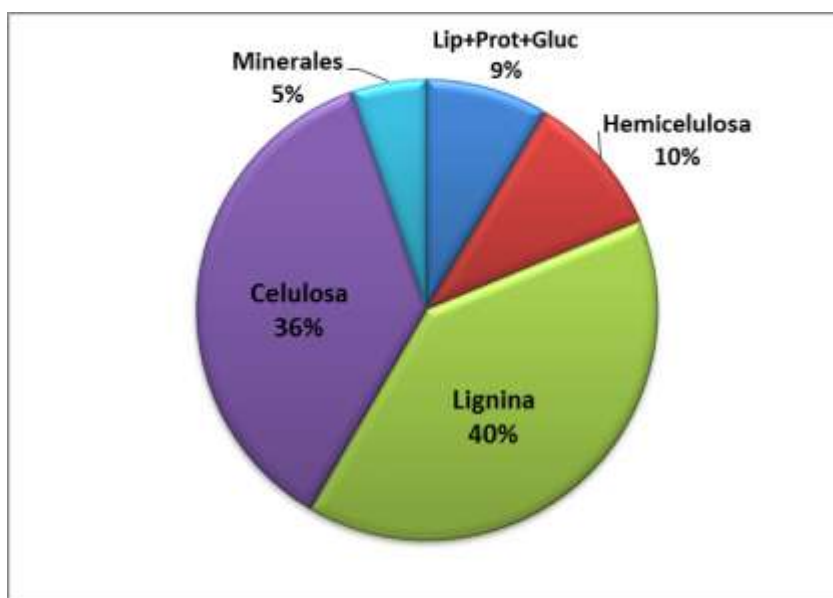
² Resultados obtenidos por medio del procedimiento de Ogg et. al. (1945).

3.1.2 Caracterización fisicoquímica de los residuos lignocelulósicos

Por medio de la técnica de Van Soest & Wine y el uso de una hoja de cálculo, se determinó la proporción de los polímeros: lignina (L), celulosa (C), hemicelulosa (Hc), los minerales y los extraíbles acuosos presentes en el olote de maíz y la turba.



(a) Olote de maíz



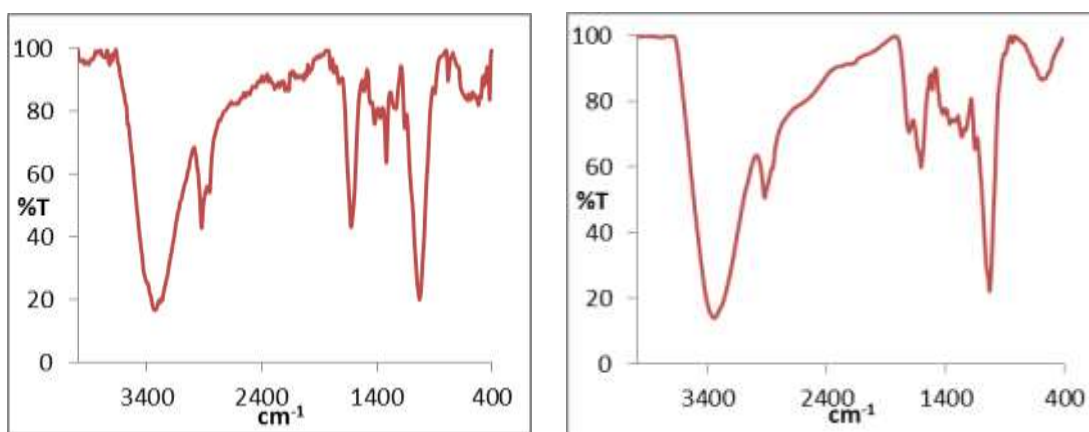
(b) Turba

Figura 3.1 Componentes vegetales de los residuos agroindustriales estudiados.

Se puede observar en la Figura 3.1b que los constituyentes mayoritarios de la turba son la lignina y la celulosa, así mismo, tiene una mayor cantidad de minerales respecto al olote de maíz. Mientras el olote de maíz tiene una mayor proporción de extraíbles acuosos (proteínas, glúcidos, almidón y lípidos) y hemicelulosa que la turba, sin embargo, el contenido de celulosa es menor al de la turba.

Se puede notar a partir de los resultados de esta caracterización que el alto valor de los grupos hidroxilo titulables reportado en la Tabla 3.1 para el olote de maíz tiene su origen en los grupos hidroxilos primarios y secundarios de la celulosa y hemicelulosa. El origen de los grupos hidroxilo en la turba se debe principalmente a la estructura de la lignina, indicándonos que son alcoholes primarios y secundarios procedentes de las estructuras de fenilpropano de la lignina.

La suma de los polímeros Hc, C y L resultan en el 86% del total del peso de la turba. Para la reacción de formación de un nucleófilo por ionización de un grupo hidroxilo, los alcoholes primarios son los mejores candidatos para esta reacción, así que la turba los tiene presentes en la celulosa y lignina. En el caso del olote de maíz rico en hemicelulosa y celulosa, la suma de los 3 componentes poliméricos principales es de 68% del total. De ahí la menor cuantificación de los grupos hidroxilo presentes comparados con los de la turba.



(a) Olote de maíz

(b) Turba

Figura 3.2 Espectros FTIR del olote de maíz y turba.

El intervalo comúnmente empleado de la radiación infrarroja (IR) para visualizar grupos funcionales va desde los 400 cm^{-1} a los 4000 cm^{-1} . Los espectros de IR del olote de maíz y la turba muestran fuertes bandas de absorción alrededor de los 3340 cm^{-1} asociadas al enlace R – OH, y otra cerca de 2900 cm^{-1} del enlace - CH₂ - . En la región distintiva o “huella dactilar” del olote de maíz y la turba ($\nu < 1500\text{ cm}^{-1}$), se observan varias bandas de absorción discretas debido a los diversos grupos funcionales presentes en los principales componentes que forman los sustratos, por ejemplo, en ambos materiales se observa las bandas asociadas a 1086 y 1030 cm^{-1} referentes a los enlaces C – O de los alcoholes secundarios y primarios de la lignina y las bandas 1059 y 1033 cm^{-1} referentes a los enlaces C – O de la celulosa. De acuerdo con Tronc et. al. (2007), el pico de 1625 cm^{-1} aparentemente no pertenece a la fibra, su presencia ha sido asociada al agua adsorbida y es comúnmente observada en el espectro de los materiales lignocelulósicos.

3.2 Reacciones de derivatización del olote de maíz

La ganancia en peso después de la extracción con acetona de la fase sólida es utilizada como una medida de la progresión de la reacción entre el carbonato de etileno con los polímeros de la pared celular.

La eliminación del carbonato de etileno sin reaccionar por medio de la extracción con acetona es eficiente, sin embargo, se producen volúmenes importantes de solvente. La utilización de un proceso de extracción soxhlet tiene la ventaja de que ninguna reacción adicional ocurrirá durante la extracción y nos asegura que la ganancia en peso observada es debida únicamente la reacción de derivatización.

3.2.1 Reacciones de derivatización sólido – sólido

3.2.1.1 En presencia de Na_2CO_3

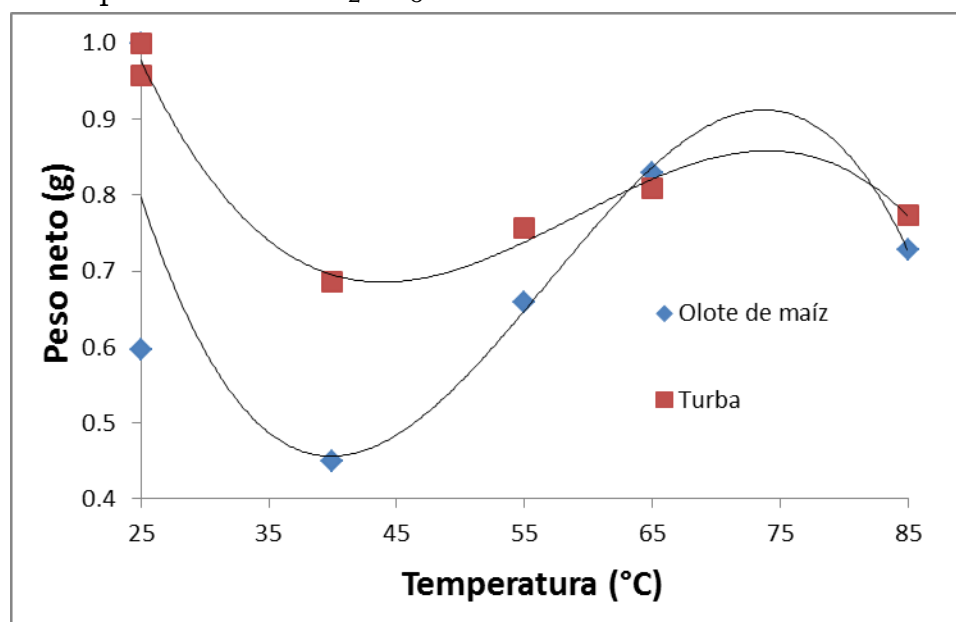


Figura 3.3 Peso neto para la reacción de derivatización sólido – sólido en presencia de Na_2CO_3 .

El carbonato de etileno al encontrarse por arriba de su punto de fusión a 36.4°C actúa como disolvente sobre los polímeros naturales que conforman las matrices lignocelulósicas y este efecto se magnifica en presencia del catalizador (Na_2CO_3), razón por la cual se observa esa caída considerable a 40°C para ambos sustratos. A partir de 40°C los sustratos comienzan realmente a ser derivatizados por el carbonato de etileno a nivel de su celulosa, que es la fracción más resistente. Ambos sustratos comienzan a aumentar su peso al aumentar la temperatura de reacción hasta llegar a un máximo entre 65 a 85°C .

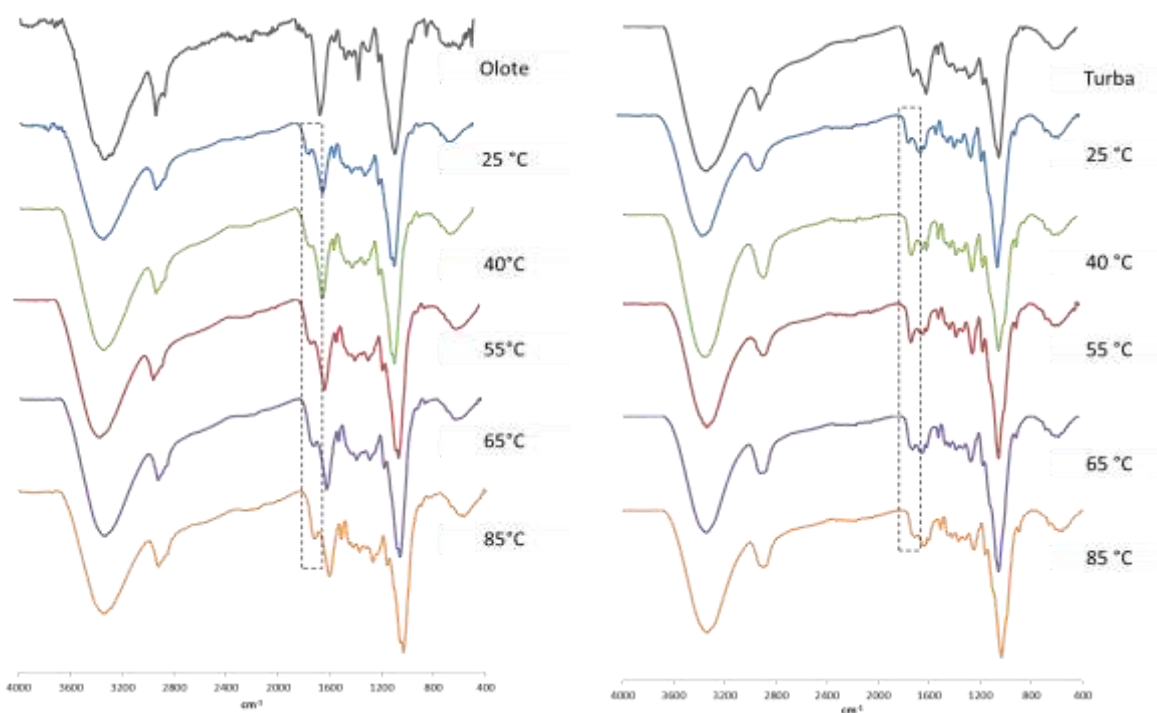
(a) *Olote de maíz*(b) *Turba*

Figura 3.4 Espectros FTIR para pruebas de derivatización sólido – sólido en presencia de Na_2CO_3 .

En los espectros de IR de la turba (Figura 3.4b), claramente se observa que las temperaturas de 40 °C y 55 °C favorecen la banda del carbonato injertado (1748 cm^{-1}). Lo que comprueba que el injerto o incorporación del policarbonato a la turba es totalmente factible al realizarse la derivatización en fase sólida a temperaturas bajas. En cuanto a los experimentos con el olote de maíz, el mejor resultado es a 85°C, donde de nuevo se ve que el pico del policarbonato injertado es el ligeramente mayor para las temperaturas exploradas, se aprecia entonces que la activación de los grupos hidroxilos en el olote de maíz requieren de una mayor energía de activación con respecto a los grupos hidroxilos de la turba.

Debido a que es deseable aprovechar al máximo el carbonato de etileno mediante su injerto eficiente en las matrices, se tendría que proporcionar un mezclado más intenso o probar con carbonato de potasio (K_2CO_3) en lugar de

carbonato de sodio, debido a que el K_2CO_3 es una base más fuerte que el Na_2CO_3 y permitiría incorporar más carbonato orgánico.

3.2.1.2 En presencia de Na_2CO_3 y K_2CO_3

Tabla 3.2 Peso neto de pruebas de derivatización en fase sólida en presencia de Na_2CO_3 y K_2CO_3 .

| Residuo | Temperatura (°C) | Peso neto (g) | | | |
|-----------------|------------------|---------------|-----------|---------------------------|--------------------|
| | | Na_2CO_3 | K_2CO_3 | K_2CO_3 Agregando EC | Sin catalizador |
| lignocelulósico | 65 | 0.7657 | 0.8452 | ∅ | ∅ |
| | 85 | 0.8501 | 1.0904 | 0.8342 | 0.9208 |
| Turba | 45 | 0.8400 | 0.8276 | ∅ | ∅ |
| | 55 | 0.8476 | 0.8534 | 0.9750 | ∅ |
| | 85 | ∅ | ∅ | ∅ | 0.8208 |

*∅: No se realizó experimento a esas condiciones

En la Tabla 3.2 de resultados para el peso neto del olote de maíz durante la reacción de derivatización se nota claramente el efecto positivo que tiene adicionar una base más fuerte a la reacción, así como el aumento de la temperatura de 65 °C a 85°C. La referencia es observar como para una misma temperatura (Figura 3.5a), es mayor la banda que aparece en la zona de 2895 cm^{-1} (C-H), relacionada con la producción de nuevos enlaces C-H sobre la matriz original de olote. También se observa cómo crece la banda en la zona de 1120 cm^{-1} (éter), indicando la formación de nuevos enlaces injertados sobre la matriz original.

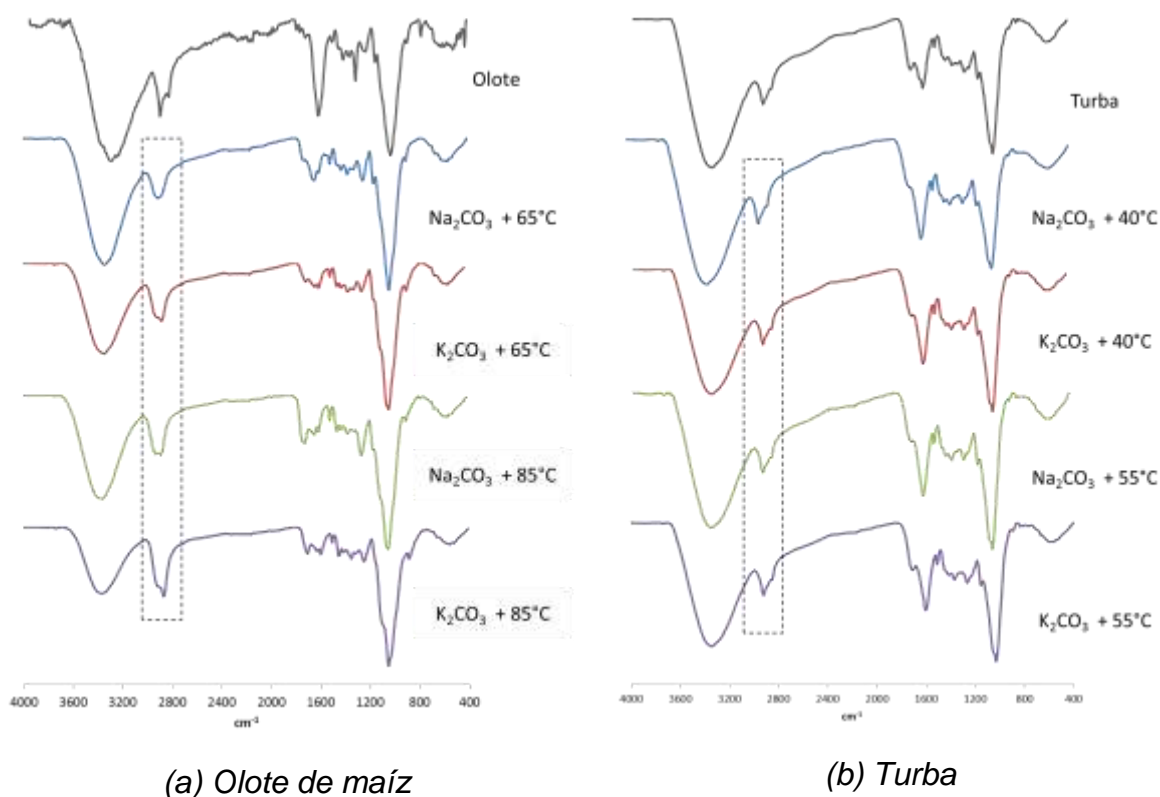
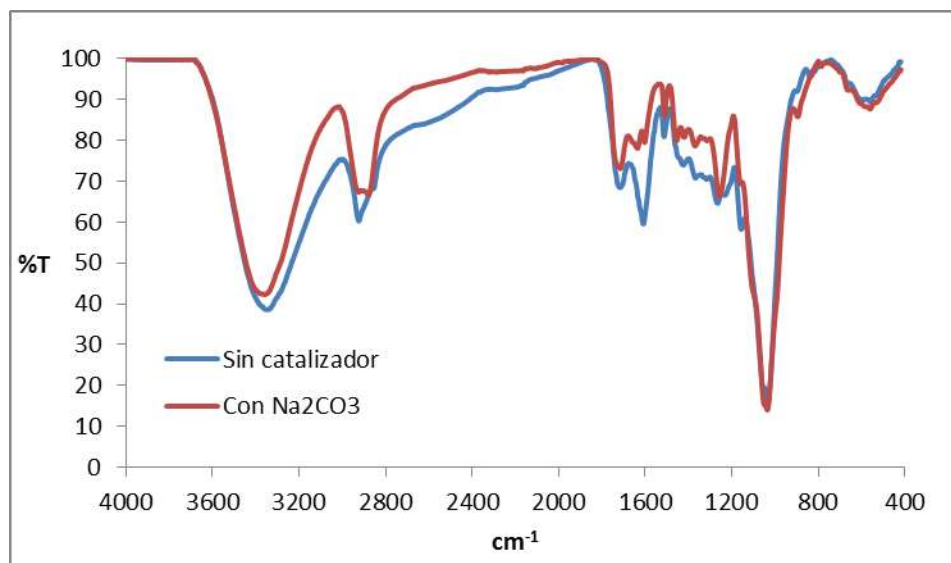
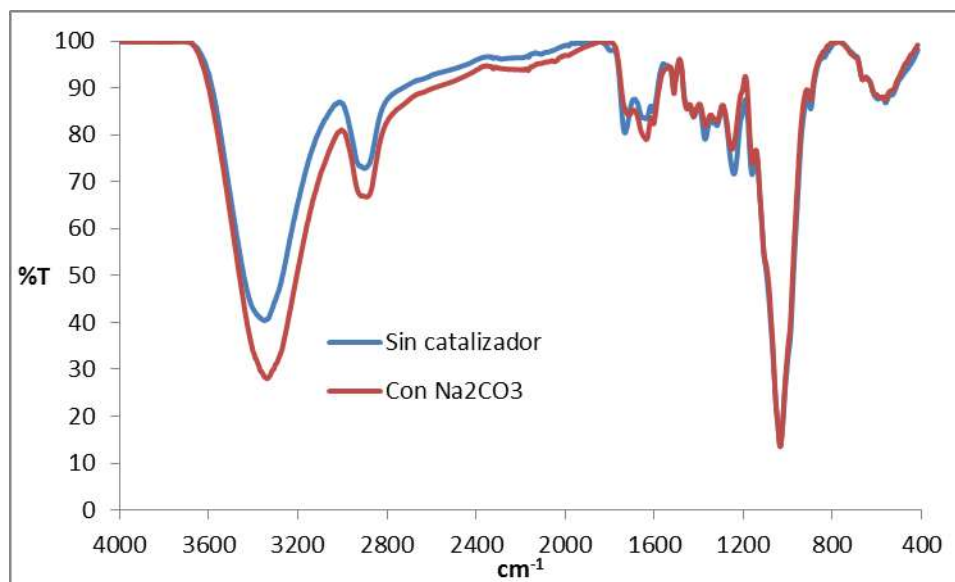


Figura 3.5 Espectros FTIR para pruebas de derivatización sólido – sólido en presencia de K_2CO_3 y Na_2CO_3 .

En el caso de la turba, la Tabla 3.2 muestra que una base más fuerte no tiene un efecto importante en el peso neto en la derivatización de la turba como lo tiene el efecto de aumentar la temperatura, donde se observa una ligera mejoría. En la Figura 3.5b se aprecia como permanece prácticamente en igual magnitud la banda de 2895 cm^{-1} para los 4 espectros. La banda que sí crece un poco más es la 1120 cm^{-1} referente a la formación principalmente de enlaces nuevos C-O-C (Poliéter).



(a) Olote de maíz 85 °C

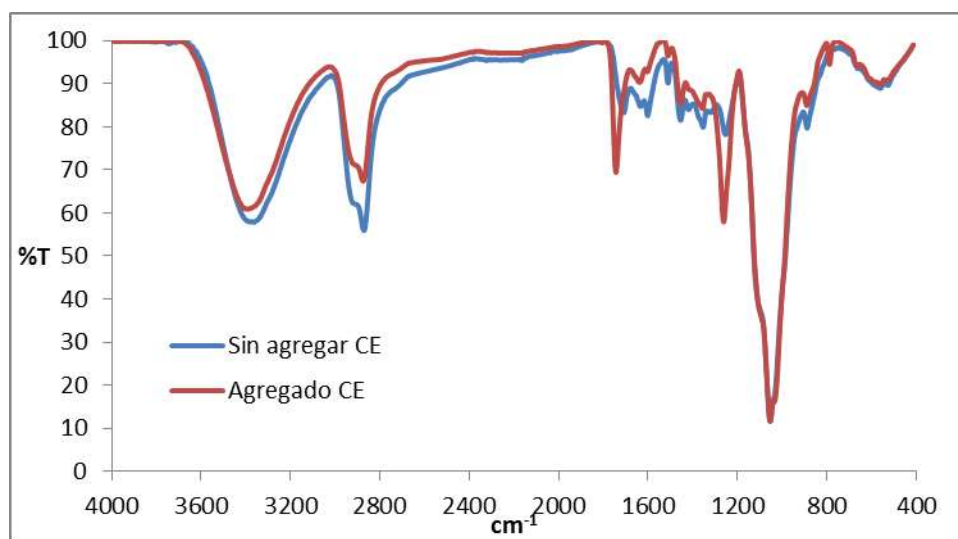


(b) Turba 85 °C

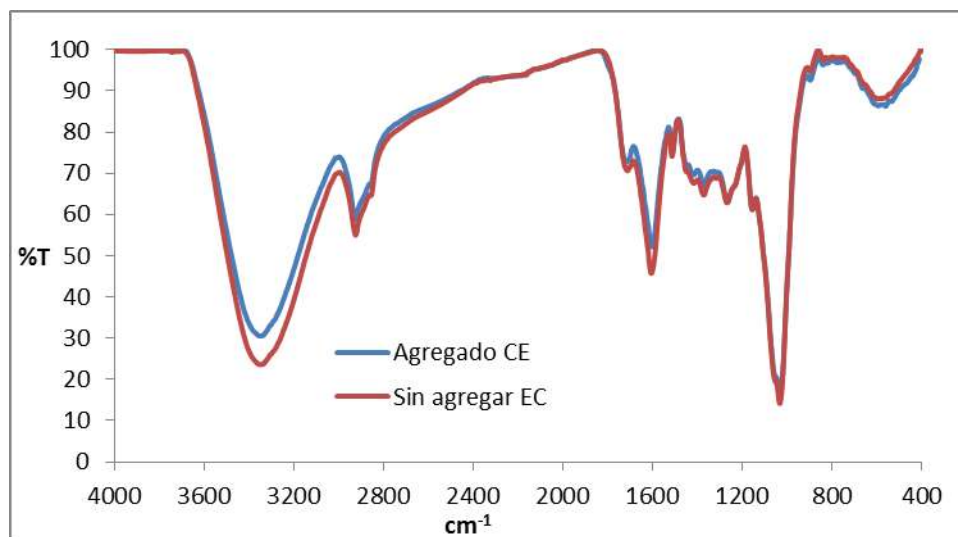
Figura 3.6 Espectros FTIR para pruebas de derivatización sólido - sólido sin catalizador.

En la Figura 3.6a, los espectros de IR para el olote de maíz demuestran que sin la presencia del catalizador la reacción se lleva a cabo, pero no se incorpora una cantidad apreciable de carbonato orgánico como en presencia del Na₂CO₃ o el K₂CO₃. Se observa una reacción de desacetilación sobre la hemicelulosa del

maíz aún sin catalizador (banda 1262 cm^{-1}), es decir, esta reacción sin catalizador posiblemente requiera de más trabajo mecánico para su éxito. En el caso de la turba (Figura 3.6b), se aprecia que la presencia de la base es indispensable para poder llevar a cabo la reacción de derivatización de la turba a las bajas temperaturas que estamos utilizando y de este modo poder observar la banda 1748 cm^{-1} .



(a) Olote de maíz a 85 °C



(b) Turba 55 °C

Figura 3.7 Espectros FTIR para pruebas de derivatización sólido – sólido con K_2CO_3 y reponiendo el CE evaporado.

En la Figura 3.7a y en la Tabla 3.2 se aprecia claramente que el olote de maíz cuando se le repone el carbonato de etileno que se evapora durante la reacción en el sistema abierto, se consigue aumentar la intensidad de la banda 1748 cm^{-1} y aumenta también la cantidad de los enlaces químicos covalentes sobre la lignina (banda 1250 cm^{-1}), mientras que en el caso de la turba no se aprecia dicho comportamiento.

3.2.2 Reacciones de derivatización sólido – líquido

El objetivo de la serie de reacción de derivatización sólido – líquido es proporcionar las condiciones de reacción con un exceso de CE para determinar la ganancia en peso cuando la accesibilidad a los sitios reactivos del sustrato son el factor que controla la reacción.

3.2.2.1 A presión atmosférica

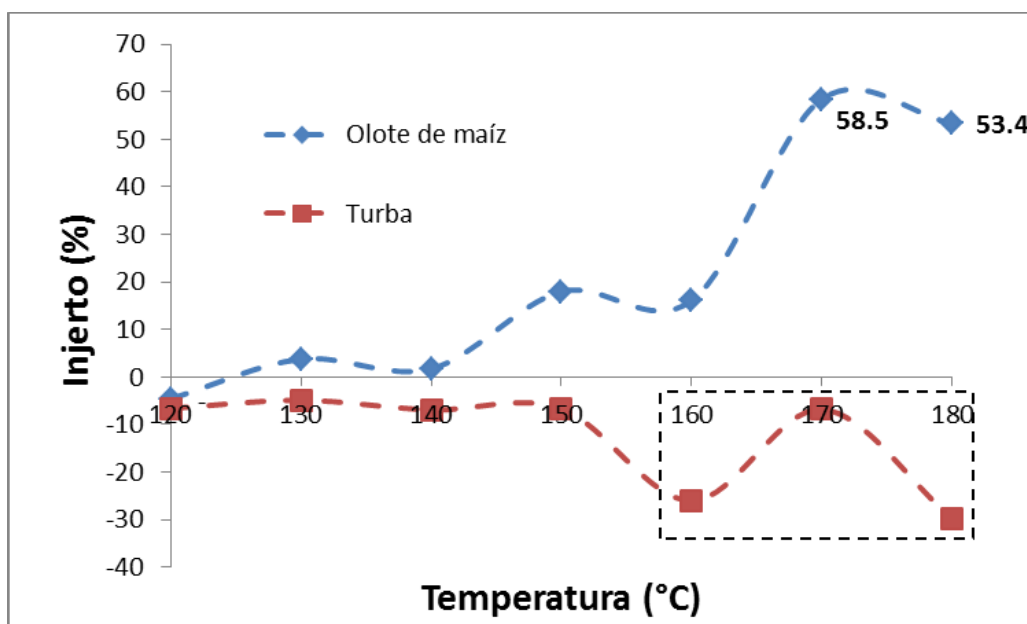
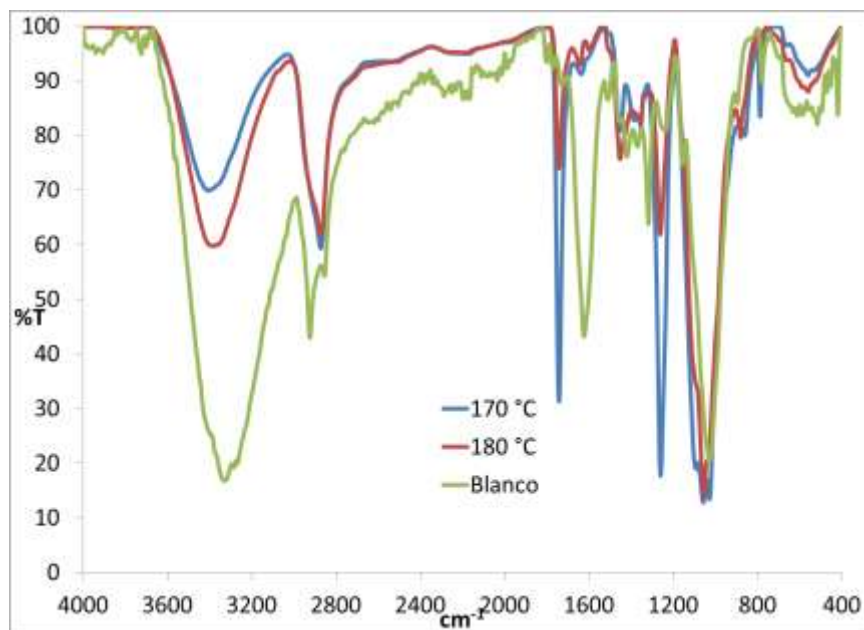


Figura 3.8 Injerto (%) por gravimetría para la reacción derivatización sólido – líquido a presión atmosférica.

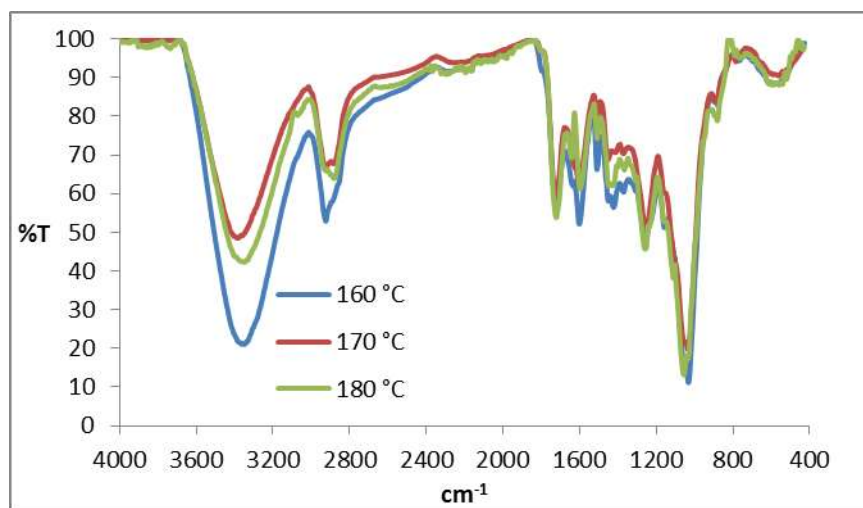
A partir del (%) porcentaje de injerto obtenido luego de la extracción soxhlet con acetona y secado a 105°C, se seleccionaron aquellas muestras que tuvieron una mayor ganancia en peso para realizar su espectro IR tomando como base la información presentada en la Figura 3.8. Para el maíz, se eligieron las muestras que corresponden a 170 °C y 180 °C. Por medio de los espectros de IR (Figura 3.9a) se aprecia que la presencia de los grupos hidroxilos disminuye (3382 cm^{-1}), indicándonos que están siendo aprovechados para la formación de carbonatos injertados (1748 cm^{-1}).

En el caso del maíz (Figura 3.9a), desaparece la banda de 1623 cm^{-1} (asociada de los enlaces C=O ésteres de la hemicelulosa original) debido a que al parecer dicho enlace se hidroliza durante la reacción, mientras que la banda asociada a los enlaces C–H (2900 cm^{-1}) aumenta, ya que se forman nuevos enlaces covalentes sobre los carbohidratos originales. Se puede apreciar que el intervalo “óptimo” encontrado para derivatizar al olote de maíz es similar al reportado para la carbonatación de aserrín de pino (Hernández – Meléndez et. al., 2009).

Para la turba, se seleccionaron las muestras procesadas para las temperaturas 160 °C, 170 °C y 180°C y en la Figura 3.9b, se aprecia que conforme aumenta la temperatura del proceso, la banda ancha referente a los grupos OH disminuye, sin embargo, el pico de los carbonatos (1748 cm^{-1}) no muestra una variación apreciable. Se pudo apreciar en el seno de la reacción una menor formación del poli (etilen éter carbonato) residual no injertado con respecto al obtenido con el olote de maíz.



(a) Olate de maíz



(b) Turba

Figura 3.9 Espectro FTIR obtenido de las pruebas de derivatización sólido – líquido a presión atmosférica.

3.2.2.2 A alta presión

A partir de las pruebas anteriores se determinó que la turba es un sustrato que ofrece menos ventajas al ser modificado químicamente respecto al olate, por lo que se decidió continuar trabajando únicamente con olate de maíz. Con el

propósito de disminuir la cantidad de carbonato de etileno en fase líquida y tener un efecto similar al que se produce con el mortero, en el que a través del trabajo mecánico se “empujaba” el carbonato de etileno para penetrar en la matriz, se decidió trabajar en un reactor batch a 14.6 atm de presión suministrando N_2 para un intervalo de temperaturas comprendido entre 55 – 165 °C, durante una hora y utilizando K_2CO_3 como catalizador.

En la Figura 3.10 puede observarse que las temperaturas bajas entre 55 ° - 75 °C, el olote de maíz muestra una ganancia en peso discreta, con un comportamiento similar al de las pruebas de derivatización en fase sólida estudiadas anteriormente, mientras que a partir de los 75°C cuando la temperatura aumenta, el (%) porcentaje de injerto disminuye. El efecto benéfico de la temperatura se aprecia hasta los 165 °C, cuando se obtiene un 20.9 % de injerto lo cual coincide con lo reportado con Hernández – Meléndez et. al. (2009).

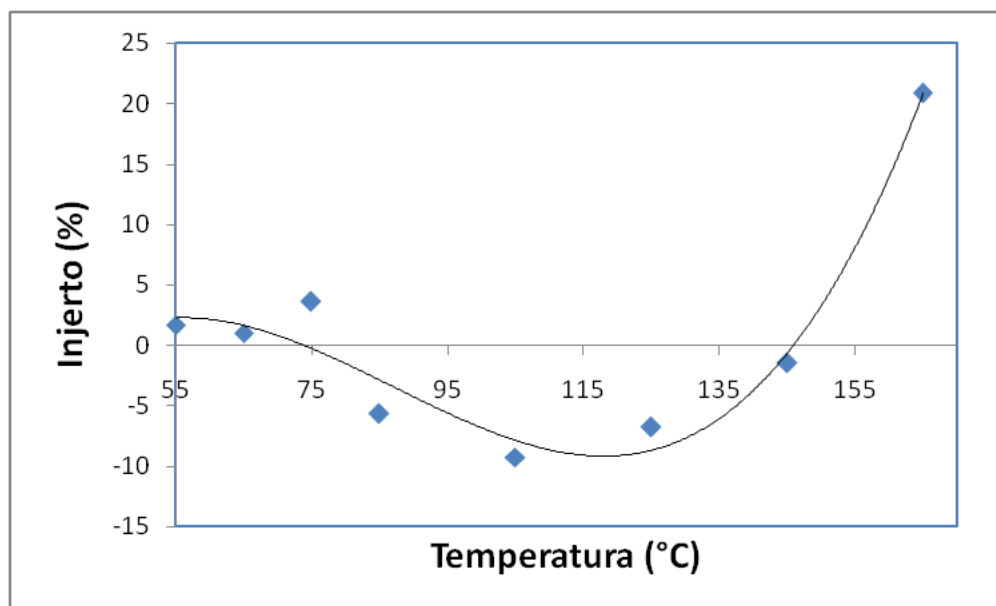


Figura 3.10 Injerto (%) por gravimetría reacción de derivatización sólido – líquido a 14.6 atm de presión.

Este comportamiento se corrobora a partir de la Figura 3.11, ya que se aprecia que conforme aumenta la temperatura la banda (2900 cm^{-1}) asociada a la producción de nuevos enlaces C–H sobre los carbohidratos originales aumenta, y la banda de los carbonatos injertados (1748 cm^{-1}) está presente en los espectros FTIR de las temperaturas que presentaron ganancias en peso en la Figura 3.10 (55 °C , 65 °C , 75 °C y 165 °C), mientras que los espectros de las temperaturas que no tuvieron aumento en peso presentan la banda 1748 cm^{-1} menos definida. En el caso de los de los grupos éter, se observa que la banda de 1120 cm^{-1} se incrementa en función de la temperatura.

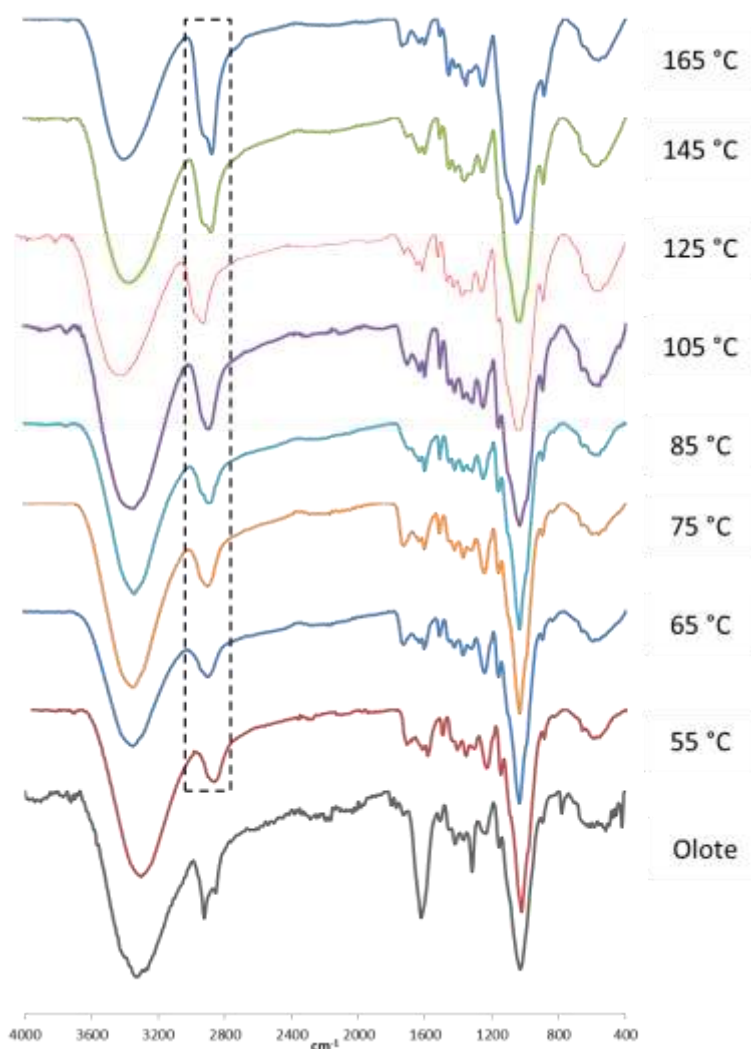


Figura 3.11 Espectros FTIR para pruebas de derivatización sólido – líquido a 14.6 atm de presión.

Se realizaron pruebas para las temperaturas de 145 °C y 165 °C sin catalizador (K_2CO_3), obteniendo un (%) porcentaje de injerto de -1.6 y 15.2 respectivamente, a partir de los espectros FTIR (Figura 3.12), se aprecia que la banda de los enlaces C-H (2900 cm^{-1}) es ligeramente mayor para la prueba realizada con K_2CO_3 ya que se logra un mayor % de injerto.

Al finalizar las pruebas de derivatización se observó que la presión final del reactor se encontraba entre 19.7 - 29.6 atm, dicho incremento en la presión es atribuible a la producción de CO_2 como resultado de la formación del poli (etilen éter carbonato).

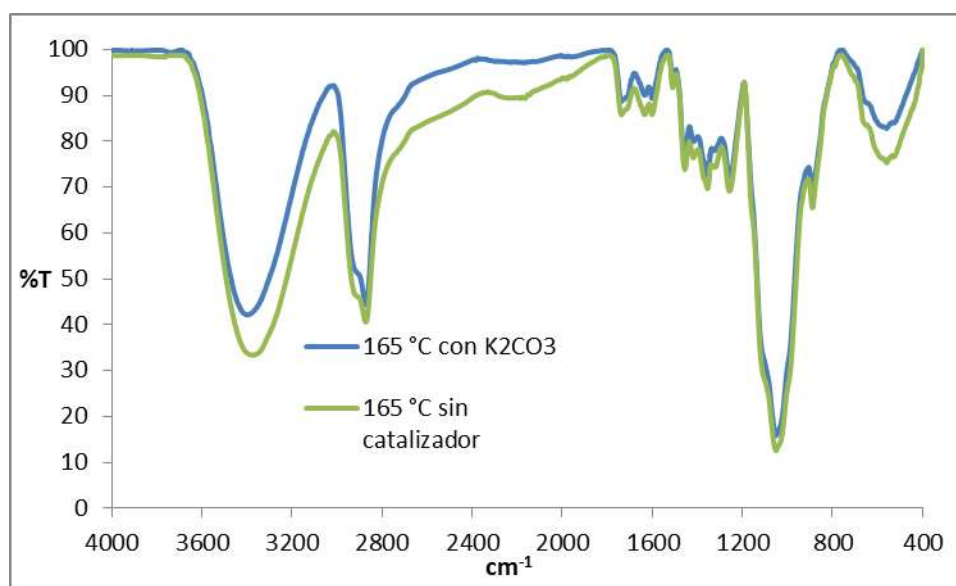


Figura 3.12 Espectros FTIR de las pruebas de derivatización sólido – líquido a 14.6 atm de presión sin catalizador.

3.2.2.2.1 A diferentes tiempos de reacción

Después de determinar la temperatura y las condiciones a las cuales se produce el mayor (%) porcentaje de injerto, se repitió la prueba a diferentes de tiempos de reacción con el propósito de observar cómo evoluciona el (%) porcentaje de injerto respecto al tiempo.

A partir de la Figura 3.13 se observa que a los 35 minutos se obtiene el mayor (%) porcentaje de injerto, desde ese tiempo el (%) porcentaje de injerto es constante. Por lo que, se podría disminuir el tiempo de reacción empleado de 60 min a 35 min. En la Figura 3.14 se observa que la banda de los carbonatos injertados aumenta su intensidad conforme aumenta el tiempo de reacción de forma discreta, mientras la banda 2900 cm^{-1} aumenta considerablemente; la proporción CH_2/OH es similar para las muestras a partir de los 25 minutos de reacción.

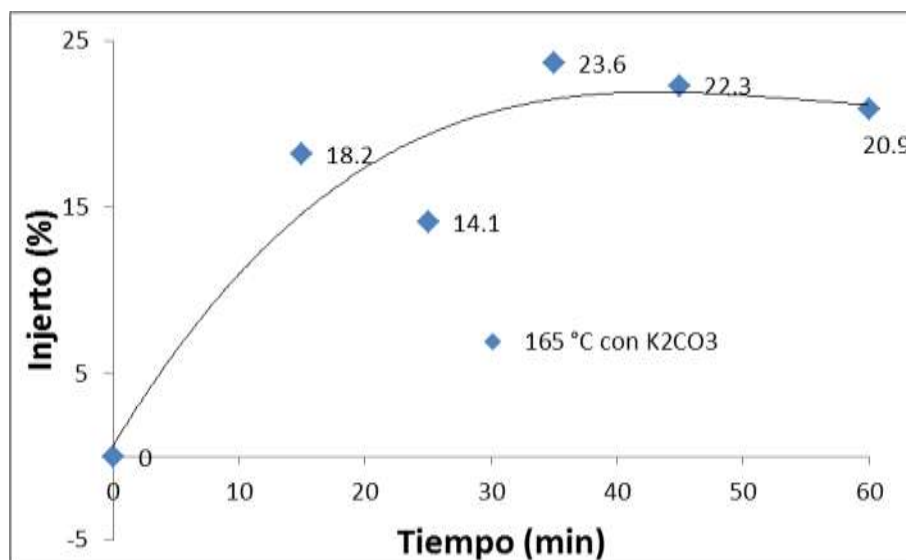


Figura 3.13 Injerto (%) por gravimetría para la reacción de derivatización sólido – líquido a 14.6 atm de presión a diferentes tiempos de reacción.

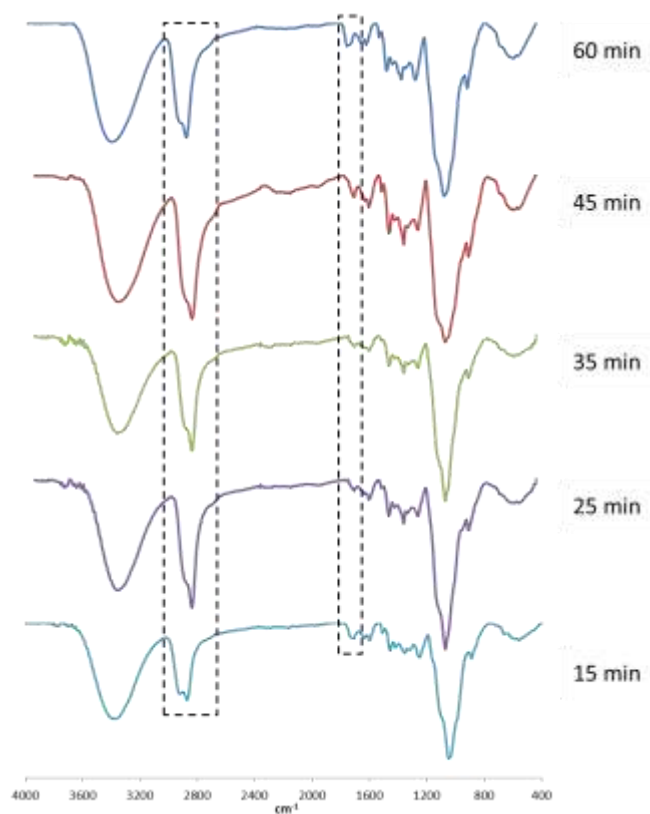


Figura 3.14 Espectros FTIR para pruebas de derivatización sólido – líquido a 14.6 atm de presión para diferentes tiempos de reacción.

3.2.3 Reacciones de derivatización sólido – vapor

En las pruebas iniciales ninguna de las muestras después de la extracción soxhlet y el secado a 105 °C mostró ganancia en peso, sin embargo, se decidió enviar las muestras a análisis de FTIR.

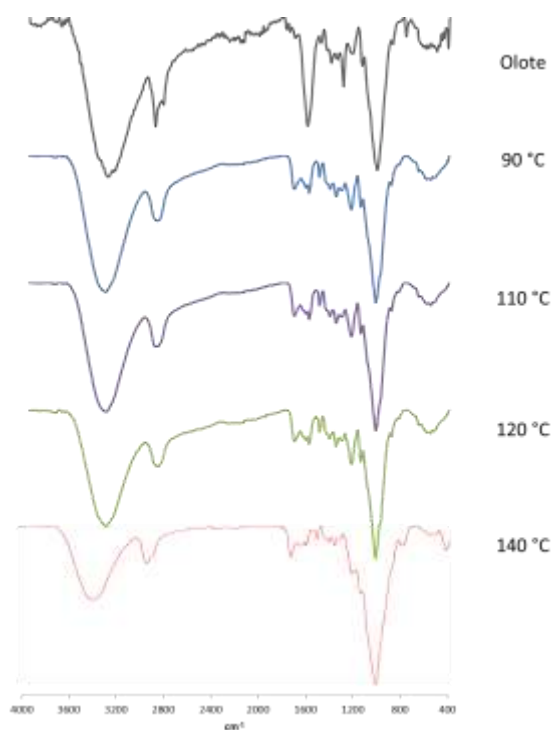


Figura 3.15 Espectros FTIR para las pruebas de derivatización sólido – vapor.

En la Figura 3.15 se observa que los espectros de las diferentes temperaturas exploradas (90, 110 y 120 °C) son similares entre ellos, sin embargo, se aprecia la eliminación de la banda 1625 cm^{-1} relacionada con la humedad absorbida de la muestra. En el espectro IR de los 140 °C además de observarse la presencia de los carbonatos y un aumento importante en la banda de 1120 cm^{-1} correspondiente a los éteres (C – O – C), se muestra una disminución considerable de los grupos hidroxilo (3340 cm^{-1}) y una modificación de la proporción CH_2/OH ; por lo que se repitió la prueba a 140 °C con diferentes tiempos de reacción (60, 90, 120, 150 y 180°C) para lograr un mayor (%) porcentaje de injerto y de esta manera lograr cuantificarlo, sin embargo, nuevamente las muestras no tuvieron la ganancia en peso esperada y los espectro FTIR no mostraron diferencia significativa.

Debido a que los resultados obtenidos en las pruebas de derivatización en fase vapor para 140 °C a diferentes tiempos de reacción no fueron aquellos que

se esperaban, se modificaron las condiciones del sustrato con el propósito de favorecer la reacción. Se realizaron pruebas con olote húmedo, con K_2CO_3 , impregnado con una solución de NaOH 0.1 M y olote acidulado para las temperaturas de 90 y 110 °C con tiempos de reacción de 60 minutos, pero ninguna de las muestras mostró ganancia en su peso original y los espectros IR tampoco mostraron diferencias significativas en sus bandas que nos permitieran asegurar la existencia del injerto (Figura 3.16).

La ausencia de ganancia en peso, y por lo tanto falta de reacción de derivatización en fase vapor, se atribuye a que la temperatura a la cual se calentó el monómero para la producción de vapores fue superior a la temperatura reacción suministrada por la resistencia eléctrica, por lo que, cuando los vapores ascienden por la columna, éstos se condensan e impiden que el vapor tenga contacto con el sustrato y de esta forma los grupos hidroxilo de la celulosa y hemicelulosa no pueden reaccionar.

Con el objetivo de eliminar el problema de la condensación que se presenta en la columna, *se disminuyó la presión del sistema (0.25 atm), para abatir la temperatura de ebullición del CE (190 °C) y de esta forma garantizar la producción de vapores.* La temperatura de calentamiento del monómero al vacío debe ser igual a la temperatura de reacción inducida por la resistencia eléctrica.

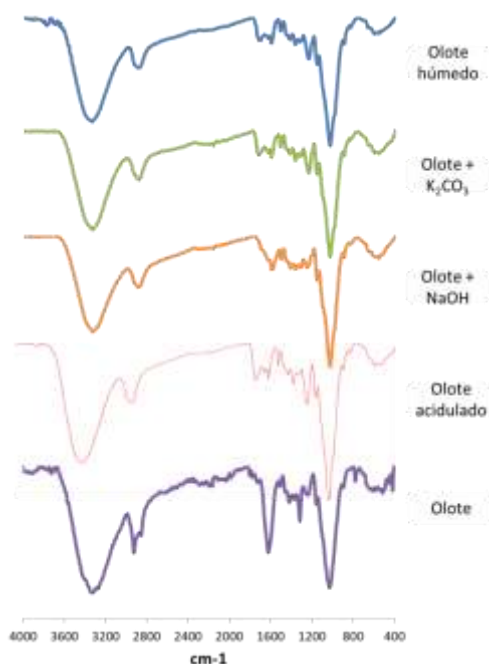


Figura 3.16 Espectros FTIR para pruebas de derivatización sólido – vapor para diferentes condiciones de sustrato.

Para la primera serie de experimentos no se utilizó Na_2CO_3 o K_2CO_3 , se exploraron las temperaturas 140, 160 y 180 °C, el tiempo de reacción consistió en el tiempo en el que la cantidad de carbonato de etileno inicial se evaporó por completo: 180 min, 105 min y 90 min respectivamente. No se obtuvo ganancia en peso en estas condiciones, razón por lo que para la siguiente serie de experimentos se adicionó 5 % en peso del sustrato de Na_2CO_3 como catalizador, según la metodología de Hernández – Meléndez et. al. (2009).

El mayor (%) porcentaje de injerto se obtiene a una temperatura de 140 °C (Figura 3.17). En la Figura 3.18 se observa que la banda de los nuevos enlaces C – H injertados (2900 cm^{-1}) aumenta cuando la temperatura de reacción se incrementa, el pico de los carbonatos injertados (1748 cm^{-1}) sólo se aprecia en el espectro de 180 °C.

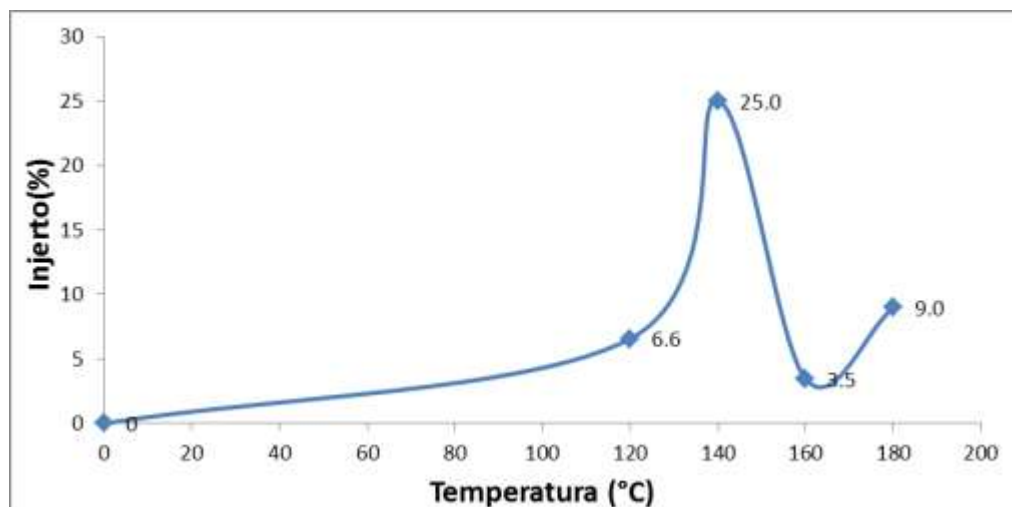


Figura 3.17 Injerto (%) por gravimetría para la reacción de derivatización sólido – vapor al vacío.

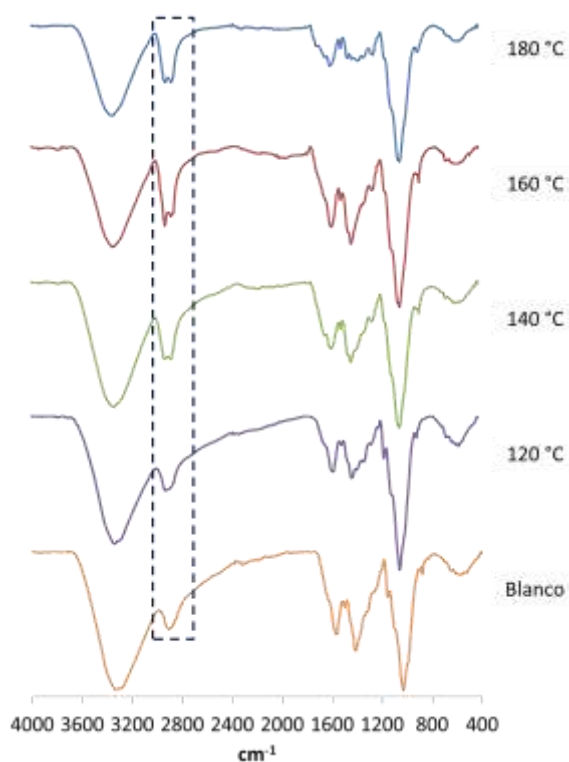


Figura 3.18 Espectros FTIR para pruebas de derivatización sólido – vapor al vacío.

3.3 Caracterización de productos con injerto

Se seleccionaron las muestras de las pruebas de derivatización de CE en fase líquida a 14.6 atm de presión y de CE en fase vapor al vacío con los mejores (%) porcentajes de injerto para estudiar los cambios en el comportamiento del material

3.3.1 Análisis termogravimétrico

Debido a que los materiales lignocelulósicos están formados principalmente por hemicelulosa, celulosa y lignina, el modelo de combustión y pirólisis para la biomasa consiste en reacciones paralelas o en serie de estos componentes; la hemicelulosa se descompone típicamente en el rango de temperatura de los 160 – 360 °C; la celulosa, entre 240 – 390 °C, entre tanto la pérdida de la lignina ocurre en un amplio rango de temperatura desde 180 hasta 900°C. Dependiendo si la atmósfera utilizada es inerte u oxidativa, la curva diferencial de pérdida de masa (DTG) de la biomasa lignocelulósica muestra uno o dos picos respectivamente (Aboyade et. al., 2009; García et. al., 2010; Kumar et. al., 2008; Müller – Hagedorn & Bockhorn, 2007)

Los termogramas para el olote de maíz sin modificar (Figura 3.19) presentan tres etapas fundamentales. La primera, corresponde a una pérdida en peso del 2.0% para temperaturas inferiores a 100 °C, debida a la eliminación de la humedad adsorbida por la muestra y a la degradación de componentes de bajo peso molecular.

La siguiente etapa se presenta entre los 160 - 350 °C y muestra la mayor pérdida en peso (~65%), en esta etapa tiene lugar la descomposición mayoritaria de la hemicelulosa y la celulosa mientras que la lignina sólo se degrada parcialmente. A partir del segundo pico de la curva DTG no es posible apreciar separación alguna entre la hemicelulosa y celulosa a pesar de que el olote de maíz contiene cantidades considerables de estos compuestos.

La tercera etapa consiste en el final de la descomposición de la celulosa y la continuación de la descomposición de la lignina, el rango de temperatura que abarca es de 350 – 490 °C. La pérdida de peso durante esta etapa es menor (~31.1%) a la de la segunda etapa.

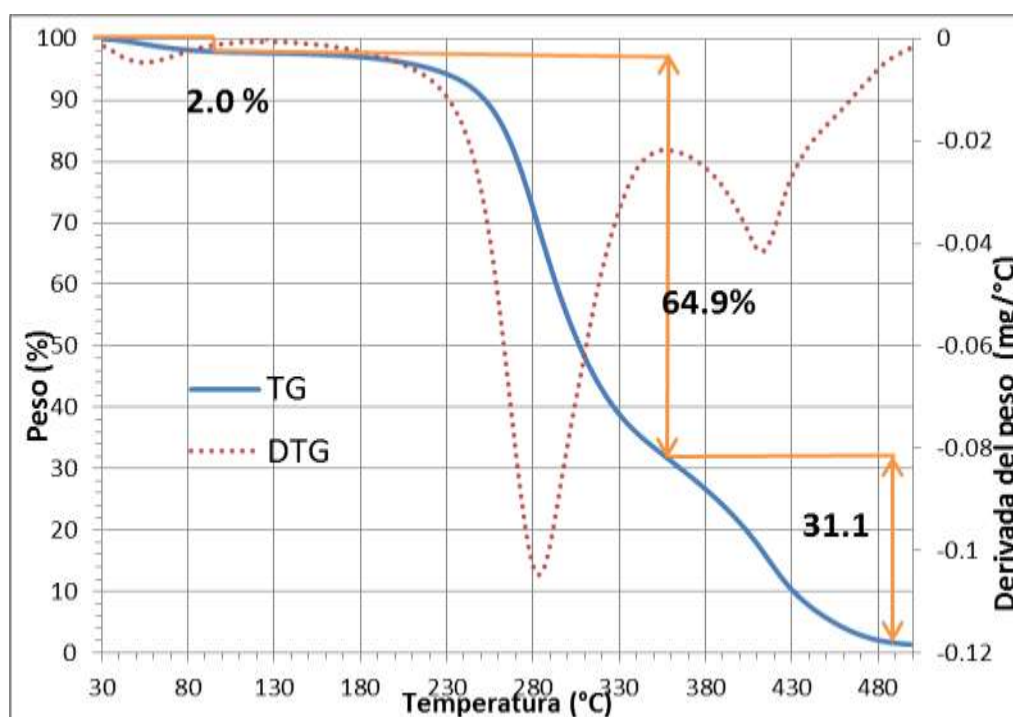
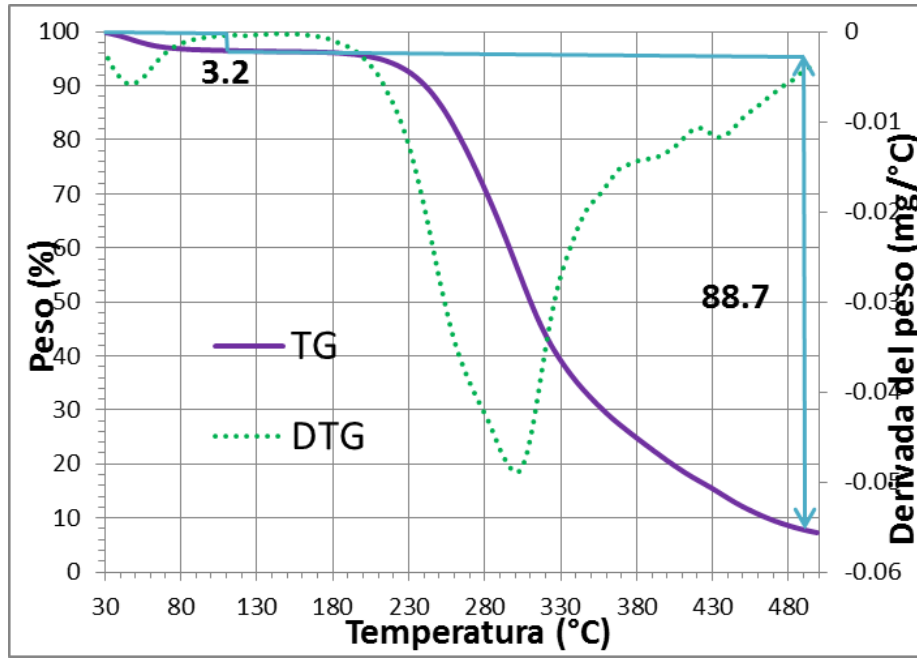
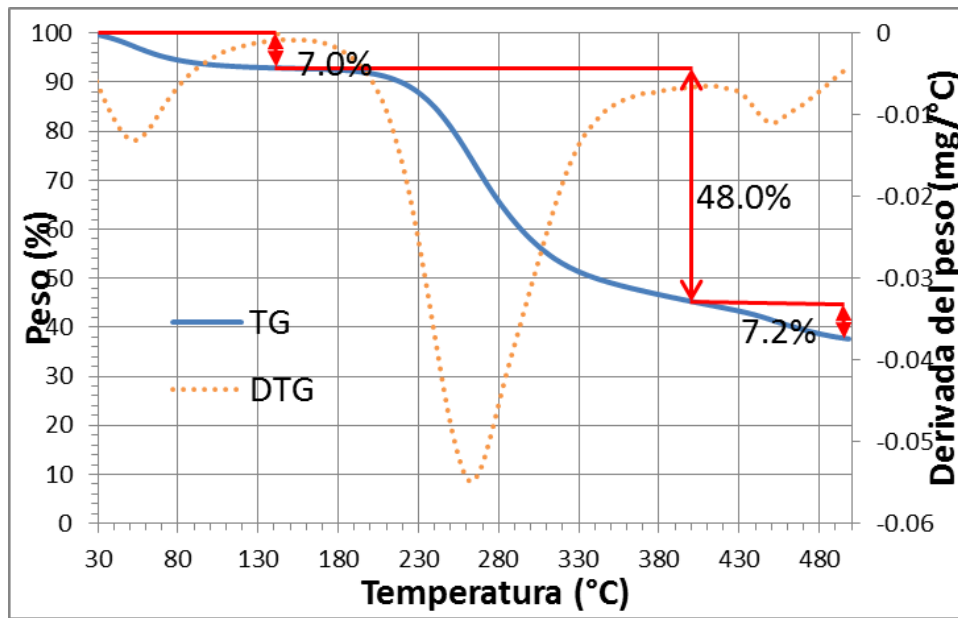


Figura 3.19 Curvas TG y DTG correspondientes a la descomposición térmica del olote de maíz.

Para la muestra de olote de maíz derivatizado con CE en fase líquida a alta presión (Figura 3.20a) se observa que el comportamiento de térmico del material ha cambiado y es más estable, debido a que sólo se aprecian dos etapas de descomposición. La primera etapa se presenta a temperaturas menores de 110°C, la pérdida en peso de ~3.2% es debida a la eliminación de la humedad de la muestra; la siguiente etapa comienza en 160 °C y finaliza en 490 °C, presentando la mayor pérdida en peso ~89% a una temperatura máxima de 300 °C. Esta pérdida en peso es mayor que la apreciada en el olote de maíz sin tratamiento. En el segundo pico de la curva DTG se observa un pequeño hombro alrededor de los 260 °C asociado a la descomposición de la hemicelulosa.



(a) Olote de maíz de la reacción de derivatización sólido – líquido a 14.6 atm de presión.



(b) Olote de maíz injertado por medio de la reacción de derivatización sólido – vapor al vacío.

Figura 3.20 Curvas TG y DTG correspondientes a la descomposición térmica del olote de maíz injertado en fase líquida y vapor.

El olote de maíz derivatizado con CE en fase vapor a 0.25 atm de presión muestra tres etapas de descomposición de igual forma que el olote de maíz sin modificar. La primera pérdida en peso es ~7.0%, se desarrolla entre 30 – 140 °C; la segunda etapa presenta la mayor pérdida en peso (~48.0%) entre 150 – 400 °C, con un pico de temperatura máxima de 260 °C. Entre 420 – 495 °C ocurre la descomposición de un ~7.2% de la biomasa. (Figura 3.20b)

A través de los resultados obtenidos a partir de los termogramas se puede establecer que la reacción del olote de maíz con CE en fase vapor es más selectiva; mientras que la reacción del olote de maíz con CE en fase líquida muestra la generación de subproductos. El olote de maíz sin ningún tratamiento mostró el mayor grado de descomposición de las muestras analizadas (Figura 3.21)

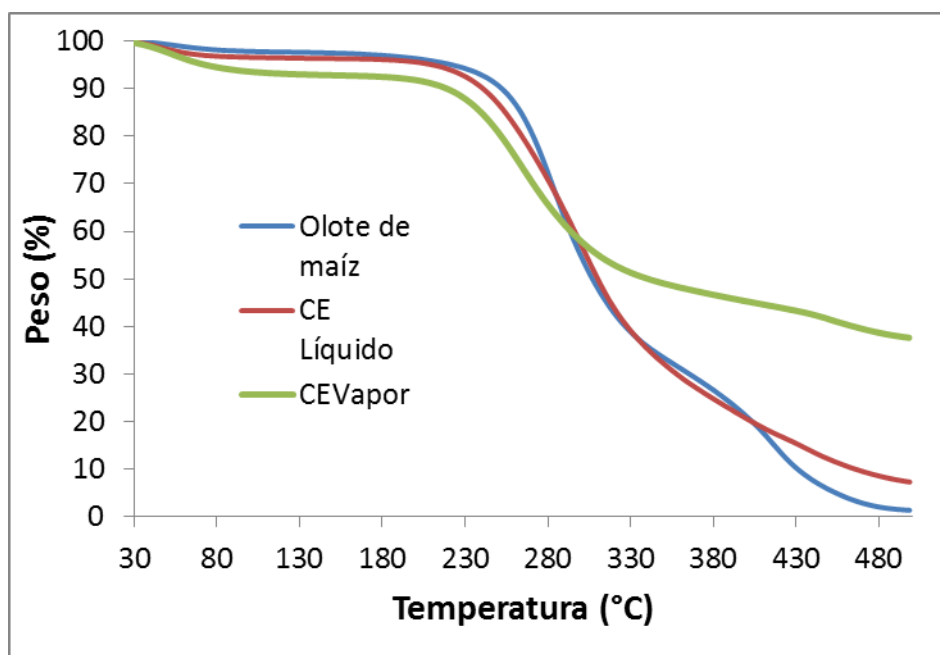


Figura 3.21 Comparación de las curvas TG del olote maíz sin tratamiento, derivatizado con CE en fase líquida a alta presión y con CE en fase vapor al vacío.

3.3.2 Microscopia electrónica de barrido

Se seleccionaron las micrografías con los mejores detalles de la morfología superficial y porosidad de los materiales.

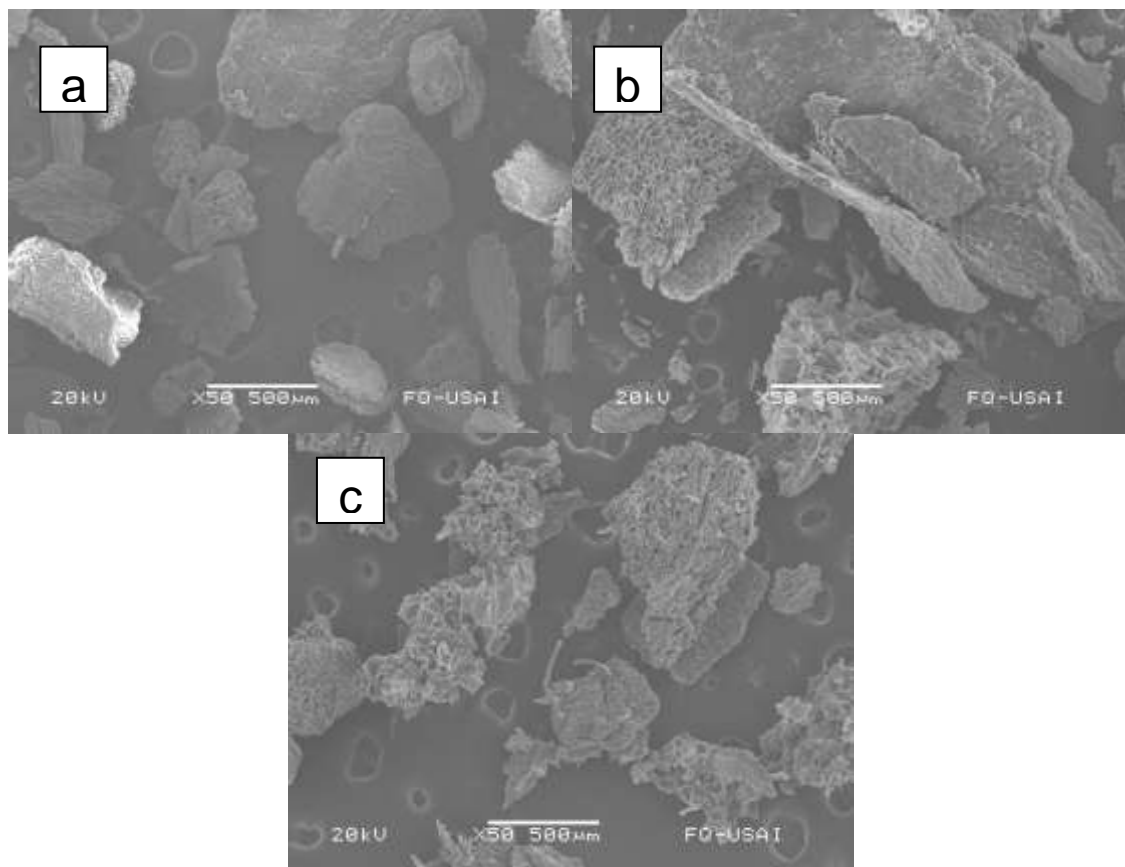


Figura 3.22 Micrografía x50 500µm a) Olote de maíz sin derivatizar, b) Olote de maíz derivatizado con CE en fase vapor, c) Olote de maíz derivatizado con CE en fase líquida a presión alta.

En la Figura 3.22 se observa que el olote de maíz sin derivatizar muestra las partículas lignocelulósicas como sólidos similares a gránulos de almidón, así mismo, se observa que la superficie de estos sólidos es más lisa que la de las muestras de olote derivatizado. La micrografía del olote derivatizado con carbonato de etileno en fase líquida a alta presión presenta partículas más porosas que las del olote modificado con carbonato de etileno en fase vapor.

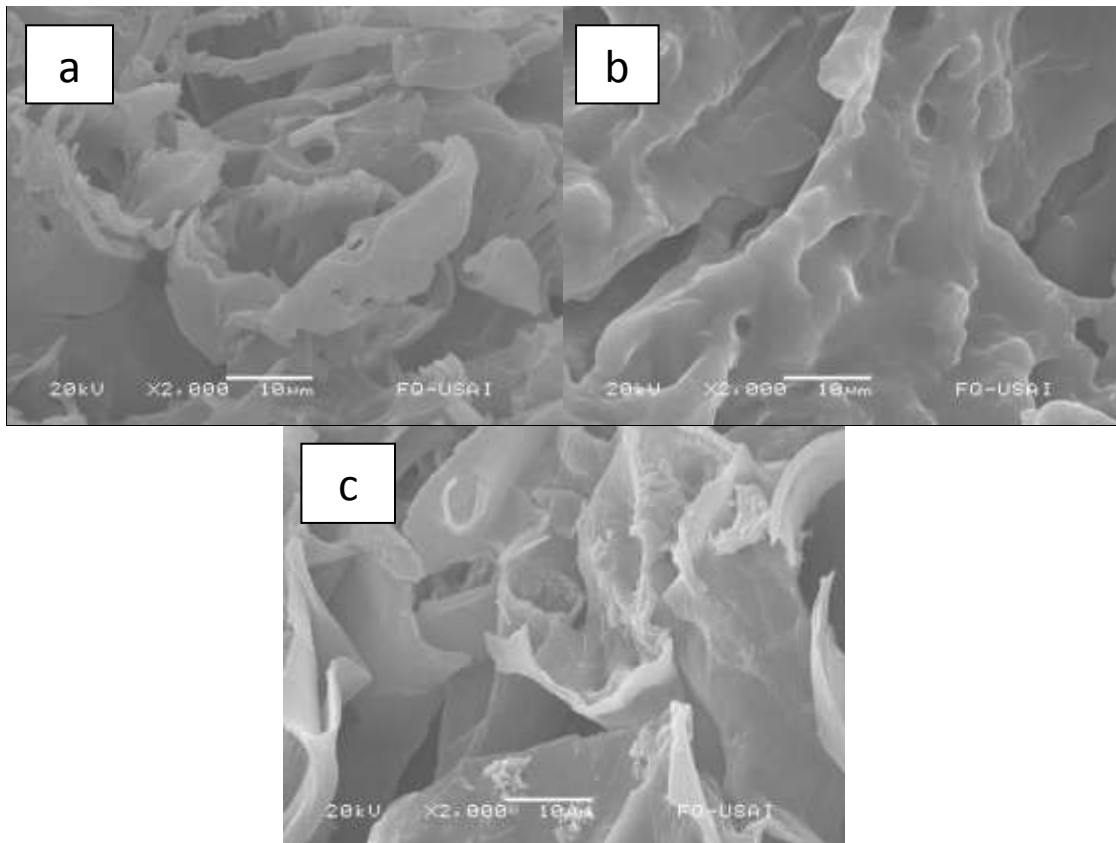


Figura 3.23. Micrografía x2000 10µm a) Olote de maíz sin derivatizar, b) Olote de maíz derivatizado con CE en fase líquida a presión alta, c) Olote de maíz derivatizado con CE en fase vapor.

La Figura 3.23b muestra que las paredes que conforman las partículas lignocelulósicas del olote de maíz tienen un recubrimiento grueso correspondiente al carbonato injertado, en la Figura 3.23c las paredes de la fibra son más gruesas respecto al material original, sin embargo, el recubrimiento no es homogéneo como la Figura 3.23b sino que presenta pequeñas zonas donde el material injertado no se acumula.

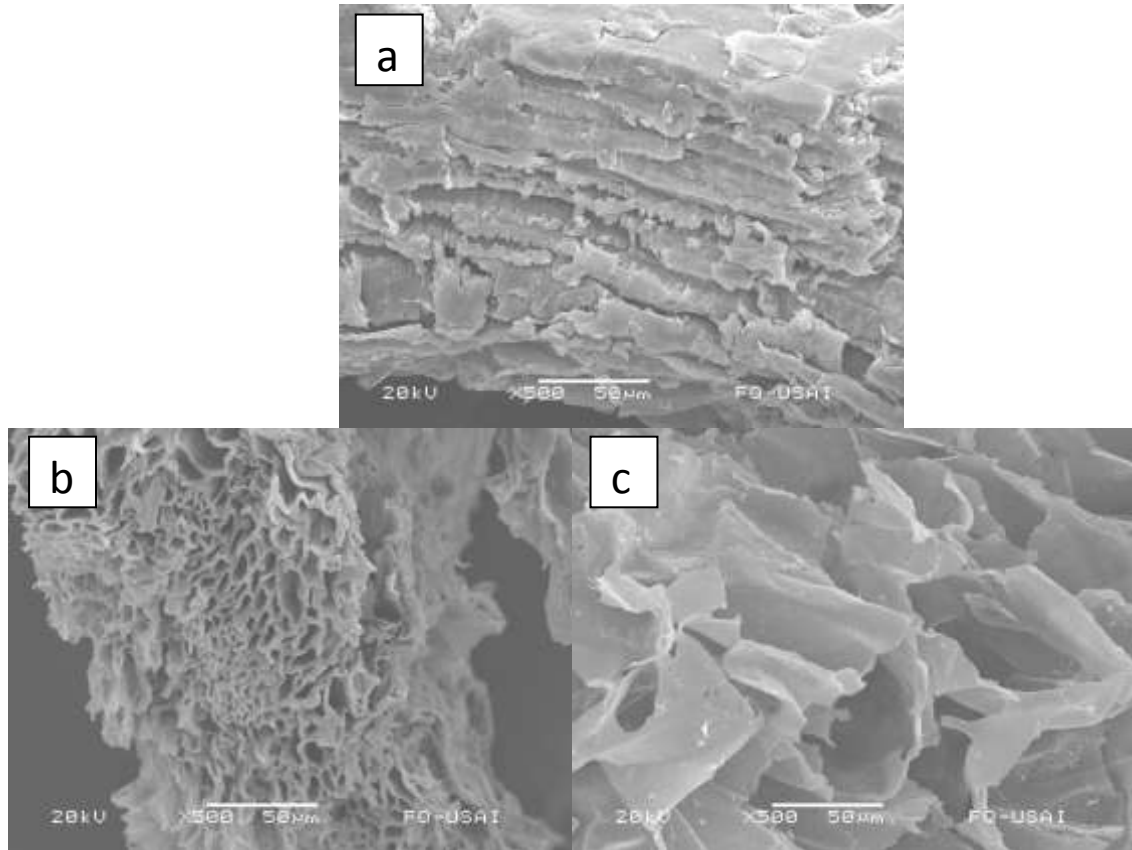


Figura 3.24 Micrografía x500 50µm a) Olote de maíz sin derivatizar b) Olote de maíz derivatizado con CE en fase líquida a presión alta, c) Olote de maíz derivatizado con CE en fase vapor.

Se observa que las fibras de olote de maíz sin derivatizar se acomodan en láminas que se apilan (Figura 3.24a), mientras que el olote de maíz derivatizado con carbonato de etileno en fase líquida (Figura 3.24b) es poroso de paredes gruesas. La figura 3.24c tiene los poros más grandes y con paredes finas.

3.3.3 Preparación de laminados

El laminado obtenido de la termocompresión del olote de maíz en la síntesis vía sólido – vapor, presentó poca resistencia al tacto debido a la heterogeneidad de

las partículas que conformaban la muestra y a sus pobres propiedades termoestables. Así que durante la manipulación en agua se desintegro rápidamente. Sin embargo, con olote de maíz de la síntesis sólido – líquido a alta presión no se pudieron formar películas por la poca cohesión entre sus partículas.



Figura 3.25 Laminado de olote de maíz de derivatización sólido – vapor al vacío.

Capítulo 4 Conclusiones

Durante las reacciones de derivatización de la turba con CE en fase sólida se determinó que dicho residuo lignocelulósico es un sustrato difícil de modificar químicamente a temperaturas bajas debido a que las bases utilizadas y el CE rompen los enlaces químicos que mantienen unidos a los polímeros constitutivos de dicha matriz produciendo inestabilidad en el material. Además el cambio de catalizador no tiene un efecto importante en el incremento del peso neto como lo tiene el efecto de aumentar la temperatura, no obstante se corroboró que la reacción de derivatización no se lleva a cabo en ausencia del catalizador.

El olote de maíz es modificado químicamente en presencia de K_2CO_3 preferentemente sobre la misma reacción de derivatización con Na_2CO_3 y en ausencia de catalizador. Puede apreciarse en los espectros de IR que la hemicelulosa es hidrolizada por las bases utilizadas poniendo a disposición una mayor cantidad de grupos hidroxilos primarios que pueden ser aprovechados durante las reacciones de derivatización que se llevaron a cabo. Para las pruebas de derivatización en fase líquida a presión atmosférica se observó un aumento en el (%) porcentaje de injerto de la muestra conforme se incrementa la temperatura de reacción. Se corroboró la polimerización por injerto por medio del análisis FTIR, monitoreando las bandas de adsorción de 2900 cm^{-1} , 1748 cm^{-1} y 1120 cm^{-1} .

Las pruebas de derivatización en fase líquida a presión atmosférica mostraron mejores resultados en cuanto a la cantidad de carbonato que se injertó (~59% a $170\text{ }^\circ\text{C}$), sin embargo, el consumo de carbonato de etileno fue alto y los tiempos de reacción elevados. La diferencia en la cantidad de carbonato injertado es debida a que el exceso de carbonato de etileno permite que el sustrato se “hinche” haciendo más accesibles los grupos hidroxilo a la reacción de esterificación o eterificación.

Las reacciones de derivatización sólido – líquido a alta presión redujeron el consumo de carbonato de etileno y disminuyeron los tiempos de reacción. Para

estas reacciones, se reportó que la temperatura “óptima” de la reacción (165 °C con un injerto del ~21%) es similar a la obtenida en pruebas de derivatización en fase líquida a presión atmosférica (170 °C). Así mismo, no fue necesaria la presencia de Na_2CO_3 o K_2CO_3 para que la reacción de derivatización se llevara a cabo.

Puesto que uno de los aspectos más importantes a considerar cuando se desarrolla un método químico para la modificación de fibras naturales es la simplicidad del método y el tiempo requerido para el procesamiento, ya que mientras más complicado es el proceso, más alto su costo, los grupos hidroxilo del olote de maíz se derivatizaron con carbonato de etileno utilizando la metodología propuesta por Hernández – Meléndez et. al. (2009) adaptando un sistema análogo al tubular continuo, obteniendo 25 % de injerto como máximo a 140 °C.

De los métodos desarrollados, el que mostró mejores resultados en cuanto a la modificación de las propiedades materiales del olote de maíz, fue la reacción de derivatización sólido – vapor al vacío, además de reducir el consumo de carbonato de etileno, tener una temperatura de reacción menor y ser un proceso que no requiere la utilización de disolventes.

La muestra de olote de maíz con mayor (%) porcentaje de injerto de la derivatización en fase vapor al vacío mostró cambios en su morfología superficial ya que de una estructura de láminas lisas apiladas cambió a porosas, de paredes delgadas con pequeñas acumulaciones del carbonato de etileno injertado. En cuanto a su comportamiento térmico demostró ser el más estable ya que su grado de descomposición fue menor, fenómeno atribuible a la formación de los grupos éster y éter. Por esta razón, sólo se pudo formar un laminado (o película) con este material, a pesar de que sus pobres propiedades termoestables y la distribución heterogénea de sus partículas generaran poca cohesión. Para mejorar la resistencia en los laminados se propone agregar agentes entrecruzantes que mejoren la estabilidad dimensional como glicerol o ácido adípico.

La modificación de residuos agroindustriales (lignocelulósicos) como el olote de maíz ofrece una alternativa a la industria de los compósitos madera – plástico, debido que al contrario de la madera, que tarda por lo menos 30 años para ser regenerada, los residuos agroindustriales se renuevan anualmente y su utilización ayudaría a mitigar los problemas de contaminación causados por su disposición final.

Así mismo, gracias a que en los procesos de modificación química de las fibras se aprovechan los grupos hidroxilo reactivos de los polímeros constituyentes de la pared celular para la formación de nuevos grupos funcionales, los productos finales son menos hidrófilos, lo que mejora propiedades como la estabilidad dimensional y su resistencia al ataque microbiológico, ya que se disminuye la afinidad de estos materiales por el agua, eliminando el hinchamiento y el posible crecimiento de los microorganismos.

Esto abre la posibilidad a que los residuos lignocelulósicos no sean sólo considerados como material de refuerzo o relleno para polímeros termoplásticos, fuente de celulosa u otras sustancias químicas o de energía; sino que los residuos lignocelulósicos modificados químicamente sean utilizados para nuevos productos y usos, ya que actualmente no es posible competir con los productos derivados del petróleo que se encuentran en el mercado.

Para la continuación de la línea de investigación de este trabajo se propone i) probar la reacción de derivatización sólido – vapor con otros monómeros, ii) proponer otra metodología para determina el grado de sustitución de las funciones hidroxilo además de la ganancia en peso experimental, iii) mejorar la resistencia de los laminados por medio de la adición de agentes entrecruzantes, y realizar la determinación de propiedades mecánicas y de estabilidad dimensional.

Bibliografía

American Institute of Chemical Engineers (1989). AIChEMI: series D, thermodynamics.

Aboyade, A.O., Hugo, J. T., Carrier, M., Meyer, E. L, Stahl, R., Knoetze, J. H., Gögens, J.F. (2011). Non – isothermal kinetic analysis of corn cobs and sugar cane bagasse in an inert atmosphere, *Thermochimica Acta*, 517, 81 – 89.

Brown, P. A., Gill, S. A., Allen, S. J. (2000). Metal removal from wastewater using peat, *Water Research*, 34, 3907 – 3916.

Cao, Q., Xie, K. C., Bao, W. R., Shen, S. G. (2004). Pyrolytic behavior of waste corn cob, *Bioresource Technology*, 94, 83 – 89.

Chang, H. T., Chang, S. T. (2006). Modification of wood with isopropyl glycidyl ether and its effects on decay resistance and light stability, *Bioresource Technology*, 97, 1265 – 1271.

Coates, John (2000). Interpretation of Infrared Spectra, a practical approach, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd. Chichester, 10815 – 10837.

Couillard, D. (1994). The use of peat in wastewater treatment, *Water Research*, 28, 1261 – 1274.

García, A. B., Ariza, J. C., Conesa, J. F., Díaz, M. B. (2010). Kinetic study on thermal degradation of biomass and its compost: Composting effect on hydrogen production, *Fuel*, 89, 462 – 473.

García, B. J., Ariza, C. J., Martín, J. A., Sánchez, R. S. (2010). Simulation of thermogravimetry analysis of three non – wood pulps, *Bioresource Technology*, 101, 3220 – 3229.

Gardea – Hernández, G., Ibarra – Gómez, R., Flores – Gallardo, S.G., Hernández – Escobar, C.A., Pérez – Romo, P., Zaragoza – Contreras, E. A. (2008). Fast wood fiber esterification. I. Reaction with oxalic acid and cetyl alcohol, *Carbohydrate Polymer*, 71, 1 – 8.

Harris, R.F. (1989). Molecular weight advancement of Poly (ethylene ether carbonates) polyols, *Journal of Applied Polymer Science*, 38, 463 – 476.

Harris, R.F. (1989). Structural features of Poly (alkylene ether carbonate) diol oligomers by capillary gas chromatography, *Journal of Applied Polymer Science*, 37, 183 – 200.

Hernández – Meléndez, O., Peydecastaing, J., Bárzana, E., Vaca – García, C., Hernández – Luna, M., Borredon, M.E. (2009). Graft polymerization of wood sawdust and peat with ethylene carbonate. A novel method for the preparation of supports with enhanced mechanical properties to be used in biofiltration of organic vapors, *Bioresource Technology*, 100, 737 – 743.

Iwamoto, Y., Itoh, T. (2005). Vapor phase reaction of wood with maleic anhydride (I): dimensional stability and durability of treated wood, *Journal of Wood Science*, 51, 595 – 600.

Iwamoto, Y., Itoh, T. (2005). Vapor phase reaction of wood with maleic anhydride (II): mechanism of dimensional stabilization, *Journal of Wood Science*, 51, 601 – 606.

Jayashree, Pandey, K.K., Nagaveni, H. C., Mahadevan, K.M. (2011). Fungal resistance of rubber wood modified by fatty acid chlorides, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65, 890 – 895.

Jung, H. G., Lamb, J.A. (2004). Prediction of cell wall polysaccharide and lignin concentrations of alfalfa stem from detergent fiber analysis, *Biomass & Bioenergy*, 27, 365 – 373.

Kaliyan, N., Morey, R.V. (2010). Densification characteristics of corn cobs, *Fuel Processing Technology*, 91, 559 – 565.

Kumar, A., Wang, L., Dzenis, Y.A., Jones, D. D., Hanna, M.A. (2008). Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock, *Biomass & Bioenergy*, 32, 460 – 467.

Lynch O' Dell, Jane (1999). Modification of kenaf with succinic anhydride: reactions and characterization, MScChEng dissertation University of Wisconsin - Madison, 1 – 56.

Matsuda, H. (1987). Preparation and utilization of esterified wood bearing carboxyl groups, *Wood Science Technology*, 21, 75 – 88.

Maya, J.J., Sabu, T. (2008). Biofibres and biocomposites, *Carbohydrate Polymers*, 71, 343 – 364.

Müller – Hagerdorn, H., Bockhorn, H. (2007). Pyrolytic behavior of different biomasses (angiosperms) (maize plants, straws and wood) in low temperature pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79, 136 – 146.

Nada, A. M. A., Hassan, M.L. (2000). Thermal behavior of cellulose and some cellulose derivatives, *Polymer Degradation and Stability*, 67, 111 – 115.

Pandey, K. K. (1999). A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy, *Journal of Applied Polymer Science*, 71, 1969 – 1975.

Panthapulakkal, S., Sain, M. (2007). Agro – residue reinforced high – density polyethylene composites: Fiber characterization and analysis of composites properties, *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 38, 1445 – 1454.

Ogg, C.L., Porter, W.L., Willits, CO. (1945). Determining the hydroxyl content of certain organic compounds. *Macro and semimicromethods, Industrial and Engineering Chemistry*, 17, 394 - 397.

Reddy, N., Yang, Y. (2005). Biofibers from agricultural by products for industrial applications, *Trends in Biotechnology*, 23, 22 – 27.

Rokicki, G. (2000). Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers, *Progress in Polymer Science*, 25, 259 – 342.

Satyanarayana, K. G., Arizaga, G. G. C. Wypych, F. (2009). Biodegradable composites base on lignocellulosic fiber – An overview, *Progress in Polymer Science*, 34, 982 - 1021.

Sharma, H. S. S. (1996). Compositional analysis of neutral detergent, lignin and humus fractions of mushroom compost, *Termochimia Acta*, 285, 211 – 220.

Schilling, C. H., Tomasik, P., Karpovich, D. S., Hart, B., Garcha, J., Boettcher P. T. (2005). Preliminary studies on converting agricultural waste into biodegradable plastics. Part II: Corncobs, *Journal of Polymers and Environment*, 13 (1), 57 – 63.

Schurz, J. (1999). “Trends in Polymer Science” A bright future for cellulose, *Progress in Polymer Science*, 24, 481 – 483.

Thiebaud, S., Borredon, M. E., Baziard, G., Senocq, F. (1997). Properties of wood esterified by fatty – acid chlorides, *Bioresource Technology*, 59, 103 – 107.

Thiebaud, S., Borredon, M. E., Baziard (1995). Solvent – free wood esterification with fatty acid chlorides, *Bioresource Technology*, 52, 169 – 173.

Tronc, E., Hernández – Escobar, C. A., Ibarra – Gómez, R., Estrada – Monje, A., Navarrete – Bolaños, J., Zaragoza – Contreras, E. A. (2007). Blue agave fiber esterification for reinforcement of thermoplastics composites, *Carbohydrates Polymers*, 67, 245 – 255.

Zhou, Z., Xu, W., He, D., Fan, J., Yu, F., Ren, F. (2007). Solid state grafting of succinic anhydride onto poly (vinyl alcohol), *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 848 – 852.

Wartelle, L. H., Marshall, W. E. (2000), Citric acid modified agricultural by – products as copper ion adsorbents, *Advancements in Environmental Research*, 4, 1 – 7.

Anexo I. Presión de vapor del carbonato de etileno

| | | |
|----------------------------|--------|---|
| Punto normal de ebullición | 511.15 | K |
| Punto normal de ebullición | 238 | K |

Constantes

| | | | | |
|------------|-------------|-------------|------------|------------|
| A | B | C | D | E |
| 8.6370E+01 | -1.0899E+04 | -8.5905E+00 | 1.9181E-18 | 6.0000E+00 |

Ecuación

$$P = \exp \left[A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^E \right]$$

| T (°C) | T (K) | P (Pa) | P (atm) |
|--------|--------|----------|---------|
| 100 | 373.15 | 541.5 | 0.01 |
| 110 | 383.15 | 925.5 | 0.01 |
| 120 | 393.15 | 1530.8 | 0.02 |
| 130 | 403.15 | 2456.7 | 0.02 |
| 140 | 413.15 | 3834.3 | 0.04 |
| 150 | 423.15 | 5832.4 | 0.06 |
| 160 | 433.15 | 8663.2 | 0.09 |
| 170 | 443.15 | 12587.1 | 0.12 |
| 180 | 453.15 | 17917.9 | 0.18 |
| 190 | 463.15 | 25026.0 | 0.25 |
| 200 | 473.15 | 34341.5 | 0.34 |
| 210 | 483.15 | 46355.1 | 0.46 |
| 220 | 493.15 | 61618.8 | 0.61 |
| 230 | 503.15 | 80744.7 | 0.80 |
| 240 | 513.15 | 104403.3 | 1.03 |
| 250 | 523.15 | 133320.4 | 1.32 |