

INJERTO DE PP SOBRE FIBRAS DE BAGAZO DE CAÑA Y PALMA USANDO RADIACIÓN UV Y POLIFENILMETILSILANO COMO FOTOSENSIBILIZADOR

Arturo Zizumbo López*, Ángel Licea Claverie y Rosa Yeri de Coss Pérez

Centro de graduados e Investigación, Instituto Tecnológico de Tijuana, Blvd.. Industrial S/N, Tijuana, B.C., C.P. 22510
azizumbo@tectijuana.mx

Abstract – Las fibras de bagazo de caña y palma se tamizaron y se lavaron. Las fibras con tamaños de malla Tyler 8/30 se trataron con hidróxido de sodio 1M y después se extrajeron las ceras y los aceites con metanol a reflujo mediante extracción soxhlet. Posteriormente, las fibras se injertaron con PP en tolueno caliente a 60 °C con agitación mecánica y atmósfera de nitrógeno, agregando polifenilmetilsilano como fotosensibilizador, y exponiendo la solución con las fibras a la radiación ultravioleta por dos horas. La solución se caracterizó por espectrofotometría UV y las fibras se caracterizaron por análisis termogravimétrico acoplado a FT-IR. Los análisis de TGA de las fibras modificadas, en atmósfera de nitrógeno, presentan las etapas correspondientes a la descomposición de la hemicelulosa, celulosa y lignina entre 250 a 400 °C y una etapa adicional de descomposición a 479 °C correspondiente al PP. El análisis de los vapores por FT-IR para esta última etapa confirma el injerto del PP sobre las fibras. El porcentaje de injerto en la fibra se determinó por TGA y por diferencia de pesos, obteniéndose injertos de 3 a 16 % en peso de PP con respecto a la fibra.

Introducción

En México como en muchos otros países, existe una gran cantidad de desechos agroindustriales con propiedades de refuerzo. Actualmente existe una necesidad prioritaria en la reutilización de estos desechos en la elaboración de nuevos materiales con propiedades competitivas [1]. Específicamente, la fibra de bagazo de caña de azúcar es un residuo sólido que se obtiene a partir de la extracción del jugo de la caña de azúcar, el cual puede aprovecharse como material reforzante en la preparación de materiales compuestos [2]. Hasta ahora, el bagazo de caña se utiliza principalmente como alimento para ganado, material combustible y un poco en la industria papelera. La sobreproducción de bagazo ha provocado que exista la acumulación de estos residuos en espacios abiertos, convirtiéndose en zonas de alto riesgo para incendios potenciales debido a la fermentación de los residuos.

El comportamiento hidrofílico de las fibras naturales como el bagazo de caña limita la utilización de estas en la preparación de materiales compuestos, ya que las matrices generalmente tienen un carácter hidrofóbico. Esta diferencia provoca una baja adhesión interfacial. Por lo que el uso de agentes de acoplamiento para mejorar la adhesión interfacial es fundamental [3, 4]. En los últimos años se ha incrementado significativamente el uso de fibras orgánicas naturales modificadas en la elaboración de materiales compuestos [5, 6].

Las fibras celulósicas naturales, como el bagazo y la palma, están constituidas de estructuras biológicas compuestas principalmente de celulosa, hemicelulosas y lignina. Esta constitución permite que se puedan aplicar tratamientos que modifiquen la región superficial de la fibra, ya sea, modificando la estructura física superficial de la fibra o la naturaleza química de la superficie.

El objetivo de este trabajo es modificar la superficie de bagazo caña y palma mediante el injerto de polipropileno por la vía fotoquímica, de tal manera que puedan usarse potencialmente en la elaboración de materiales compuestos con polipropileno como matriz.

Sección Experimental

Materiales: Se usaron fibras de bagazo de caña del ingenio azucarero Emiliano Zapata de Zacatepec y fibras de las hojas de palma típica de la jardinería mediterránea (*washingtonia filifera*). Se uso Polipropileno y Anhídrido maléico suministrado por Aldrich. El Polifenilmetilsilano fue sintetizado en el laboratorio del centro de graduados del Instituto Tecnológico de Tijuana.

Pretratamiento de las fibras: Las fibras de bagazo de caña se tamizaron y se seleccionaron las fibras con tamaños de malla Tyler 8/30 para realizar los experimentos. Las fibras se lavaron con agua destilada a 60°C. Posteriormente fueron tratadas con una solución 1 M de NaOH a temperatura ambiente por 2 h. Las ceras y aceites se eliminaron por extracción soxhlet con metanol.

Modificación Fotoquímica. La reacción de modificación se llevo a cabo en un matraz pirex colocado en un reactor fotoquímico Rayonet (190-820 nm) en tolueno a 60°C con agitación mecánica y atmósfera de nitrógeno agregando fibra natural y 30% de polipropileno con respecto a la fibra, 0.5-1 % polifenilmetilsilano y anhídrido maléico.

Caracterización de las fibras. Las fibras tratadas y no tratadas fueron caracterizadas por FT-IR (Perquin Elmer serie 1600) usando el accesorio de ATR, análisis termogravimétrico (SDT 2960 de TA Instruments) acoplado a FT-IR (470 de Nicolet). Calorimetría diferencial de barrido (DSC Modulado 2920 de TA instruments). Para el análisis de los polisilanos se usó Espectrofotometría de UV-visible (VECTRA VL2 4/50- 8452).

Resultados y Discusión

Modificación de Fibras de Bagazo de Caña

Las condiciones y resultados de las reacciones se muestran en la Tabla 1. La nomenclatura se representa el porcentaje del lado derecho del reactivo usado (Bag=Bagazo, P=Polipropileno, S= Polifenilmetilsilano y AM=Anhídrido Maléico) en relación con la fibra.

Tabla 1. Resultados de fotoinjerto de PP en fibras de bagazo de caña.

Condiciones de Reacción	Injerto PP *% peso	Contenido de agua %peso	Contenido Lignina + hemicel. % peso	Contenido Celulosa % peso	Tprom etapa II °C	Tprom etapa III °C	#Residuo a 600 °C (Inorg) %peso
BAGLAV	0.0	3.065	45.90	44.87	314.02	366.26	17.38 (6)
BAGALC	0.0	4.736	34.54	52.19	317.94	359.04	22.37 (8.5)
BAGS0.5	0.0	3.572	36.93	50.97	320.96	363.87	21.19 (8.5)
BAGP30S0.5	2.8	4.376	32.09	52.10	319.21	363.54	20.23 (8.5)
BAGP30S0.5AM6	4.4	4.980	31.29	50.85	315.20	361.78	21.56 (8.5)
BAGP30S0.5AM18	3.6	3.716	32.67	51.52	323.08	365.12	21.22 (8.5)
BAGP30S0.5AM32	7.0	3.993	30.30	50.19	318.19	363.36	22.50 (8.5)
BAGP15S0.5AM32	3.5	5.175	33.82	48.93	321.56	364.46	21.93 (8.5)
BAGP40S0.5AM32	2.4	4.721	35.87	48.14	324.11	362.70	21.74 (8.5)
BAGP30S1.0AM32	4.8	5.296	32.40	48.99	320.01	364.02	21.01 (8.5)
BAGP30S0.5AM32	7.0	3.993	30.30	50.19	318.19	363.36	22.50 (8.5)
^{&} EBP15S0.25AM16	15.4	4.656	33.21	38.23	319.32	359.36	21.02 (8.5)

*Calculado por diferencia de pesos entre la fibra alcalina y la modificada con PP. [&]Escalada para un volumen doble de solvente y 10 veces la fibra. #El residuo a 600°C estará constituido por el 6% de sales inorgánicas para las fibras de bagazo naturales [7] y 8.5°C para las fibras de bagazo alcalinizadas [7], el resto será de carbón producto de la descomposición del material orgánico.

En la Tabla 1 podemos observar que el injerto de polipropileno sobre la fibra alcalina se lleva a cabo solo cuando se le agrega polisilano como fotosensibilizador al medio de reacción. Esto puede deberse a que los polímeros de silicio forman fácilmente radicales por exposición a la luz

ultravioleta [8], esta actividad puede transferirse a las cadenas de polipropileno y a las fibras naturales y como el medio de reacción se encuentra libre de atmósfera oxidante, la recombinación aleatoria de los radicales permitirá que algunos fragmentos de polipropileno se injerten sobre la superficie de la fibra. Para comprobar el efecto fotosensibilizador del polisilano, se llevo a cabo una reacción de fotoinjerto sin polisilano y no se encontraron evidencias de cadenas injertadas de PP sobre la superficie de la fibra.

Para comprobar la formación de radicales se monitoreo la reacción por espectrofotometría de UV-visible. Al inicio de la reacción, la Figura 1 muestra claramente la presencia de un pico máximo de absorción a 340 nm correspondiente al polifenilmetilsilano. Para un tiempo de reacción de 1 min, se observa que este pico desaparece como consecuencia de la formación de radicales libres, este comportamiento es una propiedad típica de los polisilanos. A medida que avanza la reacción, no se observa la recombinación de los enlaces Si-Si, lo que permite confirmar que el polisilano funciona como agente fotosensibilizador en la reacción de injerto.

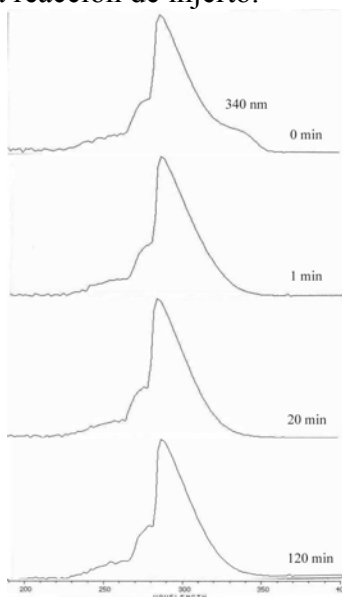


Figure 1. Espectros de UV para la solución a diferentes tiempos de reacción fotoquímica

Los análisis térmicos de las fibras se muestran en la Figura 2a. Para el bagazo injertado con PP se puede observar la presencia de cuatro etapas de descomposición: I. evaporación de agua a 85°C, II. Descomposición de hemicelulosas y ligninas a 314-320°C, III. Descomposición de celulosa a 360-366°C y IV. Descomposición de polipropileno a 475-479°C. La segunda etapa de descomposición concuerda con lo reportado por Ouesanga y Picard [9] ya que la hemicelulosa es la menos estable y la lignina es la más estable. En la de convolución de las etapas II y III se puede observar solo dos picos de descomposición, la primer etapa II es ancha y es característica para la hemicelulosa y la lignina ya que comienza a los 200°C y termina hasta los 400°C, mientras que la descomposición de la celulosa es más estrecha, ya que comienza a los 300°C y termina a los 400°C. La Figura 2a muestra también la disminución de área de la etapa II de la fibra alcalinizada con respecto a la fibra lavado, lo que confirma que el tratamiento alcalino elimina parcialmente la lignina y la hemicelulosa. Con un pico máximo de descomposición para la etapa IV a 475-479°C Figura 2a y el espectro de FT-IR de los vapores desprendidos (Figura 2b), se confirma el injerto de PP sobre las fibras de bagazo de caña. En el espectro podemos observar muy claramente la presencia de grupos metilos y metilenos alifáticos a 2920 y 2960 cm^{-1} provenientes de las cadenas de polipropileno injertada sobre la fibra.

En los vapores de descomposición analizados por FT-IR acoplado al TGA se observa la presencia de un pico a 648°C no perceptible en el TGA, este pico solo aparece en las fibras injertadas de polipropileno cuando se usa anhídrido maléico en el medio de reacción. Este pico solo se detecta en el espectro de IR debido a que el coeficiente de extinción de los vapores (CO_2) es mucho mayor que los vapores provenientes de los materiales celulósicos para esa temperatura. El espectro de IR para los vapores correspondientes a este pico muestra un incremento de CO_2 provenientes posiblemente de fragmentos de anhídrido maléico injertados sobre la fibra en bajas cantidades, ya que el análisis se realizó en atmósfera de nitrógeno.

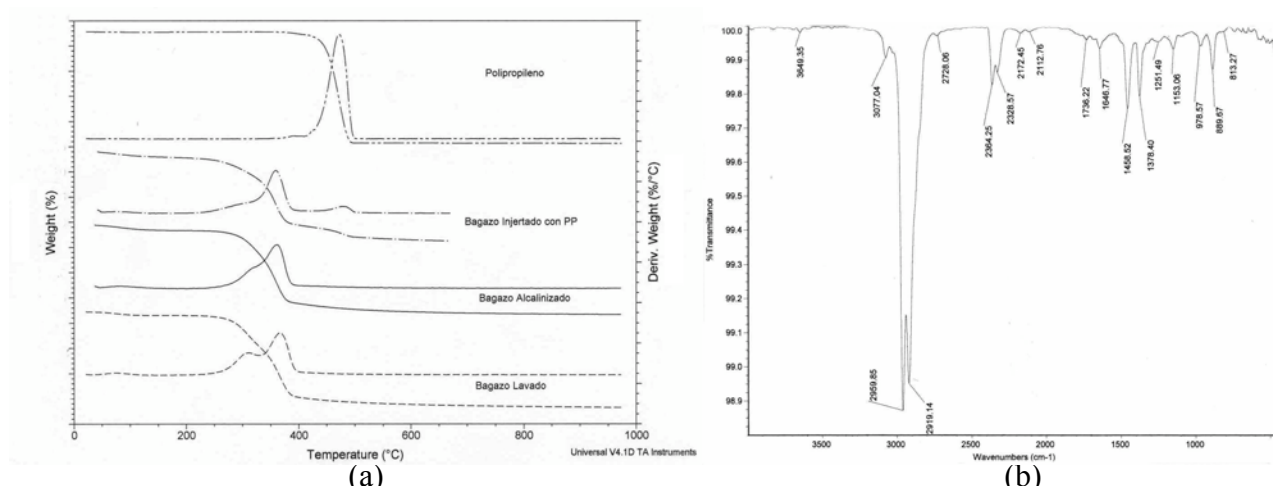


Figure 2. a.-Análisis de TGA para las fibras de bagazo de caña injertada y no injertada. b.-Espectro de FT-IR para vapores de fibras de bagazo injertado de PP (IV Etapa)

Modificación de Fibras de Palma

De acuerdo a las mejores condiciones de reacción para la obtención del mayor grado de injerto de PP en la fibra de bagazo de caña (15.4%), se llevó a cabo la reacción para las fibras de palma bajo las mismas condiciones de reacción, sin embargo el injerto de polipropileno obtenido fue menor (6.3%). La caracterización de los vapores desprendidos en el análisis de TGA y FT-IR confirma la presencia de polipropileno en la fibra. La Figura 3a muestra la etapa II para la hemicelulosa y lignina, la etapa III para la celulosa y un hombro correspondiente a la etapa IV para el polipropileno. El espectro de IR mostrado en la Figura 3b para la etapa cuatro corresponde a metilos y metilenos alifáticos a 2918 y 2919 cm^{-1} provenientes de los vapores de descomposición del PP.

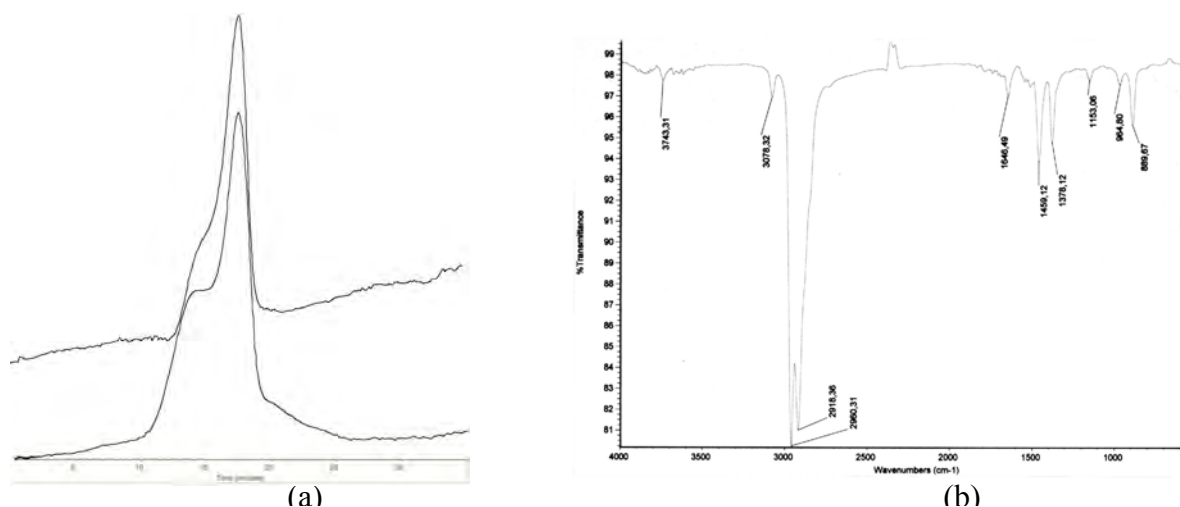


Figura 3. a.-Vapores desprendidos durante el análisis de TGA detectados en FT-IR. b.- Espectro FT-IR de IV etapa (20-25 min).

La Tabla 2, muestra los resultados obtenidos para las reacciones de fotoinjerto de PP en la palma, los cuales son similares a los obtenidos con las fibras de bagazo. En esta tabla se puede observar que la estabilidad térmica para la palma, hemicelulosa y la lignina (Etapa II, 300°C) y la celulosa (Etapa III, 359°C) es menor que la estabilidad térmica del bagazo (Etapa II, 315°C; Etapa III, 363°C). Actualmente se están realizando más experimentos para incrementar la cantidad de PP injertado.

Tabla 2. Resultados de fotoinjerto de PP en fibras de palma

Condiciones de Reacción	Injerto PP *% peso	Contenido de agua %peso	Contenido Lignina + hemicel. % peso	Contenido Celulosa % peso	Tprom etapa II °C	Tprom etapa III °C	#Residuo a 600 °C (Inorg) %peso
PALMLAV	0.0	7.293	36.99	49.71	299.68	364.75	23.88 (6)
PALMALC	0.0	8.397	27.24	55.85	301.48	358.97	29.05 (8.5)
&EP15S0.25AM16	6.3	5.618	27.20	52.34	294.46	355.66	29.88 (8.5)

*Calculado por diferencia de pesos entre la fibra alcalina y la modificada con PP. &Escalada para el doble de volumen de solvente y 10 veces la fibra.

#Para fines de cálculo en las fibras de palma se consideró la misma cantidad de sales inorgánicas que las fibras de bagazo, Tabla 1.

Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos, se logró el fotoinjerto de polipropileno a partir de cadenas poliméricas en la superficie de bagazo de caña y palma usando polisilanos como fotosensibilizadores. La caracterización térmica y espectroscópica corroboró la presencia del PP en la superficie de las fibras. Así el injerto fotoquímico, utilizando cadenas poliméricas, representa un alternativa potencial para la modificación de fibras naturales y su aplicación en la obtención de materiales compuestos con mejor adhesión interfacial.

Referencias

1. A.K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal. *J. Polym. Environm.* 2002; 10(1-2), 19.
2. A.M. Usmani, G.L. Ball III, I.O. Salyer, D.W. Werkmeister, B.S. Bryant. *J. Elast. Plast.* 1980, 12, 18.
3. J.M. Felix, P. Gatenholrn. *J. Appl Polym. Sci.* 1991; 42(3): 609.
4. E. Garcia-Hernandez, A. Licea Claverie, A. Zizumbo, A. Alvarez-Castillo y P.J. Herrera-Franco. *Polym. Compos.* 2004, 25(2), 134.
5. A. Espert, W. Camacho, S. Karlson. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 89, 2553.
6. M. Brahmakumar, C. Pavithran and R.M. Pillai. *Comp. Sci. Techn.* 2005; 65(3-4): 563.
7. E. Garcia- Hernandez. Tesis de Doctorado. Instituto Tecnológico de Tijuana. 2003.
8. J.E. Mark, H.A. Allcock, R. West. *Inorganic Polymers*. Ed. Prentis Hall. 1992. 1224.
9. A. Ouesanga and C. Picard. *Thermochim. Acta.* 1988, 125, 89.