



Obtención y caracterización de Disoluciones en Polietilenglicol (PEG) a partir de residuos de Olate de la agroindustria del maíz. Síntesis de Polímeros potencialmente biodegradables

Vega-Baudrit, J., Sibaja, M., Moya, M., Pereira, R. y Durán, M.
Laboratorio de Polímeros -POLIUNA-, Escuela de Química, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica

RÉSUMEN

Se determinaron las condiciones adecuadas para la preparación de disoluciones de olate de maíz en polietilenglicol (PEG). Se encontró que para el olate de maíz, las condiciones de preparación corresponden a un tamaño de partícula de 35 a 100 de malla, una relación 1/1 en peso de sustrato / PEG, una temperatura de 225 °C, un tiempo de disolución de 3 horas, utilizando PEG-400. El análisis de la solución resultante con respecto a los grupos -OH fue de $3,5 \pm 0,2$ mmol/g, de grupos (-COOH) fue de $0,19 \pm 0,03$ mmol/g y un contenido de agua de $2,40 \pm 0,05$ mg/ml. La obtención de este tipo de materiales a partir de sustratos residuales ejemplifica el potencial aprovechamiento de los recursos generados por el país para la producción de materiales de alto valor agregado.

INTRODUCCION

En el Laboratorio de Polímeros de la Universidad Nacional, Moya y col. han realizado algunos estudios relacionados con materiales lignocelulósicos obtenidos de diferentes sustratos considerados como residuos de la agroindustria. Entre ellos, se puede mencionar el acetato de celulosa, carboximetilcelulosa (CMC) y bencilcelulosa a partir de desechos de café, así como disoluciones en PEG-400 y poliuretanos a partir de cáscara de piña (1-5, 7).

La utilización de estos materiales, para obtener productos de mayor valor agregado, genera simultáneamente soluciones a los problemas de contaminación ambiental. En el caso de la cáscara de piña (*Ananas comusus*), algunos autores han reportado su utilización para obtener celulosa y sus derivados (1-5, 11, 12) y su oxidación para producir vainillina (13), así como también se ha reportado que este sustrato, al poseer un alto contenido de lignina y holocelulosa, posee un gran potencial para usarse como fuente de grupos hidroxílicos (14). Igualmente se ha determinado que la baja cristalinidad de la celulosa presente en la cáscara de piña, le permite ser más fácilmente tratada para la preparación de una disolución en el PEG (20)

Se ha descrito varias maneras de utilizar la lignocelulosa como fuente de grupos hidroxilo para la síntesis de poliuretanos (PU). Por ejemplo Glasser y col., estudiaron las propiedades de PU preparados a partir de ligninas sustituidas con grupos hidroxialquilo (10, 11). Yoshida y col. (12, 13) así como Reimann y col. (14), prepararon PU utilizando ligninas del tipo Kraft no modificadas. Hirose y col. obtuvieron PU resistentes al calor empleando lignina obtenida por solvólisis (15), y Yano y col. describieron la utilización de aserrín de madera y pergamino de café para producir PU (16). Hatakeyama y col. utilizaron lignocelulosa y melazas para obtener PU y estudiaron sus propiedades mecánicas (17). Moya y col. (1, 5) prepararon disoluciones de cáscara de piña y las respectivas espumas rígidas de poliuretanos con resultados bastante prometedores.

En este sentido, para realizar el proceso de polimerización, en fase homogénea, es necesario producir previamente una solución de la lignocelulosa presente en los residuos del maíz. Para esto se utiliza polietilenglicol como disolvente bajo ciertas condiciones de preparación como son el tiempo y la temperatura de disolución, la proporción sustrato-PEG y el tamaño de partícula del sustrato.

Por otra parte, resultados obtenidos en la determinación de la cristalinidad de la celulosa de la cáscara de piña y del pergamino de café (2), similares a los alcanzados en el olate, hace esperar que los resultados obtenidos en cuanto a la preparación de la disolución, sean similares a los mostrados en dichos sustratos.

En esta investigación se describe la utilización de los desechos de olate, producto de la agroindustrialización del maíz, para la obtención de disoluciones que podrían potencialmente ser utilizadas para la producción de láminas y espumas de PU.

El impacto producido no sólo es económico sino ambiental, ya que se le estaría dando un mayor y mejor uso a los recursos generados por el país y a la vez se reduciría algunos de los problemas de contaminación que ocasionan los desechos agroindustriales en el medio.

METODOLOGÍA

Preparación y análisis del sustrato

La tuza de alote, obtenidas de una agroindustria, se molieron y se secaron a 70 °C hasta peso constante en una estufa de aire circulante (VWR 1350FD). El material resultante se analizó según metodología ya descrita (2, 28-33).

Determinación de la cristalinidad

Para la separación de las celulosas de los demás componentes del sustrato, se siguió el procedimiento descrito por Sibaja y col. (7). Dicho proceso consiste en secar y moler el sustrato entero. El material es tratado con una disolución de NaOH al 2% y por 24 horas a temperatura ambiente. El material obtenido, es blanqueado con hipoclorito de sodio al 2,5% durante 4 horas a temperatura ambiente.

La cristalinidad fue evaluada cualitativamente utilizando difracción de rayos x. Se utilizó un equipo Rigaku gaegeflex bajo las siguientes condiciones: velocidad de barrido: 4°/min, voltaje de tubo: 40 Kv, rango: 2 K cps, corriente de tubo: 20 mA, ancho vertical de ventanilla: 3, ancho horizontal de ventanilla: 5, colimador: 2 mm diámetro, constante de tiempo: 1 sec, velocidad de papel: 20 mm/min, y tarjeta de cobre. Se utilizó como patrón de comparación celulosa microcristalina conocida comercialmente como Avicel. Para determinar el porcentaje de cristalinidad se siguió el método de absorción con yodo descrito en Skoog et al (34).

Preparación de la disolución de material lignocelulósico

Se pesó 0,5 g del residuo molido y seco se mezcló con 0,5 g de PEG, se colocaron en un reactor PARR de 25 ml de capacidad. Se calentaron en una estufa de aire circulante (precisión ± 1 °C). Se estudió el efecto de la temperatura (entre 200 y 265 °C), el tiempo de disolución (entre 1 y 6 horas), el tamaño de partícula (entre 10 a 170 mallas), la masa molar del PEG y la relación entre la masa del material lignocelulósico y la masa del disolvente.

Análisis de la disolución de lignocelulosa

Se determinó el contenido de grupos hidroxilo y grupos carboxilo con base en el método JIS y ASTM (26, 27). Se realizó una valoración potenciométrica (pH-metro Corning, modelo 10) del ácido acético producido, en la reacción de esterificación con anhídrido acético en piridina, utilizando hidróxido de sodio. El contenido de humedad se determinó utilizando la metodología de Karl-Fischer (5).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se ha demostrado en la literatura (1, 2), el alote no es soluble a temperatura ambiente, e incluso a temperaturas menores de 180 °C presenta una solubilidad moderada. Lo anterior justifica

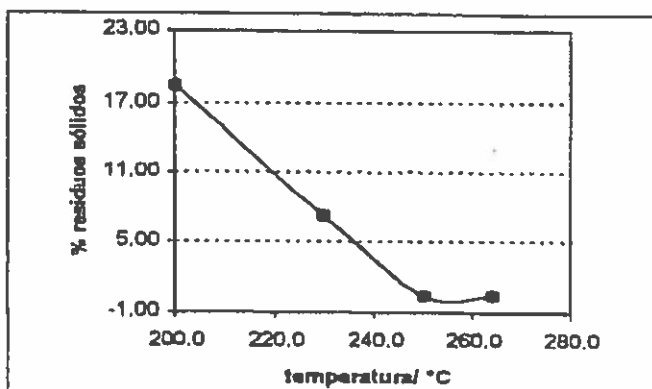


Figura 1. Estudio de la variación de la temperatura de preparación de disoluciones de Olote en PEG.

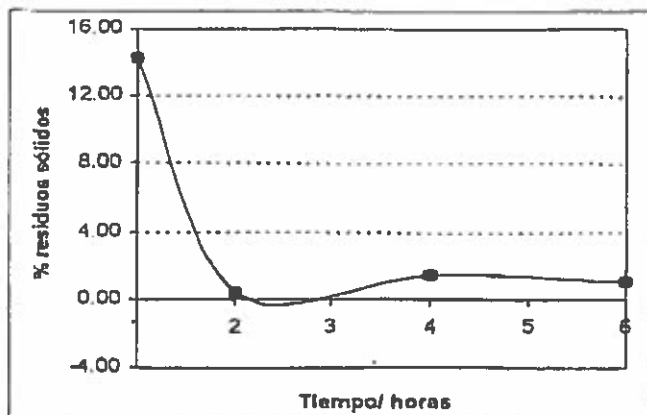


Figura 2. Estudio de la variación del tiempo de preparación de disoluciones de Olote en PEG.

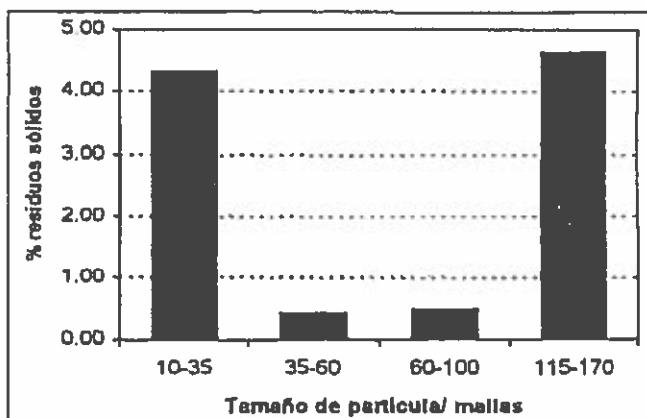


Figura 3. Estudio de la variación del tamaño de partícula del sustrato en la preparación de disoluciones de Olote en PEG.

la necesidad de realizar un estudio que permita encontrar las condiciones adecuadas de preparación de la disolución en PEG. En este estudio, se determinaron además de la temperatura de disolución, el tiempo, el tamaño de partícula, la relación PEG-400/sustrato y la masa molar del PEG. En cada estudio se determinó el porcentaje de sólidos insolubles obtenidos luego del proceso aplicado.

En la figura 1 se detallan los resultados obtenidos. Se evaluaron 4 temperaturas: 200, 230, 250 y 265 °C. Se observó una disminución del porcentaje del material insoluble cuando se aumenta la temperatura de disolución hasta alcanzar un mínimo a 250 °C, y un ligero aumento a 265 °C asociado probablemente a la degradación térmica del material lignocelulósico. Por lo tanto, a la temperatura de 250 °C se presenta el mayor grado de solubilidad del residuo del alote en PEG.

La segunda variable estudiada correspondió al tiempo de disolución, manteniendo una temperatura de 250 °C. Se evaluaron cuatro tiempos de disolución (1, 2, 4 y 6 horas). En la figura 2 se determinó que en un tiempo de reacción de 3 horas, se alcanzó un mínimo en el porcentaje de sólidos insolubles, es decir, el menor tiempo necesario para la preparación de la disolución del material lignocelulósico.

En la figura 3 se muestra el efecto del tamaño de partícula en la disolución. Se encontró que la cantidad de material insoluble fue menor para un tamaño de partícula situado entre un rango de 35 a 60 mallas.

La figura 4 muestra el estudio realizado con respecto a la relación en masa del material lignocelulósico con respecto al PEG-400, manteniendo constantes las variables ya evaluadas de tempera-

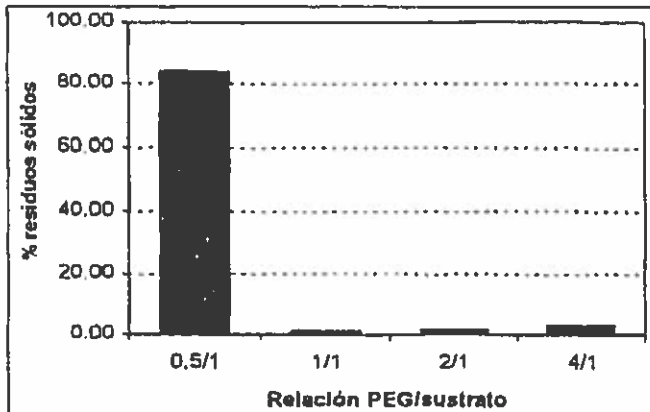


Figura 4. Estudio de la variación en la relación sustrato - PEG 400 en la de preparación de disoluciones de Olot.

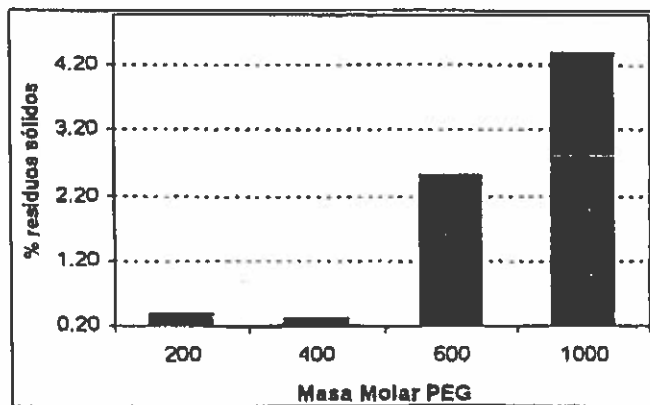


Figura 5. Estudio de la variación de la masa molar del PEG utilizado, en la de preparación de disoluciones de Olot.

tura, tiempo y tamaño de partícula. Se encontró que la relación 1/1 en masa/masa, presentó el menor porcentaje de residuos sólidos insolubles, la cual posee la menor cantidad, en proporción, del componente de mayor costo, es decir del PEG-400.

Finalmente, en la figura 5 se detallan los resultados obtenidos al evaluar el efecto del cambio del peso molecular de PEG utilizado. El PEG-400 produjo los mejores resultados en cuanto a porcentaje de residuos sólidos insolubles.

En el cuadro 1 se detallan los resultados obtenidos en este estudio realizado para la determinación de las condiciones óptimas de preparación de la disolución de material lignocelulósico en PEG.

Si se comparan estos resultados con los de cáscara de piña y pergaminos de café (cuadro 2), se observa que tanto las variables de la masa molar del PEG, como la relación PEG/sustrato se mantienen constantes. En el caso del tamaño de partícula, es posible la utiliza-

Variable	Resultado
Relación PEG/sustrato	0.5/1
Masa molar PEG	400
Tamaño de partícula	100-150 µm
Temperatura de disolución	225 °C
Tiempo de disolución	1 hora

Cuadro 1. Resultados obtenidos en este estudio realizado para la determinación de las condiciones óptimas de preparación de la disolución de material lignocelulósico en PEG.

Variable	Resultado		
	OLOTE	PIÑA	PERGAMINO
Relación PEG/sustrato	0.5/1	0.5/1	0.5/1
Masa molar PEG	400	400	400
Tamaño de partícula	100-150 µm	100-150 µm	100-150 µm
Temperatura de disolución	225 °C	225 °C	275 °C
Tiempo de disolución	1 hora	1 hora	1 hora

Cuadro 2. Resultados comparativos de las condiciones óptimas de preparación de la disolución de algunos materiales lignocelulósicos en PEG.

ción de un mayor rango en esta variable para el residuo de olot de maíz, si se le compara con la cáscara de piña y el pergaminos de café.

En el caso de la variable tiempo, la preparación de la disolución de pergaminos de café, implicó la aplicación de un mayor tiempo de disolución para la obtención de un menor porcentaje de residuos sólidos insolubles. En el estudio de la temperatura de disolución fue necesario calentar en mayor grado la muestra de olot de maíz que la disolución de la cáscara de piña, la cual se reportó como de 225 °C, mientras que en el caso de la disolución del pergaminos de café, fue obligatoria una mayor temperatura de 275 °C.

Para determinar la relación existente entre el grado de cristalinidad de la celulosa del sustrato y los resultados obtenidos anteriormente (cuadro 2), se procedió a separarla, mediante un proceso alcalino, del resto de los componentes del sustrato. Se determinó el porcentaje de cristalinidad utilizando el método de absorción de yodo, y se comparó cualitativamente con difractogramas de rayos X.

Se observa, como indican los difractogramas de rayos X (figura 6), que todas las muestras presentan una cristalinidad menor, como es de esperarse, si se les compara con la celulosa microcristalina comercial Avicel.

En el cuadro 3 se muestran los resultados obtenidos en la cristalinidad de las muestras de celulosa por el método de absorción con yodo. Estos resultados confirman que las celulosas de las muestras de sustratos naturales presentan un menor grado de cristalinidad en términos de la cristalinidad del Avicel mostradas en la figura 6. Esto implicaría, en términos generales, una mayor facilidad de preparación de disoluciones. Así, el pergaminos de café, el cual presentó las condiciones de preparación más drásticas en la preparación de la di-

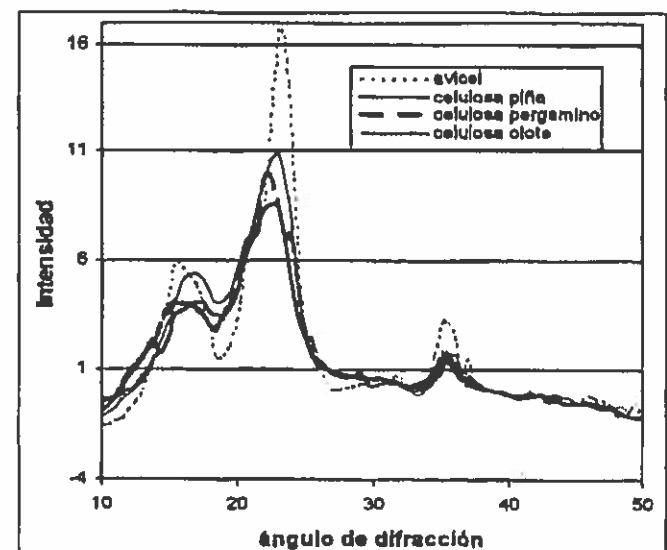


Figura 6. Difractogramas de rayos X para las muestras de celulosas de pergaminos de café, cáscara de piña, olot de maíz y avicel.

Plásticos y Fibras. Pinturas y Tratamiento de Superficies



REVISTA DE LA ASOCIACIÓN NACIONAL DE QUÍMICOS DE ESPAÑA
Y DEL CONSEJO GENERAL DE COLEGIOS OFICIALES DE QUÍMICOS

Fundado en marzo de 1954

QUBAL, volumen 51 (octubre 2004) 561-628

sumario



7 EDITORIAL

La cara más deportiva de los plásticos.

8 FIRMA INVITADA

Jesús Santamaría

DICANO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID.



10 ENTREVISTA

Entrevista a Vicente Beltrán Escrig.

DIRECCIÓN GERENTE DE GRUPO REPOL.

12 NUEVOS PRODUCTOS Y PROCESOS

Síntesis y caracterización de Poliuretanos potencialmente biodegradables a partir de desechos de la agroindustria del maíz.

J. VEGA-BAUDRIT, M. MOYA P, M. SIBAJA B, R. PEREIRA Y P. ALVARADO. LABORATORIO DE POLÍMEROS -POLIUNA-, ESCUELA DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL, HEREDIA, COSTA RICA.

20 NUEVOS PRODUCTOS Y PROCESOS

Obtención y caracterización de Disoluciones en Polietilenglicol (PEG) a partir de residuos de Olote de la agroindustria del maíz. Síntesis de Polímeros potencialmente biodegradables.

VEGA-BAUDRIT, J., SIBAJA, M., MOYA, M., PEREIRA, R. Y DURÁN, M. LABORATORIO DE POLÍMEROS -POLIUNA-, ESCUELA DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL, HEREDIA, COSTA RICA.



25 DIDÁCTICA DE LA QUÍMICA

Análisis volumétrico del agua del grifo: cinco experiencias para la enseñanza secundaria post-obligatoria.

G. JIMÉNEZ VALVERDE¹, A. LLIBÓS VIZA², IES MERCÈ RODORÉDA, L'HOSPITALET DE LLOBREGAT (BARCELONA), ¹ DEPARTAMENT DE DIDÀCTICA DE LES CIÈNCIES EXPERIMENTALS I LA MATEMÀTICA, UNIVERSITAT DE BARCELONA.

32 INGENIERÍA QUÍMICA

Aplicación de los elementos integrantes del sistema de conocimiento profundo en el Sector Químico Básico.

V. FLORES LUQUE, G. J. GRAFFE Y G. MÁRQUEZ MARTÍNEZ. DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD DE SEVILLA.

36 INGENIERÍA QUÍMICA

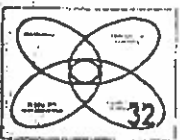
Tratamiento riguroso del equilibrio de hidrólisis a infinita.

J. M. SEGURA MARTÍN. INGENIERO QUÍMICO.

45 PUESTA AL DÍA

Grande, caliente, nuevo y de plástico.

BASF / QUÍMICA E INDUSTRIA.



47 LA MUTUALIDAD DE LOS QUÍMICOS

48 ENCUESTA

Encuesta sobre la Problemática de los fabricantes de PRF en España 2004. Realizada por la Sección Técnica Senior de ANQUE (Asociación Nacional de Químicos) de la Comunidad Valenciana.

L. LÓPEZ MALLO. RESPONSABLE.

51 NUESTRAS ORGANIZACIONES

53 LIBROS

54 NOVEDADES TÉCNICAS

59 GUÍA DE EMPRESAS Y PRODUCTOS

62 REPERTORIO

64 ÍNDICE DE ANUNCIANTES

65 SERVICIO DE INFORMACIÓN



NOVIEMBRE 2004
Gestión de Residuos

DICIEMBRE 2004
Laboratorio

ENERO 2005
Energía

FEBRERO 2005
Fibras

MARZO 2005
Materiales

ABRIL 2005
Análisis

MAYO 2005
Polímeros

JUNIO 2005
Pinturas

JULIO 2005
Química

AGOSTO 2005
Industria

SEPTIEMBRE 2005
Medio Ambiente

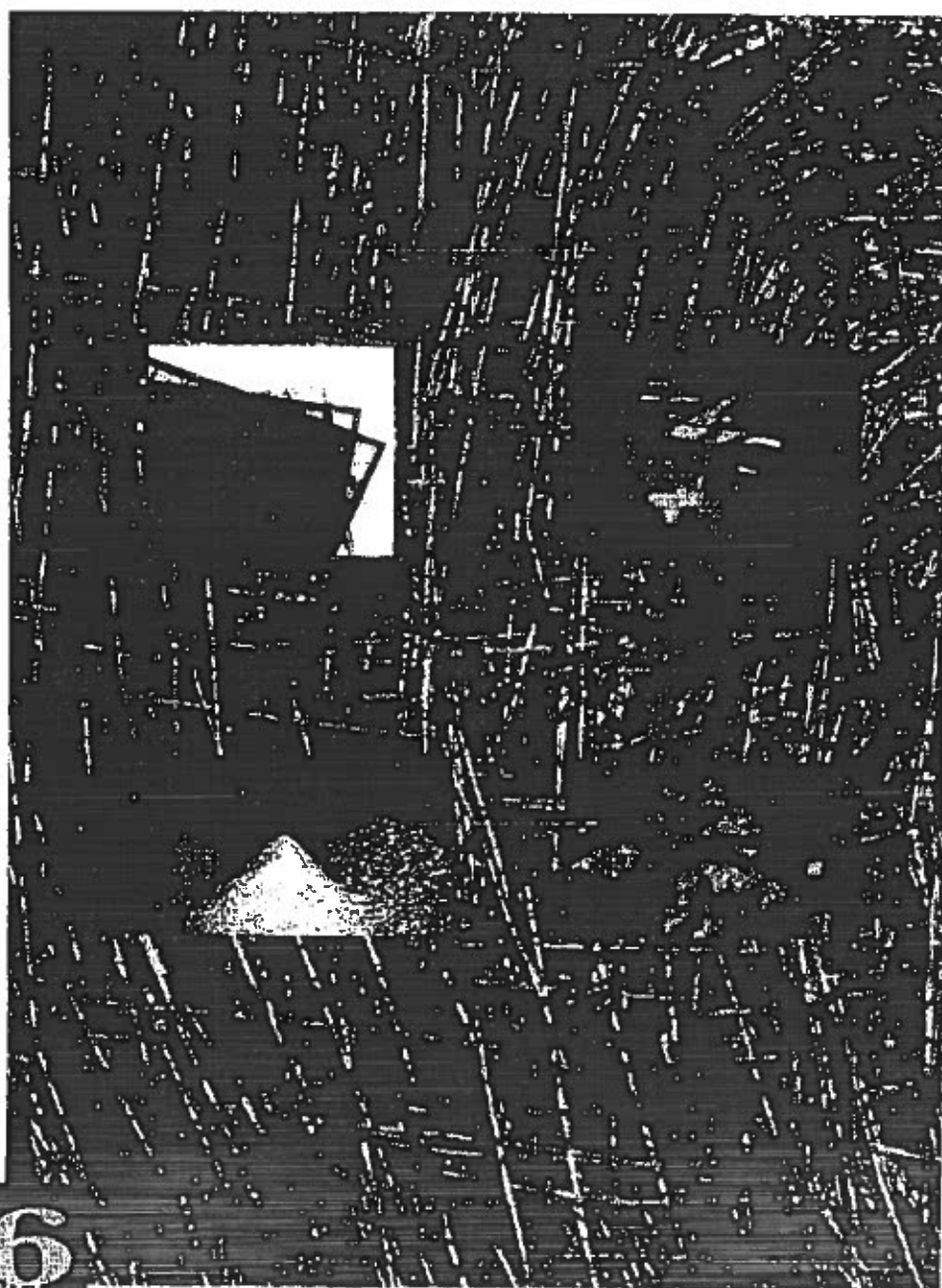
OCTUBRE 2005
Nuevos Productos



QUÍMICA *e* INDUSTRIA



ANQUE Y C.G. DE COLEGIOS OFICIALES DE QUÍMICOS DE ESPAÑA
QUIBAL VOL. 51 (9) 2004 - AÑO LI N° 556 OCTUBRE 2004



556
octubre 2004