

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE DISOLUCIONES EN POLIETILENGLICOL (PEG) A PARTIR DE RESIDUOS DE OLOTE DE LA AGROINDUSTRIA DEL MAÍZ. SÍNTESIS DE POLÍMEROS POTENCIALMENTE BIODEGRADABLES

José Vega-Baudrit¹, Patricia Alvarado-Aguilar², Rosario Sibaja-Ballester², Manuel Moya Portugués² y Svetlana Nikolaev Nikolaeva²

1) Laboratorio de Adhesión y Adhesivos, Universidad de Alicante, España, Correo electrónico: jvegab@hotmail.com

2) Laboratorio de Polímeros-POLIUNA, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica

RESUMEN

Se determinaron las condiciones adecuadas para la preparación de disoluciones lignocelulósicas de olote de maíz en polietilenglicol (PEG). Se encontró que para el olote de maíz, (tuza) 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 pone de manifiesto el potencial aprovechamiento de los recursos generados por el país para la producción de materiales de alto valor agregado.

Palabras claves: poliuretanos, olote de maíz, polietilenglicol, polímeros biodegradables.

INTRODUCCION

En el Laboratorio de Polímeros de la Universidad Nacional (POLIUNA), 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 commusus*), 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 poliuretanos preparados a partir de ligninas sustituidas con grupos hidroxialquilo (10, 11). Yoshida y col. (12, 13) así como Reimann y col. (14), prepararon poliuretanos utilizando ligninas del tipo Kraft no modificadas. Hirose y col. obtuvieron poliuretanos 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 poliuretanos (16). Hatakeyama y col. utilizaron lignocelulosa y melazas para obtener poliuretanos 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.

Así, 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, además de que aporta grupos hidroxilo para la reacción con el MDI, 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 olote, infieren 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 olote, producto de la agroindustrialización del maíz, para la obtención de disoluciones que podrían potencialmente ser utilizadas para la producción de láminas y espumas de poliuretanos.

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.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación y análisis del sustrato. La tuza de olote, 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% durante 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 Geigerflex bajo las siguientes condiciones: velocidad de barrido: 4 grado/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 segundo, 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 bibliografía (1, 2), el olote no es soluble a temperatura ambiente, e incluso a temperaturas menores de 180 °C presenta una solubilidad moderada. Lo anterior justifica 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 cuatro 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 olote en PEG.

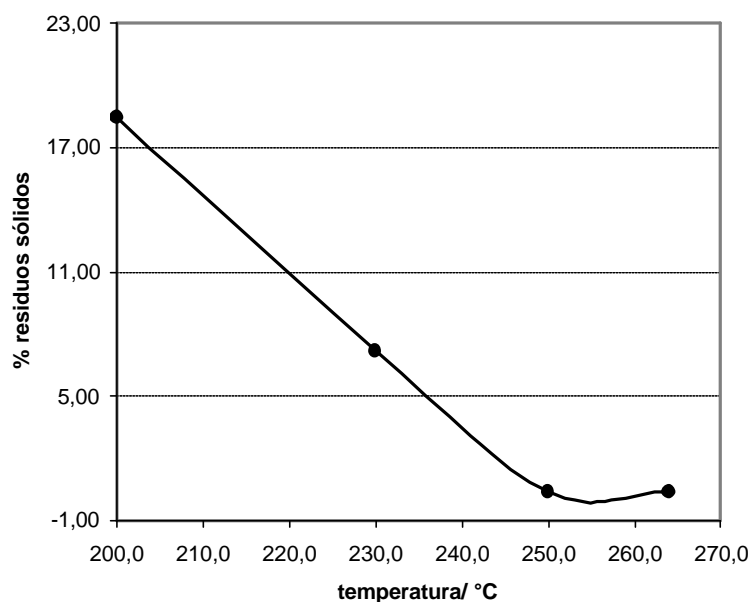


Figura 1. Estudio de la variación de la temperatura de preparación de disoluciones de Olote en PEG.

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.

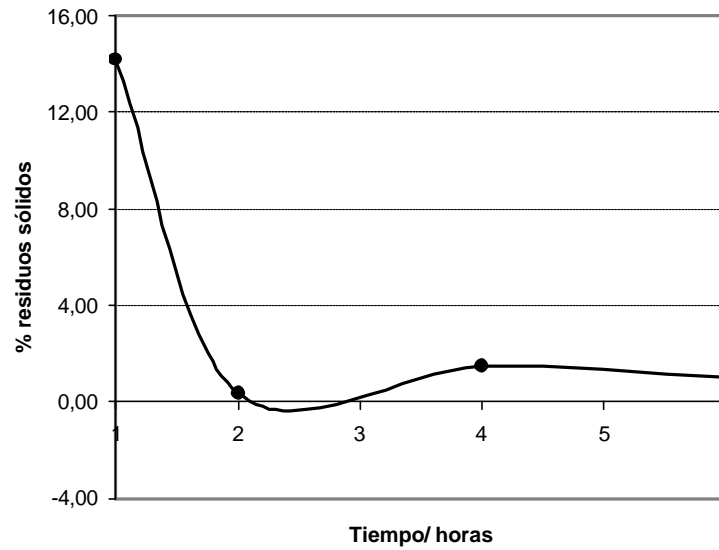


Figura 2. Estudio de la variación del tiempo de preparación de disoluciones de Olote en PEG.

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.

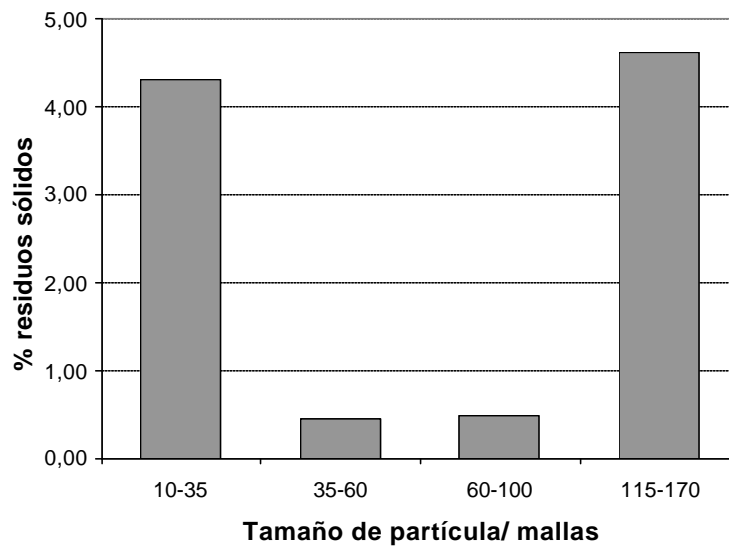


Figura 3. Estudio de la variación del tamaño de partícula del sustrato en la de preparación de disoluciones de Olote en PEG.

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 temperatura, 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.

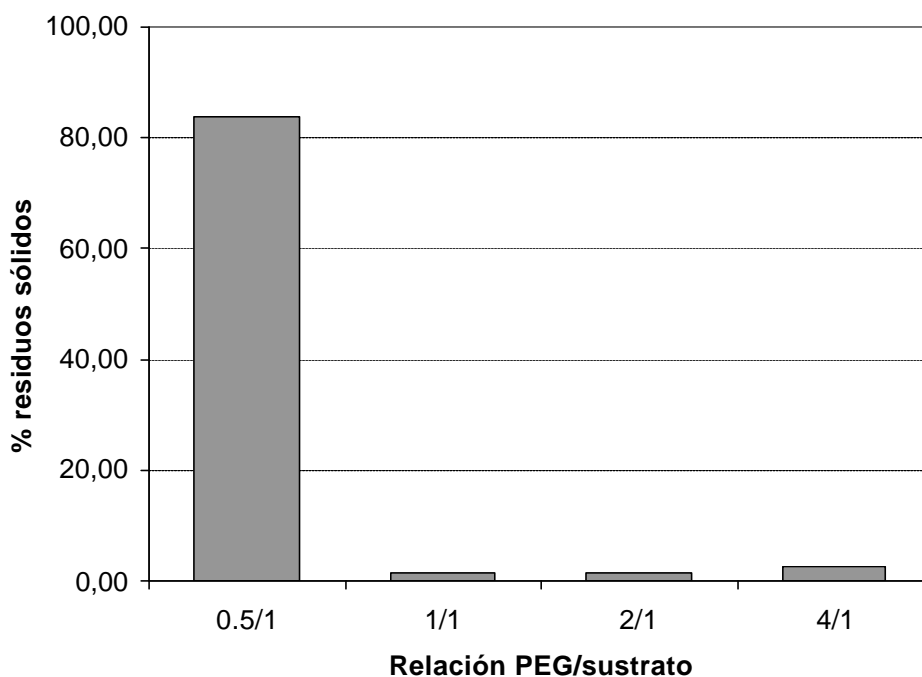


Figura 4. Estudio de la variación en la relación sustrato – PEG 400 en la de preparación de disoluciones de Olote.

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.

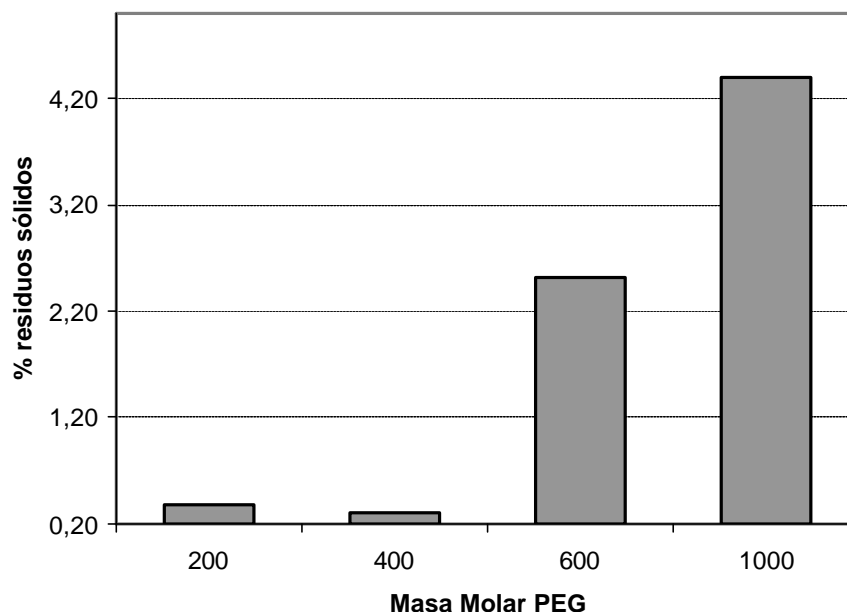


Figura 5. Estudio de la variación de la masa molar del PEG utilizado en la de preparación de disoluciones de Olote.

En la Tabla 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.

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

Variables	Resultado
Tiempo	3 horas
Temperatura	250 °C
Tamaño de partícula	35 – 100 mallas
Relación PEG/Sustrato	1/1
Masa molar del PEG	400

Si se comparan estos resultados con los de cáscara de piña y pergamino de café (véase la Tabla 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 utilización de un mayor rango en esta variable para el residuo de olote de maíz, si se le compara con la cáscara de piña y el pergamino de café.

En el caso del estudio de la variable tiempo, la preparación de la disolución de pergamino 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 olote 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 pergamino de café, fue obligatoria una mayor temperatura de 275 °C.

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

Variable	RESULTADOS		
	OLOTE	PIÑA	PERGAMINO
Tiempo/ horas	3	3	4
Temperatura/ °C	250	225	270
Tamaño de partícula/ mallas	35 – 100	100-120	60-100
Relación PEG/Sustrato	1/1	1/1	1/1
Masa molar del PEG	400	400	400

Para determinar la relación existente entre el grado de cristalinidad de la celulosa del sustrato y los resultados obtenidos anteriormente (véase la Tabla 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 iodo, y se comparó cualitativamente con difractogramas de rayos X (figura 6).

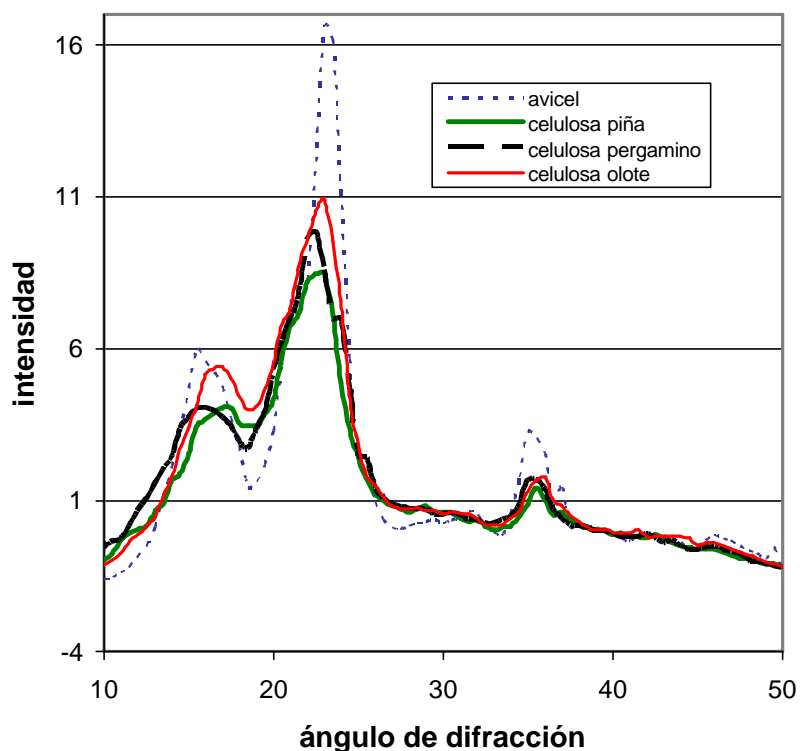


Figura 6. Difractogramas de rayos X para las muestras de celulosas de pergamino de café, cáscara de piña, olote de maíz y avicel.

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

En la Tabla 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 pergamino de café, el cual presentó las condiciones de preparación más drásticas en la preparación de la disolución en PEG, es una consecuencia directa del mayor grado de cristalinidad mostrado. En el caso

extrema, se encuentra la piña, la cual presenta asimismo el menor porcentaje de cristalinidad, lo cual favorece la preparación de disoluciones en PEG.

Tabla 3. Resultados obtenidos en la cristalinidad de las muestras de celulosa por el método de absorción con yodo.

Muestra de celulosa	% de cristalinidad
Cáscara de piña	81,7
Olote	88,3
Pergamino de café	94,4
Avicel	97,5

Finalmente, los resultados obtenidos en el análisis de caracterización de la disolución de olote de maíz en PEG-400, se presentan en la Tabla 4. El objetivo de realizar esta determinación es la de utilizarla para la preparación de espumas de poliuretanos.

Tabla 4. Resultados comparativos de las condiciones óptimas de preparación de la disolución de algunos materiales lignocelulósicos en PEG.

Característica	RESULTADO			
	PEG-400	OLOTE	PIÑA	PERGAMINO
Grupos -OH y -COOH /mmol/g	5,1	3,7	4,7	4,6
Humedad mg/mL	1,02	2,40	2,70	n.d.

Específicamente, la reacción de formación de espumas de poliuretanos implica la reacción entre grupos -OH del PEG e isocianato. Con los resultados obtenidos, se infiere la posibilidad de sustituir el PEG-400, por la disolución del material lignocelulósico en PEG, la cual es una especie dadora de grupos -OH.

El material evaluado en este estudio muestra un menor contenido en grupos –OH que el observado por el pergamino de café o la cáscara de piña. Lo anterior implicaría la utilización de una mayor cantidad de material en una formulación de espuma de poliuretano equivalente a la de cáscara de piña o pergamino de café.

Con respecto al contenido de humedad del material, la presencia de una cierta cantidad de agua es vital durante el espumado del poliuretano. El agua descompone al isocianato para formar dióxido de carbono, el cual queda atrapado en red polimérica, y le confiere su característica espumosa.

CONCLUSIONES

En esta investigación se determinaron las condiciones idóneas con las que es posible disolver los desechos provenientes del olote de maíz. Asimismo, el material posee grupos hidroxilo libres que podrían potencialmente ser utilizados para producir otro tipo de materiales poliméricos.

Los resultados iniciales de la aplicación de esta metodología a desechos agroindustriales son una opción para disminuir la contaminación ambiental y aprovechar al máximo los recursos generados en el país.

BIBLIOGRAFÍA

1. M. Moya, R. Sibaja, M. Durán, M. y J. Vega, UNICIENCIA, 12, 39 (1995).
2. M. Durán, M. Moya. y R. Sibaja, Ingeniería, 3(3), 12 (1993).
3. M. Moya, M. Durán, R. Sibaja, Agronomía Costarricense, 14(2), 169 (1990).
4. M. Durán, M. Moya. y R. Sibaja, Ingeniería y Ciencia Química, 13(2), 12 (1991).
5. J. Vega “Obtención de espumas rígidas de PU a partir de cáscara de piña”. Tesis para obtener el grado de Licenciado en Química. Universidad de Costa Rica, 1994.
6. Encyclopedia of Polymers Science and Engineering, 3, 86 (1985).

7. M. Sibaja, M. Durán, M. Moya., R. Bolaños y J. Mata, Ingeniería y Ciencia Química, **6**(2), 183 (1982).
8. S. Yano, H. Hatakeyama y T. Hatakeyama, J. Appl. Polym. Sci., **20**(12), 3221 (1976).
9. Woods, G. “*The ICI Polyurethanes Book*”, 2ª edición, John Wiley & Sons, New York (1990), páginas 7-54 y 271-272.
10. Saraf, V.P., Glasser, W.G., Wilkes, G.L., Mc Grath, J.E., J. Appl. Polym. Sci., **30**, 2207 (1985).
11. Newman, W.H., Glasser, W.G., Holzforschung, **39**, 345 (1985).
12. Yoshida, H., Morck, R., Kringstad, K.P., Hatakeyama, H., J. Appl. Polym. Sci., **34**, 1198 (1987).
13. Yoshida, H., Morck, R., Kringstad, K.P., Hatakeyama, H., J. Appl. Polym. Sci., **40**, 1819 (1990).
14. Reiman, A., Morck, R., Kringstad, K.P., Hatakeyama, H., Yoshida H.; J. Appl. Polym. Sci., **41**, 39 (1990).
15. S. Hirose, S. Yano, J. Hatakeyama, H. Hatakeyama, W.G. Glasser y S. Sarkanen “Lignin: Properties and Materials”, ACS Symposium, Series 397, American Chemical Society, Washington DC, 382 (1989).
16. S. Yano, S. Hirose y H. Hatakeyama en “*Wood Processing and Utilization*”. J.F. Kennedy, G.O. Phillips, P.A. Williams (Editores), New York, Ellis-Horwood, 263 (1989).
17. H. Hatakeyama, S. Hirose, K. Nakamura y T. Hatakeyama en J.F. Kennedy, G.O. Phillips, P.A. Williams “*Cellulosics: Chemical, Biochemical and Material Aspects*”, New York, Ellis-Horwood, 225 (1993)
18. R. Sibaja, M. Moya y M. Durán, UNICIENCIA, **6**(1-2), 23 (1989).
19. M. Moya, M. Durán, R. Sibaja y J. Vega. Memorias XXI Congreso Latinoamericano de Química, Panamá (1994).
20. M. Moya, M. Sibaja, M. Durán y J. Vega, UNICIENCIA, **12**(1-2), 39 (1995)
21. K. Nakamura, T. Hatakeyama y H. Hatakeyama, Polymer Advanced Technology, **3**, 151 (1992)
22. G. Oertel “*Polyurethane: Handbook*”, Mac Millan Publishing Co: New York, 1985, pag. 7-159, 234-314.

23. K. Kobashigawa, T. Tobashiki, S. Hirose y H. Hatakeyama "*Preparation and Physical Properties of Biodegradable Polyurethanes Derived from Molasses*", International Workshop on Environmentally Compatible Materials and Recycling Technology, AIST, Tsukuba Research Center, Japan, 1993, pag. 239-254.
24. O. Batista, y P. Smith, , *Industrial and Engineering Chemistry*, **54**(9), 20 (1962)
25. Japanese Industrial Standard (JIS); "Testing Method for Tensile Properties of Plastics", K 7113-1981, Japanese Standards Association, 1986, 1-16.
26. Japanese Industrial Standard (JIS) "Testing Method of Polyether for Polyurethane ", K 1557-1970, Japanese Standards Association, 1986, 1-13.
27. American Society for Testing and Materials (ASTM) "Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols", D 4274-88, 1991, 407-415
28. American Society for Testing and Materials (ASTM), "Standard Method of Test for Ash in Wood". D 1102-56, 1986, 335.
29. American Society for Testing and Materials (ASTM) "Standard Method of Test for Alpha-cellulose in Wood", D 1103-60, 1986, 336-338
30. American Society for Testing and Materials (ASTM) "Standard Method of Test for Holocellulose in Wood", D 1104-56, 1986, 339
31. American Society for Testing and Materials (ASTM) "Standard Method of Test for Lignin in Wood", D1106-56, 1986, 342-343
32. American Society for Testing and Materials (ASTM) "Standard Method of Test for Alcohol-Benzene Solubility of Wood", D 1107- 56, 1986, 344-345.
33. American Society for Testing and Materials (ASTM) "Standard Method of Test for Water Solubility of Wood", D 1110-56, 1986, 349-350.
34. D.A. Skoog, D.M. West y F.J. Holler "*Analytical Chemistry: An Introduction*", 5th, Saunders, Philadelphia, 1990.