nuevos productos y procesos



btención y caracterizacion de Disoluciones en Polietilenglicol (PEG) a partir de residuos de Olote de la agroindustria del maiz. Síntesis de Polimeros 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

RESUMEN

Se determinaron las condiciones adecuados para la preparación de disoluciones de alote de maíz en palletilengilcal (PEG). Se encontró que para el atole de maíz, las condiciones de preparación corresponden a un lamaño de partícula de 35 a 100 de maila, 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 (ue de 3.5 z 0.2 mmol/g, de grupos (-COOH) (ue de 0.19 ± 0.03 mmol/g y un contenido de agua de 2.40z 0.05 mg/ml. La obtención de este lipo de materiales o partir de sustratos residuales ejemplifica el potencial aprovechamiento de los recursos generados por el país para la producción de materiales de alto volor 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 agraindustria. Entre ellos, se puede mencionar el acetato de celulosa, carboximetilicelulosa (CMC) y bencilicelulosa a partir de desechos de café, así como disoluciones en PEG-400 y poliuretanos a portir de cáscara de piña (1-5, 7).

La utilización de estos moteriales, para obtener productos de mayor valor agregado, genera simultáneamente saluciones 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 (1-6, 11, 12) y su oxidación para producir valnillina (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), lgualmente 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 hidroxito para lo síntesis de polluretanos (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 at calor empleando lignina obtenida por solválisis (15), y Yano y col. describieron la utilización de aserrin 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 tase homogénea, es necesario producir previamente una solución de la lignocelulosa presente en los residuos del maíz. Para esto se utiliza polietilenglicol como disolvente bajo clertos 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 caté (2), similares a los alcanzados en el olote, 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 olote, producto de la agroindustrialización del maíz, para la obtención disoluciones que podrían potenciolmente ser utilizadas para la producción de láminas y espumas de PU.

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

METODOLOGÍA

Preparación y análisis del sustrato

La tuza de alote, obtenidas de una agralndustria, se molleron y se secaron a 70 °C hasta peso constante en una estufa de alre 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 cal. (7). Dicha 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 ambiento.

La cristalinidad fue evaluada cualitativamente utilizando difractometria de rayos x. Se utilizó un equipo Rigaku geigerflex bajo las siguientes condiciones; velocidad de barrido: 4º/min, valtaje de tubo: 40 Kv, rango: 2 K cps, carriente de tubo: 20 mA, ancho vertical de ventanilla: 3, ancho horizontal de ventanilla: 5, collmador: 2 mm diámetro, constante de tiempo: 1 sec, velocidad de papel: 20 mm/min, y tarjeta de cobre. Se utilizó como patrôn 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 molldo 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.

Anólisis de la disolución de lianocelulosa

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 anhidrido acélico 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 olote no es soluble a temperatura ambiente, e incluso a temperaturas menores de 180°C presenta una solubilidad moderada. Lo anterior justifica

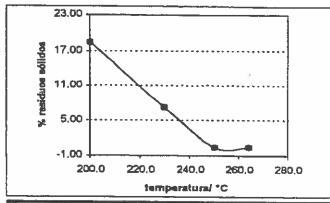


figura 1. Estudio de la variación de la remperatura de preparación de disoluciones de Olafe en PFO,

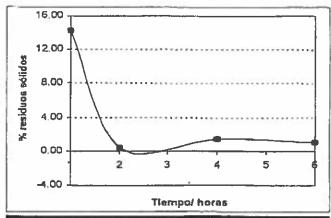


Figura 2. Estudio de la varioción del tiempo de preparación de disoluciones de Olole en PEG.

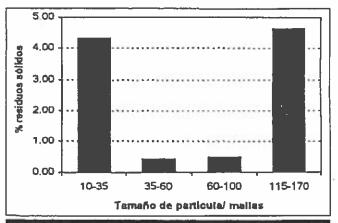


Figura 3. Estudia de la variación del tamaño de particula del sustrata en la de preparación de disoluciones de Olote en PEG,

la necesidad de realizar un estud o que permita encontrar las condiciones adecuados 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 observá una disminución del porcentaje del material insoluble cuando se aumento 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.

La segunda variable estudiada correspondió al tiempo de disolucián, manteniendo una temperatura de 250 °C. Se evaluaron cuatro tiempos de disolución (1, 2, 4 y ó horas). En la figura 2 se determinó que en un tiempo de reacción de 3 horas, se alcanzó un mínimo en el porcentale 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-

581

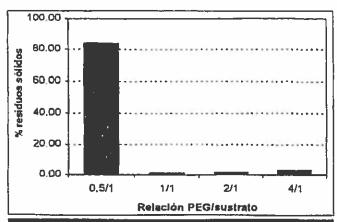


Figura 4. Estudio de la variación en la relación sustralo – PEG 400 en la de preparación de disoluciones de Ototo.

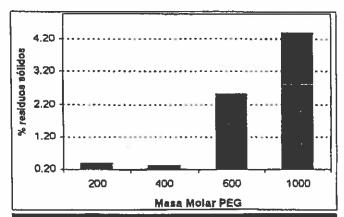


Figura 5. Estudio de la variación de la maso molar dol PEG utilizado en la de preparación de disoluciones de Olole.

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 pergamino de café (*cuadro 2*), se observa que tanto las variables de la masa molar del PEG. cómo la relación PEG/sustrato se mantienen constantes. En el caso del tamaño de partícula, es posible la utiliza-

Vailable	Resultado		
Barris de Carres	नुके न न्यान् वर्षेत्र कार्युत्ववर्षानी वृत्रकार प्रमुद्धान प् रत्येत्रकार होते		
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	in the retired which have been failtered		
	्रे विकास स्थापन स्थापन स्थापन के स्थापन		
NAT			
Not commence section in the con-	्रिकः । वे ज्ञानकार्यक्षात्रीतिकः अनुस्तर्भावस्त्रीवस्त्रीकार्यस्त्रस्य स्त्रीकी		
阿拉斯斯斯斯斯 2000年 1990年	and the great in a requirement of state of the		

Cuadro 1. Pesultarlos oblenidos en este estudio tealizado para la determinación de las condiciones óptimas de preparación de la disolución de maforial lignocelulósico en PEG.

Virilable	The Day	Pesuliada		
	OLOTE	PIÑ∆	PERGAMINO	
Aprilla and the	. Notice when the	49-69(1)	off thister wi	
programme and the	profession	بالخرارة والعالوان	zaji dili er apistera	
of Paristy Description and American	garipatakana		्रभ १५५६ मुक्तः स्कृ	
bility jest a profession in section of	hig Januari 249	i men	हो। कि कार्यक्र िके क्रिक	
emines her visite some	the Motors of	er andre.	বা বু কার্যক্রের	

Cuadro 2. Penultados compatotivos de las condiciones óptimos de preparación de la disolución do algunos materiales lignoceluiósicos en PEG.

ción de un mayor rango en esto 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 de la variable tiempo, la preparación de la disolución de pergamino de caté, 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 reportá como de 225 °C, mientras que en el caso de la disolución del pergamino de caté, 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 separaria, mediante un proceso alcalino, del resto de los componentes del sustrato. Se determinó el porcentaje de cristalinidad utilizando el método de absorción de yado, 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 pergamino de café, el cual presentó las condiciones de preparación más drásticas en la preparación de la di-

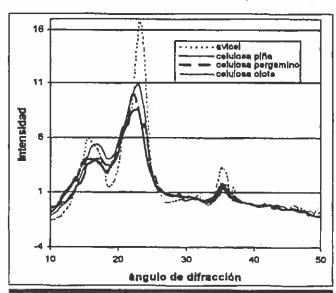
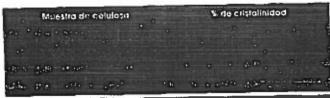


Figura 6. Ditractagramas de royos X para los muestros de calulosos an pergamino de calé, cáscara de piña, olote de mais y avicel



Cuadro I. Resultados entenidos en la cristalinidad de las muestras de celuiosa par el método de absaición con vodo.



Cuadro 4. Resultados compatativos do las condicionos óptimos do preparación de la disolución an algunas materiales lignocalulósicos en PEG.

solución 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.

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

Específicamente, la reacción de formación de espumas de polluretanos 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 qual 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 caté o la cáscara de piña. Lo anterior implicarla 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 coté.

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

CONCLUSIONES

En esta investigación se determinaron las condiciones idóneas con las que és 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.



Moya, M., Durán, M., 51baja, R.; Agronomia Costarricense, 14 (2), pp 169-174 (1990)

Durán, M., Moya., M., Sibaja, R.; Ingeniería y Ciencia Químico, 13 (2), pp. 12-17 (1991).

Vega, J., 1994. Obtención de espumas rigidas de PU a partir de cáscara de piño. Tesis para obtener el grado de Licenciado en Química, Universidad de Costa Rica.

Encyclopedia of Polymers Science and Engineering, Vol. 3, (1985), pp 86-

Sibaja, M., Durán, M., Moya., M., Bolaños, R., Mata, J.; Ingeniería y Clencia Química, 6 (2), pp 183-184 (1982).

Yano, S., Hatakeyama, H., Hatakeyama, I., Journal of Applied Polymer Science, 20 (12), pp 3221–3231 (1976).

Woods, G. The ICI Polyurethanes Book, 2° edition, John Wiley and Sons: New York (1990), pp. 7-54, 271-272

Sarat, V.P., Glasser, W.G., Wilkes, G.L., Mc Grath, J.E.: J.Appl. Polym.Scl., 30, 2207 (1985).

Newman, W.H., Glasser, W.G.; Holzforschuny: 39, 345 (1985).

Yoshida, H., Morck, R., Kringstad, K., P., Hatakeyama, H.; J.Appl. Polym. Sci. 34, 1198 (1987).

Yoshida, H., Marak, R., Kringstad, K., P., Hatakeyoma, H.; J.Appl.Polym.Scl, 40, 1819 (1990).

Relman, A., Morck, R., Kringstad, K.P., Hatakeyama, H., Yoshida H.: J.Appl.Palyin.Sci. 41, 39 (1990).

Hippe, S.; Yano, S., Hatakeyano, J., Hatakeyana, H., Glasser, W.G., Sarkaner, S.; Hano: Properties and Materials, ACS Simpostum Series 377, American Creation Science, Walkington DO, 382 (1989).

vorto H. en Kennedy, F. Pruffba 9.0. Wi seog and utilizalida, New York Sall Horwood

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





La cara más deportiva de los plásticos.

8 FIRMA INVITADA

Jesús Santamoria

DECANO DE LA FACILITAD DE CIENCIAS QUANICAS, UNIVERSIDAD COMPLUTEISE DE MADRID.

10 ENTREVISTA

Entrevista a Vicente Bettrán Escria.

DIRECTOR GERENTE DE GRUPO (REPOL



12 NUEVOS PRODUCTOS Y PROCESOS

Sintesis y caracterización de Poliuretanos potencialmente biodegradables a partir de desechos de la agraindustria

J. VEGA-BAUDAT, M. MOYA P, M. SIBAJA B, R. PERERA 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 maiz. Sintesis de Polimeros 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

Análists volumétrico del agua del grifo; clinco experiencias paro la enseñanzo secundarla post-obligatoria. G. JAM'NEL VALVERIX": A. LIIJÓS VIZA. IES MERCE RODOREDA. L'HOSPITALET DE LLOBREGAT (BARCELONA), I DEPARTAMENT DE DIDÁCTICA DE LES CIENCIES EXPERIMENTALS I LA MATEMÀTICA UNIVERSITAT DE BARCELONA.

Aplicación de los elementos integrantes del sistema de conocimiento profundo en el Sector Químico Básico. V. FLORES LUQUE, G. J. GRAFFE Y G. MARGUEZ MARTÍNEZ. DEPARTAMENTO DE ÎNGENIERIA QUÍMICA, FACULIAD CE QUÍMICA, UNIVERSIDAD DE SEVRI A.

36 INGENIERÍA QUÍMICA

Tratamiento tiguroso del equilibito de hidrólisis a infinita. J. M. SEGURA MARTÍN, INGENIERO Químico.

Grande, callente, nuevo y de plástico.

BASE / QUÍMICA E INDUSTRIA.



47 LA MUTUALIDAD DE LOS QUÍMICOS

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 MAILO, 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







UÍMICA // NDUSTRIA



ANQUE Y C.G. DE COLEGIOS OFICIALES DE QUÍMICOS DE ESPAÑA QUIBAL VOL. 51 (9) 2004 - AÑO LI Nº 556 OCTUBRE 2004



