

## PARTE I: MODIFICACION SUPERFICIAL DE FIBRAS DE MADERA: CARACTERIZACION MEDIANTE C<sup>13</sup> NMR Y SEM

<sup>1</sup>G. Gardea, <sup>1</sup>M. Román, <sup>1</sup>W. Antunez, <sup>1</sup>R. Ibarra, <sup>2</sup>J. Navarrete y <sup>1</sup>E. A. Zaragoza.

<sup>1</sup>Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., Miguel de Cervantes No 120, Chihuahua, Chih., México. C.P. 31109. [georgina.gardea@cimav.edu.mx](mailto:georgina.gardea@cimav.edu.mx) ; [armando.zaragoza@cimav.edu.mx](mailto:armando.zaragoza@cimav.edu.mx)

<sup>2</sup>IMP, Eje Central No. 152. Col. Sn. Bartolo Atepehuacan. CP 07730. México D.F., México.

**RESUMEN:** En el presente trabajo se estudió la modificación superficial de fibra de madera de pino ponderosa (*Pinus arizona Engl.*) mediante una doble esterificación en medio anhidro. La modificación se llevó a cabo en una cámara mezcladora (Plasticorder Brabender) bajo condiciones controladas (100°C, 30 rpm, 10 min) utilizándose alabes tipo Cam. La caracterización del contenido de éster en las fibras modificadas indicó valores de hasta un 84.3 %. Lo anterior se confirmó mediante FTIR y <sup>13</sup>C RMN.

### INTRODUCCIÓN

Hoy en día, el Estado de Chihuahua sufre de una sobre explotación de sus reservas forestales, las cuales generan miles de desechos lignocelulósicos que pueden ser aprovechados en la fabricación de materiales compuestos (composites) fibra-termoplástico. Debido a la naturaleza hidrofílica de los lignocelulósicos (FL), la interacción con la mayoría de los polímeros termoplásticos es limitada. Por consiguiente los composites presentan características mecánicas pobres [1], es por eso que alguno de estos tiene que ser modificado, para mejorar su interacción interfacial [2]. Una de las opciones son los métodos químicos, en donde la reacción de una cierta parte de FL y de alguna especie reactiva se lleva a cabo para formar un enlace covalente. El nuevo componente actúa como interfase entre la FL y la matriz termoplástica mejorando su interacción interfacial y en consecuencia el desempeño del compuesto [3].

### OBJETIVO

Estudiar la modificación química de fibras de madera mediante un mezclado reactivo para injertar radicales alquilo en la estructura celulósica y aumentar la interacción interfacial con una matriz polimérica.

Generar un recurso tecnológico que permita el desarrollo de nuevos materiales con aplicaciones industriales prácticas.

### EXPERIMENTACIÓN

#### Materiales

Fibras de madera de pino (FM), ácido oxálico (AO, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), oxalato de sodio obtenido mediante la neutralización del ácido oxálico con hidróxido de sodio (1:2), alcohol cetílico (AC, C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>O), solución acuosa de HCl 0.5N, solución acuosa de NaOH 0.5N, etanol al 70% y como disolventes agua destilada y hexanos.

#### Modificación Química

Las fibras se molieron y se seleccionaron con un tamaño de malla 60, posteriormente fueron secadas. La primera parte de la modificación química de FM consistió en la reacción de 1eq/g FM por cada 0.4 eq/g de AO, utilizando para ello la sal del mismo ácido como catalizador. Con esta reacción se cambia parte de los grupos OH de la celulosa por grupos COOH, los cuales son más reactivos que los primeros. En la segunda etapa se hizo reaccionar los grupos COOH (1eq/g), de la etapa anterior, con los grupos (0.3 eq/g) OH del AC, realizándose una segunda esterificación. Lo anterior se llevó a cabo en una cámara

mezcladora Plasticorder Brabender, utilizando para ello alabes tipo Cam y tomando los siguientes parámetros en consideración: 100 °C, 30 rpm y un total de 10 min.

## TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### Cuantificación de Grupos Ester (EC).

Para la cuantificación de los grupos éster se colocaron 0.5 g de muestra limpia en 40 mL de una solución acuosa de etanol al 70 % con agitación por 30 min. Posteriormente, se adicionaron 20 mL de una solución acuosa de NaOH 0.5 N, la agitación continuó por un lapso de 48 h a 50 °C. El exceso de NaOH se tituló con una solución de HCl 0.5 N usando un indicador. Se agragó 1 mL adicional y la mezcla se dejó reposar por un lapso de 12 h, para evitar cualquier problema de difusión. El exceso de ácido que fue adicionado se volvió a titular con solución 0.5 N de NaOH. El porcentaje de éster contenido en la muestra se determinó de la siguiente manera:

$$EC (\%) = [(A - B) \times N_B - (C - D) \times N_A] \times \frac{M}{10 \times w}$$

donde *A* y *B* son el volumen de solución de NaOH adicionado a la muestra y al blanco (mL), respectivamente; *N<sub>B</sub>* es la normalidad (N) de la solución de NaOH; *C* y *D* son los volúmenes de HCl adicionados a la muestra y al blanco (mL), respectivamente; *N<sub>A</sub>* es la normalidad (N) de la solución de HCl; *w* es el peso de la muestra (g); *M* es la masa molar del radical acilo injertado [4].

### Resonancia Magnética Nuclear <sup>13</sup>C RMN de sólidos.

Las fibras modificadas se estudiaron por resonancia magnética nuclear de C<sup>13</sup>, con el objetivo de observar los cambios en la estructura química de la fibra, este análisis

se realizó en un espectrómetro Bruker 300 JCAMPDX-V1.

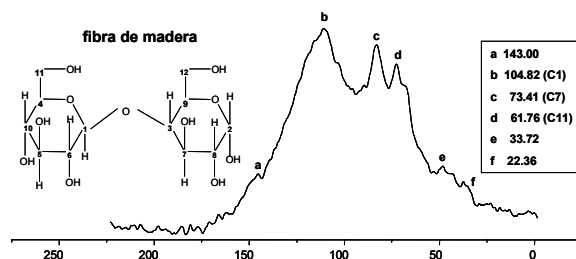
### Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

Para realizar este análisis se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JMS-5800LV. Las muestras se recubrieron con oro, previo al análisis para evitar carga estática.

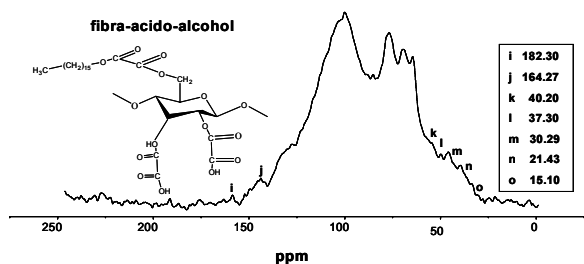
## RESULTADOS

En el análisis de cuantificación de grupos éster se encontró una cantidad significativa, como resultado de la modificación química (vía catalítica) de la fibra de madera, dicho valor fue de 84.34 %. Este valor se encuentra por arriba de los valores reportados en estudios previos.

Otro método para establecer la caracterización de los productos de esterificación es la evaluación mediante <sup>13</sup>C RMN. En la Figura 2 se observan las señales de los carbonos presentes en la molécula de celulosa, donde el pico b corresponde al carbono 1 (R-O); el pico c corresponde al carbono 7 y 8 (R-OH); el pico d corresponde al carbono 11 (CH<sub>2</sub>-OH); mientras que los picos a, e y f tal vez pertenezcan a los carbonos de la lignina. Por otro lado, en la Figura 3 se pueden observar dos picos en campo bajo, el primero, correspondiente al carbonilo del ácido oxálico (i) y el segundo, al carbonilo del éster (j). A campo alto se aprecia un grupo de picos correspondientes a la cadena alquílica del alcohol cetílico.

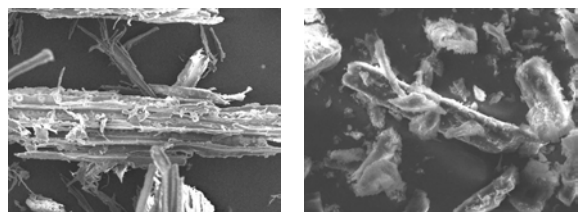


**Figura 2.** Espectro de NMR<sup>13</sup>C de fibra sin tratamiento químico.



**Figura 3.** Espectro de NMR<sup>13</sup>C de la mezcla fibra – ácido – oxalato- alcohol.

Por último, a las fibras previas y posteriores al tratamiento químico se les realizó un análisis mediante microscopía electrónica de barrido. En la Figura 4a, se puede observar claramente el tamaño y la estructura física de las fibras; mientras que en la Figura 4b, se puede observar que las fibras sufren poca degradación por el efecto del uso de un catalizador y se puede apreciar como las fibras se encuentran recubiertas debido a la modificación química.



**Figura 4.** Micrografías de: (a) fibra de madera sin tratamiento y (b) fibra tratada con ácido oxálico y alcohol cetílico vía catalítica

## CONCLUSIONES

En la cuantificación de grupos éster, se pudo apreciar un valor de gran relevancia, ya que en trabajos anteriores, los valores obtenidos solo alcanzaban el 40% de esterificación. Por otra parte se tuvieron importantes indicios de la ocurrencia de las reacciones de esterificación de manera clara mediante el análisis de <sup>13</sup>C NMR, los cuales se pueden apreciar claramente en las micrografías obtenidas por SEM

## Referencias

- 1 E.L. Jackson and C.S. Hudson, J. Am. Chem. Soc., **59**, 2049 (1937).
- 2 P. Lepoutre, S.H. Hui, and A.A. Robertson, J. Appl. Polym. Sci., **17**, 3143, (1973).
- 3 A. K., Bledzki and J. Gassan, Prog. Polym. Sci., **24**, 221 (1999).
- 4 S. Thiebaud & M. E. Borredon,(1995). Solvent-Free Wood Esterification With Fatty Acid Chlorides. Bioresource Technology **52** 169-173.