



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**TESIS:**

**ANÁLISIS FISCOQUÍMICO DE PROCESOS DE PRETRATAMINETO  
DE MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS PARA SU USO EN  
POLÍMEROS CONDUCTORES**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**RICARDO ALEJANDRO CASARRUBIAS CERVANTES**

**CD. MX.**

**2019**





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: CARLOS GUZMAN DE LAS CASAS

**VOCAL:** Profesor: RODOLFO ZANELLA SPECIA

**SECRETARIO:** Profesor: ALBERTO ROSAS ABURTO

**1er. SUPLENTE:** Profesor: OSCAR HERNANDEZ MELENDEZ

**2° SUPLENTE:** Profesor: HÉCTOR JAVIER MARTÍNEZ GRIMALDO

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO L-213, 1ER PISO, CONJUNTO E, EDIFICIO DE ING. QUÍMICA S.N., FACULTAD DE QUÍMICA**

**ASESOR DEL TEMA:**

ALBERTO ROSAS ABURTO

**SUSTENTANTE:**

RICARDO ALEJANDRO CASARRUBIAS CERVANTES

## **AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES A PROGRAMAS, FONDOS Y FINANCIAMIENTOS**

Investigación realizada gracias al financiamiento de los siguientes programas:

- a) Programa de Apoyos a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de DGAPA-UNAM PAPIIT IG100718.
- b) Programa de Apoyos a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de DGAPA-UNAM PAPIIT TA100818.
- c) Programa de Apoyos a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de DGAPA-UNAM PAPIIT IV100119.
- d) Facultad de Química-UNAM, Dr. Eduardo Vivaldo Lima PAIP 5000–9078.
- e) Facultad de Química-UNAM, Dr. Alberto Rosas Aburto PAIP 5000–9167.

## ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>10</b>
<b>CAPITULO 2. BAGAZO DE AGAVE.....</b>	<b>13</b>
<b>II.I    MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS .....</b>	<b>13</b>
<b>II.II   ORIGEN DEL BAGAZO DE AGAVE.....</b>	<b>14</b>
<b>II.III  BAGAZO DE AGAVE COMO RECURSO POTENCIAL.....</b>	<b>15</b>
<b>II.IV   EL USO DEL BAGAZO DE AGAVE COMO SUSTRATO PARA LA     PRODUCCIÓN DE BIOPOLÍMEROS.....</b>	<b>17</b>
<b>II.V    OBTENCIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS A PARTIR DE LA LIGNINA     PRESENTE EN EL BAGAZO DE AGAVE TEQUILERO.....</b>	<b>18</b>
<b>CAPITULO 3. POLIMERIZACIÓN .....</b>	<b>20</b>
<b>III.I   POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES .....</b>	<b>20</b>
<b>III.II  POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA (RDRP).....</b>	<b>23</b>
<b>III.III RAFT: POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA POR ADICION-     FRAGMENTACIÓN CON TRANFERENCIA DE CADENAS .....</b>	<b>25</b>
<b>III.IV  REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN.....</b>	<b>26</b>
<b>III.V   ESTERIFICACIÓN DE STEGLICH .....</b>	<b>27</b>
<b>CAPITULO 4. OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....</b>	<b>29</b>
<b>IV.I   OBJETIVO GENERAL .....</b>	<b>29</b>

IV.II	HIPÓTESIS.....	29
<b>CAPITULO 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>		<b>30</b>
V.I	METODOLOGÍA EMPLEADA .....	30
V.I	REACTIVOS.....	30
V.II	PRETRATAMIENTO DE LAS FIBRAS .....	33
V.III	SÍNTESIS DEL MACROCONTROLADOR .....	36
V.IV	POLIMERIZACIÓN DEL MACROCONTROLADOR (INSERCIÓN).....	41
V.I	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA .....	45
V.II	EXTRACCIÓN FINAL DE LA FIBRA CON INJERTO Y ANÁLISIS POR GRAVIMETRÍA.....	47
<b>CAPITULO 6. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIONES.....</b>		<b>49</b>
VI.I	CARACTERIZACIÓN DE LA FIBRA PRETRATADA .....	49
VI.II	CARACTERIZACIÓN DEL MACROCONTROLADOR .....	50
VI.III	CARACTERIZACIÓN DE FIBRAS GRAFTEADAS INJERTADAS .....	52
VI.IV	ANÁLISIS DE CONVERSIÓN.....	57
VI.V	RESULTADOS MASA DE POLÍMERO INSERTADO .....	58
VI.VI	DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	58
<b>CAPITULO 7. CONCLUSIONES.....</b>		<b>60</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>		<b>61</b>
<b>ANEXO A.....</b>		<b>63</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Producción de tequila de 2012 a 2018 (Consejo Regulador del Tequila). .....	11
Figura 2. Consumo de agave para fabricación de Tequila de 2012 a 2018 (Consejo regulador del Tequila). .....	11
Figura 3. Usos comunes y potenciales del bagazo de agave. ....	16
Figura 4. Gránulos de polihidroxicanoatos. ....	18
Figura 5. Estructura de la lignina. ....	19
Figura 6. Esquema de mecanismo de la reacción de iniciación para el proceso RAFT .....	25
Figura 7. Mecanismo de la formación e cadenas en la polimerización RAFT (pre-equilibrio) .....	26
Figura 8. Mecanismo de reacción general en la Esterificación de Steglich. ....	27
Figura 9. Mecanismo de reacción general en la Esterificación de Steglich. ....	27
Figura 10. Mecanismo de reacción general en la Esterificación de Steglich. ....	28
Figura 11. Mecanismo de reacción general en la Esterificación de Steglich empleando DMAP como catalizador. ....	28
Figura 12. Muestra de fibra A000 sin tratar. ....	31
Figura 13. NaHCO <sub>3</sub> y NaCl empleados en los pretratamientos. ....	32
Figura 14. Reactivo ocupado para soluciones NaOH. ....	32
Figura 15. Muestra de procedimiento de pretratamientos con agitación. ....	35
Figura 16. Tela filtro utilizada para filtrar la fibra A000 durante los lavados con agua. ....	35
Figura 17. Equipo, estufa de secado por calentamiento a 105 °C constantes marca Binder® empleada para el secado de muestras. ....	35

Figura 18. Equipo de inyección de N <sub>2</sub> .....	37
Figura 19. Equipo de reacción montada síntesis de macrocontrolador.....	38
Figura 20. Matraces después de la síntesis.....	38
Figura 21. Extracción Urea fibra A000-H <sub>2</sub> O100-312hrs .....	39
Figura 22. Extracción Urea fibra A000-NaHCO <sub>3</sub> 10-40°C.....	39
Figura 23. Extracción Urea fibra A000-NAOH10-40°C.....	39
Figura 24. Equipo de filtración a vacío con filtro de teflón .....	40
Figura 25. Estufa de vacío para secado de macrocontroladores .....	40
Figura 26. Inyección atmósfera de N <sub>2</sub> .....	43
Figura 27. Diseño de Experimentos Polimerización macrocontroladores.....	43
Figura 28. Viales antes del rompimiento y herramienta utilizada para rompimiento de viales para extracción de polímero para análisis. ....	44
Figura 29. Polímeros libres antes de la extracción con THF .....	44
Figura 30. Equipo de TGA Q550 de TAInstruments.....	46
Figura 31. Equipo de espectroscopia infrarroja FTIR Midac M1000.....	46
Figura 32. Polímero de estireno libre quebrado para 2do secado .....	47
Figura 33. Muestras de polímero durante los lavados con THF.....	48
Figura 34. Muestras de polímero después del lavado y secado. ....	48
Figura 35. Acercamiento del FTIR de materia prima y materiales pre-tratados en rango de 1200 a 2000 cm <sup>-1</sup> .....	49
Figura 36. Avance de tratamiento con Agua (A000-H <sub>2</sub> O100%-25°C).....	50
Figura 37. Avance pretratamiento Bicarbonato de Sodio (A000-NaHCO <sub>3</sub> 10%-40°C). ....	51
Figura 38. Avance pretratamiento con Hidróxido de Sodio (A000-NaOH10%-40°C). ....	51
Figura 39. Seguimiento fibra A000-H <sub>2</sub> O1000%-312 .....	53



Figura 40. Seguimiento fibra A000-NaHCO <sub>3</sub> 10%-40°C. ....	53
Figura 41. Seguimiento fibra A000-NaOH10%-40°C. ....	54
Figura 42. Comparativo de termogramas de fibras pretratadas. ....	55
Figura 43. Comparativo de curvas macrocontroladores utilizados en polimerización de estireno. ....	56
Figura 44. Caracterización por TGA fibra original A000.....	63
Figura 46. Caracterización por TGA fibra pretratada con NaHCO <sub>3</sub> a 10% m.....	63
Figura 47. Caracterización por TGA fibra pretratada con NaHCO <sub>3</sub> a 10% m con calentamiento a 40°C.....	64
Figura 48. Caracterización por TGA fibra pretratada con NaOH a 2% m.....	64
Figura 49. Caracterización por TGA fibra pretratada con NaOH a 10% masa.....	64
Figura 50. Caracterización por TGA fibra pretratada con NaOH a 10% masa con calentamiento a 40°C.....	64
Figura 51. Caracterización por TGA fibra pretratada con NaCl a 10% masa.....	64
Figura 52. Caracterización por TGA fibra pretratada con NaCl a 10% masa con calentamiento a 40°C.....	64
Figura 53. Caracterización por TGA fibra pretratada con agua (H <sub>2</sub> O).....	64

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición del bagazo de agave tequilero.....	15
Tabla 2. Los reactivos y sus características físicas. ....	31
Tabla 3. Reactivos ocupados para esterificación de la fibra y sus características físicas..	33
Tabla 4. Comparativo de resultados pretratamientos fibra A000 diferentes concentraciones y relación.....	34
Tabla 5. Masa teórica en gramos para la síntesis del macrocontrolador .....	36
Tabla 6. Masas reales en g. en cada matraz para la reacción. ....	37
Tabla 7. Tabla diseño de experimentos polimerización macrocontroladorres.....	42
Tabla 8. Tabla resultados Conversión-fibra .....	57
Tabla 9. Tabla resultados masa injertada de polímero .....	58

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Una de las principales fuentes de material renovable en la naturaleza son los residuos lignocelulósicos, que se compone de **lignina, hemicelulosa y celulosa**. Estos materiales lignocelulósicos están disponibles en diferentes tipos de fibras basados y no basados en madera. En este sentido, en México se generan residuos en los sectores agroindustrial y del papel y forestal, que pudieran ser aprovechados para obtener productos de mayor valor agregado.

En general la mayor parte de estos residuos se dispone por incineración, sin embargo, la biomasa resultante es abundante y normalmente se utiliza para ser convertida en biocombustibles, alimento animal, compostas y productos químicos, entre otros. El aprovechamiento de los desechos agroindustriales implica un beneficio en términos de impacto ambiental, al retirar estos desechos de la basura o confinamiento para su uso en productos donde se sustituyen materiales derivados del petróleo o de recursos no renovables, dentro de los mencionados anteriormente, se encuentra el denominado “bagazo” de *Agave tequilana* Weber variedad Azul. Este es otro residuo agroindustrial de gran volumen, aproximadamente entre las distintas variedades de tequila producido se estima que en el 2018 se produjeron alrededor de 263.5 millones de litros (**Figura 1**). Se estima que el 40 % de la masa de agave transformada en tequila acaba como residuo. Aunque la cifra varía en el tiempo, estamos hablando de alrededor de 1 millón de toneladas de agave que se procesan cada año. Como consecuencia se producen alrededor de 400 mil toneladas de residuos lignocelulósicos al año, derivado únicamente de la producción de tequila (**Figura 2**).

### Producción Total: Tequila y Tequila 100%

Volúmenes expresados a 40% Alc. Vol. millones de litros

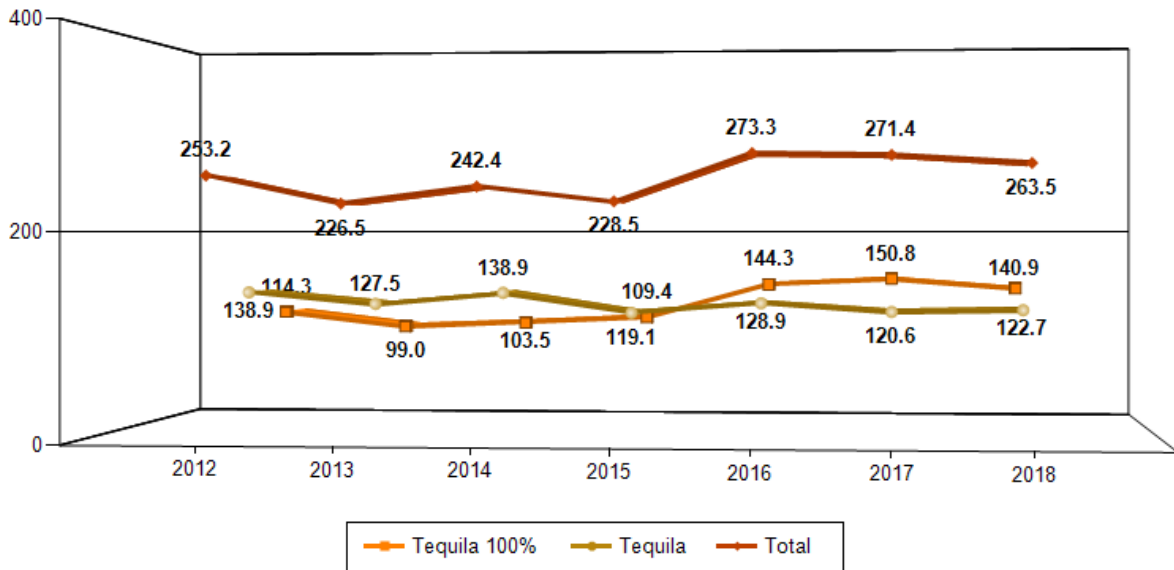


FIGURA 1. PRODUCCIÓN DE TEQUILA DE 2012 A 2018 (CONSEJO REGULADOR DEL TEQUILA).

### Consumo de Agave para Tequila y Tequila 100% de Agave

(miles de toneladas)

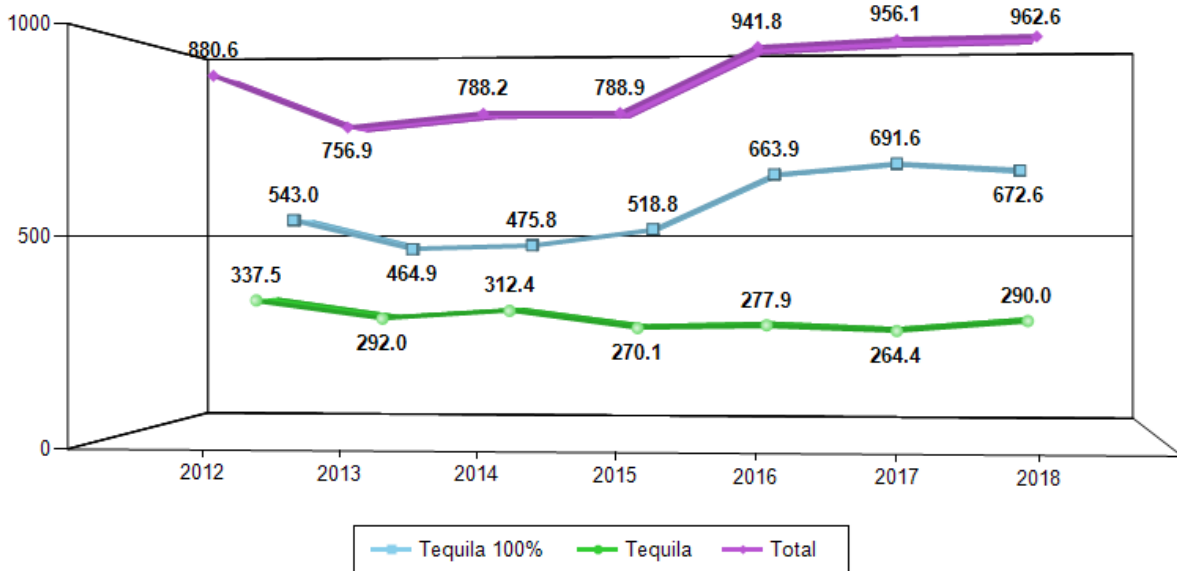


FIGURA 2. CONSUMO DE AGAVE PARA FABRICACIÓN DE TEQUILA DE 2012 A 2018 (CONSEJO REGULADOR DEL TEQUILA).

Hasta el momento se tiene conocimiento de que se han llevado a cabo estudios para proponer un remedio a la problemática del bagazo de agave tequilero; por ejemplo, en los últimos años, los estudios sobre la utilización de los materiales lignocelulósicos como refuerzo en termoplásticos y materiales compuestos termofijos están aumentando debido a las mejoras que las fibras naturales pueden proporcionar al producto, tales como baja densidad y biodegradabilidad, además del hecho de que estos materiales son de origen natural (renovables).

Sin embargo, no existe una solución definitiva, ya que todas las soluciones propuestas implican llevar a cabo un pretratamiento de las fibras residuales, generando a la par la producción de más residuos, por todo lo anterior podemos decir que resulta peor la solución que el problema de los residuos en sí. Por ese hecho la necesidad de desarrollar otras tecnologías y técnicas para su aprovechamiento resulta evidente. La mayoría de las investigaciones sobre el uso de los materiales lignocelulósicos, incluyendo el bagazo de *Agave tequilana* Weber var. Azul, han estado destinadas a la obtención de productos tales como alcoholes, ácidos orgánicos, compostas, papel, combustible, etc., siendo menor la cantidad de trabajos realizados para obtener otro tipo de productos finales como son los biopolímeros de uso de bagazo de agave tequilero que sean capaces de aprovecharlo como fuente de carbono para producir biopolímeros, enzimas, entre otros, generando un proceso económicamente atractivo.

## CAPITULO 2. BAGAZO DE AGAVE

### II.I MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS

La lignocelulosa es el material más abundante en nuestro planeta, se compone de celulosa, hemicelulosa y lignina principalmente, cuyas proporciones varían de la siguiente manera (valores aproximados): 20-55% celulosa, 16-85% de hemicelulosa y de 15 a 40% de lignina. (**Howard R.L., Abotsi E., Jansen van Renburg E.L., Howard S., 2003**)

La celulosa es un biopolímero formado por microfibras cristalinas insolubles que son muy resistentes a la hidrólisis enzimática. Su estructura es lineal y formada por subunidades de anhidro-glucosa unidas por enlaces beta ( $\beta$ ) glucosídico. En estas estructuras forman a su vez microfibrillas que, de igual manera, al unirse entre ellas por puentes de hidrogeno, forman principalmente arreglos cristalinos.

Por su parte, la hemicelulosa está compuesta de polímeros de pentosas y hexosas (**Bayer EA, Shinom L.J., Shoham Y, Lamed R., 1998**). Los principales sacáridos que la conforman son xilosa, glucosa, galactosa, arabinosa, ácido glucurónico, ácido 4-O-metil-glucurónico y, otros azúcares O-metilados en menor cantidad. A su vez, la hemicelulosa se une a la lignina por medio de enlaces cruzados.

En cuanto a la lignina, se le considera un polímero generado por la condensación al azar de los radicales libres de alcoholes aromáticos. Su degradación es difícil y protege a la celulosa y hemicelulosa de la hidrólisis enzimática por lo que se le considera un compuesto recalcitrante.

Por lo antes mencionado es que podemos considerar que los materiales lignocelulósicos tienen un gran potencial dado su bajo costo y abundancia.

## **II.II ORIGEN DEL BAGAZO DE AGAVE**

La industria tequilera en México, particularmente en Jalisco, es de suma importancia. La continua y creciente demanda del tequila da como resultado a la producción de millones de litros anuales de esta bebida, tal como se observa en la **Figura 1**. Sin embargo, aunado a este proceso de producción, se encuentra también la generación de residuos, siendo el bagazo uno de los principales (40% aprox.).

El bagazo que es la fibra del agave restante después de que se le ha extraído las azúcares, es decir, después de hornear, moler y fermentar en agua la piña del *Agave tequilana* Weber var. azul. Si bien es un residuo de origen orgánico y por lo tanto se considera biodegradable, cuando no se realiza un manejo adecuado del mismo puede pasar periodos prolongados para que de manera natural se descomponga y reintegre sus componentes al medio ambiente, en este proceso de descomposición descontrolada su principal problemática es la producción de lixiviados (líquido residual generado en depósitos controlados) que contaminan el suelo y el agua cambiando sus propiedades.

Por consecuencia el generar grandes volúmenes de este desecho y su disposición se ha vuelto un problema ambiental y económico.

El bagazo de agave tequilero está formado por fibras gruesas de 10 a 12 cm de largo (**Iñiguez-Covarrubias G, Lange SE, Rowell RM., 2001**) compuestas de celulosa, hemicelulosa y lignina principalmente, tal como se observa en la **Tabla 1**.

Se han efectuado investigaciones para evaluar la factibilidad del uso del bagazo de agave. Una de estas fue para hacer uso parcial del residuo para la alimentación de animales de ganado, en especial rumiantes (**Iñiguez-Covarrubias G, Lange SE, Rowell RM., 2001**). Por otro lado, también se ha investigado el uso de bagazo de agave para hacer papel (**Idagarra G., Ramos J., Zuñiga V., Sahin T., Young R., 1999**) para lo cual se emplearon técnicas de pulpeo mecánicas, químicas y biológicas. El estudio demostró que es factible esta aplicación, aunque se obtiene un papel con baja resistencia.

**TABLA 1. COMPOSICIÓN DEL BAGAZO DE AGAVE TEQUILERO.**

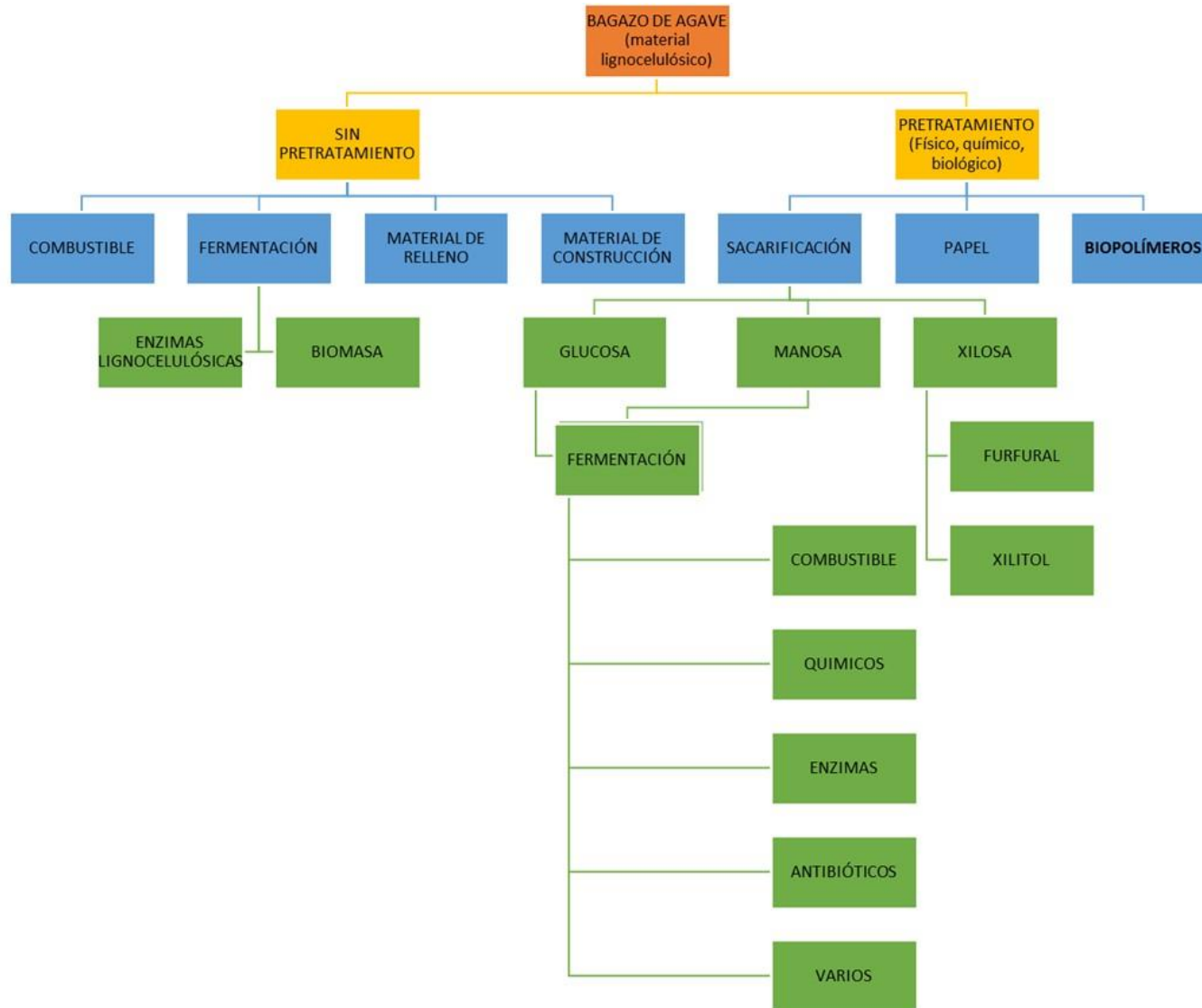
<i>Análisis</i>	<i>Valor</i>
Humedad (%)	71
pH	5.4
Materia orgánica (% Base seca)	91.2
Cenizas (% Base seca)	8.8
Carbono orgánico total (% Base seca)	50.6
Nitrógeno total (% Base seca)	0.53
Relación C:N	95.5
Fibra detergente neutra (% Base seca)	58.8
Fibra detergente ácida (% Base seca)	46.7
Hemicelulosa (% Base seca)	12.1
Celulosa (% Base seca)	41.9
Lignina (% Base seca)	7.2

Otras aplicaciones que se han intentado son como materiales aglomerados, en la fabricación de muebles y relleno de colchones, para fabricar ladrillos y como composta. Sin embargo, todavía no se cuenta con un proceso definitivo y económicamente atractivo para disponer de estos residuos, por lo que conviene seguir explotando otras opciones por ejemplo la síntesis para su aplicación en biopolímeros.

### **II.III BAGAZO DE AGAVE COMO RECURSO POTENCIAL.**

Tomando en cuenta las consideraciones expuestas en las secciones anteriores, a continuación, se plantean algunas opciones propuestas para utilizar el bagazo de agave en procesos para producir biopolímeros y compuestos de mayor valor agregado a partir de estas fibras de agave. En la **figura 3**, se presenta un resumen de los usos más comunes y los potenciales para el bagazo de agave.





**FIGURA 3. USOS COMUNES Y POTENCIALES DEL BAGAZO DE AGAVE.**

## II.IV EL USO DEL BAGAZO DE AGAVE COMO SUSTRATO PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOPOLÍMEROS

En este apartado se enfocará en las fibras del bagazo de agave y su potencial para aprovechar a este como sustrato para producir estos biomateriales. A continuación, se enumeran algunos ejemplos:

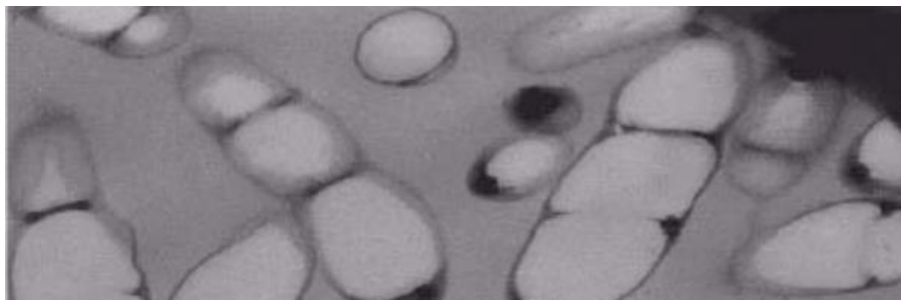
### *Melanina (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>)*

La melanina es un biopolímero complejo que se produce por un mecanismo de síntesis auto oxidativo de precursores activados, es decir que se da una conversión enzimática de sustancias fenólicas a sus equivalentes ortodifenólicos. Estas moléculas continúan oxidándose hasta formar quinonas con la subsiguiente polimerización que da lugar al pigmento final. Siendo la enzima clave la tirosinasa. Este compuesto se ha estudiado mucho en el proceso de pigmentación de la piel, aunque también tiene potencial para ser usada industrialmente en algunos productos como protectores solares, pigmentos, lentes, y plásticos con protección ultravioleta y como material conductor (**Pezzella A., Vogna D., Prota G., 2003**).

Además de estas melaninas sintéticas también existe la posibilidad de obtener melanina por medio de bacterias marinas melanogénicas. Esta estrategia podría dar lugar a que la producción y purificación de esta resultara más barata que las extracciones químicas de otras fuentes.

### *Polihidroxicanoatos (PHA's)*

Otro de los biomateriales de interés, que incluye a productos sintetizados por microorganismos o enzimas, son los llamados bioplásticos. Estos son los denominados, poliésteres ampliamente distribuidos en la naturaleza, que se acumulan intracelularmente en microorganismos en la forma de gránulos y que tienen características fisicoquímicas semejantes a los plásticos obtenidos de los derivados del petróleo, y a diferencia de estos últimos pueden ser biodegradados lo cual los hace muy interesantes desde el punto de vista ambiental.

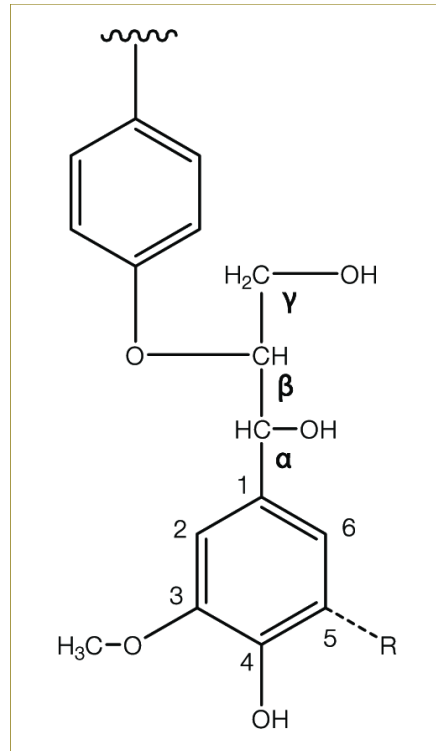


**FIGURA 4. GRÁNULOS DE POLIHIDROXIALCANOATOS.**

## **II.V OBTENCIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS A PARTIR DE LA LIGNINA PRESENTE EN EL BAGAZO DE AGAVE TEQUILERO**

Otra de las aplicaciones potenciales del bagazo de agave tequilero es para la obtención de compuestos fenólicos. El bagazo de agave por ser un material lignocelulósico también contiene lignina, la cual como se ha mencionado anteriormente, se remueve por medios físicos o químicos para separarla de las fibras celulósicas que son el material de mayor interés. Sin embargo, debido a su naturaleza química, varios autores coinciden en que es factible obtener compuestos aromáticos y químicos de bajo peso molecular a partir de la lignina (**Howard R.L., Abotsi E., Jansen van Renburg E.L., Howard S., 2003**).

Varios trabajos se han realizado para caracterizarlas en plantas leñosas, sin embargo, en materiales no leñosos, como es el caso del bagazo de agave, existe poca información al respecto (**Fenske JJ, Griffin DA., Penner MH., 1998**). Dichos componente fenólicos asociados a la pared celular de los materiales lignocelulósicos, que se liberan por efectos de los pretratamientos mencionados anteriormente, han sido objeto de numerosas investigaciones, repostándose principalmente las siguientes: guayacol, alcohol coniferílico, metoximetil fenol, ácido gálico, ácido cumárico, hidro benzaldehído, y demás hidrofenoles, benzifenoles y benzaldehídos, los cuales tienen gran potencial a nivel de uso industrial, ya que se pueden transformar en productos de interés como aromatizantes, fármacos e incluso polímeros sintéticos tales como resinas con formaldehído.



**FIGURA 5. ESTRUCTURA GENERAL DE LA LIGNINA.**

Es necesario evaluar alternativas para el uso eficiente de fuentes renovables, en especial, las de residuos generados de las agroindustrias, ya que existen muchas de éstas en nuestro país, tal es el caso del bagazo de agave tequilero en el estado de Jalisco.

Debido a su composición, el bagazo de agave tiene potencial para ser usado en aplicaciones alternas a las que comúnmente se les dan, tales como para la obtención de compuestos fenólicos a partir de la lignina y biopolímeros producidos por bacterias celulolíticas.

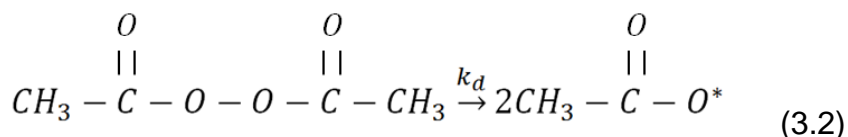
## CAPITULO 3. POLIMERIZACIÓN

### III.I POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES

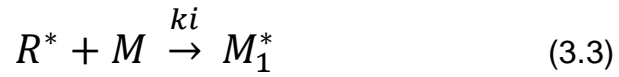
La polimerización por radicales libres es una reacción en cadena la cual consta de tres etapas: iniciación, propagación y terminación (**Cowie, Arrihi, 2007**).

#### Iniciación

La etapa de iniciación consiste en dos reacciones sucesivas. La primera es la generación de radicales libres, los cuales pueden ser formados mediante diferentes tipos de reacciones, como ejemplo se puede presentar la generación de radicales mediante una disociación de un compuesto llamado iniciador, que da como resultado dos fragmentos en el que cada uno tiene un electrón no apareado o radical. En la ecuación (3.1) se muestra como el iniciador ( $I$ ) se descompone en dos radicales ( $R^*$ ) con una constante de descomposición  $k_d$ . Por ejemplo, la ecuación (3.2) es la representación química de la descomposición del peróxido de acetilo representado como iniciador.

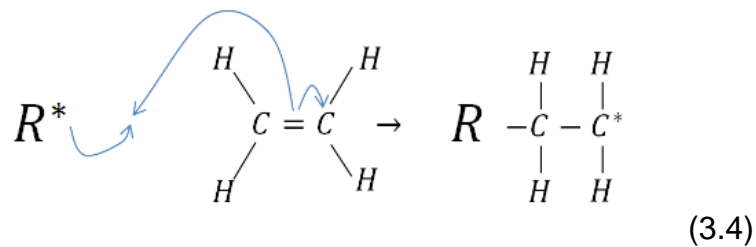


La segunda reacción es la adición del radical libre a una molécula del monómero ( $M$ ) para producir el radical polimérico de tamaño 1. El esquema se presenta en la ecuación (3.3):



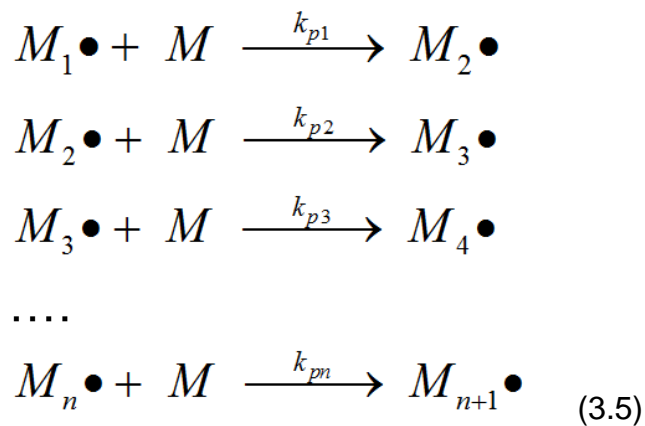
Donde  $k_d$  y  $k_j$  son las constantes de descomposición y de iniciación respectivamente.

En la ecuación (3.4) se representa el ataque del radical libre a la doble ligadura del monómero de etileno.

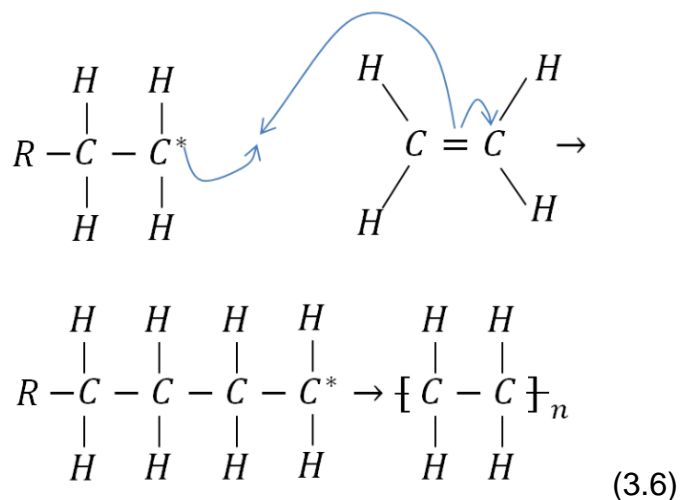


La segunda etapa es la propagación, la cual consiste en la adición sucesiva de monómero. Cada adición transforma al radical en otro radical, pero con un tamaño mayor. Las reacciones de propagación se muestran a continuación (3.5)

### Propagación



donde  $k_{pi}$  es la constante de rapidez de reacción del radical de tamaño  $i$ .

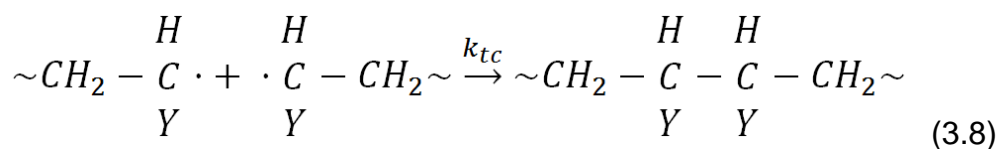
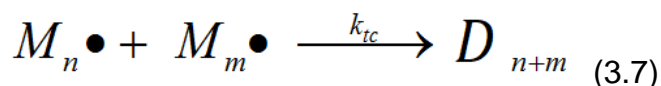


### Terminación

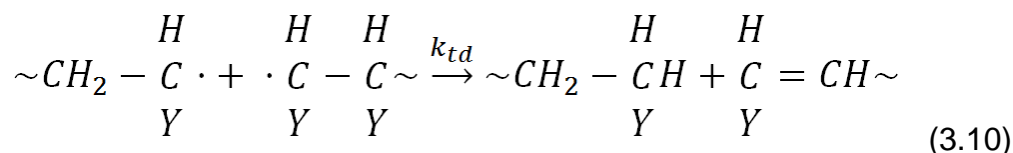
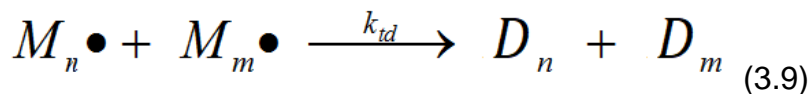
La tercera etapa de la reacción por radicales libres es la terminación del crecimiento de las cadenas.

Existen varias formas de terminación del crecimiento de cadena (trasferencia a monómero, a iniciador, etc.) pero la forma más común de terminación es cuando se encuentran y unen dos radicales poliméricos. Esta reacción biomolecular de terminación puede seguir dos caminos:

- a) Terminación por combinación, la cual da como resultado la formación de un polímero "muerto" ( $D$ ) con un tamaño igual a la suma de las unidades monoméricas de que constaba cada radical. Este mecanismo es representado en las ecuaciones (3.7) y (3.8).



- b) Terminación por desproporción, la cual da como resultado dos moléculas de polímero “muerto” ( $D$ ), una saturada y otra insaturada. Esto se representa en las ecuaciones (3.9) y (3.10).



La polimerización por radicales libres convencional (PRC) es la metodología más conocida y mejor consolidada para la producción de polímeros vinílicos u olefínicos. Este tipo de polimerización es compatible con una amplia variedad de monómeros, además de ser económicamente rentable para muchos productos, razón por la cual, la mayoría de los polímeros y copolímeros son producidos mediante esta tecnología.

### III.II POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA (PRC)

A pesar de las ventajas, la Polimerización Radicálica Controlada, por sus siglas PRC no permite ejercer un buen control sobre el peso molecular ( $M_n$ ), ni sobre la polidispersidad ( $\mathfrak{D}$ ), ni sobre la microestructura de las cadenas. Por esta razón, se han desarrollado nuevas tecnologías de polimerización por radicales. Estas técnicas se conocen por su nombre en inglés como *Reversible Deactivation Radical Polymerization* (RDRP) comúnmente conocidas como polimerizaciones radicálicas controladas. Estas nuevas vías de polimerización emplean algún tipo de componente químico conocido como controlador el cual coadyuva en el control de estas características de los polímeros en formación.



La característica distintiva de estas reacciones se presenta cuando mediante el uso de estos controladores, el equilibrio dinámico entre la reacción de propagación y la reacción entre el radical y el controlador adicionado se desplaza hacia las especies más estables que son las de las cadenas de polímero con el controlador o un fragmento de este adherido al extremo. A estas cadenas poliméricas bloqueadas en su extremo por el controlador se les llama “durmientes”. Si durante el proceso de polimerización se suspendiera la energía que mantiene la propagación de los radicales (calentamiento, luz u otra fuente de energía) estas cadenas dejarían de reaccionar. Si tiempo después para estas cadenas durmientes se reanudara el suministro de energía para promover la propagación de los radicales, estas cadenas son susceptibles de ser reactivadas para continuar con la polimerización. Lo anterior en contraste con la vía PRC la cual una vez terminada el polímero ya no es reactivo.

Estas especies durmientes tienen, por lo general, una concentración molar muy próxima del agente de control, lo que significa que cada molécula de agente de control generará una cadena y el producto queda altamente funcionalizado. Así las cadenas conservan la posibilidad de poder ser convertidas en macro radicales a voluntad y ser conservadas en esa forma por un tiempo mayor que los radicales formados por la vía PRC. Así la conservación de macro radicales en crecimiento en forma de especies durmientes da una clara ventaja en términos preparativos a otras formas de polimerización radicalica.

Las técnicas de RDRP tienen variantes según el tipo de compuesto o controlador empleado. Algunas de estas variantes (nombradas en inglés) son: *Atom Transfer Radical Polymerization* (ATRP), *Nitroxide Mediated Polymerization* (NMP), *Radical Addition Fragmentation Chain Transfer* (RAFT)

A continuación, centraremos la discusión en el proceso de polimerización controlada vía transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible.

### III.III RAFT: POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA POR ADICION-FRAGMENTACIÓN CON TRANSFERENCIA DE CADENAS

La polimerización vía transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible, de monómeros vinilo/divinilo (RAFT) se diferencia de otras técnicas RDRP por utilizar compuestos azufrados que actúan como agentes de transferencia de cadenas reversibles, conocidos como agentes RAFT. Esta tecnología desarrollada a finales del siglo XX por el Dr. Graeme Moad, Dr. Ezio Rizzardo y el Dr. San H. Thang es una de las más empleadas tanto en investigación como a nivel industrial. Así en las polimerizaciones controladas por este tipo de agentes, llamadas polimerizaciones RAFT, se actúa sobre una reacción de transferencia de cadena reversible que transforma a los macro radicales (A) en macroagentes RAFT (B) (Keddie, D.J., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S.H., 2012).

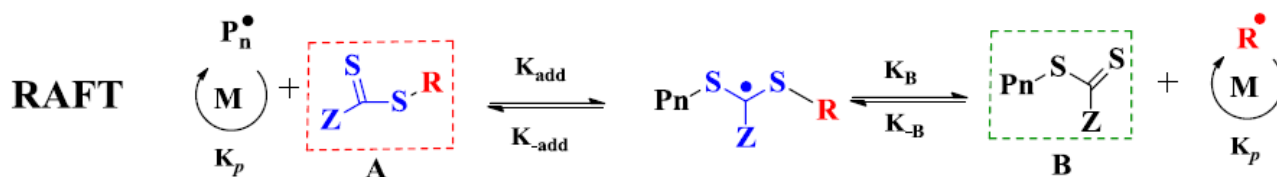


FIGURA 6. ESQUEMA DE MECANISMO DE LA REACCIÓN DE INICIACIÓN PARA EL PROCESO RAFT

La polimerización RAFT solo se produce si en el medio de reacción de la polimerización por radicales libres tipo convencional se introduce un reactivo o sustancia del tipo ditioesteres, tritiocarbonato, xanato o dicarbonatos ejemplificados en la **Figura 6**. Estas sustancias se usan en muy pequeñas cantidades (menor del 1% en peso), con relación al monómero. Como se aprecia en la **Figura 7**, estas sustancias reaccionan por medio de adición radicalica de las cadenas de propagación en el doble enlace S=C y forman un radical intermediario centrado en el átomo de carbono.

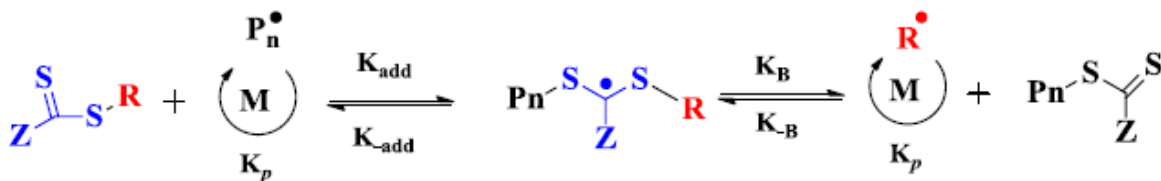


FIGURA 7. MECANISMO DE LA FORMACIÓN DE CADENAS EN LA POLIMERIZACIÓN RAFT (PRE-EQUILIBRIO)

El principio de la polimerización RAFT se basa en la fragmentación de este radical hacia la formación de otro radical de tipo re-iniciante  $R^*$  y la regeneración del fragmento, ahora con un sustituyente polimérico.

### III.IV REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN

Los ésteres se obtienen mediante la reacción de alcoholes o fenoles con ácidos o con derivados de éstos, especialmente cloruros de ácido o anhídridos. Cuando la formación de ésteres se lleva a cabo utilizando ácidos carboxílicos o sus derivados debería de especificarse que se trata de ésteres carboxílicos o carboxilatos, ya que hay otros tipos de ésteres como sulfatos, fosfatos, sulfonatos, etc. Para este trabajo al hablar de ésteres nos referimos a ésteres carboxílicos. Dentro de las reacciones para formar ésteres esta la hidrólisis ácida que consiste en el uso de ácidos fuertes como catalizadores, a temperaturas moderadas bajo condiciones de reflujo. Siempre y cuando el ácido, pero principalmente el alcohol, puedan tolerar estas condiciones se puede llevar a cabo.

Sin embargo, en muchas ocasiones no se emplean alcoholes sino sustratos con grupos hidroxilo a los que se desea injertar mediante una esterificación un grupo ácido o algún otro grupo funcional y donde no es posible emplear la hidrólisis ácida. Para ello, se emplean otro tipo de esterificaciones como la de Steglich.

### III.V ESTERIFICACIÓN DE STEGLICH

La *Esterificación de Steglich* es una reacción que se lleva a cabo bajo condiciones menos agresivas de oxidación, de acidez y de temperatura, que la hidrólisis ácida. Esta ruta de esterificación permite la conversión aún en sustratos con grupos hidroxilo y al emplear ácidos débiles o poco lábiles. Es uno de los métodos más convenientes para la formación de ésteres tipo *ter-butil*, ya que el *ter-Bu OH* tiende a formar carbocationes e isobutenos después de la eliminación subsecuente en las condiciones empleadas en la *Esterificación de Fischer*.

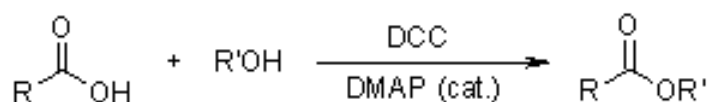


FIGURA 8. MECANISMO DE REACCIÓN GENERAL EN LA ESTERIFICACIÓN DE STEGLICH.

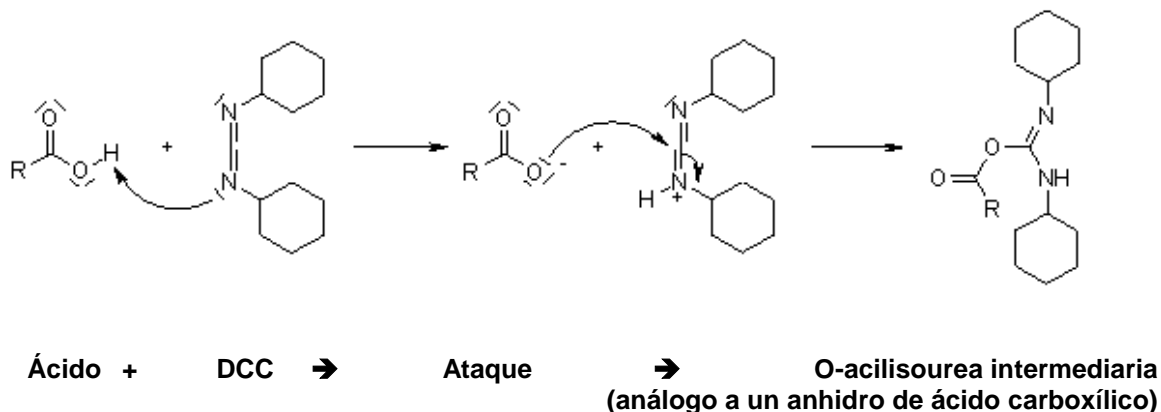
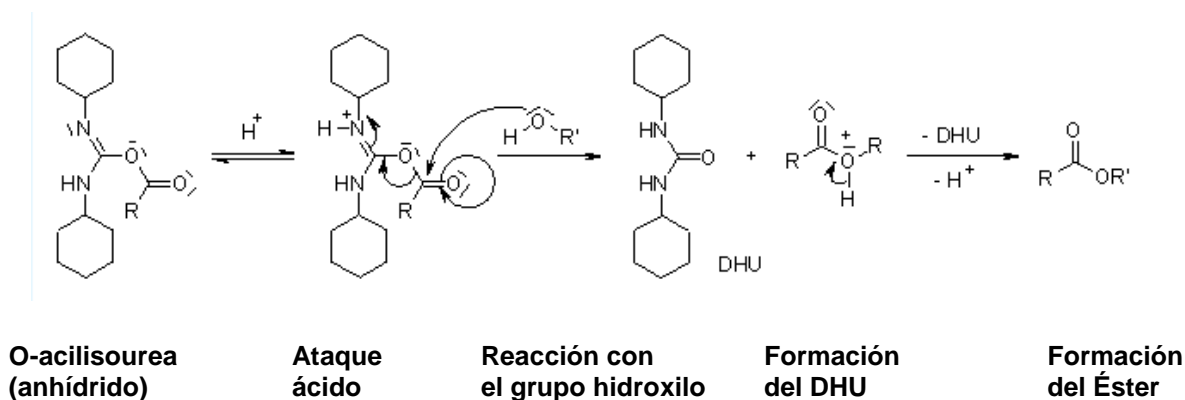


FIGURA 9. MECANISMO DE REACCIÓN GENERAL EN LA ESTERIFICACIÓN DE STEGLICH.

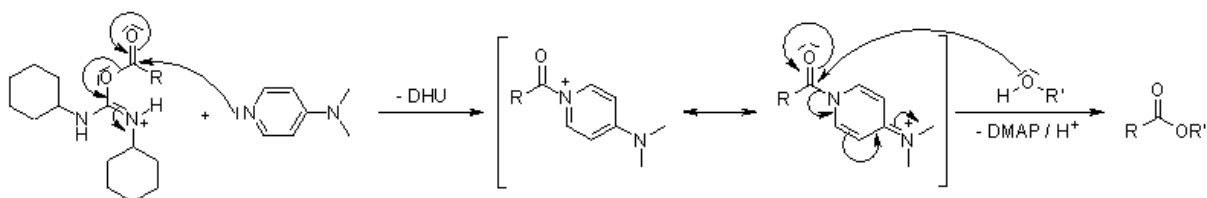
La dicitclohexilcarbodiimida (DCC) y el ácido carboxílico son capaces de formar una O-acilisourea intermediaaria, la cual ofrece una reactividad similar a la correspondiente de un anhídrido carboxílico derivado de un ácido. El alcohol puede ahora adicionarse al ácido carboxílico activado para formar la dicitclohexilurea (DHU) que es más estable y junto con éste el éster. En el laboratorio, la reacción con ácidos carboxílicos y DCC puede llevar a la formación de amidas las cuales no continúan con el mecanismo mostrado en las figuras 9 y 10. Esto sucede cuando hay presencia de agua o humedad en la reacción, por ello se llevan a cabo en medio anhidro.



**FIGURA 10. MECANISMO DE REACCIÓN GENERAL EN LA ESTERIFICACIÓN DE STEGLICH**

Por otro lado, la adición de aproximadamente del 5 % en mol, respecto del ácido, de 4-N,N-dimetilaminopiridina (DMAP), como catalizador es crucial para una formación de ésteres por esta vía.

Una explicación del por qué en la esterificación de Steglich se emplea DMAP, sugiere que este trabaja como un nucleófilo fuerte a comparación del alcohol. De esta forma las reacciones con la O-acilisourea llevan a la formación de una amida reactiva (“éster activo”). Este intermediario no puede formar productos intramoleculares adicionales, pero puede reaccionar rápidamente con grupos hidroxilo (-OH) de alcoholes o ácidos débiles. El DMAP actúa como un agente de transferencia acílica en ese sentido:



**FIGURA 11. MECANISMO DE REACCIÓN GENERAL EN LA ESTERIFICACIÓN DE STEGLICH EMPLEANDO DMAP COMO CATALIZADOR.**

## **CAPITULO 4. OBJETIVOS E HIPÓTESIS**

### **IV.I OBJETIVO GENERAL**

Este trabajo tiene como objetivo analizar las modificaciones químicas y físicas mediante en uso de técnicas analíticas de caracterización que sufren muestras de fibras de materiales lignocelulósicos provenientes del agave tequilero y que son subproductos de procesos tequileros al ser sometidas a distintos procesos de pretratamiento y cómo afecta su grado de inserción (grafting) de monómero de estireno sobre la fibra empleando el proceso de esterificación de Steglich con un agente de polimerización RAFT.

### **IV.II HIPÓTESIS**

Al pretratar fisicoquímicamente las muestras de las fibras de agave contenidas en el bagazo se podrán eliminar grupos de bajo peso molecular como es la hemicelulosa, y se expondrán en reactividad ciertos grupos funcionales hidroxilo (-OH), los cuales se pretenden esterificar mediante la reacción de Steglich con un controlador RAFT ácido, para después hacer crecer desde éste cadenas poliméricas de estireno (inserción).

## CAPITULO 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### V.I METODOLOGÍA EMPLEADA

Se revisaron en la literatura los métodos reportados de pretratamiento de materiales lignocelulósicos para su uso como fibras reforzantes de poliestireno, enfocados principalmente en agave. Se seleccionó una fibra comercial que BioSolutions, emplea como intermediario en sus productos y que fue proporcionada por Rheomod de México S.A.P.I. de C.V. Este residuo, procedente de la mezcla de bagazos del agave azul provenientes de distintas casas tequileras, es molido por el proveedor hasta un tamaño de partícula menor a 70 mesh (270 micras). A esta muestra nosotros le denominamos **A000**. El suministro de una cantidad suficiente de residuo para toda la experimentación nos garantiza no tener variaciones de propiedades debido a cambios de lote, muy común en los residuos lignocelulósicos. Se caracterizaron muestras de fibra del bagazo original y muestras de fibra de bagazo pretratado.

### V.I REACTIVOS

Los reactivos que se utilizaron tanto en la preparación de los pretratamientos, así como en la preparación de macrocontrolador de fibra RAFT, fueron adquiridos a través de Sigma Aldrich y J. T. Baker. El agua desionizada presentaba una conductividad eléctrica menor a  $0.10 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  y fue obtenida mediante filtración por membranas en la FQ UNAM.

El bicarbonato de sodio y el cloruro de sodio fueron utilizados de marcas comerciales para uso en casa. La razón de usar estos reactivos es debido a que se utilizarían en cantidades considerables para pretratar las muestras de fibra de bagazo de agave (**Tablas 2 y 3, Figuras 12, 13 y 14**).

TABLA 2. LOS REACTIVOS Y SUS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS.

<b>Reactivos</b>	<b>P.M. (g mol<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\rho</math> (g mL<sup>-1</sup>)</b>
<b>Hidróxido de Sodio (NaOH)</b>	39.99	2.1
<b>Bicarbonato de Sodio (NAHCO<sub>3</sub>)</b>	84	2.173
<b>Cloruro de Sodio (NaCl)</b>	58.44	2.16
<b>Agua Desionizada (H<sub>2</sub>O)</b>	18	0.958



FIGURA 12. MUESTRA DE FIBRA A000 SIN TRATAR.





FIGURA 13.  $\text{NaHCO}_3$  Y  $\text{NaCl}$  EMPLEADOS EN LOS PRETRATAMIENTOS.



FIGURA 14. REACTIVO OCUPADO PARA SOLUCIONES  $\text{NaOH}$ .

**TABLA 3. REACTIVOS OCUPADOS PARA ESTERIFICACIÓN DE LA FIBRA Y SUS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS**

<i>Reactivos</i>	<i>P.M.</i> <i>(g mol<sup>-1</sup>)</i>	<i>ρ</i> <i>(g mL<sup>-1</sup>)</i>	<i>P. Fusión</i> <i>(°C)</i>	<i>P.</i> <i>Ebullición</i> <i>(°C)</i>
<b>Agente RAFT</b>				
<b>Ácido 4-Ciano-4-(fenilcarbonotiolitio)pentanoico</b>	279.38	---	94-98	---
<b>4-Dimetilaminopiridina (DMAP)</b>	122.17	---	110-113	162 (50 mmHg)
<b>N, N'Diciclohexil carbodiimida (DCC)</b>	206.33	1.32	---	122
<b>Diclorometano</b>	84.93	1.33	-95	40

## V.II PRETRATAMIENTO DE LAS FIBRAS

A continuación, se describe la técnica experimental tanto en frío, como en caliente realizada en todos los pretratamientos:

- 1) Se pesaron 220 g de fibra seca código "A-000".
- 2) Se prepararon las disoluciones de NaOH al 2 % y al 10 % m/v, NaCl y NaHCO<sub>3</sub> al 10 % m/v conforme a la **Tabla 4**.
- 3) Dependiendo si el pretratamiento es en frío o caliente se llevó a cabo de la forma siguiente (**Figura 15**):
  - a. En el pretratamiento en caliente en la parrilla de calentamiento con agitación se levanta la temperatura hasta alcanzar 40°C.
  - b. En el pretratamiento en frío la muestra se mantiene en 25°C únicamente con agitación constante.
- 4) Se vaciaron sobre la solución la masa de fibra y se mantuvo la agitación constante por el tiempo del pretratamiento.
- 5) Al término de la reacción (8 horas a temperatura ambiente y 4 horas a 40°C) se dejó de calentar en el caso de las muestras en caliente y al final se dejaron de agitar las muestras al alcanzar la temperatura ambiente.

- 6) Se filtró la disolución empleando una tela de 150 hilos/centímetro y se tomó el residuo para posteriormente refrigerarlo para su análisis (**Figura 16**).
- 7) Se neutralizaron los residuos de la disolución.
- 8) Se hicieron lavados de la masa filtrada con agua desionizada hasta quitar todo residuo de disolución y al alcanzar pH de 7.
- 9) Se depositó la masa de fibra neutra sobre una charola de aluminio y se dejó secar por 24 horas a temperatura ambiente.
- 10) Para asegurar sequedad total en la fibra, se sometió a secado en estufa de calentamiento a 105 °C por 24 horas. Se pesó la muestra para determinar el rendimiento del proceso (**Figura 17**).

**TABLA 4. COMPARATIVO DE RESULTADOS PRETRATAMIENTOS FIBRA A000 DIFERENTES CONCENTRACIONES Y RELACIÓN**

Tratamiento	Concentración (%m/v)	Temperatura °C	Relación Fibra/Soluto	Observaciones
NaOH	2%	25	1:15	Después de la reacción la fibra fue lavada con 6 L de Agua desionizada hasta alcanzar pH de 7
	2%	40	1:15	
	10%	25	1:15	Después de la reacción se prosiguió a lavar la fibra con 6 L de Agua desionizada hasta alcanzar pH de 7 (neutro).
	10%	40	1:15	
H2O (Agua)	100%	25	1:6	Esta fibra no se lavó ya se encontraba neutra para el secado, pero cabe resaltar que durante la reacción estuvo en un reactor cerrado a temperatura ambiente
NaHCO <sub>3</sub>	10%	25	1:10	Después de la reacción se lavó la fibra con 4 L de agua desionizada hasta alcanzar pH 7
NaHCO <sub>3</sub>	10%	40	1:10	
NaCl	10%	25	1:10	Después de la reacción se lavó la fibra con 2 L de agua desionizada hasta alcanzar pH 7
NaCl	10%	40	1:10	



**FIGURA 15. MUESTRA DE PROCEDIMIENTO DE PRETRATAMIENTOS CON AGITACIÓN.**



**FIGURA 16. TELA FILTRO UTILIZADA PARA FILTRAR LA FIBRA A000 DURANTE LOS LAVADOS CON AGUA**



**FIGURA 17. EQUIPO, ESTUFA DE SECADO POR CALENTAMIENTO A 105 °C CONSTANTES MARCA BINDER® EMPLEADA PARA EL SECADO DE MUESTRAS.**

### V.III SÍNTESIS DEL MACROCONTROLADOR

El macrocontrolador se formó a partir del proceso de esterificación de Steglich entre la fibra tratada y un controlador RAFT comercial. Cada macrocontrolador se obtuvo siguiendo la siguiente metodología. Se emplearon solo algunas fibras tratadas, las cuales se seleccionaron después de caracterizar las fibras tratadas.

Los macro controladores sintetizados en base a fibra pretratada fueron:

- Fibra pretratada: **A000-H2O100%-312hrs-25°C**
- Fibra pretratada: **A000-NaHCO310%-40°C**
- Fibra pretratada: **A000-NaOH10%-40°C**

A continuación, se muestra un resumen con las cantidades en masa teóricas y las que se pesaron para la síntesis del macrocontrolador; así como algunas observaciones.

**TABLA 5. MASA TEÓRICA EN GRAMOS PARA LA SÍNTESIS DEL MACROCONTROLADOR**

<b>Reactivo</b>	<b>Cantidad (g)</b>
Muestra de Fibra (A-000-tratada)	0.2602 g
Ácido 4-Ciano-4-(fenilcarbonotioiltio)pentanoico (RAFT)	0.1000 g
4-Dimetilaminopiridina (DMAP)	0.0039 g
N, N´Diciclohexil carbodiimida (DCC)	0.1749 g
Diclorometano (DCM)	14.6077 g

**TABLA 6. MASAS REALES EN G. EN CADA MATRAZ PARA LA REACCIÓN.**

A000-H2O100%-312-25°C					
<b>Reactivo</b>	A-000-tratada	RAFT	DMAP	DCC	DCM
<b>Cantidad (g)</b>	0.2618 g	0.1027 g	0.0039 g	0.1776 g	11 ml + *11 ml
A000-NaHCO310-40°C					
<b>Reactivo</b>	A-000-tratada	RAFT	DMAP	DCC	DCM
<b>Cantidad (g)</b>	0.2618 g	0.1027 g	0.0046 g	0.1749 g	11.5 ml + *8 ml
A000-NaOH10%-40°C					
<b>Reactivo</b>	A-000-tratada	RAFT	DMAP	DCC	DCM
<b>Cantidad (g)</b>	0.2612 g	0.1010 g	0.004 g	0.1905 g	11 ml + *11 ml

Se emplearon matraces Erlenmeyer de 20 ml y se le fue agregando la cantidad necesaria de reactivo, conforme se registró en la **Tabla 6**.

1. Preparación de los matraces. Los matraces fueron pesados en balanza analítica y se montaron en el equipo de inyección de N<sub>2</sub> (**Figura 18**).



**FIGURA 18. EQUIPO DE INYECCIÓN DE N<sub>2</sub>**

2. Se pesaron y adicionaron los reactivos al matraz (**Tabla 6**).
3. Los matraces se colocaron en baño de hielo a (0°C) y se inertizaron mediante inyección de N<sub>2</sub> en sistema abierto durante 10 minutos. Posteriormente se dejaron reaccionando por 48 horas con agitación (**Figura 19**).



**FIGURA 19. EQUIPO DE REACCIÓN MONTADA SÍNTESIS DE MACROCONTROLADOR**

4. Posteriormente al término de la reacción, se sacan los matraces del baño de hielo. En este caso se observaron dos fases (**Figura 20**).

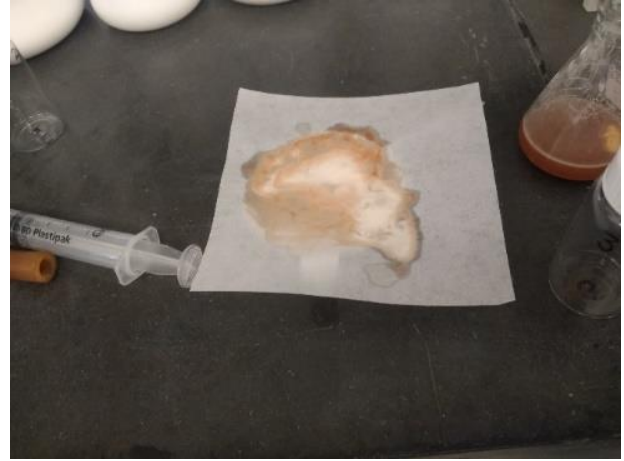


**FIGURA 20. MATRACES DESPUÉS DE LA SÍNTESIS**

5. Se extrajo la urea con una pipeta Pasteur. La presencia de este compuesto es un indicador del avance de reacción (**Figuras 21 a 23**).



**FIGURA 21. EXTRACCIÓN UREA FIBRA A000-H2O100-312HRS**



**FIGURA 22. EXTRACCIÓN UREA FIBRA A000-NAHCO310-40°C**



**FIGURA 23. EXTRACCIÓN UREA FIBRA A000-NAOH10-40°C**

6. Después de la extracción de la urea se lavó con agua desionizada y se filtró el macrocontrolador restante por medio de filtración a vacío con filtro tipo *Gooch* con malla de teflón (**Figura 24**).





**FIGURA 24. EQUIPO DE FILTRACIÓN A VACÍO CON FILTRO DE TEFLÓN**

7. Después a cada preparado de fibra se le removió en DCM excedente en estufa de vacío (10 in Hg), a Tamb (20 °C), por 48 horas (**Figura 25**).



**FIGURA 25. ESTUFA DE VACÍO PARA SECADO DE MACROCONTROLADORES**

Para la purificación del macrocontrolador a cada fibra se le hicieron 3 lavados con los siguientes disolventes a temperatura ambiente:

- Pentano. Para remover componentes orgánicos no polares dispersos. Se llevan a cabo tres lavados empleando 5 ml en cada uno.
- Estireno. Ya que es el monómero por emplear, y este extraería materia orgánica de la fibra, se decidió hacer un lavado, ya que en la siguiente etapa se seguirá gravimétricamente la inserción de estireno. Se llevan a cabo tres lavados empleando 5 ml en cada uno.
- Tetrahidrofurano (THF). Al final se disolverá el poliestireno en THF empleando THF. Por ello, se somete a la fibra a un lavado con este solvente. Se llevan a cabo tres lavados empleando 5 ml en cada uno.

#### V.IV POLIMERIZACIÓN DEL MACROCONTROLADOR (INSERCIÓN)

Para la polimerización se realizaron una serie experimentos, para evaluar el efecto de cada componente:

- a) Polimerización de estireno por radicales libres (FRP),
- b) Polimerización controlada de estireno por agente RAFT (PS-RAFT),
- c) Polimerización por radicales libres en presencia de fibra de agave pretratada con agua (FIBRA-FRP),
- d) Polimerización de estireno controlada en presencia de macrocontrolador de fibra pretratada con agua (MACROH<sub>2</sub>O-PS),
- e) Polimerización de estireno controlada en presencia de macrocontrolador de fibra pretratada con bicarbonato de sodio (MACRO-NAHCO<sub>3</sub>-PS),
- f) Polimerización de estireno controlada en presencia de macrocontrolador de fibra pretratada con hidróxido de sodio (MACRO-NAOH-PS).

El diseño de los experimentos anteriormente mencionados se detalla en la **Tabla 7**.

Es importante señalar que se utilizó un macrocontrolador sintetizado previamente mediante otra metodología basado en lignina aislada, el cual fue proporcionada por un colega, sirviendo este como un punto de referencia para el análisis de resultados.

**TABLA 7. TABLA DISEÑO DE EXPERIMENTOS POLIMERIZACIÓN MACROCONTROLADORRES**

Viales (#)	Experimento	Fibra Pretratada	Estireno (g)	AIBN (g)	RAFT (g)	MACRO-CONTROLADOR FIBRA (g)	MACRO-CONTROLADOR LIGNINA (g)	Fibra de agave (g)
1	FRP	-----	2.0	0.006	-----	-----	-----	-----
2	PS RAFT	-----	2.0	0.006	0.011	-----	-----	-----
3	FIBRA-FRP	-----	2.0	0.006	-----	-----	-----	0.150
4	FIBRA-PS-RAFT	-----	2.0	0.006	0.011	-----	-----	0.150
5	MACRO- H2O-PS	A000-H2O10-TAMB-312H	2.0	0.006	-----	0.150	-----	-----
6	MACRO-NAHCO3-PS	A000-NaHCO310-40C	2.0	0.006	-----	0.1500	-----	-----
7	MACRO-NAOH-PS	A000-NaOH10-40C	2.0	0.006	-----	0.150	-----	-----
8	MACRO-LIGNINA	-----	2.0	0.006	-----	-----	0.070	-----

Cabe señalar que todos los viales se taparon, cerraron a presión y se inertizaron usando atmosfera de N<sub>2</sub>, ilustrado en la **Figura 26**.



**FIGURA 26. INYECCIÓN ATMÓSFERA DE N<sub>2</sub>**

Para el montaje del equipo de polimerización de los macrocontroladores se hizo un acomodo en un bloque de calentamiento de viales marca *Thermo Scientific/ Multi Block Heater*, para llevar a cabo la polimerización controlada a una temperatura de 60 °C, tal como se muestra en la **Figura 27**.



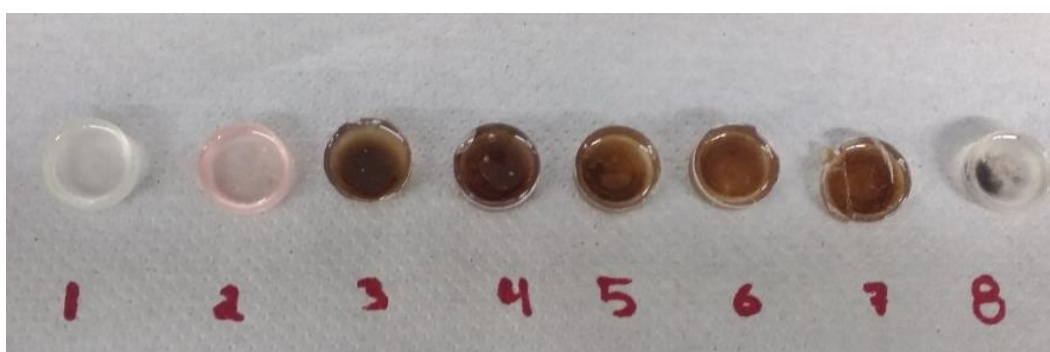
**FIGURA 27. DISEÑO DE EXPERIMENTOS POLIMERIZACIÓN MACROCONTROLADORES.**

Posteriormente las muestras se sometieron a un secado en estufa de vacío dejándolas dentro de los viales a una presión de vacío de 10" de Hg por 48 horas y a una temperatura de 50 °C aproximadamente, lo anterior con el fin de terminar la reacción de polimerización del monómero de estireno.

Después del secado de las muestras de polímero, se extrajeron las muestras de material polimerizado. Este procedimiento se ejemplifica en las **Figuras 28 y 29**.



**FIGURA 28. VIALES ANTES DE LA EXTRACCIÓN Y HERRAMIENTA UTILIZADA PARA ROMPIMIENTO DE VIALES DURANTE LA EXTRACCIÓN DE POLÍMERO PARA ANÁLISIS.**



**FIGURA 29. POLÍMEROS LIBRES ANTES DE LA EXTRACCIÓN CON THF**

## V.I TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA

Las fibras antes y después del pretratamiento se caracterizaron por:

- Análisis Termogravimétrico (TGA):
  - Se emplea para establecer la identificación de los componentes del residuo de bagazo antes y después del pretratamiento por medio de incineración, por ejemplo: celulosa, lignina, hemicelulosa y materiales solubles. También se emplea en la caracterización de los injertos con polímero.
  - Condiciones. TGA Q550 de TAInstruments:
    - Muestra: Aproximadamente 10 mg.
    - Condiciones de calentamiento:  
Temperatura ambiente hasta 700 °C a 10 °C/ min en flujo de N<sub>2</sub>. Desde 700 °C hasta 900 °C a 10 °C/min en flujo de aire.
    - Flujo de balanza: 40 ml/ min.
    - Flujo de Purga: 20 ml/min.



**FIGURA 30. EQUIPO DE TGA Q550 DE TAINSTRUMENTS.**

- Espectroscopía de infrarrojo (FTIR):
  - Se emplea como un método de cuantificación y de caracterización cualitativa para determinar la composición de las fibras y su grado de inserción del controlador.
  - Condiciones. MIDAC Serie M1000 con reflectancia total atenuada o por sus siglas en inglés, *Attenuated Total Reflectance (ATR)* marca *PIKE®*:
    - El blanco (background) y el análisis de cada muestra se corren bajo las mismas condiciones.
    - Scans: 128
    - Rango del espectro: 4000 hasta 700  $\text{cm}^{-1}$ .
    - Ganancia: 1.0
    - Resolución: 4  $\text{cm}^{-1}$ .



**FIGURA 31. EQUIPO DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA FTIR MIDAC M1000.**

## V.II EXTRACCIÓN FINAL DE LA FIBRA CON INJERTO Y ANÁLISIS POR GRAVIMETRÍA.

Después de la extracción de polímero de estireno fuera de los viales, debido a que las muestras ya se encontraban en estado sólido, se rompieron conservando todos los fragmentos de la muestra de polímero. Después de la extracción del polímero se tomaron los datos en peso de las muestras en balanza analítica para su posterior tratamiento de datos.



**FIGURA 32. POLÍMERO DE ESTIRENO FUERA DE LOS VIALES PARA 2DO SECADO**

Posteriormente las muestras fueron puestas nuevamente a secar en la estufa de vacío a 50 °C y 50" de Hg por 48 horas, lo anterior con la finalidad de aumentar el área de evaporamiento para que el poliestireno secase por completo.



Posteriormente después del 2do secado de las muestras con polímero de estireno. Para ello se utilizaron 8 viales nuevos, los cuales se lavaron y secaron con acetona garantizando así que no estuvieran contaminados, posteriormente se agregó las muestras de cada polímero en su respectivo número de vial; después se hizo el lavado con THF con la finalidad de remover el polímero de estireno libre y obtener la fibra con injerto (*grafting*).

En total se hicieron 6 lavados con 12 ml de Tetrahidrofurano (THF), grado analítico con agitación vigorosa.



**FIGURA 33. MUESTRAS DE POLÍMERO DURANTE LOS LAVADOS CON THF.**

Después de los lavados se sometieron de nuevo las muestras de fibra a un secado en estufa de vacío a 50 °C y 10 in Hg por 48 horas.

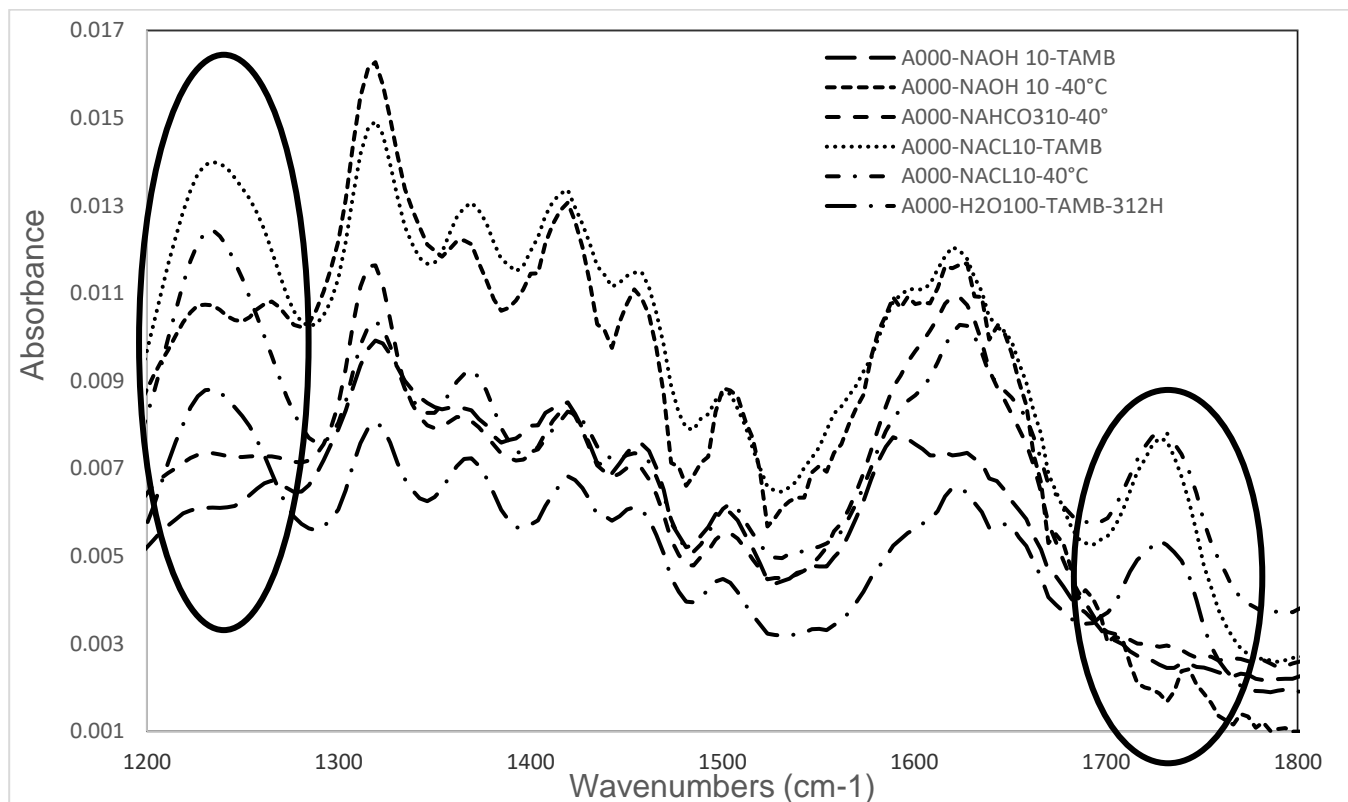


**FIGURA 34. MUESTRAS DE POLÍMERO DESPUÉS DEL LAVADO Y SECADO.**

## CAPITULO 6. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIONES

### VI.I CARACTERIZACIÓN DE LA FIBRA PRETRATADA

De los resultados obtenidos después de los pretratamientos mencionados en los bloques anteriores se hizo la caracterización de todas las muestras, a continuación, se presentan los resultados de las caracterizaciones en FTIR; se muestran dos regiones: la primera muestra los espectros FTIR en el intervalo de 4000 a 800  $\text{cm}^{-1}$  (**Anexo A**) y el segundo por el intervalo de 2000 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  (**figura 35**). Se observan cambios importantes en las fibras al ser tratadas con NaOH tanto en frío como en caliente y para la tratada en frío con  $\text{NaHCO}_3$  en las bandas cercanas a 1730  $\text{cm}^{-1}$  y 1275  $\text{cm}^{-1}$ . Estos cambios son asociados a la pérdida de material soluble de la fibra por los lavados.



**FIGURA 35. ACERCAMIENTO DEL FTIR DE MATERIA PRIMA Y MATERIALES PRETRATADOS EN RANGO DE 1200 A 2000  $\text{cm}^{-1}$ .**

## VI.II CARACTERIZACIÓN DEL MACROCONTROLADOR

A continuación, se muestran tres comparativos de avance de reacción conforme al orden de purificación:

- Avance de pretratamiento con H<sub>2</sub>O (Figura 36)
- Avance de pretratamiento con NaHCO<sub>3</sub> (Figura 37)
- Avance de pretratamiento con NaOH (Figura 38)

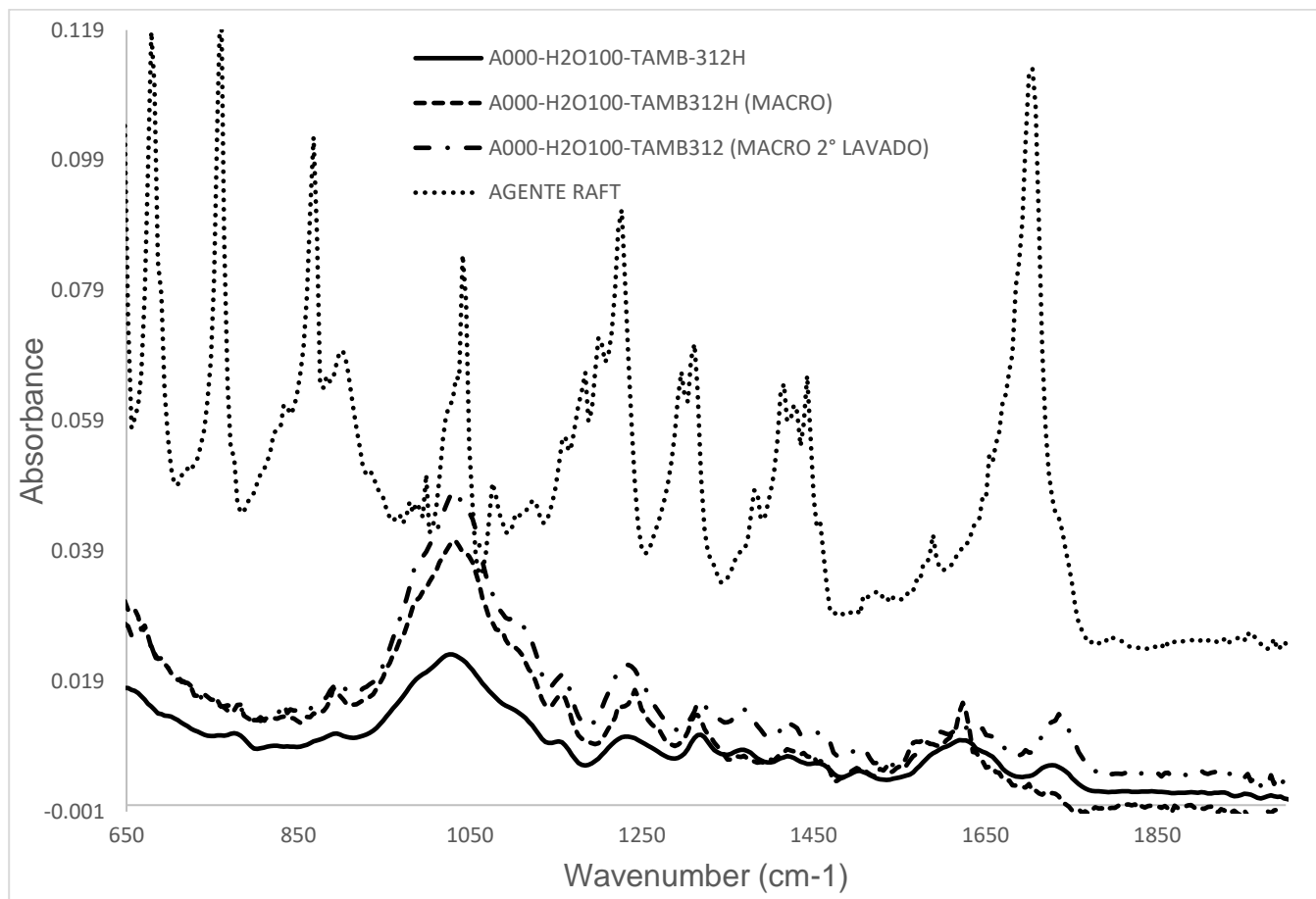
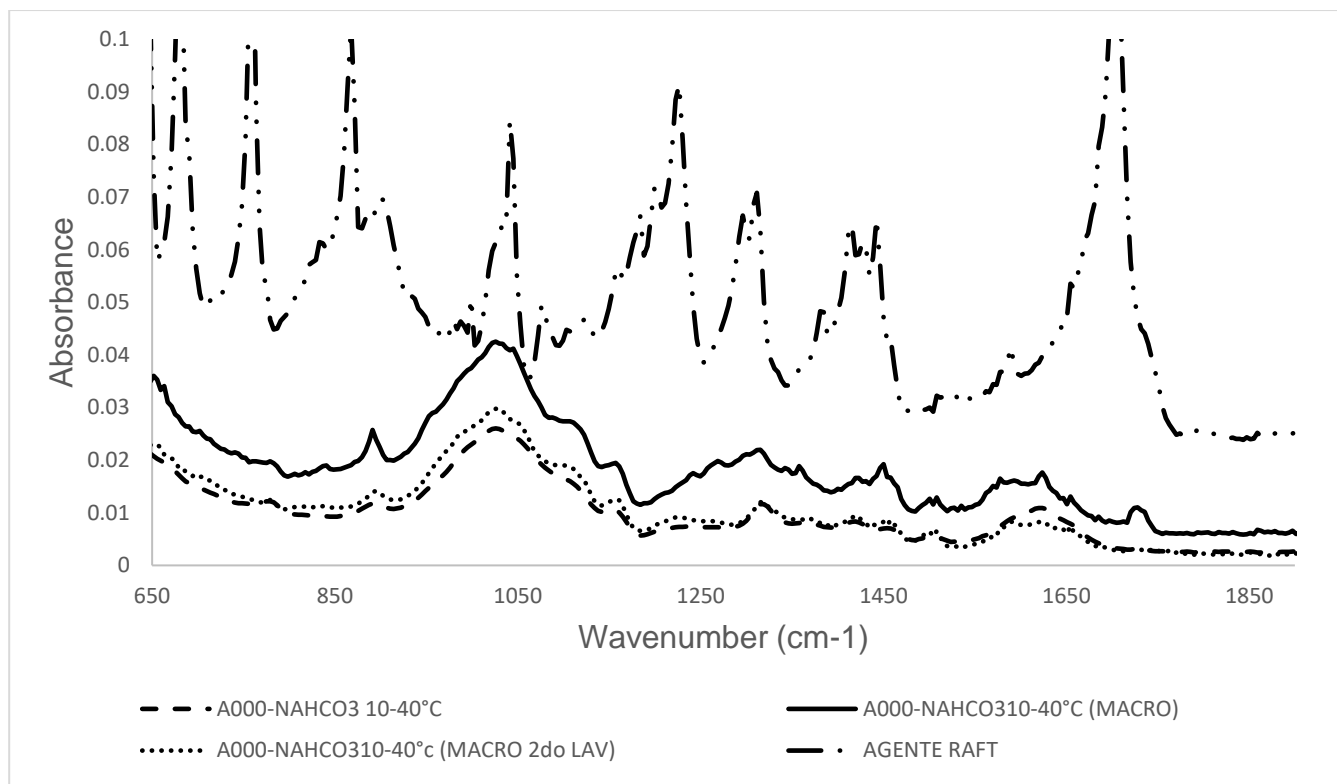
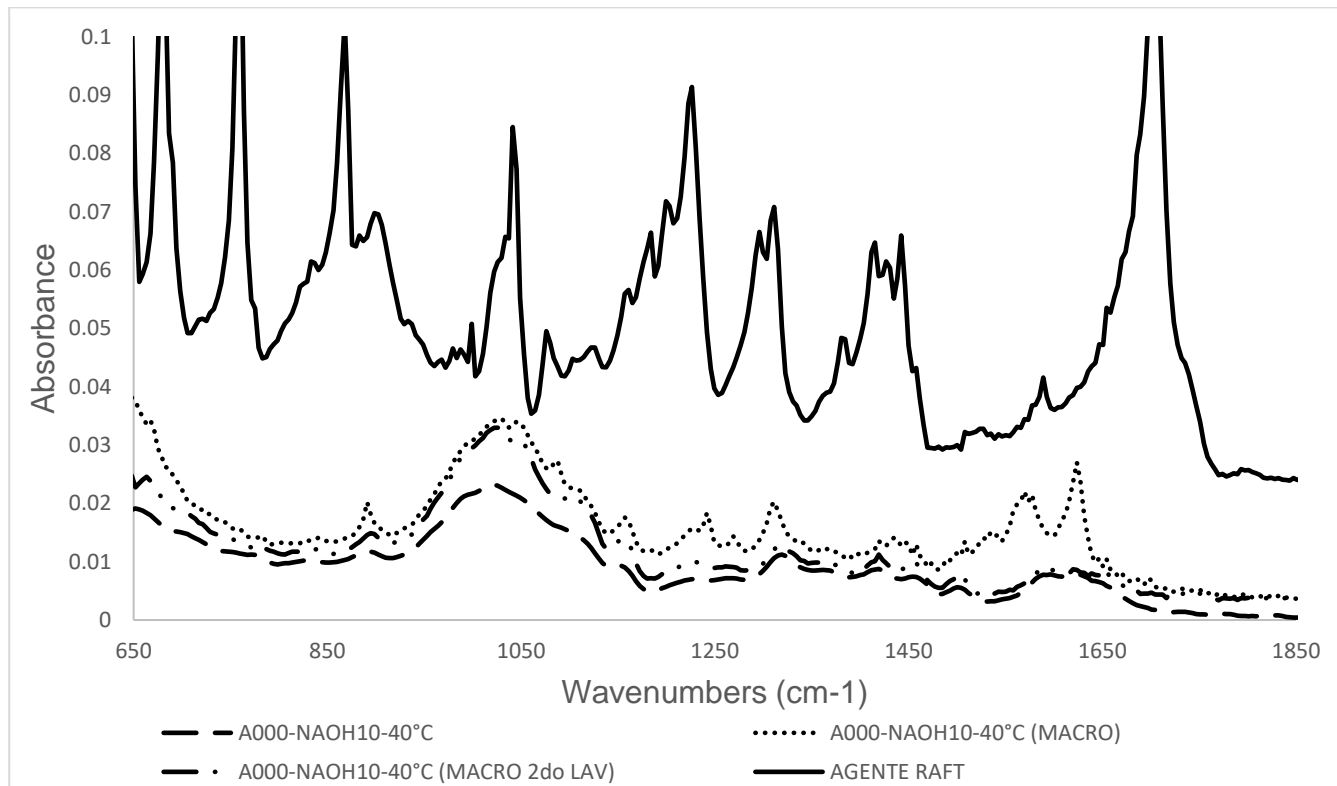


FIGURA 36. AVANCE DE TRATAMIENTO CON AGUA (A000-H2O100%-25°C)



**FIGURA 37. AVANCE PRETRATAMIENTO BICARBONATO DE SODIO (A000-NAHCO<sub>3</sub>10%-40°C).**



**FIGURA 38. AVANCE PRETRATAMIENTO CON HIDRÓXIDO DE SODIO (A000-NAOH10%-40°C).**

Como se observa en los tres avances comparativos, se observa que las bandas ubicadas entre  $1600\text{ cm}^{-1}$  de absorbancia se observa un realce del pico característico al del análisis del agente RAFT, aunque aparentemente desplazado de lugar, esto se atribuye a un indicio de que efectivamente hubo adición del agente a la fibra pretratada. Este fenómeno se observa claramente en los seguimientos de las 3 fibras pretratadas distintas.

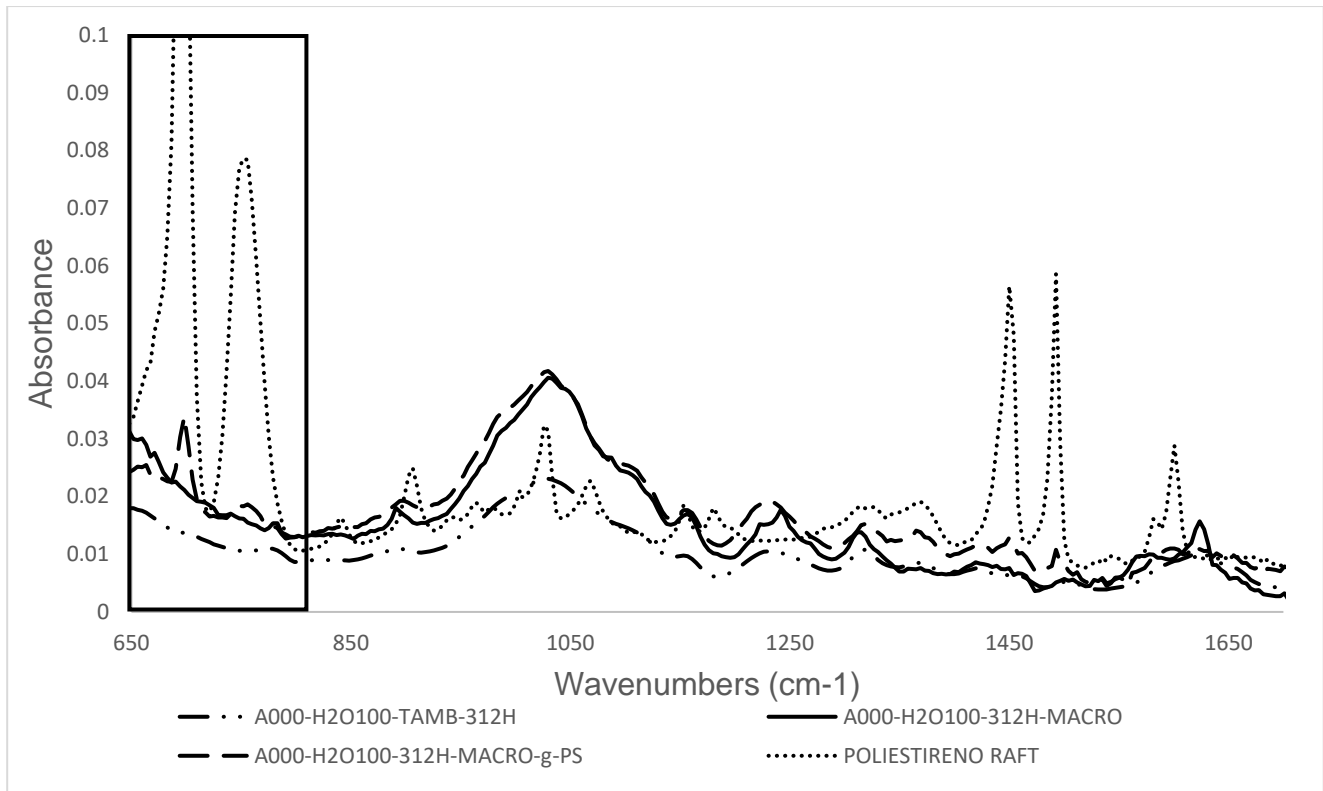
### VI.III CARACTERIZACIÓN DE FIBRAS GRAFTEADAS INJERTADAS

#### 1. Resultados de la caracterización de las fibras por Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).

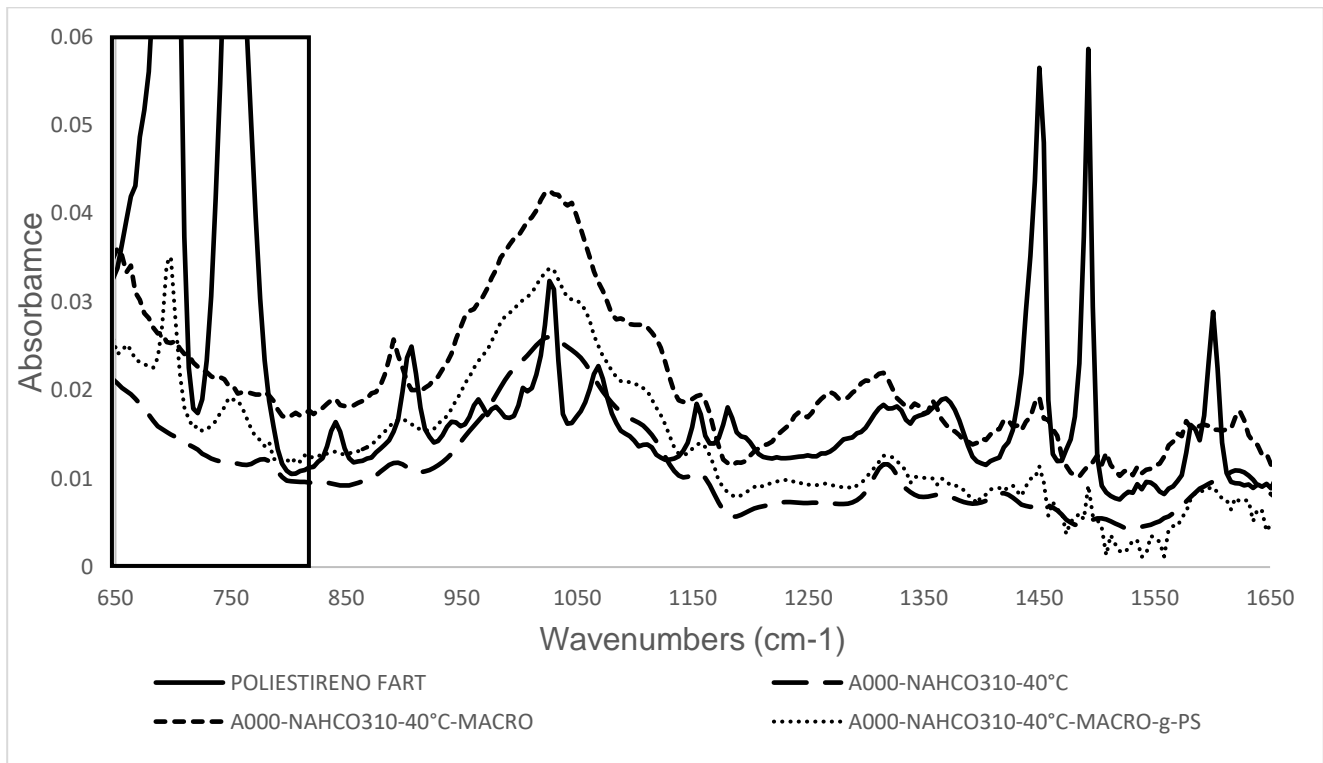
A continuación, se muestran los espectros de FTIR de las fibras injertadas con poliestireno, después de haber sido lavadas. En cada figura se comparan los espectros del poliestireno sintetizado vía RAFT (muestra 2 PS RAFT) expuestos en orden de la siguiente manera:

- Fibra pretratada antes de la inserción del controlador RAFT
- Fibra pretratada después de la inserción del controlador RAFT
- Fibra pretratada después de la inserción del controlador RAFT e injertada con cadenas de poliestireno después de ser lavadas con tetrahidrofurano (THF).

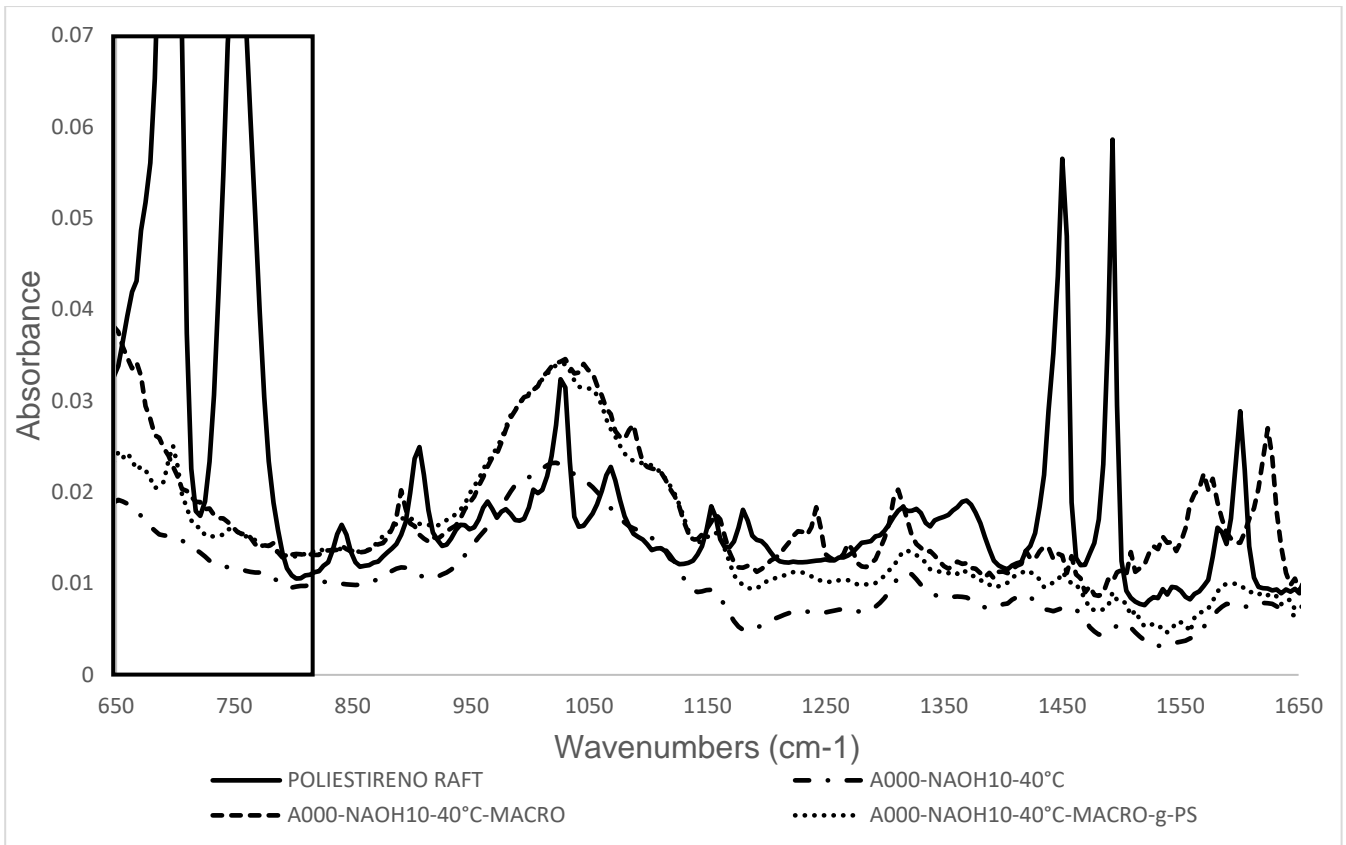
En el dentro del recuadro de cada comparativo de los espectros, se denotan las bandas características del FTIR para el poliestireno, que se pueden observar también en los espectros de las fibras con injerto, aunque con distinta altura/intensidad (**Figuras 39, 40 y 41**).



**FIGURA 39. SEGUIMIENTO FIBRA A000-H2O1000%-312**



**FIGURA 40. SEGUIMIENTO FIBRA A000-NAHCO310%-40°C.**

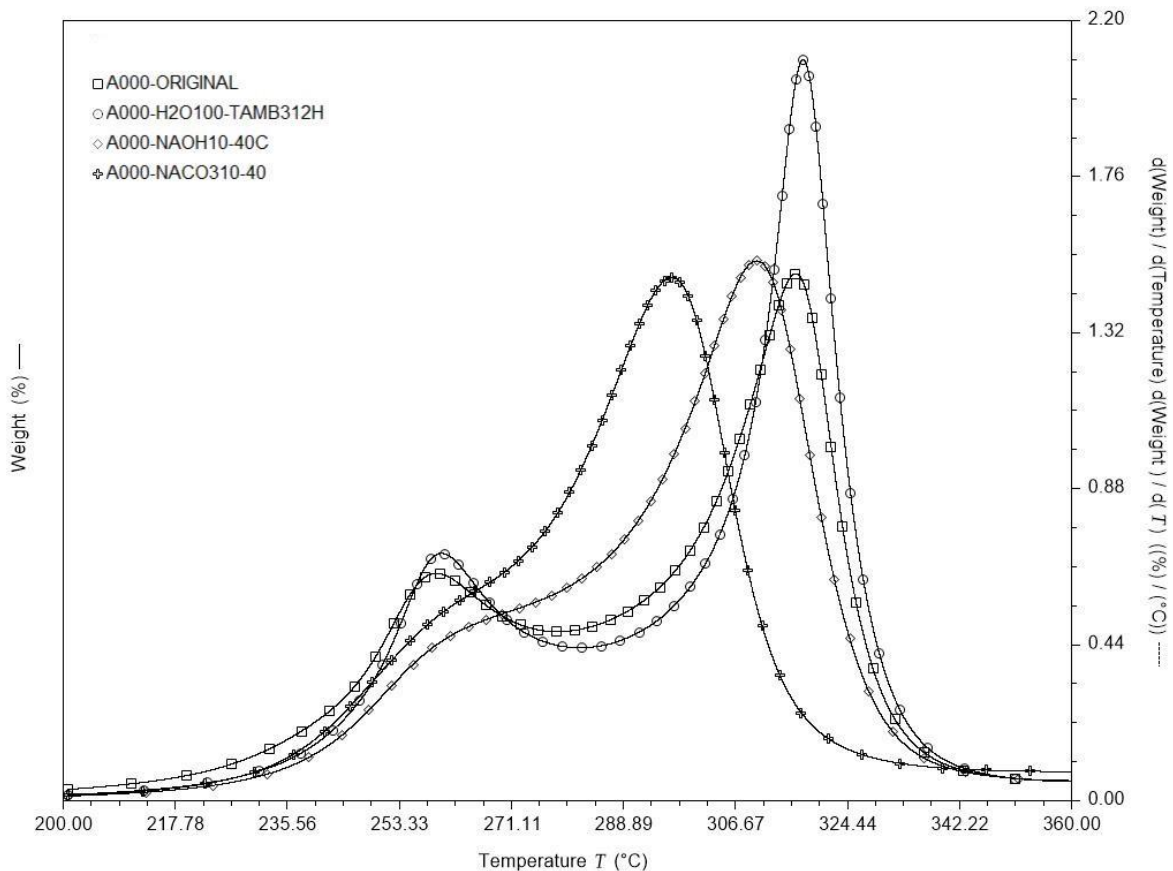


**FIGURA 41. SEGUIMIENTO FIBRA A000-NAOH10%-40°C.**

## 2. Resultados de la caracterización de las fibras por Termogravimetría (TGA).

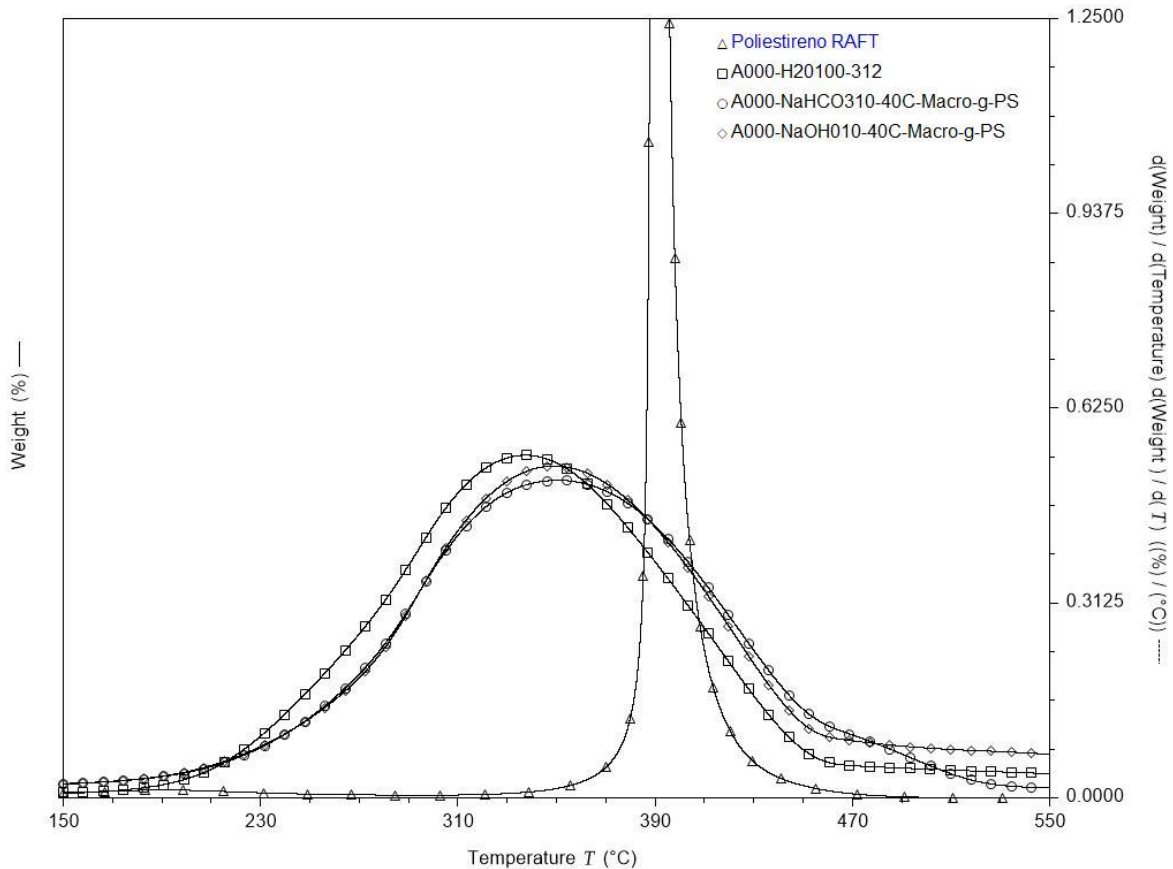
Este tipo de caracterización se hizo con un equipo de Termogravimetría marca *TA Instruments®* modelo *TGA550 Discovery Series*, para el tratamiento de los datos se ocupó el software *Trios TA Instruments V4.1®*

En el caso de la **Figura 42** puede observarse un comportamiento muy parecido de la fibra original contra las pretratadas, sin embargo, existe un desplazamiento del segundo pico (relacionado a celulosa) cuando se tiene el pretratamiento con NaOH y NaHCO<sub>3</sub>, posiblemente debido a los iones remanentes en la fibra



**FIGURA 42. COMPARATIVO DE TERMOGRAMAS DE FIBRAS PRETRATADAS.**





**FIGURA 43. COMPARATIVO DE CURVAS MACROCONTROLADORES UTILIZADOS EN POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO.**

En la **figura 43** se observa que la figura de la derivada de la fibra se ha perdido y la campana que se observa pudiera ser más parecida a una mezcla de las derivadas del poliestireno y la fibra (punto medio parecido al del poliestireno, pero ancho similar a lo observado en la fibra). Con lo cual se podría establecer que el material a pesar de haber sido sometido a intensos lavados aún permanece con remanentes del poliestireno y, por ende, corroborando la inserción.

## VI.IV ANÁLISIS DE CONVERSIÓN

A continuación, se muestra tabla de resultados, condiciones de reacción a una temperatura de 60°C por 96 horas, para el sistema de reacciones estireno-vía radicales libres-masa:

**TABLA 8. TABLA RESULTADOS CONVERSIÓN-FIBRA**

# Vial	Experimento	Controlador	Peso de vial (g)	Peso de muestra al inicio (g)	Peso de muestra al final (g)	Peso de muestra al final sin fibra (g)	Conversión (%)
1	FRP		15.67	2,00	1,80	1,80	89,81%
2	PS RAFT		15.46	1,95	1,71	1,71	87,98%
3	FIBRA-FRP		15.68	2,15	1,48	1,33	66,39%
4	FIBRA-PS-RAFT		15.50	2,16	1,75	1,60	79,38%
5	MACRO-H2O-PS	A000-H2O10-TAMB-312H	15.49	2,17	1,40	1,25	61,94%
6	MACRO-NAHCO3-PS	A000-NaHCO310-40C	15.62	2,16	1,53	1,38	68,47%
7	MACRO-NaOH-PS	A000-NaOH10-40C	15.51	2,16	1,03	0,88	43,74%
8	MACRO-Lignina		15.51	2,03	1,74	1,73	85,82%

## VI.V RESULTADOS MASA DE POLÍMERO INSERTADO

A continuación, se muestra la tabla con resultados de la gravimetría en la cual se indica que el que injerta más masa de polímero y se considera como el mejor macrocontrolador, es el que proviene de pretratamientos con bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ )

**TABLA 9. TABLA RESULTADOS MASA INJERTADA DE POLÍMERO**

<b>Controlador</b>	<b>Masa polímero injertado (g)</b>
<b>A000-H<sub>2</sub>O10-TAMB-312H</b>	0.0152
<b>A000-NaHCO<sub>3</sub>10-40C</b>	0.0193
<b>A000-NaOH10-40C</b>	0.0112

## VI.VI DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la **tabla 8** aparentemente se observa que existe una tendencia a disminuir la conversión cuando se agrega fibra o agente RAFT, esta tendencia se observa claramente en los viales **1, 2 y 3**; sin embargo, en el vial **4** cuando se combina agente RAFT y fibra al mismo tiempo en la polimerización, se aprecia claramente como incrementa el valor de la conversión significativamente con respecto al vial **3**.

Con respecto a los viales **5, 6 y 7** que corresponden a los macrocontroladores **A000/H<sub>2</sub>O100-312C/NaHCO<sub>3</sub>10-40°/NaOH10-40°C**, respectivamente se observa una tendencia positiva sobre sobre el porcentaje de conversión y que es directamente proporcional al efecto de inserción del agente RAFT a la fibra

En los resultados observados en la **figura 43**, vemos que efectivamente existe adición de poliestireno en los termogramas de los macrocontroladores A000-H<sub>2</sub>O, NaHCO<sub>3</sub> y NaOH ya que se observa una diferencia entre el termograma característico de la fibra original pero observándose una similitud en las curvas de los pretratados con bicarbonato y sosa, sin embargo su porcentaje en masa de cada uno es distinto, esto se observa en el intervalo de 350 °C a 440 °C de temperatura, también encontramos que existe diferencia entre las curvas aquellas se encuentra la inserción de estireno pudiendo observar una aparente mejor inserción en el macrocontrolador pretratado con NaHCO<sub>3</sub> a diferencia de su homólogo pretratado con NaOH.

A partir de los experimentos realizados a la fibra **A000**, los cuales incluyen: los pretratamientos y la síntesis de los macrocontroladores, los resultados de los pretratamientos indican que los que presentan mayor o mejor potencial, fueron aquellas tratadas con **H<sub>2</sub>O a 25°C por 312 horas** (ocupada como referencia), **NaHCO<sub>3</sub> al 10% m/m a 40°C por 8 horas** y **NaOH al 10% m/m a 40°C por 8 horas**, respectivamente ya que se observa un cambio en las bandas características del tipo de fibra original.

En resumen, después de todo el tren de tratamientos que se le dieron a los tres procedimientos experimentales de pretratamiento fisicoquímico (H<sub>2</sub>O, NaHCO<sub>3</sub> Y NaOH) a la fibra **A000** (**figuras 39, 40 y 41**) se puede observar que durante los pretratamientos no existe un cambio significativo con respecto al el espectro infrarrojo de la fibra original (fibra sin tratar); sin embargo cuando nos encontramos en el espectro de la fibra como macrocontrolador encontramos unas muy ligeras similitudes con el espectro del agente RAFT lo que podría significar que hubo adición de agente RAFT y pudiéramos considerar una efectiva síntesis de macrocontrolador. Por otro lado, al utilizar el macrocontrolador dentro de una polimerización en masa de monómero de estireno se observó un incremento de una banda particular del espectro de poliestireno ubicada aproximadamente en los **600 cm<sup>-1</sup>**, esta banda cambia su intensidad dependiendo del origen del macrocontrolador. Se observa que esta banda es más intensa en la fibra pretratada

con  $\text{NaHCO}_3$  (A000- $\text{NaHCO}_3$ 10%-40°C) y mucho menor en la fibra pretratada con  $\text{H}_2\text{O}$  (A000- $\text{H}_2\text{O}$ 100%-312).

Haciendo un especial énfasis en los tres espectros resaltado con un recuadro (**figuras 39, 40 y 41**), podemos concluir qué parcialmente si **existe injerto** en los tres macrocontroladores.

## **CAPITULO 7. CONCLUSIONES**

La síntesis del macrocontrolador fue satisfactoria ya que se observaron modificaciones en el perfil FTIR con respecto a la fibra pretratada.

Con respecto a la polimerización encontramos mayor conversión de polímero, fungiendo como macrocontrolador en aquel que fue pretratado con Bicarbonato de Sodio obteniendo una conversión del **69%** aproximadamente, que resulta mejor que sus similares esto se confirma con el resultado de gravimetría en el que se observa una mayor adición de polímero.

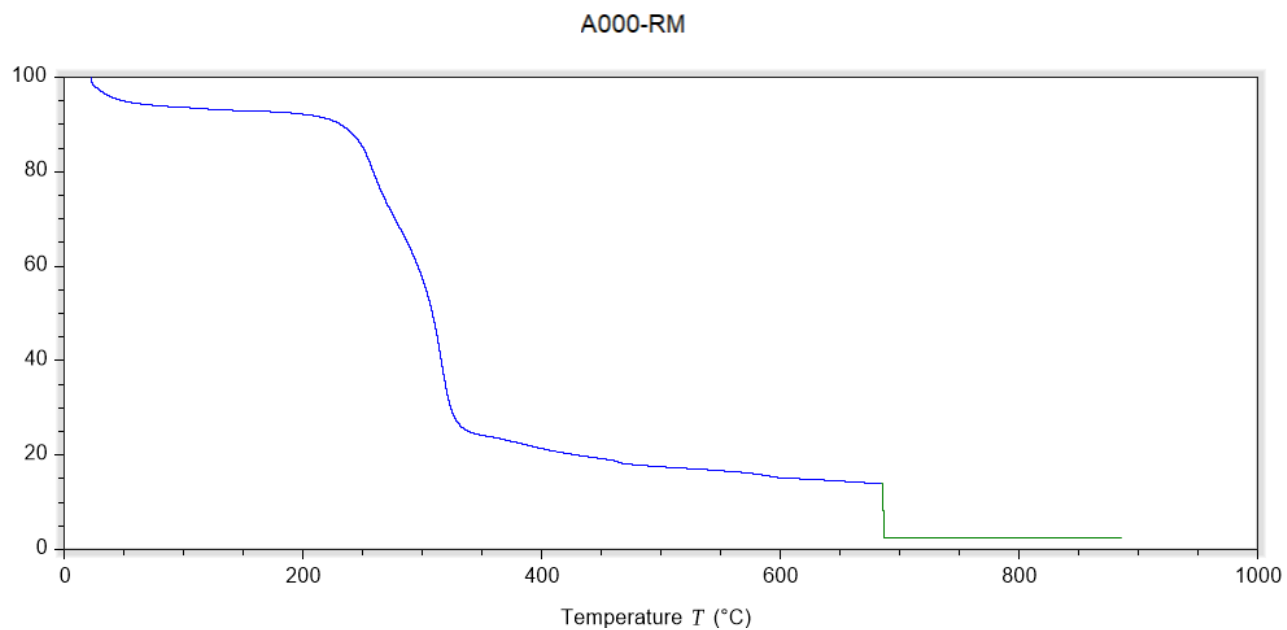
Por todo lo anterior concluyo que le mejor pretratamiento de fibra es el que se realiza con **Bicarbonato de Sodio al 10% en masa con calentamiento hasta 40 °C** ya que este cumple con todos los objetivos y arroja los mejores resultados.

## REFERENCIAS

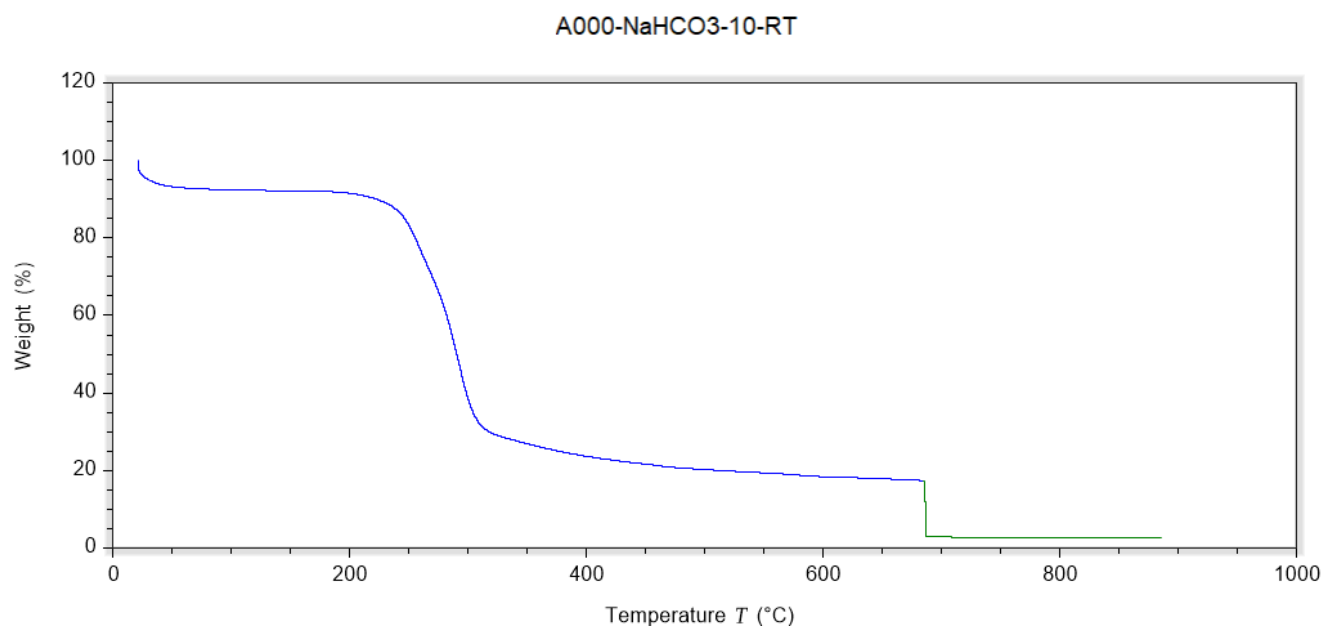
- Jing Chen, Jie Yi, Ping Sun, Zhao-Tie Liu, Zhong-Wen Liu, (2009). "Grafting from ramie fiber with poly(MMA) or poly(MA) via reversible addition fragmentation chain transfer polymerization". *Springer Science + Business Media*, 2009.
- A. Bhattacharyaa, B.N. Misrab. (2004) "Grafting: a versatile means to modify polymers, Techniques, factors and applications", *Science Direct* #29, (767-814)
- Debashish Roy, Mona Semsarilar, James T. Guthrie & Sébastien Perrier. (2009). "Cellulose modification by polymer grafting: a review". *Chem Soc Rev Vol. 38, #7*, (1825-2148).
- F. J. Moscoso-Sánchez, O. J. Ríos Díaz, J. Flores, L. Martínez, V. V. A. Fernández, A. Barrera, G. Canche'-Escamilla. (2013) "Effect of the cellulose of Agave tequilana Weber onto the mechanical properties of foamed and unfoamed polypropylene composites". *Polymer Bull*, Vol. 70, (837-847)
- Joseph K, Thomas S, Pavithran C. (1996) "Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fiber-reinforced polyethylene composites.". *Polymer* 37:5139–49
- Samal RK, Mohanty M, Panda BB. J. (1995). "Effect of chemical modification on FTIR spectra: physical and chemical behavior of jute". *Polym Mater*, 12:235–40.
- Kalia S, Kaith BS, Kaur I. (2009) "Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites—a review". *Polym Eng Sci*; 49:1253–72.
- Valadez-Gonzalez A, Cervantes-Uc JM, Olayo R, Herrera-Franco PJ. (1999) "Effect of fiber surface treatment on the fiber–matrix bond strength of natural fiber reinforced composites". *Compos Part B*; 30:309–20.

- Khalil HPSA, Ismail H, Rozman HD, Ahmad MN. (2001). "The effect of acetylation on interfacial shear strength between plant fibres and various matrices". *Eur Polym J*; 37:1037–45.
- Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H. P & Sain. M. (2012) "Biocomposites reinforced with natural fibers". *Prog. Polym. Sci.* 37, 1552–1596.
- Howard R.L., Abotsi E., Jansen van Renburg E.L., Howard S. (2003). "Lignocellulose biotechnology: issues of bioconversion and enzyme production." *Afr. Journal Biotechnology* 2 (12)-602-619
- Bayer EA, Shinom L.J., Shoham Y, Lamed R., (1998). "Cellulosomes-Structure and Ultrastructure." *Jourbak Structural Biology* 124: 221-234
- Iñiguez-Covarrubias G, Lange SE, Rowell RM. (2001). "Utilization of byproducts from tequila industry:part 1: agave bagasse as a raw material dor animal feeding and fiberboard." *Bioresource Technology* 77:25-32
- Idagarra G., Ramos J., Zuñiga V., Sahin T., Young R. (1999), "Pulp and Paper for Blue Agave Waste from Tequila Production, *J. Agric. Food Chem.* 47:4450-4455
- Pezzella A., Vogna D., Prota G., (2003). "Synhtesis of optically active tetrameric mlanin intermediates by oxidation of the melanogenic precursor. *Tetrahedron: Asymmetry* 14:1133-1140
- Fenske JJ, Griffin DA., Penner MH. (1998). "Comparison of aromatic monomers in lignocellulosic biomass prehydrolysates". *Journal Industrial Microbiology and Biotechnology.* 20:364-368
- Keddie, D.J., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S.H., (2012). "RAFT Agent Design and Synthesis." *Macromolecules*, 45, 5321-5342
- C. David Grandre, Fabio Zuluaga., (2010). "Polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible, RAFT: una revisión del mecanismo y el alcance de la técnica". *Revista Iberoamericana de Polimeros* 11(6):15-19

## ANEXO

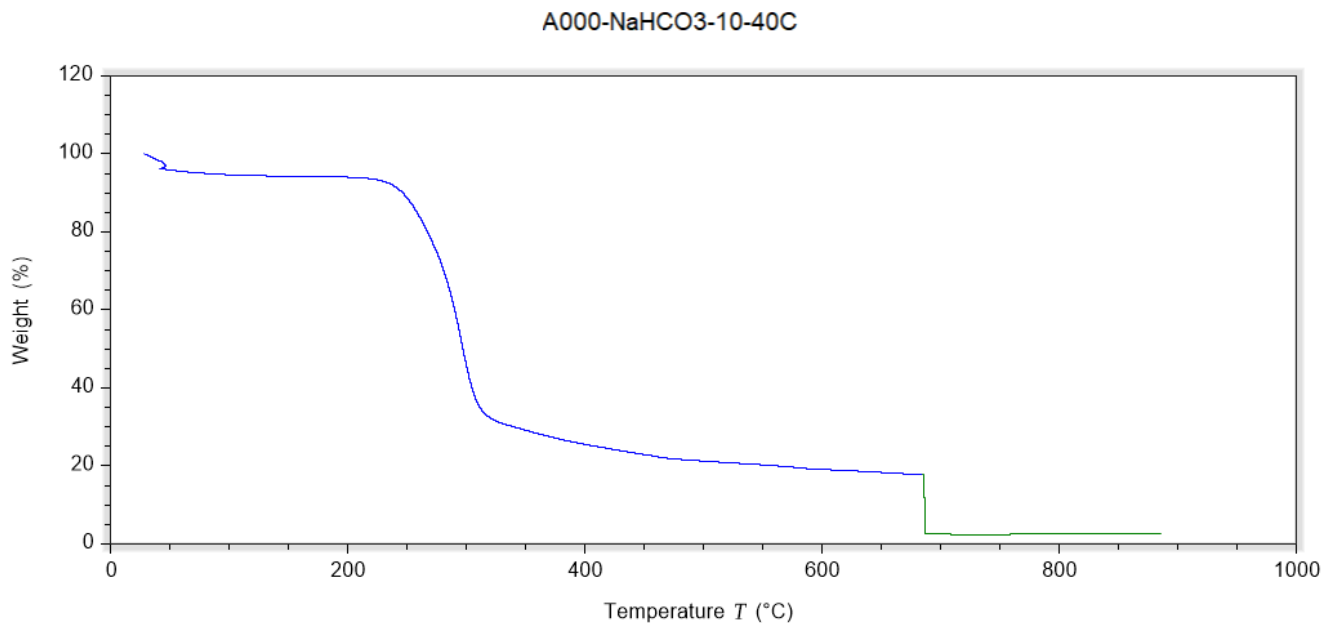


**FIGURA 44. CARACTERIZACIÓN POR TGA FIBRA ORIGINAL A000**

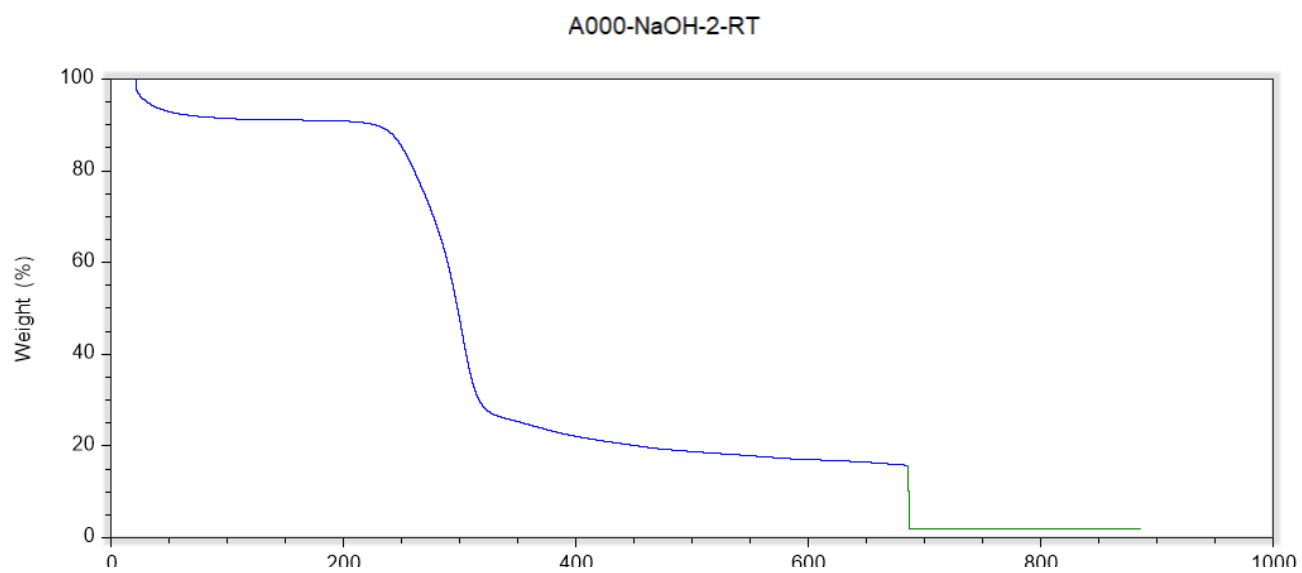


**FIGURA 45. CARACTERIZACIÓN POR TGA FIBRA PRETRATADA CON NaHCO<sub>3</sub> A 10% M**

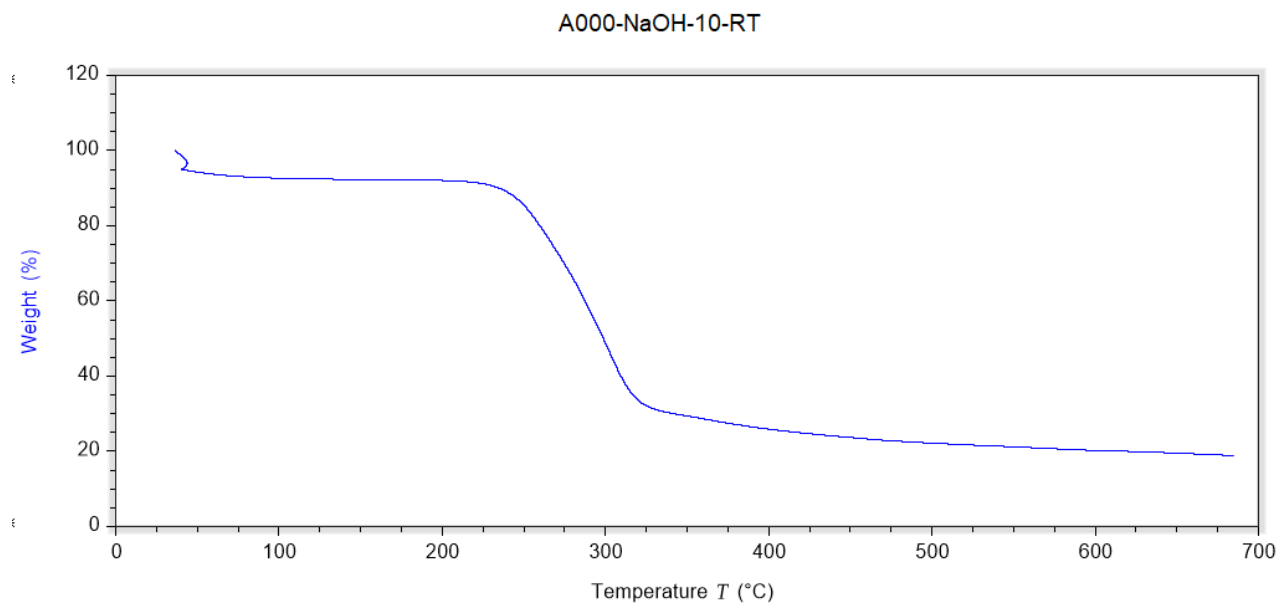




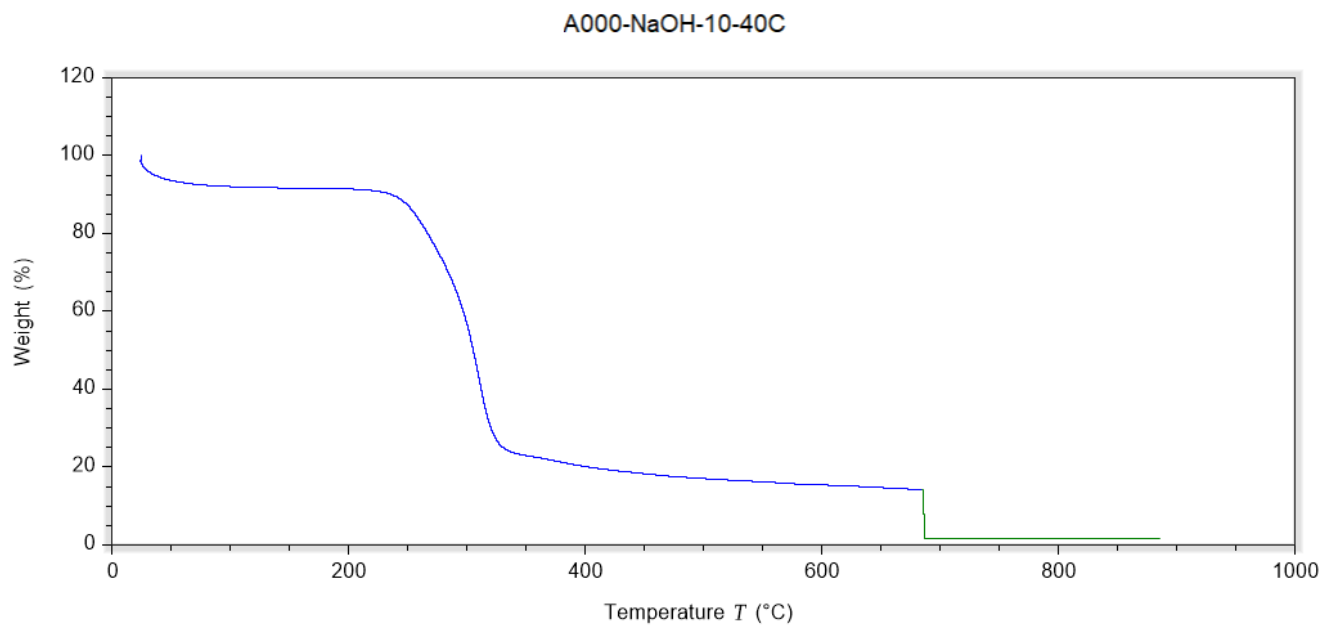
**FIGURA 46. CARACTERIZACIÓN POR TGA FIBRA PRETRATADA CON  $\text{NaHCO}_3$  A 10% M CON CALENTAMIENTO A 40°C**



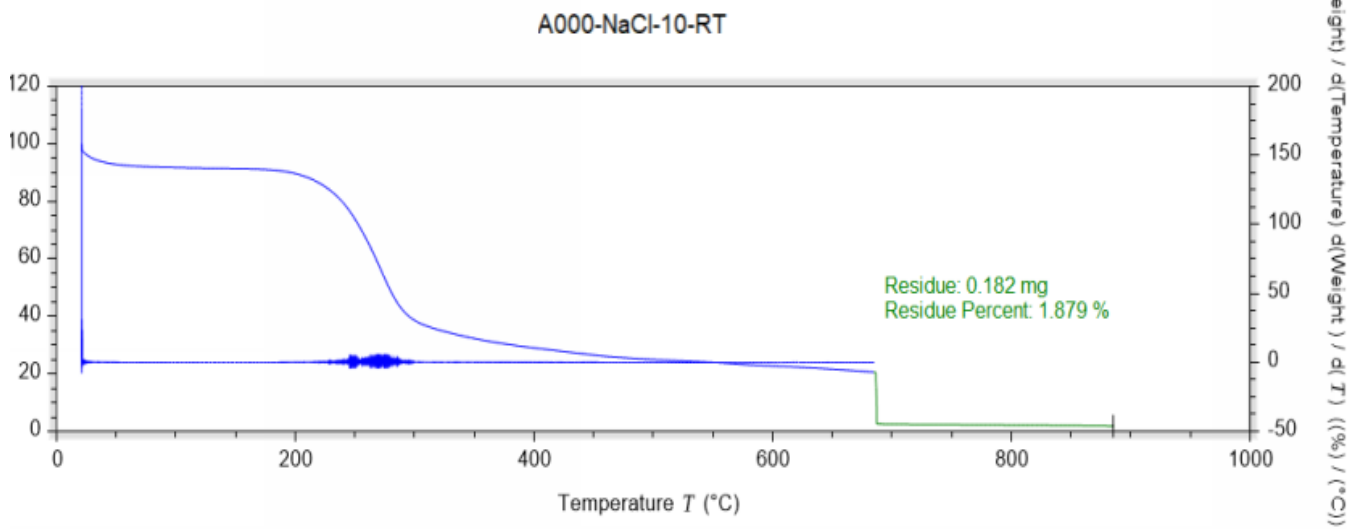
**FIGURA 47. CARACTERIZACIÓN POR TGA FIBRA PRETRATADA CON  $\text{NaOH}$  A 2% M**



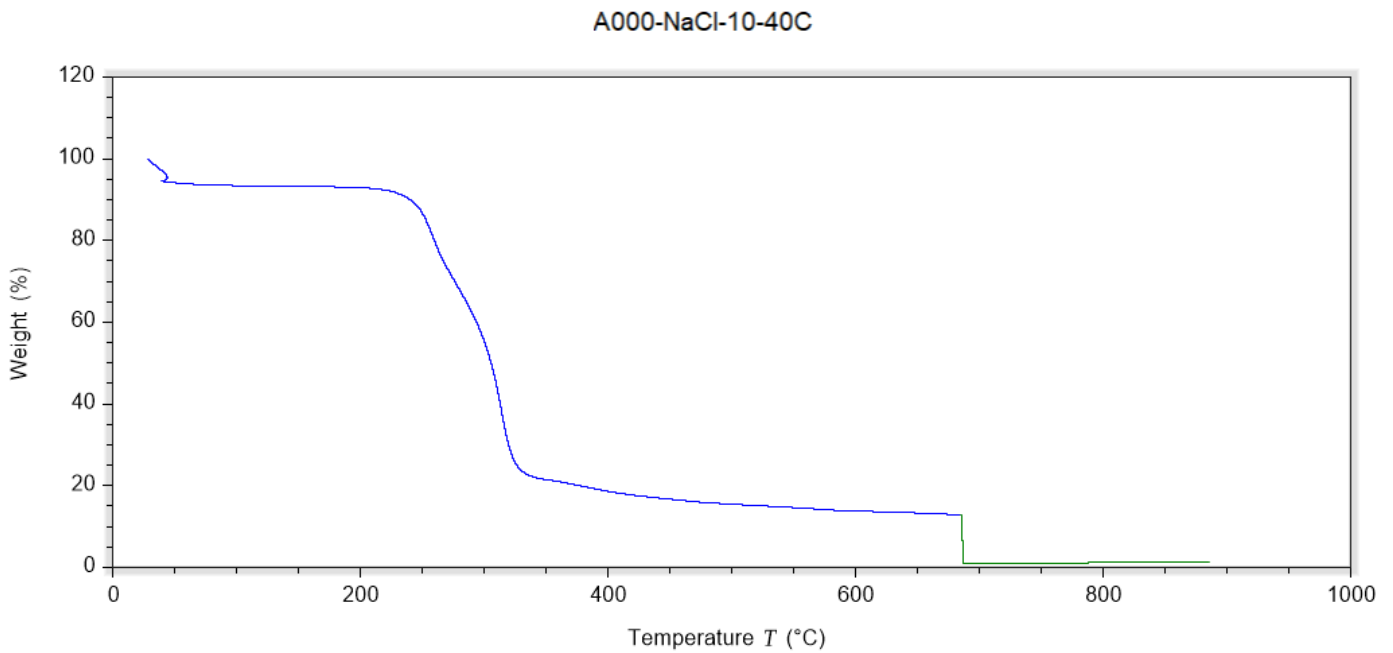
**FIGURA 48. CARACTERIZACIÓN POR TGA FIBRA PRETRATADA CON NaOH A 10% MASA**



**FIGURA 49. CARACTERIZACIÓN POR TGA FIBRA PRETRATADA CON NaOH A 10% MASA CON CALENTAMIENTO A 40°C**

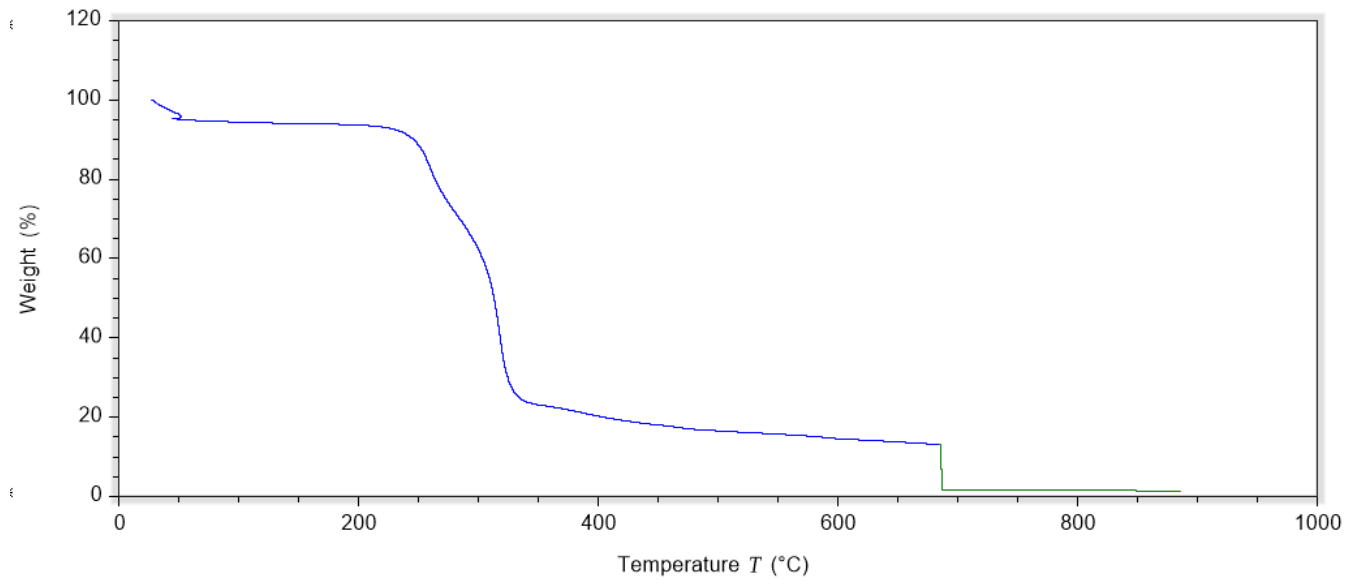


**FIGURA 50. CARACTERIZACIÓN POR TGA FIBRA PRETRATADA CON NaCl A 10% MASA**



**FIGURA 51. CARACTERIZACIÓN POR TGA FIBRA PRETRATADA CON NaCl A 10% MASA CON CALENTAMIENTO A 40°C**

A000-H2O-312-RT



**FIGURA 52. CARACTERIZACIÓN POR TGA FIBRA PRETRATADA CON AGUA (H2O)**