

OBTENCION POTENCIAL DE POLIMEROS BIODEGRADABLES. ESTUDIO DE LA DISOLUCION DE LA CASCARA DE PIÑA EN PEG

Manuel Moya P., María Sibaja B., Marlen Durán C. y José Vega B.

Laboratorio de Polímeros, Departamento de Química,
Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica

(Recibido: 19-09-95 / Aceptado: 27-10-95)

RESUMEN

Se determinaron las condiciones para disolver la cáscara de piña en polietilenglicol 400. Se utilizó un tamaño de partícula entre 125 y 150 micrómetros, una relación 1/1 en peso de sustrato/PEG, temperatura 225 °C y un tiempo de disolución de 3 horas.

El análisis de la solución resultante fue $[\text{OH}] = 3,6 \pm 0,2$ mmol/g, $[\text{COOH}] = 1,10 \pm 0,03$ mmol/g y contenido de agua de $2,70 \pm 0,05$ mg/mL.

ABSTRACT

The conditions to dissolve pineapple peel in Polyethylenglycol 400 were determined. The conditions are: particle size between 125 and 150 micrometers, relation substratum/PEG 1:1, temperature 225 °C and dissolution time 3 hours.

Analysis of the solution yielded $[\text{OH}] = 3.6 \pm 0.2$ mmol/g, $[\text{COOH}] = 1.10 \pm 0.03$ mmol/g and water content 2.70 ± 0.05 mg/mL.

INTRODUCCION

En los últimos años el cultivo de la piña (*Ananas cummusus*) ha venido aumentando en forma sostenida y se ha constituido en un importante producto de exportación, como lo refleja el hecho que durante 1993 se exportaron cerca de 140.000 TM de esta fruta (MEIC 1993). Como lo que se exporta principalmente es la pulpa y el jugo,

queda la cáscara como uno de los residuos, el cual corresponde al 19% de la fruta fresca (ALFARO 1992). Este desecho está formado principalmente por lignina, celulosa y hemicelulosa, polímeros naturales presentes en los materiales vegetales (SIBAJA 1988), con un alto contenido de grupos hidroxilo (OH), por lo que podrían ser utilizados como materia prima para la producción de poliuretanos (PU).

Los PU son polímeros de gran importancia económica por la gran variedad de usos en la industria, ya que se pueden obtener en diversas formas como fibras, láminas o espumas. Se sintetizan mediante una serie de reacciones complejas entre poliisocianatos y polialcoholes, compuestos que tienen dos o más grupos isocianato e hidroxilo respectivamente (WOODS 1990).

Se ha tenido éxito en los esfuerzos de utilizar la lignocelulosa como fuente de grupos OH en la obtención de espumas o láminas de PU (SARAF 1984, RIALS 1984, SARAF 1985, YOSHIDA 1990, REIMANN 1990, YOSHIDA 1987, HIROSE 1989, YANO 1989, NAKAMURA 1989, 1991, 1992), materiales a los cuales se les han estudiado ampliamente sus propiedades térmicas y mecánicas. Estos PU tienen además la interesante característica de ser biodegradables, es decir, se descomponen en el medio ambiente más rápidamente que los materiales obtenidos con reactivos derivados del petróleo (NAKAMURA 1993, HONG 1993). Se ha encontrado que el pergamino o cascarilla del café, uno de los desechos de su procesamiento, es un buen sustrato para producir espumas de PU,

debido a que los grupos OH de la lignocelulosa son sitios reactivos en las reacciones de polimerización con difenilmetildiisocianato (MDI). Además, actúa como segmento duro en la estructura polimérica, produciendo espumas rígidas (MOYA 1995).

Para realizar la reacción de polimerización en fase homogénea, condición que facilita el control de la misma, es necesario obtener previamente una solución de la lignocelulosa en un solvente como el polietilenglicol (PEG), el cual actúa como segmento suave en la estructura del PU. Es decir, regulando la relación entre la lignocelulosa y el PEG se puede controlar el tipo de espumas desde rígidas y duras hasta suaves y flexibles (MOYA 1995). Debido a la cristalinidad de la celulosa es necesario utilizar altas temperaturas y presiones para lograr su disolución. Se ha determinado que la celulosa de las cáscaras de piña tienen una cristalinidad relativamente baja, por lo que es de esperar que sea posible lograr su disolución en PEG en condiciones parecidas que las utilizadas en el caso del pergamino de café, que posee un grado de cristalinidad semejante aunque algo mayor (SIBAJA 1988).

En el presente artículo se reportan las condiciones utilizadas para disolver las cáscaras de piña en PEG y los resultados de los análisis de la disolución resultante, lo que posibilita su utilización para la síntesis de PU.

MATERIALES Y METODOS

Preparación y análisis del sustrato

Las cáscaras de piña, obtenidas de una empresa procesadora de productos alimenticios, se lavaron con agua y se secaron durante 3 días en un horno solar construido en el Laboratorio de Energía Solar de la Universidad Nacional. Se molieron hasta un tamaño de partícula menor de 1 mm (molino Hammer Mill, modelo 1018-ST) y se secaron a 70 °C hasta peso constante en una estufa con circulación de aire (VWR 1350 FD). El material resultante se analizó según la metodología reportada previamente (SIBAJA 1988, VEGA 1995).

Disolución del material lignocelulósico

2,0 g de cáscara de piña molida y seca se mezclaron con 2,0 g de PEG, se colocaron en un reactor PARR de 25 mL de capacidad y se calentaron en una estufa con circulación de aire, que controla la temperatura con una precisión de 1 °C. Se investigó el efecto de la temperatura (entre 185 °C y 275 °C), el tiempo de disolución (entre 1 y 6 horas), el tamaño de las partículas (entre 425 y 125 micrómetros), el peso molecular del PEG y la relación entre la masa del material lignocelulósico y la masa del disolvente.

Análisis de la solución de lignocelulosa

Para determinar la cantidad de material insoluble que queda después de cada tratamiento se tomó 0,5 g de disolución, se diluyó con 10 mL de dimetilformamida (DMF), se agitó y centrifugó a 3.500 rpm durante 5 minutos. Después de descartar el líquido sobrenadante, se repitió la operación hasta que el líquido fuera incoloro. El residuo o material insoluble en PEG se lavó con metanol y se secó a 70 °C hasta peso constante.

Análisis de la solución de lignocelulosa en PEG

Se determinaron el contenido de grupos hidroxilo y el de grupos carboxilo con base en el método JIS (JIS 1986). Se realizó una valoración potenciométrica (pH-metro Corning, modelo 10) utilizando hidróxido de sodio diluido, del ácido acético producido en la esterificación de la solución de lignocelulosa con anhídrido acético en piridina. El contenido de humedad se determinó con el método Karl Fischer (JIS 1986).

RESULTADOS Y DISCUSION

La cáscara de piña no es soluble en PEG a temperatura ambiente, por lo que fue necesario determinar las condiciones óptimas para obtener su disolución. En la figura 1 se muestra el efecto de la temperatura de disolución en la solubilidad de la cáscara de piña. Se observó una disminución del material insoluble cuando aumenta la temperatura y se obtuvo un mínimo a 225 °C, por lo tanto, a esta temperatura ocurre la mayor solubilidad de la cáscara de piña. A temperaturas mayores, la solubili-

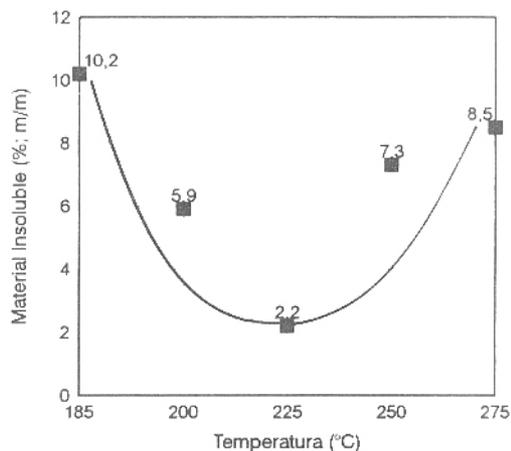


Figura 1. Efecto de la temperatura en la solubilidad de la cáscara de piña en PEG-400.

dad disminuye debido, probablemente, a que se generan productos insolubles provenientes de degradación de la lignocelulosa.

Manteniendo la temperatura en 225 °C, y con las demás variables iguales al caso anterior, se estudió el efecto del tiempo de disolución. En la figura 2 se puede observar que el material insoluble

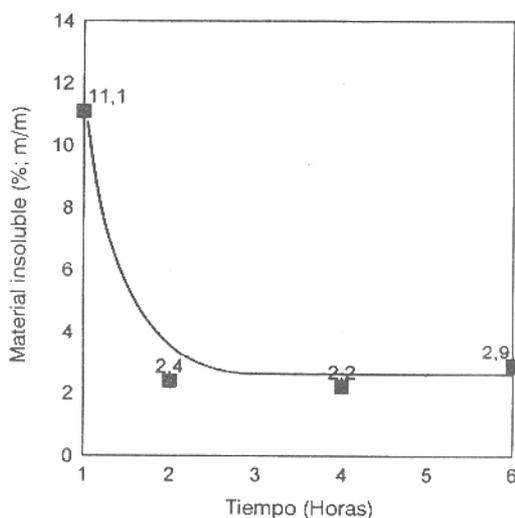


Figura 2. Efecto del tiempo de calentamiento en la solubilidad de la cáscara de piña en PEG-400.

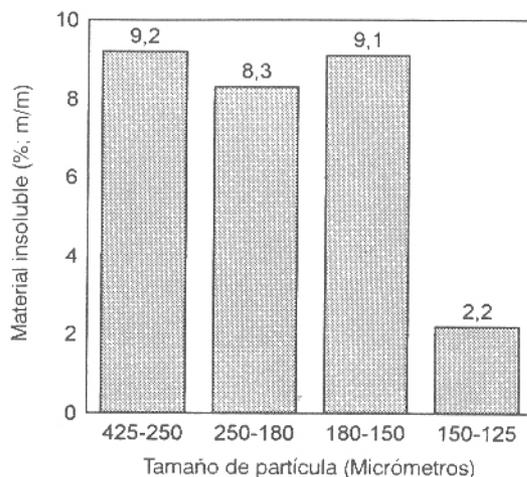


Figura 3. Efecto del tamaño de partícula en la solubilidad de la cáscara de piña en PEG-400.

disminuye con el tiempo y después de tres horas no se observó una variación significativa, por lo que se tomó este tiempo como el óptimo para lograr la disolución de las cáscaras de piña.

En la figura 3 se muestra el efecto del tamaño de las partículas en la disolución. Se encontró que la cantidad de material insoluble fue menor para el tamaño de partícula, dentro del rango entre 125 y 150 micrómetros. Tamaños de partícula más reducidos probablemente produzcan mejores resultados. Sin embargo, la dificultad propia de moler el material no justifica trabajar con tamaños de partículas menores.

En la figura 4 se indica el efecto de la relación en masa del material lignocelulósico (125-150 micrómetros) con respecto al PEG. La temperatura y el tiempo de calentamiento fueron 225 °C y 3 horas, respectivamente. Se encontró que la relación 1/1 g/g es la más adecuada, pues deja poco residuo insoluble y contiene una menor cantidad de PEG, el cual es el componente de mayor valor de la mezcla.

También se estudió el efecto del peso molecular del PEG en la solubilidad, manteniendo las demás variables con los valores determinados anteriormente. En la figura 5 se muestra que el PEG-400 produce los mejores resultados.

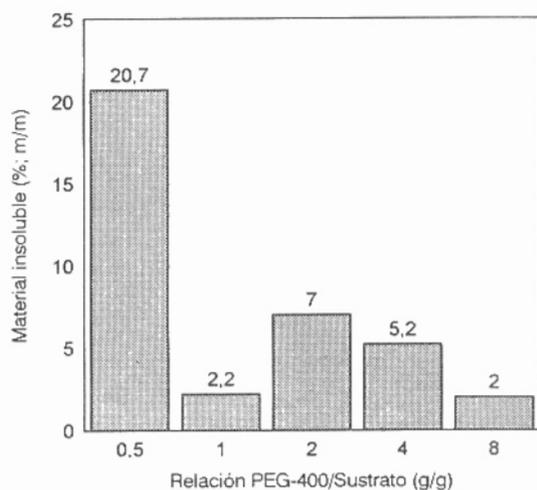


Figura 4. Efecto de la relación PEG-400/sustrato en la solubilidad de la cáscara de piña.

De esta manera se determinó que las condiciones óptimas para disolver la cáscara de piña son calentar el material, molido a un tamaño de partícula entre 125 y 150 micrómetros, en PEG-400, con una relación sólido a líquido de 1/1 g/g, durante 3 horas. La temperatura y el tiempo de tratamiento son menores que en el caso de la disolución del pergamino de café, material que posee una mayor cristalinidad que la cáscara de piña, por lo que se debe calentar a 270 °C, durante 4 horas (MOYA 1995). Utilizando los parámetros determinados se logró disolver 50 g de material lignocelulósico en un reactor PARR de un litro.

Con el objeto de utilizar la solución de cáscara de piña para producir PU, es necesario

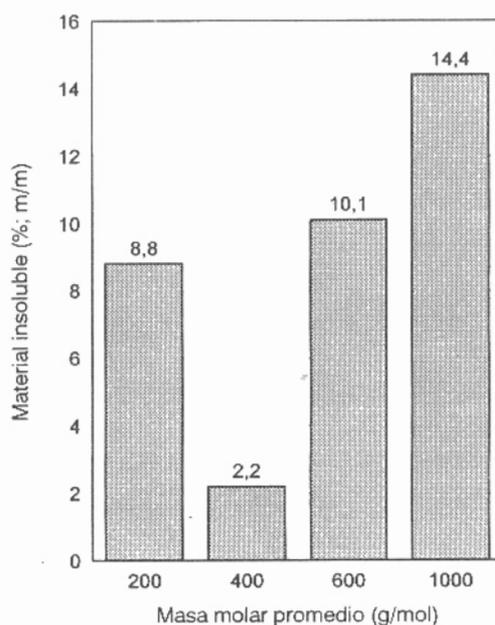


Figura 5. Efecto de la masa molecular del PEG en la solubilidad de la cáscara de piña.

conocer su contenido de grupos hidroxilo libres y el contenido de humedad que se produce por la descomposición parcial del material en las condiciones drásticas necesarias para su disolución. El contenido de humedad es particularmente importante, pues el agua reacciona con los grupos isocianato produciendo CO₂, que sirve para formar las celdas de las espumas de PU. En el cuadro 1 se muestran los resultados obtenidos y se puede observar que son similares a los obtenidos con pergamino de café, que se ha utilizado con éxito para obtener espumas de PU (MOYA 1995).

Cuadro 1.
Análisis de la solución lignocelulosa en PEG-400

SUSTRATO	GRUPOS OH (mmol/g)	GRUPOS COOH (mmol/g)	HUMEDAD (mg/mL)
Cáscara de piña	3,6±0,2	1,10±0,03	2,70±0,05
Pergamino de café	3,30±0,02	1,17±0,03	N.R.

N.R. no reportado.

CONCLUSIONES

Mediante el presente trabajo se determinaron las condiciones en que es posible disolver la cáscara de piña en PEG, obteniéndose un material que contiene grupos hidroxilo libres, que pueden reaccionar con poliisocianatos para obtener poliuretanos. Estos grupos OH provienen de la lignina, la celulosa y la hemicelulosa, componentes básicos de todo material vegetal, y del PEG que se utiliza como disolvente. Debido a su estructura compleja se ha observado que los polímeros naturales aumentan la resistencia de las espumas de PU y su biodegradabilidad (NAKAMURA 1993, HONG 1993). La reacción de la solución de cáscara de piña con difenilmetildiisocianato (MDI) para obtener espumas de PU está siendo estudiada.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del proyecto de investigación Aprovechamiento de Desechos Agroindustriales, financiado con fondos de la Universidad Nacional (Programa 871038-P), del Programa BID-CONICIT y del Subprograma de Ligninas del CYTED.

REFERENCIAS

- Alfaro, R. y J. Rodríguez. 1992. Impacto ambiental de los desechos agroindustriales (café, piña y palma africana). Informe. Escuela de Ciencias Ambientales, Universidad Nacional, pp. 33-42.
- Hirose, S., S. Yano, T. Hatakeyama y H. Hatakeyama. 1989. Heat-resistant polyurethanes from solvolysis lignin. Lignin, Properties and Materials. ACS Symp. Ser., 397. W.G. Glaser and Sarkanen, Eds. p. 382. American Chemical Society, Washington D.C.
- Hong, C., N. Morohoshi, K. Nakamura y H. Hatakeyama. 1993. Polymer Preprints, Japan, 42, 4, p. 1342.
- Japanese Industrial Standards (JIS). 1986. Testing Method of Polyether for Polyurethane. K 1557-1970. Japanese Standards Association, pp. 1-13.
- Ministerio de Economía, Industria y Comercio de Costa Rica. 1993. Dirección General de Estadística y Censos.
- Moya, M., M. Durán, M. Sibaja, M. Aikawa, S. Hirose, K. Kasuga y H. Hatakeyama. 1995. Mechanical properties of polyurethane foams. Research on polyurethanes from lignocelluloses. ITIT Project. NIMC Japan and POLIUNA Costa Rica. Final Report.
- Nakamura, K., T. Hatakeyama y H. Hatakeyama. 1992. Thermal properties of solvolysis lignin derived polyurethanes. Polym. Adv. Technol. 3: 151.
- Nakamura, K., N. Morohoshi, S. Hirose, T. Hatakeyama y H. Hatakeyama. 1993. Polymer Preprints, Japan, 42, 4, p. 1340.
- Nakamura, K., R. Morck, A. Reimann, K.P. Kringstad y H. Hatakeyama. 1991. Mechanical properties of solvolysis lignin derived polyurethanes. Polym. Adv. Technol. 2: 41.
- Nakamura, K., R. Morck, A. Reimann y H. Hatakeyama. 1989. Wood Processing and Utilization. J.F. Kennedy, G.O. Phillips and P.A. Williams, Eds. p. 175. Ellis-Horwood, Chichester.
- Reimann, A., R. Morck, H. Yoshida, H. Hatakeyama y K.P. Kringstad. 1990. J. Appl. Polym. Sci. 41: 39.
- Rials, T.G. y W.G. Glasser. 1984. Holzforschung 38: 263.
- Saraf, V.P. y W.G. Glasser. 1984. J. Appl. Polym. Sci. 29: 1831.
- Saraf, V.P., W.G. Glasser, G.L. Wilkes y J.E. McGrath. 1985. J. Appl. Polym. Sci. 30: 2207.
- Sibaja, M., M. Moya, M. Durán, R. Pereira y R. Madrigal. 1988. Caracterización de algunos desechos agroindustriales en Costa Rica. UNICIENCIA 5: 27-32.
- Vega, J. 1995. Obtención de espumas rígidas de PU a partir de cáscara de piña. Tesis para obtener el grado de Licenciado. Escuela de Química, UCR.
- Woods, G. 1990. The ICI Polyurethanes Book. Second Ed. John Wiley and Sons, New York.
- Yano, S., S. Hirose y H. Hatakeyama. 1989. Wood Processing and Utilization. J.F. Kennedy, G.O. Phillips and P.A. Williams, Eds. p. 269. Ellis-Horwood, Chichester.
- Yoshida, H., R. Morck, K.P. Kringstad y H. Hatakeyama. 1987. Kraft lignin in polyurethanes. I. Mechanical properties of polyurethanes from Kraft lignin-polyether triol-polymeric MDI system. J. Appl. Polym. Sci. 34: 1187.
- Yoshida, H., R. Morck, K.P. Kringstad y H. Hatakeyama. 1990. J. Appl. Polym. Sci. 40: 1819.