

# Modificación superficial de micro fibras de celulosa obtenidas a partir de bagazo de caña de azúcar usando silanización

## Superficial modification by silanization of cellulose microfibers obtained from sugarcane bagasse

Recibido 07-10-2014 Aceptado 28-11-2014

Fernando Luna Vera, Ph.D<sup>1</sup>  
Harold Arturo Melo Cortes<sup>2</sup>  
Claudia Viviana Murcia  
Italo Charry Galvis

### Resumen

Se produjeron microfibras de bagazo de caña de azúcar que exhiben repelencia al agua tras su pretratamiento y modificación superficial con hexadeciltrimetoxisilano. Fueron estudiados tres pretratamientos para llevar a cabo deslignificación, remoción de hemicelulosa y exposición superficial de celulosa: tratamiento con hipoclorito 3% (HP), mezcla clorito de sodio y ácido acético (CAc) y una solución oxidante de hipoclorito-peróxido de hidrógeno seguida de tratamiento alcalino (OX-B). Lignina y hemicelulosa fueron efectivamente removidas de las fibras de bagazo con el tratamiento OX-B, el cual produjo fibras desagregadas de  $567 \pm 115 \mu\text{m}$  de largo y relación de aspecto de 32. Otros tratamientos como el HP producen menor cantidad de fibras, con menor longitud,  $296 \pm 32$ . La efectividad del tratamiento seleccionado, OX-B, permitió obtener un material lignocelulósico a partir de bagazo de caña de azúcar, fácilmente modificable e impermeable al agua cuyas características suponen su efectividad como elemento de reforzamiento en materiales compuestos de matriz polimérica.

**Palabras clave:** Bagazo de caña, silanos, silanización, TGA, FTIR, hidrofobicidad, fibras naturales.

### Abstract

Microfibers exhibiting high water repellence were produced from sugarcane bagasse after conditioning and surface modification with hexadecyltrimethoxysilane. Three fiber conditioning treatments were studied: hypochlorite 3% (HP), a mixture of sodium chlorite and acetic acid (CAc) and an oxidant solution from hypochlorite and hydrogen peroxide followed by alkaline treatment (OX-B). Lignin and hemicellulose were effectively removed from bagasse fibers using OX-B treatment which also lead to unbundled fibers with lengths of  $567 \pm 115 \mu\text{m}$  and 32 as aspect ratio. HP treatment produced shorter and less abundant fibers which had lengths in the range of  $296 \pm 32 \mu\text{m}$ . The efficacy of OX-B method allowed the production of a lignocellulosic material from sugarcane bagasse, ease to modify, water proof, whose characteristics make it a potential good filler for reinforcement of polymer matrix composites.

**Key words:** Sugarcane bagasse, silanes, silanization, TGA, FTIR, hydrophic, natural fibers.

<sup>1</sup> Colombiano PhD Investigador Centro ASTIN-SENA Cali, Colombia, fluna29@misena.edu.co

<sup>2</sup> Tecnólogos Aprendices Centro ASTIN-SENA Programa Análisis de Materiales para la Industria. Cali, Colombia

## Introducción

Se reporta la producción de microfibras de celulosa a partir de bagazo de caña de azúcar y el efectivo aumento de su hidrofobicidad mediante modificación superficial con silanos de cadena alifática. Varios métodos de deslignificación de las microfibras son analizados por su capacidad para producir fibras con un alto nivel de celulosa expuesta a la superficie, usando espectroscopía vibracional (FTIR), microscopía electrónica (SEM) y su comportamiento de degradación térmica (TGA y DSC).

El interés por el tratamiento y acondicionamiento de fibras proviene desde hace ya más de 80 años, cuando se desarrollaron materiales compuestos de matriz polimérica que usan fibras de alta rigidez y resistencia longitudinal como las de boro, carbono, aramida y fibra de vidrio, las cuales pueden ser usadas como elemento de reforzamiento para mejorar propiedades mecánicas de polímeros, gracias a la transferencia de carga que ocurre desde la matriz polimérica a la fibra (Masuelli, 2013). Estos materiales han encontrado cientos de usos en aplicaciones estructurales como fuselaje de helicópteros, botes, transbordadores espaciales, implementos deportivos, carros e incluso puentes (Mohanty y Drzal, (2002).

Existe un gran interés por mejorar características tales como costo, densidad, biodegradabilidad e impacto medioambiental de dichos polímeros fibro-reforzados (FRP) (Luz *et al.*, 2007, Vilay *et al.*, 2008, Ashori, 2008).. Así mismo, existe una gran expectativa porque dichas mejoras puedan alcanzarse mediante el uso de fibras naturales que puedan reemplazar a las fibras sintéticas comúnmente usadas en materiales FRP (Stupenengo, 2011). Las fibras naturales ofrecen claros beneficios, como su baja densidad, módulos de elasticidad similares a los de las fibras sintéticas, bajos costo de producción, sobre todo por ser materiales abundantemente disponibles y renovables. Su uso, además, está fuertemente respaldado por iniciativas de orden nacional y regional como la de la Unión Europea en la que se exige que para el 2015 el 95% de los materiales presentes en automóviles, sean reciclables (Li *et al.*, 2009).

Teniendo en cuenta esta perspectiva, se han realizado innumerables estudios en gran variedad de fibras naturales tales como lino, cáñamo, yute, sisal, fibra de coco, banano, fique, heno, entre muchas otras (Joseph *et al.*, 1996), usando a su vez una extensa variedad de matrices poliméricas entre las que se destacan polietileno (Chen, Porter, 1994, Coutinho *et al.*, 1997), polipropileno (La Mantia y Morreale 2007, Khalil *et al.*, 2000), poliestireno (Khalil *et al.*, 2000), resinas de poliéster (Lovely, 2004) y caucho natural (La Mantia y

Morreale, 2011). A pesar de sus ventajas, el uso de fibras naturales como material de reforzamiento reviste también varios desafíos derivados fundamentalmente de la alta afinidad de la celulosa por el agua. Uno de ellos es la baja adhesión a polímeros hidrofóbicos (PE y PP) y otro es la gran adsorción de agua dentro del material compuesto, hecho que lo hace dimensionalmente inestable (Gao *et al.*, 2012). Como solución a estas limitaciones se han dado diversas soluciones. Principalmente, la adhesión de las fibras a la matriz plástica se puede mejorar usando agentes de acople los cuales son precursores químicos que crean un puente entre la matriz plástica y el material celulósico, formando enlaces químicos covalentes o interacciones electrostáticas (Kazayawoko *et al.*, 1999).

Estos agentes de acople, como el ácido maléico, pueden estar directamente unidos al polímero (polietileno, MAPE y polipropileno, MAPP) el cual reacciona con los grupos -OH de la superficie de las fibras, formando enlaces estables entre fibra y polímero. (Mohanty *et al.*, 2002, Gassan y Bledzki, 1997, Karmarkar *et al.*, 2007). Otra aproximación consiste en la unión del agente compatibilizante directamente a la fibra, mediante una modificación superficial que transforma la superficie hidrofílica de la celulosa. Son usados por ejemplo, los isocianatos los cuales crean enlaces del tipo uretano con la celulosa (Xiea *et al.*, 2006). También los silanos, que reaccionan de la misma manera con los grupos hidroxilo, formando en este caso enlaces del tipo siloxano y dejando libres usualmente grupos químicos que pueden unirse con el polímero a través de fuerzas de Van der Waals o radicales libres, creados a las altas temperaturas usadas en el proceso de composición del material mediante extrusión (Leu *et al.*, 2012). La mejora de la adhesión usando agentes de acople usualmente resulta en mayores módulos tensiles, módulo de elasticidad (MOE) y ruptura (MOR) del material fibrorreforzado en comparación con el polímero virgen. (Sobczak *et al.*, 2012, Brugnago *et al.* 2011).

El bagazo de caña de azúcar es uno de los residuos agroindustriales más abundantes en el planeta, con una producción entre 101 y 340 millones de toneladas por año (Huang *et al.*, 2012); lo convierte en un buen candidato para la obtención de fibras naturales usadas como elemento de refuerzo en FRPs. Algunos estudios han sido reportados usando bagazo de caña como refuerzo en polipropileno, poliéster, PET reciclado, PVC, HIPS y HDPE, usando agentes y/o tratamientos compatibilizantes como Aluminatos, mercerización (tratamiento con NaOH), uso de Etilen y metil acrilato como copolímeros y cloruro de bencilo (Vilay *et al.*, 2008, Huang *et al.* 2012, Corrandini *et al.* 2009, Benini

et al, 2011, Mulinari et al. 2009). Sin embargo, en el mejor de nuestro conocimiento no ha habido reportes del uso de silanos como agentes compatibilizante en microfibras de bagazo de caña, con el objeto de mejorar su adhesión a matrices poliméricas.

En este artículo se investigó el proceso de obtención de microfibras de bagazo de caña (BC) proveniente de la zona del Valle del Cauca en Colombia, empleando diversos pretratamientos de deslignificación y se comprueba la efectiva modificación superficial de las mismas usando hexadeciltrimetoxi-silano como compatibilizante, con el objeto de producir un material lignocelulósico potencialmente útil para el reforzamiento de polímeros termoplásticos.

## Materiales y métodos

### Reactivos

Hidróxido de Sodio (NaOH) en pellets, Peróxido de Hidrógeno ( $H_2O_2$ ) al 50%, Ácido Acético Glacial ( $C_2H_4O_2$ ), Clorito de Sodio ( $NaClO_2$ ), Etanol absoluto ( $C_2H_6O$ ) fueron todos reactivos calidad analítica (Merck, Alemania). Hexadeciltrimetoxisilano 98% fue adquirido de Aldrich (Aldrich, USA). Solución de hipoclorito de sodio 5.25% comercial (Patojito) fue adquirido en una tienda local. En todos los casos el agua utilizada fue Tipo II obtenida a partir de un equipo Aquelix 5. Bagazo de caña (BC) de azúcar fresco fue adquirido en un ingenio de la zona.

### Deslignificación y pretratamiento del bagazo de caña con clorito-ácido acético.

El bagazo de caña se limpió con agua destilada para liberarlo de residuos de otros materiales. A continuación, se secó a 60 °C durante 6 horas hasta obtener peso constante. Aproximadamente 13,00 gramos de bagazo seco fueron sumergidos en 500 mL de una solución acuosa compuesta por 250 mL de clorito de sodio al 2% y 250 mL de ácido acético 3M. La solución junto con el bagazo fue mantenida en agitación a una temperatura de 47 °C durante 2 horas. Luego de este tiempo se filtró a través de papel de filtro y se lavó abundantemente con agua desionizada hasta obtener pH neutro. A continuación el bagazo fue secado a 50 °C hasta peso constante.

### Deslignificación y pretratamiento del bagazo de caña con hipoclorito de sodio 3%.

Aproximadamente 100,0 g de bagazo limpio y seco fueron tratados con 100 mL de una solución acuosa al 3% P/V de hipoclorito de sodio, durante 20 minutos con agitación constante. A continuación el bagazo blanqueado fue filtrado usando un filtro de tela y se lavó abundantemente con agua desionizada hasta pH neutro. Finalmente el bagazo se secó a 50 °C hasta peso constante.

### Deslignificación y pretratamiento del bagazo de caña con solución OX-B

Aproximadamente 50,0 g de bagazo limpio y seco fueron sumergidos en 2000 mL de una solución oxidante constituida por 1000 mL de hipoclorito de sodio 0,5% P/V y 1000 mL de 0,34% V/V de peróxido de hidrógeno. El bagazo en la solución se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante dos horas, tiempo luego del cual se filtró y se lavó abundantemente con agua desionizada hasta pH neutro. A continuación el bagazo tratado por la solución oxidante se sumergió en una solución de NaOH al 0,6% y mantenido en agitación durante una hora, tiempo después del cual se filtró y se llevó a un pH neutro y se secó a 50 °C hasta peso constante.

### Reducción de tamaño de fibras de bagazo y granulometría.

Las fibras de bagazo obtenidas de todos los pretratamientos, completamente secas fueron sometidas al proceso de molienda usando un molino de cuchillas en lotes de molienda de diez minutos cada una. El material particulado generado de la molienda se separó por tamaño durante 45 minutos usando una batería de tamices ASTM en acero inoxidable No 400, 325, 270, 200, 100 y 80

### Modificación superficial mediante silanización.

Hidrólisis y condensación de Hexadeciltrimetoxisilano (HDS) se llevó a cabo en una solución que contiene una relación 8:1,8 agua:etanol, NaOH  $2,5 \times 10^{-5}$  M y 2% V/V de HDS. Esta solución se mantuvo en agitación por dos horas, tiempo después del cual se colcó en un contenedor con sistema de asperción (spray). La solución se roció sobre las fibras de bagazo pretratadas de forma que se moje totalmente su superficie. Las fibras se dejaron secar a la temperatura ambiente y luego se sometieron a calentamiento de 90 °C por ocho horas.

### Caracterización de bagazo por espectroscopia FTIR.

Se tomaron espectros infrarrojos con un espectrómetro Perkin Elmer 1600, con rango de trabajo entre 4000  $cm^{-1}$  a 500  $cm^{-1}$ . Los espectros fueron tomados en el modo de transmisión, usando KBr seco para preparar la muestra en el formato de pastilla transparente.

### Caracterización de bagazo por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

Se adquirieron micrografías en un microscopio JEOL de Mesa JCM 50000. Se usó el modo de alto vacío y un voltaje entre 5 y 15 kV. Las muestras fueron sometidas a un recubrimiento de oro usando PVD antes de su análisis por SEM.

### Caracterización mediante análisis Termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA).

Termogramas de muestras fueron adquiridos en un analizador termogravimétrico TGA/DSC 2 STAR system, de Mettler Toledo. Se usaron crisoles de alúmina de 70  $\mu$ L para contener la muestra cuya masa estuvo en el orden de los 13 mg. Para todos los ensayos se usó una atmósfera no oxidante con nitrógeno a un caudal de 40 ml  $\text{min}^{-1}$  y 20 ml  $\text{min}^{-1}$  de argón como gas de purga. El rango de temperaturas estudiado fue de 30  $^{\circ}\text{C}$  a 600  $^{\circ}\text{C}$  con una velocidad de calentamiento de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$

## Resultados y análisis

### Deslignificación y producción de microfibras de celulosa.

El objetivo de reducir el carácter hidrofílico de las microfibras de celulosa es el de reducir su afinidad por el agua y con ello hacerlas compatibles con la matriz polimérica, la cual es usualmente hidrofóbica. El hecho que fibra y matriz tengan un comportamiento hidrofóbico semejante entre si permitirá que cuando la matriz sea fundida durante el procesos de extrusión esta moje la fibra y se compenetre con ella aumentando las posibilidades de tener un verdadero material fibrorreforzado

Con el objeto de producir una modificación superficial con silanos para reducir la afinidad de las fibras por el agua se requiere de la reacción de los grupos silanol de los silanos con grupos hidróxilo (-OH) presentes en los azúcares que componen la celulosa (Figura 1). Sin embargo, la fibras naturales usualmente están recubiertas con una capa de lignina y hemicelulosa que encapsula en su interior a la celulosa. En esta investigación fueron estudiados en primera instancia tres métodos para remover lignina y hemicelulosa: clorito-ácido acético (CAc), hipoclorito 3% (HP) y una mezcla oxidante, seguida de tratamiento básico (Ox-B).

La Figura 2 muestra el resultado del análisis por FTIR de fibras de bagazo de caña luego de los tratamientos CAC, HP y Ox-B, así como de la fibra sin tratamiento. Los resultados revelan que las señales alrededor de 3400  $\text{cm}^{-1}$  y 2910  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales corresponden con estiramiento de O-H y C-H, aparecen más intensas para todos los tratamientos que para el bagazo sin tratar. Esto puede ser atribuido al incremento del contenido de celulosa expuesta en la superficie luego de tratamientos. Cabe observar que el método que muestra mayor incremento de dichas señales es el Ox-B. El mismo comportamiento se encontro para las bandas típicas asociadas con absorciones de celulosa alrededor de 1430, 1375, 1115,1108,1030 y 895  $\text{cm}^{-1}$  las cuales corresponden a deformaciones asimétricas de C-H, deformaciones simétricas de C-H, vibraciones asimétricas de C-O-C, estiramiento asimétrico del anillo de glucosa, estiramiento de C-O y C-O-C del enlace  $\beta$ -glicosídico entre glucosas, respectivamente (Zhao *et al.* 2010)

En contraste, las absorciones alrededor de 1510  $\text{cm}^{-1}$  y 1465  $\text{cm}^{-1}$  asociadas con vibraciones del esqueleto aromático de lignina están claramente presentes en la muestra de bagazo sin tratar, pero desaparecen en todos los tratamientos (Zhao *et al.*, 2008). Esto evidencia la utilidad de los métodos usados para retirar cierta cantidad de lignina. Es interesante notar que la banda asociada con absorciones de C=O de hemicelulosa (xilanos) a 1732  $\text{cm}^{-1}$  está presente en todas las muestras excepto en el tratamiento de Ox-B. Esta es una fuerte evidencia de que si bien los tratamientos HP y CAC son capaces de remover un porcentaje de lignina, no son efectivos en la remoción de hemicelulosa como sí lo es el Ox-B. Más aún y directamente relacionado con el poder oxidante del tratamiento, el espectro del Ox-B muestra un claro incremento en la absorción a 1645  $\text{cm}^{-1}$ , evidencia

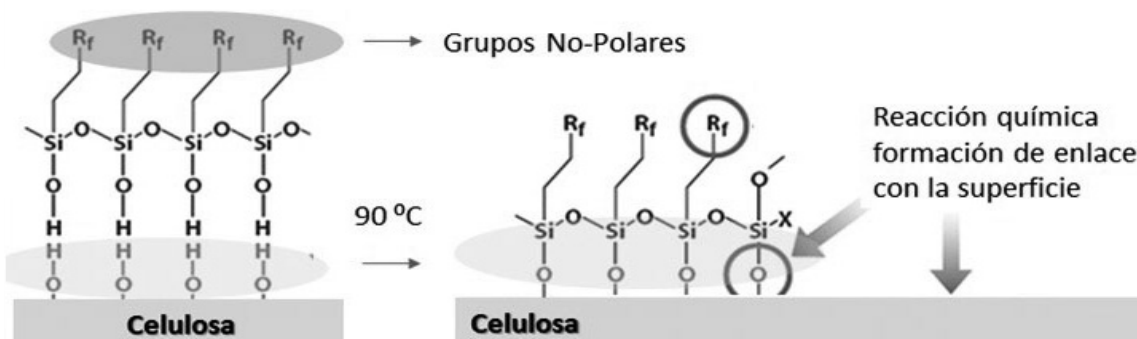
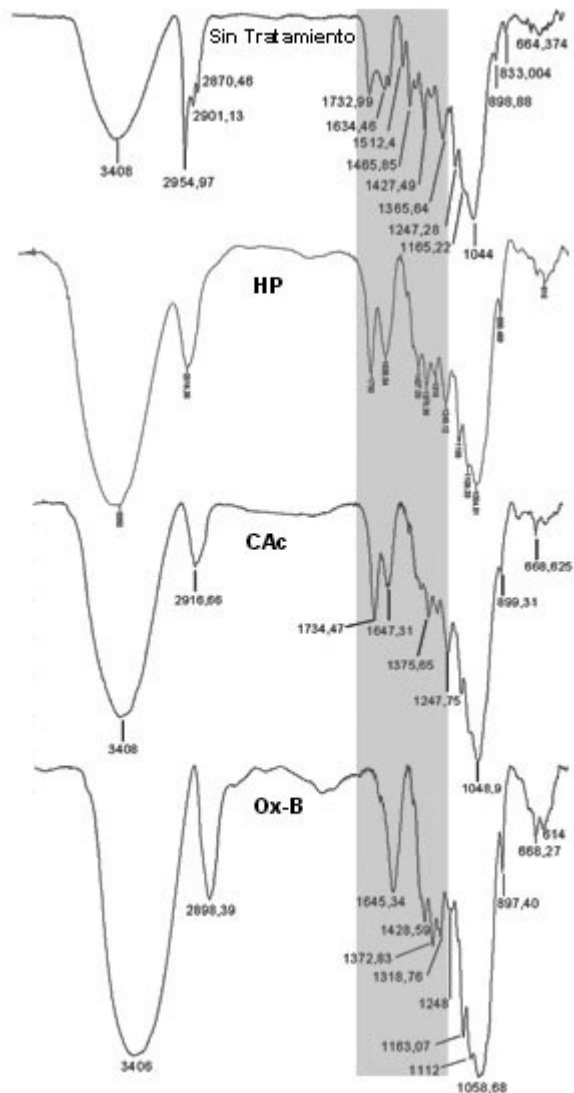


Figura 1. Interacción de silanos con la superficie de fibras de celulosa luego de deslignificación.

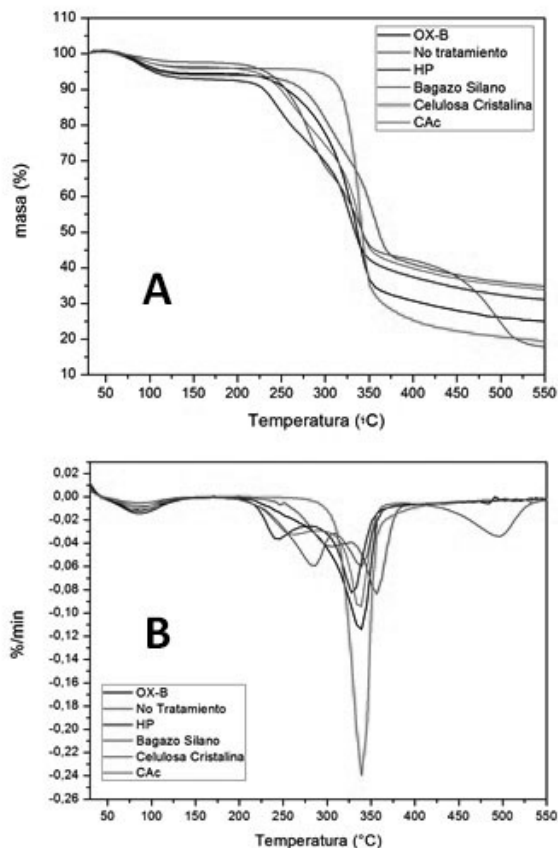


**Figura 2.** Espectros FTIR de bagazo de caña con y sin tratamientos para llevar a cabo su designificación y remoción de hemicelulosa. La región de bandas más significativas para el proceso de pretratamiento es resalta en gris..

del aumento de grupo C=O, probablemente derivados de la oxidación de -OH de la celulosa.

Adicionalmente se estudió el comportamiento de estabilidad térmica de las muestras obtenidas tras los diversos tratamientos. Las Figuras 3 A y 3 B, revelan los resultados de los análisis de TGA y DTA respectivamente. Se puede observar en la Figura 3A que para todas las muestras existe una pérdida de masa que inicia aproximadamente a 50 °C y que ocurre con un pico de velocidad (%/min) a los 87 °C (primer pico en Figura 3B), el cual es atribuido a pérdida de agua. A partir de los 200 °C las muestras exhiben comportamientos diferentes. Para el caso de bagazo sin tratar, HP y CAc se observa una segunda pérdida de masa entre 220 y 280 °C, con velocidades máximas de pérdida

(%/min) en 280, 240 y 260 °C, para No tratamiento, HP y CAc respectivamente. Este pico está asociado con la rápida degradación de hemicelulosa la cual ocurre a temperaturas menores que la celulosa (220-315°C) debido a sus características de material amorfo (Yang *et al.* 2007).



**Figura 3.** Análisis térmico de muestras de bagazo de caña de azúcar sometidas a diversos tratamientos para remoción de hemicelulosa y lignina A. Análisis Termogravimétrico (TGA) B. Análisis Térmico Diferencial (DTA).

Como era esperado, la celulosa comercial no muestra este pico pero tampoco lo hace la muestra OX-B, hecho que corrobora el resultado encontrado mediante FTIR según el cual el OX-B es capaz de remover virtualmente toda la hemicelulosa. Una tercera región entre 280 y 360 °C muestra una gran y rápida pérdida de masa, siendo las temperaturas de velocidad máxima de pérdida (%/min) mucho más homogéneas entre las muestras, con señales en 328 °C para HP, 338 °C para la celulosa comercial, OX-B y CAc y 350 °C para el bagazo sin tratar. Este pico entre 315 y 400 °C en DTA está asociado con la pirólisis de celulosa (Yang *et al.*, 2007). A partir de 370 °C se observa que todas las muestras sufren una degradación lenta y constante hasta el límite de trabajo, 550 °C. Es interesante observar que las pérdidas de masa total al final del calentamiento tienen el orden OX-B (75%)> HP

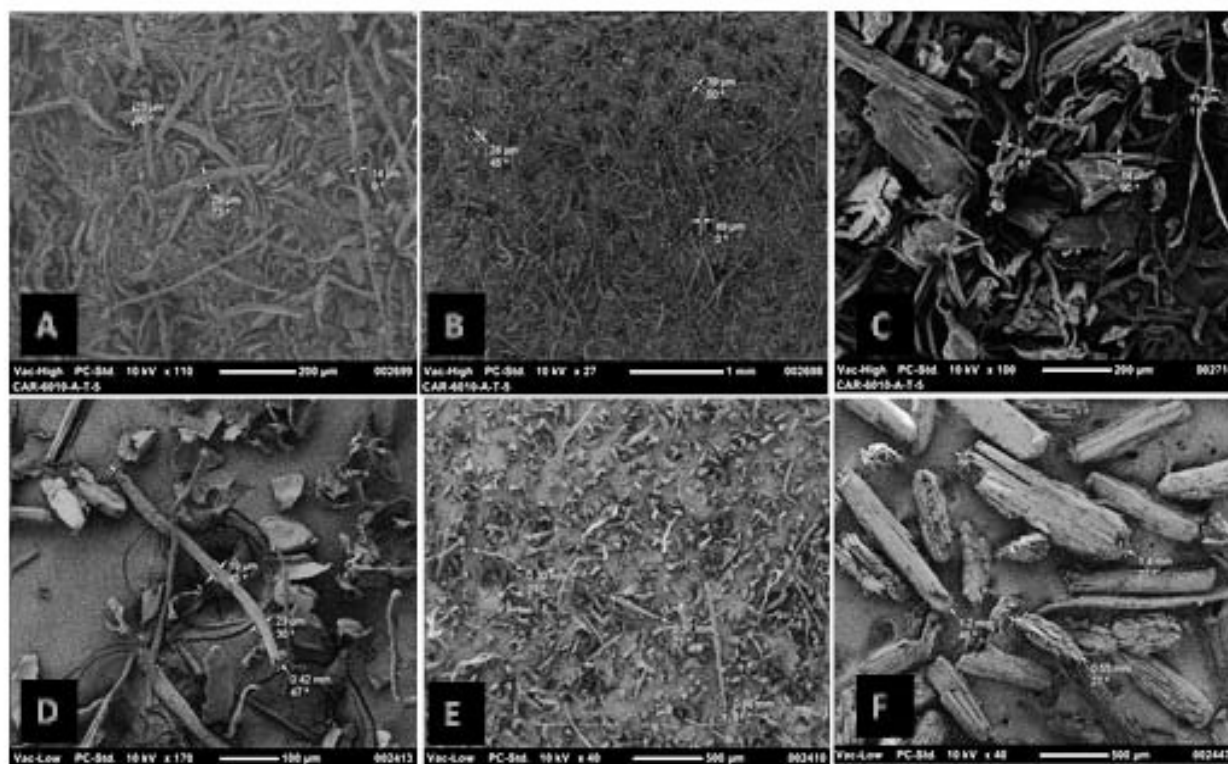
(68%)>Bagazo sin tratar, CAc (64%). Esta secuencia puede estar asociada a la cantidad de lignina aún remanente en los diferentes materiales estudiados, pues la lignina es el material que se degrada con mayor dificultad; de hecho lo hace con una descomposición lenta en el rango de 30 a 900 °C, sin presencia de transiciones térmicas en DTA (Yang *et al.* 2007). De esta forma, los materiales con mayor contenido de lignina mostrarían menores pérdidas de masa, al final del calentamiento, 500 °C para este caso. Este resultado señala que las cantidades de lignina remanentes son mayores en muestras tratadas con CAc que con HP y OX-B.

La capacidad para degradar hemicelulosa y lignina de los diferentes tratamientos estudiados tiene una relación directa con el tipo de fibras que es posible producir. A medida que existe mayor remoción de las sustancias que mantienen aglomeradas a las fibras, esto es lignina y hemicelulosa, la liberación de fibras individuales es más probable y se obtienen fibras con características propicias para usarse como reforzamiento, como una alta relación de aspecto. En la Figura 4 se muestran micrografías SEM correspondientes a los tratamientos HP y OX-B, de las fracciones granulométricas correspondientes a fibras que pasaron a través del tamiz No 325 (poro 45 µm) y las que no se separaron a través de un tamiz No. 80 (poro 150 µm). Los resultados muestran una mayor cantidad de fibras con diámetros menores a 45 µm con el tratamiento OX-B que con HP (Figura 5 A, B, D, E). Las fibras para OX-B se observan libres de partículas amorfas similares a cortezas, las cuales son evidentes para el caso HP. Una observación de la longitud y el diámetro de las fibras producidas muestra que en general las fibras con el método OX-B son más largas que para HP, siendo de  $567 \pm 115$  µm para el primero y  $296 \pm 32$  µm para el segundo. En cuanto a los diámetros es posible calcular valores de  $18 \pm 10$  µm y  $19 \pm 2$  µm para OX-B y HP respectivamente. Con estos valores es posible estimar la relación de aspecto (largo/diámetro) para cada grupo de fibras, los cuales resultan de 31.5 para OX-B y de 15.6 para HP. La literatura reporta que en general para materiales poliméricos fibroreforzados la relación de aspecto crítica está entre 10 y 50 (Bigg,1985). Este hecho da una buena perspectiva para las fibras obtenidas, especialmente para aquellas obtenidas con el método Ox-B, ya que supone que con dicha relación de aspecto existe una amplia probabilidad que sean efectivas como refuerzo para matrices poliméricas.

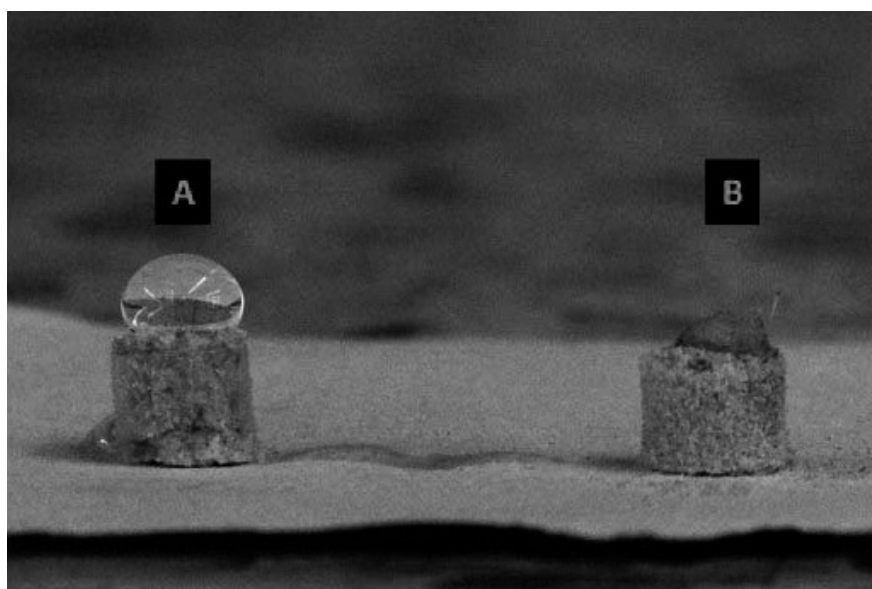
#### Silanización de fibras

Los resultados mostraron que el método más eficiente para remover lignina y hemicelulosa fue el OX-B y por tanto este es el método que deja más celulosa expuesta a la superficie de las fibras. Entonces el bagazo tratado con OX-B fue sometido a modificación superficial con HDS,

con el objeto de obtener fibras vegetales hidrofóbicas. La efectividad de la reacción superficial entre celulosa y HDS se evidenció por FTIR y TGA. Los resultados de FTIR (espectro no mostrado en el texto), demuestran un claro aumento de la señal a 2850  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a estiramiento C-H de  $\text{CH}_2$ , lo cual es esperado luego que cada molécula de HDS adiciona 16 carbonos alifáticos a la superficie. Adicionalmente, se observó una notable disminución de la señal de -OH a 3408  $\text{cm}^{-1}$ , hecho que se espera siempre que el HDS reacciona con los grupos hidroxilo de la superficie. Sin embargo, no hubo una desaparición total de la señal, lo cual indica que la modificación no se llevó a cabo sobre el 100% de los hidroxilos disponibles y que probablemente existan dominios de celulosa sin ser recubiertos por silano. Adicionalmente, los resultados del análisis térmico evidencian la ocurrencia de la reacción de silanización. En primera instancia tanto en TGA como en DTA, la pérdida de masa y su pico de velocidad correspondiente con la pérdida de agua, se ve claramente disminuido para el caso del bagazo tratado con silano (Figura 3 A y 3 B), observándose una pérdida de agua de tan solo 2%, comparada al 6% del bagazo sin tratar. Adicionalmente, al comparar los perfiles de degradación térmica se evidencia que el bagazo con HDS influencia positivamente su comportamiento, y haciendo el material más estable. Por ejemplo, a 400°C el material tratado únicamente con OX-B presenta una pérdida de masa del 70%, mientras que el material con HDS ha perdido solo 58% de su masa. Los perfiles de DTA (Figura 3B) muestran claramente 3 señales de velocidad máxima de pérdida de masa. Una a 280 °C que puede asociarse con la pérdida de silanos físicamente adsorbidos, que no reaccionan con la superficie. A 340 °C un pequeño pico que ocurre a la misma temperatura que la degradación de celulosa que los demás materiales pero a una mucha menor velocidad, siendo esto congruente con los dominios de celulosa que no han quedado totalmente cubiertos con HDS. Finalmente un pico a 500 °C que puede corresponder con la degradación de silanos y glucosa conjuntamente. Estos resultados en conjunto muestran que en efecto existió una reacción en la superficie del bagazo tratado con el método OX-B. Sin embargo, un material lignocelulósico modificado eficientemente por grupos apolares debe cambiar radicalmente su afinidad por el agua y debe exhibir una clara repelencia hacia ella. La Figura 5 muestra una fotografía en la que se observa cómo el material modificado con HDS (Figura 5 A) no absorbe agua y por el contrario la deja como una fase diferente en su superficie. Por el contrario, el bagazo tratado solo con OX-B absorbe totalmente el agua adicionada. Este resultado es una evidencia conclusiva sobre la efectividad del método en general para producir fibras hidrofóbicas a partir de bagazo de caña de azúcar y su reacción superficial con silanos.



**Figura4.** Micrografías SEM de bagazo de caña tratado con diferentes métodos. A y B. Método OX-B, tamiz 325. C. Método OX-B, Tamiz 80. D y E. Método HP, tamiz 325. F. Método HP, tamiz 80. .



**Figura 5.** Ensayo de absorción de agua en fibras de bagazo de caña tratadas con método OX-B A. Con tratamiento de HDS B. Sin tratamiento de HDS

## Conclusiones

Se evaluaron tres metodologías para el pretratamiento, acondicionamiento y obtención de microfibras de bagazo de caña. A través de FTIR, TGA y DTA se corroboró que los métodos HP, CAC y OX-B permiten la remoción de gran parte de lignina. Se demostró que el único método capaz de remover completamente hemicelulosa fue el método Oxidante-Básico OX-B. Se mostró que el tipo de pretratamiento influencia las características de las microfibras obtenidas. Fibras provenientes del método OX-B resultaron más largas,  $567 \pm 115 \mu\text{m}$ , que con HP,  $296 \pm 32 \mu\text{m}$ . En ambos casos las fibras presentaron razones de aspecto mayores a 20. Así mismo el método OX-B muestra una mayor capacidad para desagregar fibras independientes. Adicionalmente se logró la modificación superficial de fibras de bagazo de caña usando HDS para reemplazar grupos hidroxilo en la superficie por cadenas de 16 carbonos. Como producto de dicha modificación se obtuvo un material hidrofóbico, con alta repelencia al agua. Todas estas características permiten estimar que el material obtenido tiene algún potencial como refuerzo en compuestos de matriz polimérica, ya que contiene fibras lignocelulósicas de adecuada relación de aspecto y poca afinidad por el agua.

Esta investigación será extendida en trabajos futuros que han de determinar la efectividad del material como agente reforzante para polipropileno y polietileno mediante la formación del material compuesto usando extrusión y pruebas mecánicas sobre probetas de ensayo. Así mismo se pretende estudiar la influencia de diversos silanos como agentes acoplantes y la relación de masa de las fibras en el material compuesto, sobre las propiedades mecánicas del FRM final.

## Agradecimientos

Agradecemos el aporte generoso del Sistema de Investigación, Desarrollo tecnológico e Innovación del SENA (SENNOVA) para el desarrollo de esta investigación. También el apoyo técnico del Laboratorio de análisis de Polímeros del Centro ASTIN y los espacios e instrumentación de la Red Tecnoparque –Nodo Cali.

## Referencias

Ashori, A. (2008). Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries!. *Bioresour. Technol.* 99: 4661-4667.

Benini, K.C.C.C., Woorwald, H.J.C., Cioffi, M.O.H. (2011). Mechanical properties of HIPS/surgacane bagasse fiber composites after accelerated weathering, *Procedia Eng*, 10: 3246-3251.

Bigg, D.M. (1985). Effect of compounding on the properties of short fiber reinforced injection moldable thermoplastic composites", *Polym. Compos.*, 6 (1): 20-28

Brugnago, R.J., Satyanarayana, K.G., Wypych, F., Ramos, L.P. (2011). The effect of steam explosion on the production of sugarcane gasse/polyester composites", *Composites Part A*, 42: 364-370.

Chen HL, Porter RS. (1994). Composite of polyethylene and kenaf, a natural cellulose fiber. *J Appl Polym Sci*, 54:1781-1783.

Corrandini, E., Ito, E.N., Marconcini, J.M., Rios, C.T., Agnelli, J.A.M, Mattoso, Luis H.C. (2009). Interfacial behavior of composites of recycled poly(ethylene terephthalate) and sugarcane bagasse fiber. *Polym. Test.*, 28:183-187.

Coutinho FMB, Costa THS, Carvalho DL. (1997). Polypropylene-wood fiber composites: effect of treatment and mixing conditions on mechanical properties. *J Appl Polym Sci* 65:1227-35.

Gao, H., Xie, Y., Ou, R. Wang, Q. (2012). Grafting effects of polypropylene/polyethylene blends with maleic anhydride on the properties of the resulting wood-plastic composites", *Composites part A*. 43: 150-157.

Gassan J, Bledzki AK. (1997). The influence of fiber-surface treatment on the mechanical properties of jute-polypropylene composites. *Composites Part A*, 28: 1001-1005.

Huang, Z., Wang, N., Zhang, Y., Hu, H., Luo, Y. (2012). Effect of mechanical activation pretreatment on the properties of sugarcane bagasse/poly(vinyl chloride) composites, *Composites Part A*, 43: 114-120.

Joseph K, Thomas S, Pavithran C. (1996). Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. *Polymer*, 37: 5139-49.

Kali, S., Dufresne, A., Cherian, B.M., Avérous, L., Njuuna, J., Nassiopoulou, E. Cellulose-Base Bio and Nanocomposites: A Review. *Int. J. Polym. Sci.*, 837875:1-35.

Karmarkar, A., Chauchan, S.S., Modak, J.M., Manas, C. (2007). Mechanical properties of wood-fiber reinforced polypropylene composites: Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group *Composites Part A*, 38: 227-233.



- Kazayawoko M., Balatinecz J.J., Matuana LM. (1999). Surface modification and adhesion mechanisms in woodfiber-polypropylene composites. *J Mater Sci*. 34: 6189–99.
- Khalil HPSA, Rozman HD, Ahmad MN, Ismail H. (2000). Acetylated plant-fiber reinforced polyester composites: a study of mechanical, hygrothermal, and aging characteristics. *Polym Plast Tech Eng*, 39:757–81.
- La Mantia FP, Morreale M. (2007). Improving the properties of polypropylene–wood flour composites by utilization of maleated adhesion promoters. *Compos. Interf*, 14:685–98.
- La Mantia, F.P., Morreale, M. (2011). Green composites: A brief review. *Composites part A*, 42: 579-588.
- Leu, S.Y., Yang, T.H., Loc, S.F., Yang, T.H. (2012). Optimized material composition to improve the physical and mechanical properties of extruded wood–plastic composites (WPCs), *Construct. Build. Mater*, 29: 120–127.
- Li X, Tabil LG, Panigrahi S, Crerar WJ. (2009) The influence of fiber content on properties of injection molded flax fiber-HDPE biocomposites. *Can Biosyst Eng*, 8(148):1–10.
- Lovely M, Joseph KU, Rani J. (2004). Isora fibres and their composites with naturalrubber." *Prog Rubber Plastics Recycl Technol* 20:337–49.
- Luz, S.M., Goncalves, A.R., Del´Arco, Jr., (2007). Mechanical behavior and microstructural analysis of sugarcane bagasse fibers reinforced polypropylene composites, *Composites Part A*, 38: 14551461.
- Masuelli, Martin Alberto. (2013). *Introduction of Fibre-Reinforced Polymers – Polymers and Composites: Concepts, Properties and Processes, Fiber Reinforced Polymers - The Technology Applied for Concrete Repair*, Dr. Martin Masuelli (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/54629. Recuperado de <http://www.intechopen.com/books/fiber-reinforced-polymers-the-technology-applied-for-concrete-repair/introduction-of-fibre-reinforced-polymers-polymers-and-composites-concepts-properties-and-processes>.
- Mohanty, A.K., Drzal, L.T. (2002). Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World, *J. Polym. Environ*, 10 (1/2): 19-26.
- Mohanty AK, Drzal LT, Misra M. (2002). Novel hybrid coupling agent as an adhesion promoter in natural fiber reinforced powder polypropylene composites. *J. Mater Sci Lett* 21:1885–8.
- Mulinari, D.R., Voorwald, J.C.H., Cioffi, M.O.H., da Silva, M.L.C.P., Luz, S.M. (2009). *Preparation and properties of HDPE/sugarcane bagasse cellulose composites obtained for thermokinetic mixer*, 75:317-321.
- Sobczak, L., Lang, R.W., Haider, A. (2012). Polypropylene composites with natural fibers and wood – General mechanical property profiles, *Compo. Sci. Technol.*, 72:550–557.
- Stupenengo, F. (2011) *Materiales y materias primas: Materiales compuestos*, Cap 10, Ministerio de Educación de la República de Argentina, 2011, Recuperado de <http://www.inet.edu.ar/wp-content/uploads/2012/11/materiales-compuestos.pdf>
- Vilay, V., Mariatti, M., Mat Taib, R., and Todo, M. (2008). Effect of fiber surface treatment and fiber loading on the properties of bagasse fiber-reinforced unsaturated polyester composites. *Composites Science and Technology*, 68: 631–638.
- Xiea, Y, Hillb, C., Xiaoa, Z., Militza, H., Maia, C. (2006). Silane coupling agents used for natural fiber/polymer Composites: *A review Composites A*, 41: 806-819.
- Yang, H.P., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C. (2007). Characteritics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, 86:1781-1788.
- Zhao, X., van der Heide, E., Zhang, T., Liu, D. (2010). Delignification of sugarcane bagasse with alkali and peracetic acid and characterization of the pulp, *Bioresources*, 5(3): 1565-1580.
- Zhao, X., Wang, L., Liu, De-Hua.. (2008) Peracetic acid pretreatment of sugarcane bagasse for enzymatic hydrolysis: a continued work. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83: 950-956.