

DEGRADACIÓN TÉRMICA DE FIBRAS NATURALES PROCEDENTES DE LA CALCETA DE PLÁTANO (ESTUDIO CINÉTICO)

S. Betancourt¹, P. Gañán¹, A. Jiménez², L. J. Cruz¹.

- ✓ Este artículo forma parte del “Volumen Suplemento” **S1** de la *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)*. Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso “X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)” celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del X IBEROMET, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La RLMM no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las “Instrucciones para Autores” establecidas por la RLMM para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del X IBEROMET.

DEGRADACIÓN TÉRMICA DE FIBRAS NATURALES PROCEDENTES DE LA CALCETA DE PLÁTANO (ESTUDIO CINÉTICO)

S. Betancourt¹, P. Gañán¹, A. Jiménez², L. J. Cruz¹.

1: Escuela de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Grupo de investigación sobre nuevos materiales (GINUMA), Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín, Colombia.

2: Departamento de Química Analítica Nutrición y Bromatología, Facultad de Ciencias, Grupo de Análisis de Materiales Polímeros, Universidad de Alicante. Alicante, España.

* E-mail: santiago.betancourt@upb.edu.co

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET

Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 20-Jul-2009

Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

Resumen

Se realizó un estudio para la determinación de la energía de activación aparente de las fibras naturales de plátano procedentes del Urabá colombiano. Para tal efecto se emplearon los datos obtenidos a partir de ensayos de termogravimetría a diferentes velocidades de calentamiento. Para la determinación de la energía se evaluaron modelos y métodos comúnmente usados para otro tipo de materiales poliméricos. Los valores obtenidos se ajustan a los reportados en la literatura, a la vez que permiten conocer el comportamiento térmico de esta clase de fibras

Palabras Claves: Degradación térmica; energía de activación aparente; fibras naturales.

Abstract

Thermal analyses of natural plantain fibers from Urabá colombian region were performed by TGA/DTGA under dynamic conditions. Apparent kinetic parameters were determined using conventional thermogravimetric methods. The results obtained are according to activation energies reported and allow deeper thermal behavior of this type of fiber.

Keywords: Thermal decomposition; Apparent activation energy; Natural fiber; TGA

1. INTRODUCCION

Las fibras naturales, específicamente las vegetales, están constituidas por una compleja asociación de sustancias poliméricas a saber: hemicelulosa, celulosa y lignina. Las proporciones de estos compuestos varían de una planta a otra, en respuesta a las condiciones del entorno. Como consecuencia de esta variabilidad las propiedades y características físicas de las fibras no son homogéneas.

El proceso de descomposición térmica en ausencia de oxígeno de una sustancia lignocelulósica genera, alquitranes, gases y carbón. Se conoce que la hemicelulosa comienza los procesos de descomposición térmica cerca de los 180 °C y es la responsable en gran medida de la generación de gases. La celulosa comienza la degradación entorno a 240 °C y la lignina a 280 °C, tal y como lo reporta Mohan et al. [1].

Gran parte de las investigaciones que han logrado determinar estas temperaturas han sido ejecutadas por medio del análisis de los componentes aislados, ya que los procesos de descomposición de un compuesto en el cual estén los tres componentes de manera simultánea generalmente no son claramente definidos como eventos independientes para cada uno de los componentes, sino que aparece como un sólo evento en el cual coexisten los fenómenos particulares de cada compuesto.

No obstante es posible analizar el comportamiento térmico de la sustancia y determinar los parámetros cinéticos asociados a la degradación realizando un análisis global de primer orden, en el cual no se consideran las reacciones secundarias que se forman durante la degradación.

Tabla 1. Resumen de métodos isoconversionales usados para determinar los valores de energía de activación.

Método	Expresión general	Gráfica	Pendiente	Referencia
Friedman	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln A + n \ln(1-\alpha) - \frac{Ea}{RT}$	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ vs $\left(\frac{1}{T}\right)$	$-\frac{Ea}{R}$	[4]
Flynn – Wal- Ozawa (F-W-O)	$\log(\beta) = \log\left(\frac{AEa}{Rg(\alpha)}\right) - 2.315 - 0.4567 \frac{Ea}{RT}$	$\log(\beta)$ vs $\left(\frac{1}{T}\right)$	$0,4567 \frac{-Ea}{R}$	[5, 6]

No obstante es posible analizar el comportamiento térmico de la sustancia y determinar los parámetros cinéticos asociados a la degradación realizando un análisis global de primer orden, en el cual no se consideran las reacciones secundarias que se forman durante la degradación.

Según la literatura los valores reportados para la energía de activación aparente de las fibras naturales varían en el rango de 100 a 250 kJ/mol. [2].

Usando técnicas termograviméricas es posible: caracterizar el material térmicamente, monitorear los procesos de degradación térmica de la sustancias y a su vez permite la determinación de parámetros cinéticos propios de cada degradación.

Fundamentos teóricos

La ecuación fundamental para la determinación de cualquier cinética de reacción esta dada por la ecuación 1:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) \quad (1)$$

La ecuación (1) relaciona de manera directamente proporcional el cambio de la velocidad de conversión con la función de conversión de una sustancia mediante una constante k , denominada también constante de velocidad. La función que determina el modelo de la reacción es $f(\alpha)$ es decir es una función que depende del mecanismo de reacción propio de cada sustancia [3].

Para efectos de la determinación de los parámetros cinéticos se acostumbra a definir el parámetro α como una relación entre las masas: inicial, masa en un instante t y final de la sustancia W_o , W_t y W_f respectivamente, acorde con la ecuación 2.

$$\alpha = \frac{W_o - W_t}{W_o - W_f} \quad (2)$$

La función $f(\alpha)$ con más amplia aceptación entre

distintos autores para el estudio de la degradación de polímeros es:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad (3)$$

La función más sencilla es aquella cuyo valor de n es 1. En tal caso se dice que la reacción es de primer orden. Tal simplificación es valida para muchas aplicaciones y para muchas sustancias ya que permite conocer de manera global el comportamiento de la degradación de una sustancia compuesta.

En cuanto a la constante de velocidad k , esta determinado por la energía de activación de la sustancia:

$$k = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (4)$$

La ecuación 4 es una expresión tipo Arrhenius, donde E_a corresponde a una constante llamada energía de activación aparente, R es la constante universal de los gases (8.314 J/K mol) y T es la temperatura en kelvin.

Teniendo en cuenta las anteriores consideraciones la ecuación 1 se convierte en la ecuación 5:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \cdot (1-\alpha) \quad (5)$$

También es posible considerar la velocidad de calentamiento como un parámetro adicional, y entonces la ecuación 5 se convierte en la ecuación 6:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \cdot dT \quad (6)$$

Para la resolución de estas ecuaciones existen diferentes métodos experimentales los cuales toman los resultados arrojados por los ensayos de termogravimetría. Los métodos usados en este trabajo se resumen en la tabla 1. Entonces, mediante la aplicación de métodos que bien pueden estar basados en las medidas del grado de avance de la

reacción $f(\alpha)$ o en la velocidad de calentamiento, es posible determinar los parámetros cinéticos.

El objetivo de este trabajo es determinar los valores de energía de activación aparente de las fibras naturales de plátano procedentes del Urabá colombiano.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La fibra vegetal empleada fue extraída mecánicamente de la vena central de la hoja de plantas de plátano de la región del Urabá, Colombia. Una vez extraída, la fibra es secada al aire y se dispone en cajas.

La fibra fue molida en un molino de cuchillas *RETSCH SM 100*. Posteriormente se tamizaron las muestras y se seleccionaron las fibras retenidas en malla N° 30 (aprox. 600 μm). Para la determinación de la energía de activación aparente se realizaron ensayos de termogravimetría en una termobalanza *METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851e*, efectuando análisis dinámicos entre 30 a 900 $^{\circ}\text{C}$, en una atmósfera inerte de nitrógeno a un flujo de 90 ml/min., con las siguientes velocidades de calentamiento: 2, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Una vez obtenidos los datos se procesaron en una hoja de cálculo y se determinaron los valores acorde con las metodologías descritas.

3. RESULTADOS

Los resultados obtenidos mediante el análisis termogravimétrico y la respectiva curva de derivada de la pérdida de masa se muestran en la figura 1.

Todas las muestras evaluadas presentan una pérdida de masa inicial entorno a 100 $^{\circ}\text{C}$ y la cual se atribuye a la eliminación de agua presente en la muestra. El siguiente evento térmico está situado alrededor de 170 $^{\circ}\text{C}$ y corresponde al inicio de la degradación de la fibra vegetal. En la tabla 2 se resumen las temperaturas de inicio, de máxima velocidad de degradación y de finalización para cada una de las muestras evaluadas.

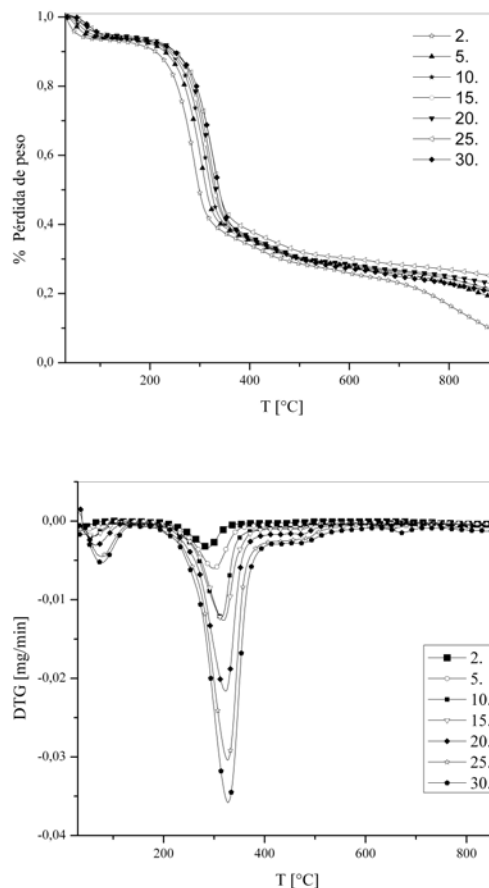


Figura 1. TG y DTG de la fibra vegetal a las diferentes velocidades de calentamiento evaluadas

Tabla 2. Resumen de temperaturas para cada una de las velocidades evaluadas:

V. Calentam ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	To. ($^{\circ}\text{C}$)	T _{max} ($^{\circ}\text{C}$)	T _{final} ($^{\circ}\text{C}$)
2	169,4	288,8	353,4
5	163,6	300,7	391,3
10	169,0	308,9	401,0
15	172,0	313,6	404,5
20	175,0	316,2	408,3
25	178,0	327,4	413,0
30	177,4	327,9	414,6

T₀: inicio de la degradación, T_{max}: Temperatura de máxima velocidad de pérdida de masa y T_{final}: finalización de la degradación.

No obstante y acorde con estos resultados, la degradación de la fibra vegetal continúa ocurriendo hasta temperaturas superiores a 400 $^{\circ}\text{C}$. Esta tendencia es coherente con lo reportado en la literatura para la degradación de materiales

lignocelulosicos Shebani et al [7]. Mezaros et al. [8] afirman que la lignina, algunos polisacáridos y ciertas sustancias inorgánicas pueden ser las causantes la continuidad en el proceso degradativo, y que se presenta a temperaturas incluso por encima de 550 °C.

Los parámetros cinéticos se determinaron a partir de la pendiente de la línea formada entre los valores de la función a distintas velocidades de calentamiento. En las figuras 2 y 3 se muestran las graficas isoconversionales para los métodos usados en este trabajo para la determinación de la energía de activación aparente.

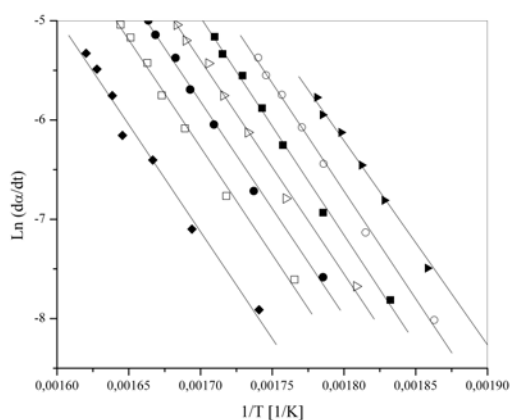


Figura 2. Grafica iso-conversional método de Friedman para diferentes conversiones: β 0,2; - 0,3; ! 0,4; χ 0,5; , 0,6; ∇ 0,7; Λ 0,8.

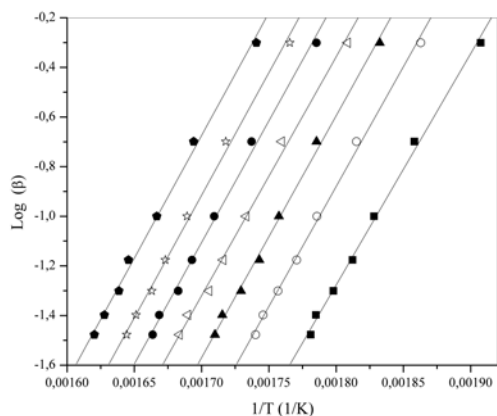


Figura 3. Grafica iso-conversional método de Flynn – Wall – Ozawa para diferentes conversiones: ! 0,2; - 0,3; 7 0,4; ≡ 0,5; , 0,6; ψ 0,7; □ 0,8.

En ambos métodos se encontraron líneas de tendencia ajustadas y paralelas, ratificando así la

validez del modelo asumido inicialmente para la determinación de los valores de energía de activación. Los resultados encontrados, así como la tendencia de las graficas son similares a los reportados por Yao et al. [9]. Estos mismos autores plantean que el ajuste del modelo no necesariamente implica que se trata de una degradación de un único mecanismo de reacción. Sin embargo, para efectos prácticos es posible determinar una energía de activación global que permita conocer el comportamiento térmico de la sustancia.

En la tabla 3 se resumen los valores de energía de activación obtenidos. Se observa como la energía de activación determinada por medio del método de Friedman es muy similar a la obtenida mediante el método de Flynn – Wall- Ozawa. La variación entre los valores se debe a las diferencias propias entre ambos métodos los cuales asumen constantes diferentes a su vez que no se utilizan los mismos parámetros. No obstante los valores obtenidos son bastante satisfactorios y acorde con lo reportado por Yao et al. [9].

Tabla 3. Valores de energía de activación calculados de acuerdo con el grado de conversión α.

ALFA	Ea (kJ/molK)	
	FRIEDMAN	F-W-O
0,2	170,88	169,22
0,3	180,50	175,27
0,4	182,42	176,66
0,5	178,90	174,30
0,6	179,18	177,45
0,7	179,88	179,03
0,8	179,07	179,14
Promedio	178,69	175,87
Desviación	3,65	3,44

4. CONCLUSIONES

La temperatura a la cual comienza la degradación de los componentes de la fibra natural de plátano comienza entorno a 170 °C., presenta un pico máximo entre 280 y 330 °C dependiendo de la velocidad de calentamiento y finaliza por encima de 400 °C.

Se determinó la energía de activación global mediante dos métodos situando el valor del sistema entre 178 y 175 kJ/mol dependiendo del método.

Los valores de energía de activación para cada uno

de los niveles de conversión analizados son similares lo cual indica que el modelo usado es efectivo para la determinación de los parámetros cinéticos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar sus agradecimientos a COLCIENCIAS y a la fundación CORBANACOL (www.banacol.com).

5. REFERENCIAS

- [1] Mohan D, Pittman C, Steele P. Energy fuels, 2006. 20. 848 -889.
- [2] Varhegyi G, Antal M.J., Szekely T., Szabo P., Energy Fuels, 1989, 3. 329–335.
- [3] Moldoveanu, S. C., Analytical pyrolysis of natural organic polymers, Amsterdam (Holanda): Elsevier, 1999, Cap 3.
- [4] Friedman H.L., J Polym. Sci., Part C: Polymer. Symp. 1965, 6. 183–195.
- [5] Flynn J, Wall L.A., J Res. Nat. Stand. Sec. A, 1966. 70. 487- 524.
- [6] Ozawa T. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1965. 38: 1881-18886.
- [7] Shebani A. N., Van Reenen A. J., Meincken M., Thermochim. Acta., 2008; 471: 43 -50.
- [8] Mészáros E, Jakab E, Várhegyi G, J. Anal. Appl. Pyrolysis., 2007; 79: 61-70.
- [9] Yao F, Wu Q, Lei Y, Guo W. Xu Y. Polym. Degrad. Stab., 2008; 93: 90-98.