



Universitat de Girona

**MODIFICACIÓ DE FIBRES DE JUTE PER  
L'ELABORACIÓ DE PLÀSTICS REFORÇATS  
RECICLABLES**

**Farners CORRALES BARBÉ**

**ISBN: 84-689-0991-2  
Dipòsit legal: GI-126-2005**



Universitat  
de Girona

**Tesi Doctoral**

**MODIFICACIÓ DE FIBRES DE JUTE PER  
L'ELABORACIÓ DE PLÀSTICS REFORÇATS RECICLABLES**

**Farners Corrales Barbé**

**2002**

**Miquel Francesc Llop Manero**, Professor Titular del Departament d'EQATA de la Universitat de Girona, com a director de tesi,

**Pere Mutjè Pujol**, Catedràtic d'Escola Universitària d'Enginyeria Química del Departament d'EQATA de la Universitat de Girona, com a director de tesi,

CERTIFIQUEN: que la llicenciada en Ciències Químiques Farners Corrales Barbé ha realitzat, sota la seva direcció i tutela, el treball que porta per títol “Modificació de fibres de jute per l’elaboració de plàstics reforçats reciclables”, que presenta per optar al grau de Doctor.

I per a què consti als efectes oportuns, signen la present a Girona, 27 de Maig del dos-mil dos.

Dr. Miquel Llop Manero

Dr. Pere Mutjé Pujol

**A la meva família, a l'Àlex**

## AGRAÏMENTS

La present tesi s'ha realitzat als laboratoris de recerca del grup LEPAMAP del Departament d'Enginyeria Química Agrària i Tecnologia Agroalimentària de la Universitat de Girona, sota la direcció dels Drs. Pere Mutjè Pujol i Miquel F. Llop Manero.

A en Pere i a en Miquel, vull mostrar el meu agraïment per la seva dedicació i constància en el seguiment d'aquesta tesi, sobretot en els darrers moments. Gràcies pels coneixements i l'esforç aportat tot aquest temps. També voldria agrair l'ajut i suport mostrat per la Dra. Fabiola Vilaseca, sobretot a nivell personal.

Agraeixo també el suport d'aquelles institucions que, amb la seva col·laboració han fet possible la realització d'aquesta tesi, faig referència concretament a la Generalitat de Catalunya per la concessió de la beca que m'ha permès realitzar la tesi i a l'empresa Celulosas de Levante S.A., en especial al Sr. Rio, pel fet d'haver-me proporcionat la matèria primera emprada en aquest treball.

Vull fer extensiu el meu agraïment al servei de microscopia de la Universitat de Girona i molt particularment a la Lluïsa, a en Jordi i a la Carme.

Així mateix agrair a l'École Française de Papeterie de Grenoble i molt en particular al Sr. Alessandro Gandini pels coneixements aportats sobre el camp de la modificació química. Gràcies per el suport a nivell bibliogràfic i científic rebut.

Agraeixo també el suport dels companys del grup, a en P. Sarquella el meu company de laboratori, a la Susana i a l'Esther les meves amigues incondicionals, a en Xevi el senyor de les claus i no m'oblido de la M<sup>a</sup> Àngels a la que aquests darrers mesos he privat de l'ús de l'ordinador, gràcies per la teva paciència. Tampoc m'oblido de l'Àngel López, per les estones agradables necessàries en determinats moments, ni tampoc d'en Quim i en Jaume, pels seus consells en tot el que fa referència a la tesi.

No m'agradaria passar per alt a la Nuri i a la Gemma, per tots els moments agradables que hem compartit al 2on pis d'aquesta facultat.

Ara i de la millor manera m'agradaria mostrar el meu agraïment a la meva família per la seva paciència al llarg de tots aquests mesos d'escriptura, a la meva mare, al meu pare, la meva germana Gemma i al meu germà Josep, gràcies per acompanyar-me en aquests moments. Així mateix agrair als meus avis la comprensió rebuda per la seva part.

Per últim, i molt especialment, agrair a l'Àlex tota la confiança depositada en la meva persona. Gràcies pel teu suport moral en tot moment, per la teva manera de ser, per la teva companyia, per totes les coses bones que hem compartit, per totes les que ens queden per compartir i en definitiva per la teva meravellosa persona.

Vull extendre el meu agraïment a la resta de persones que d'alguna manera han contribuït en aquest treball i que potser m'oblido d'anomenar.

**Aquesta tesi està dedicada a la  
meva família i en particular a  
l'Àlex.**

**AGRAÏMENTS**

**INDEX**

<b>1.</b>	<b>INTRODUCCIÓ GENERAL I OBJECTIUS</b>	<b>1</b>
	1.1. Fibres naturals com a matèria primera	1
	1.2. Procés de modificació	4
	1.3. Objecte i justificació de la tesi	5
<b>2.</b>	<b>FIBRES NATURALS</b>	<b>8</b>
	2.1. Generalitats	9
	2.1.1. Composició de les fibres naturals d'origen vegetal	9
	2.1.1.1. La cel·lulosa	11
	2.1.1.2. La lignina	14
	2.1.1.3. La pectina	15
	2.1.1.4. L'hemicel·lulosa	16
	2.1.2. Propietats de les fibres naturals d'origen vegetal	16
	2.2. Fibres de Jute	19
	2.2.1. Producció	20
	2.2.2. Cultiu	21
	2.2.3. Classes	23
	2.2.4. Aspecte	23
	2.2.5. Propietats	24
	2.2.6. Aplicacions	24
	2.3. Els materials compostos	25



2.3.1. Materials compostos termoestables	27
2.3.2. Materials compostos termoplàstics	28
2.3.3. Propietats dels materials compostos	29
2.4. Compatibilització	30
2.4.1. Compatibilització per mètodes físics	31
2.4.2. Compatibilització per mètodes químics	32
2.4.2.1. Mercerització	32
2.4.2.2. Copolimerització graft	32
2.4.2.3. Agents d'acoblament	35
2.4.2.3.1. Orgànics	36
A) Els anhídrids	36
B) Els isocianats	37
C) Els silans	39
D) Les triclorotriazines i derivats	42
E) Les resines	43
F) Els àcids i esters	44
2.4.2.3.2. Inorgànics	45
2.4.2.3.3. Orgànics-inorgànics	45
2.4.2.3.4. Condicions de treball	46
2.4.2.3.5. Influència dels agents d'acoblament en les propietats mecàniques dels materials compostos	47
2.5. Fibres naturals com a reforç de materials polimèrics	49
<b>3. MATERIALS I MÈTODES</b>	<b>54</b>

3.1. Matèria primera i reactius	54
3.1.1. Les fibres de jute	54
3.1.2. Reactius utilitzats	56
3.1.3. Solvents	58
3.1.4. Catalitzador	60
3.1.5. Iniciador	61
3.2. Reaccions	63
3.2.1. Mecanisme de la reacció de modificació	63
3.2.2. Mecanisme de la reacció de polimerització	67
3.3. Procediment experimental	72
3.3.1. Reacció amb els agents d'acoblament	72
3.3.1.1. Procediment	72
3.3.1.2. Reactiu inicial	73
3.3.2. Tractament amb estirè	80
3.3.2.1. Procediment	80
3.3.2.2. Reactiu inicial	80
3.4. Planificació experimental	81
3.4.1. Variables estudiades	81
3.5. Tècniques experimentals i procediments	84
A) Tècniques de caracterització de la matèria primera	84

3.5.1. Continguts en resines, àcids grassos, restes dels àcids grassos, ceres i substàncies no saponificables	84
3.5.2. Contingut en lignina	84
3.5.3. Determinació de la longitud de fibra: analitzador Kajaani FS-100	85
3.5.3.1. Aparell	85
3.5.3.2. Metodología	86
B) Tècniques de caracterització de les reaccions	87
3.5.4. Espectroscopia d'Infraroig per Transformada de Fourier	87
3.5.4.1. Aparell	89
3.5.4.2. Preparació de la mostra	90
3.5.4.3. Principals bandes d'absorció	90
3.5.5. Anàlisi Elemental Quantitatiu	94
3.5.5.1. Aparell	96
3.5.5.2. Condicions	97
3.5.5.3. Avaluació del grau de modificació	98
3.5.5.4. Avaluació del tractament amb estirè	104
3.5.6. Avaluació del percentatge de modificació per increment de pes	106
3.5.7. Avaluació del percentatge de polimerització per increment de pes	107
3.5.8. Microscopia electrònica de rastreig	107
3.5.8.1. Secció transversal	109
3.5.8.2. Determinació de diàmetre	109
3.5.9. Microscopia òptica	109

---

C)	Tècnica de determinació de comportament front microorganismes	111
	3.5.10. Degradació enzimàtica	111
D)	Tècniques de determinació de comportament a la humitat	113
	3.5.11. Assaig de Mullabilitat o Flotació	113
	3.5.12. Assaig d'absorció	114
	3.5.12.1. Influència de l'agent d'acoblament	116
	3.5.13. Inflament	117
<b>4.</b>	<b>PRESENTACIÓ DELS RESULTATS I DISCUSSIÓ</b>	<b>119</b>
	4.1. Caracterització de la fibra de jute	119
	4.1.1. Contingut en resines, àcids grassos, ceres i substàncies saponificables	119
	4.1.2. Contingut en lignina	120
	4.1.3. Mesura de la longitud de fibra	120
	4.1.4. Micromorfologia	126
	4.1.4.1. Aspecte longitudinal de les fibres per MO i ME	126
	4.1.4.2. Aspecte transversal de les fibres per microscopia electrònica	127
	4.1.5. Espectroscopia d'infraroig i anàlisi elemental	128
	4.2. Tractament de la fibra amb estirè	130

4.3. Tractament amb clorur d'oleïl	133
4.3.1. Test previ	135
4.3.2. Influència de les variables de reacció a partir de les tècniques d'infraroig i anàlisi elemental	147
4.3.2.1. Influència de la quantitat de catalitzador	148
4.3.2.2. Influència del temps de reacció	153
4.3.2.3. Influència de la concentració de clorur d'oleïl	162
4.3.2.3.1. Influència de la quantitat de reactiu	163
4.3.2.3.2. Influència de la relació de bany	166
4.3.3. Tractament amb estirè de la fibra de jute modificada amb clorur d'oleïl	169
4.3.4. Absorció d'humitat	174
4.3.5. Flotació	180
4.3.6. Degradació enzimàtica	184
4.3.7. Microscopia electrònica de rastreig	187
4.3.8. Microscopia òptica	192
4.4. Tractament de la fibra de jute amb anhídrid metacrílic	197
4.4.1. Test previ	197
4.4.2. Influència de les variables de reacció	201
4.4.2.1. Influència de la quantitat de catalitzador	208
4.4.2.2. Influència del temps de reacció	213
4.4.2.3. Influència de la concentració d'anhídrid metacrílic	214
4.4.2.3.1. Influència de la quantitat de reactiu	214
4.4.2.3.2. Influència de la relació de bany	217

---

4.4.2.4. Influència de la temperatura	220
4.4.2.5. Influència de l'atmosfera inert	224
4.4.3. Tractament amb estirè de la fibra de jute modificada amb anhídrid metacrílic	229
4.4.4. Absorció d'humitat	233
4.4.5. Flotació	237
4.4.6. Degradació enzimàtica	240
4.4.7. Microscopia electrònica de rastreig	241
4.4.8. Rendiment relatiu i grau de modificació per espectroscopia d'infraroig	243
4.4.9. Comparació entre els agents d'acoblament utilitzats	249
4.5. Test d'efectes	253
<b>5. RESUM DEL TREBALL REALITZAT</b>	<b>258</b>
5.1. Resum	258
5.1.1. Part teòrica	258
5.1.2. Part experimental	259
5.2. Visió global del treball realitzat	261
<b>6. CONCLUSIONS</b>	<b>263</b>
6.1. Valoració final	267
<b>7. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>269</b>
<b>8. ANNEX</b>	<b>283</b>
8.1. Abreviatures	283

## 1. INTRODUCCIÓ I OBJECTIUS

### 1.1. Fibres naturals com a matèria primera

El desenvolupament de nous materials compostos en base a fibres naturals i polímers sintètics interessen cada vegada més degut a les noves aplicacions que poden aportar i per a substituir d'altres materials menys respectuosos amb el medi ambient [Mohanty, A. K. i col., 2000/ Herrmann, A. S. i col., 1998/ Herrmann, A. S. i col., 1996/ Hanselka, H. i col., 1994/ Leao, A. L. i col., 1998/ Kevin, J. i col., 2001]. Aquest creixent interès ha donat lloc a gran quantitat de treballs científics i tecnològics que s'han desenvolupat en els darrers anys.

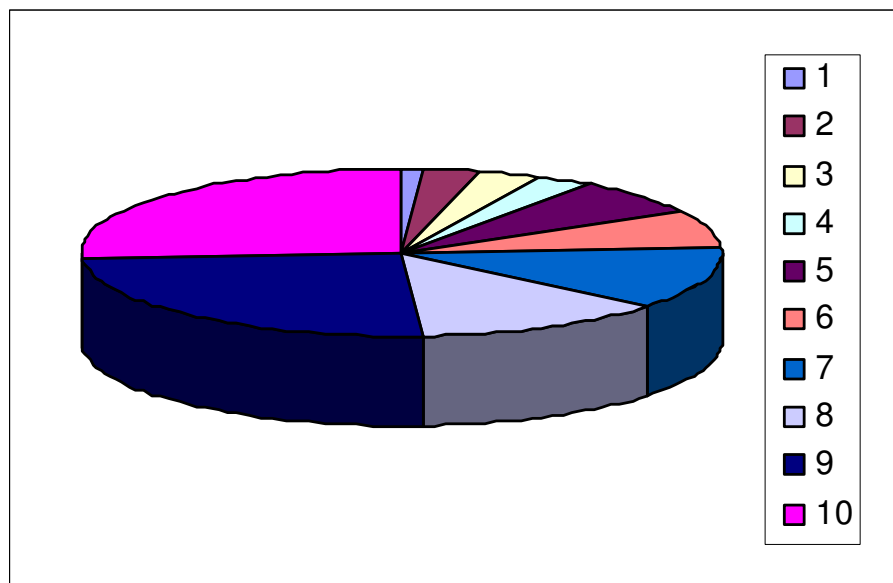
La cel·lulosa és el constituïent de plantes i arbres i per els homes en la fabricació de peces de roba entre d'altres. El terme de fibra natural fa referència indistintivament a elements d'origen mineral (com l'asbestos), d'origen animal (com per exemple les fibres de cuir) o d'origen vegetal (com per exemple el jute o el cànem). En aquest estudi es farà referència a les fibres d'origen vegetal que són les que presenten una major diversitat i ofereixen algunes de les millors característiques tant a nivell tècnic com ambiental. La roba i inclús el paper, han estat fabricats a partir de fibres naturals com ara lli i cànem. Algunes d'aquestes fibres encara són utilitzades en l'actualitat. La crescuda dels preus i l'aparició dels plàstics va fer disminuir l'aplicació d'aquestes fibres. Països com ara la Índia continuen utilitzant les fibres naturals com a reforç de determinats materials. El govern indi promou projectes a on el jute és utilitzat per a reforçar resines polièster amb la finalitat de ser utilitzades en la construcció.

D'altres camps a on es poden aplicar les fibres naturals són el de l'automoció i el mobiliari degut a les seves excel·lents prestacions. Dins el sector de l'automoció s'hi troba com exemple el de la casa Daimler-Benz, la qual en l'exhibició ECO92 a Rio de Janeiro va presentar peces internes i externes (panells i seients entre d'altres) per a vehicles fabricades a partir de fibres de lli, sisal i coco [Haldenwagner, H-G i col., 1994], veure figura 1.1. Aquests components permeten aconseguir una disminució del pes facilitant un menor consum de combustible; a

més a més també permeten obtenir reduccions del nivell de soroll i millores en aspectes d'aïllament tèrmic.

Paral·lelament també s'està estudiant la incorporació d'aquestes fibres vegetals en la fabricació de camions i tal i com ja s'ha comentat en el sector de la construcció ja que els materials plàstics reforçats amb aquestes fibres poden utilitzar-se principalment en la fabricació de mampares per oficines, sistemes de conducció d'aire, etc.

Degut al fet de que les fibres poden ser utilitzades tant amb materials termoplàstics com termoestables, també s'obre la possibilitat d'aplicació en d'altres sectors com ara el d'embalatge.



**Figura 1.1 :** Mercat dels materials més utilitzats a l'europa oriental per a la fabricació de peces en automoció referit a l'any 1997 [Magurno, A., 1999] a on,

1- Fibra de cotó (1%), 2- Fibra de fusta (3%), 3- Poliuretà (3%), 4- Fibra de lli/ Polipropilè (3%), 5- Jute/ Poliestirè/ Poliuretà (7%), 6- Lli o sisal/ Poliestirè (7%), 7- ABS (12%), 8- HMPP, hexametilè polipropilè, (13%), 9- Polipropilè (25%), 10- Poliuretà-resina fenòlica (26%).



En els darrers anys un gran nombre d'investigadors han centrat l'atenció en l'explotació de les fibres cel·lulòsiques a fi de formar part dels materials compostos. L'ús d'aquestes fibres en aquest tipus de material s'ha incrementat degut en part al fet de ser barates comparat amb els materials convencionals com ara les fibres de vidre o aramida i a la seva facilitat per a ser reciclats.

Les fibres de vidre són més cares que les naturals degut als costos lligats al seu processament. Generalment es parteix de matèries primes homogeneïtzades que és necessari fondre a temperatures molt elevades (per exemple en el cas del vidre E es parla de 1550°C), la qual cosa fa que els recobriments refractaris utilitzats siguin a base d'òxids de zirconi i crom, de cost molt elevat. El fibrat és el procés que segueix al de fusió, procediment que requereix d'un elevat consum energètic. Per contra, en el procés d'extracció de les fibres naturals són utilitzats mètodes de baix consum energètic. D'entre totes les etapes les de major consum estan relacionades amb el raspat mecànic i el secat si es realitza de manera forçada.

Les dues principals desavantatges de l'ús de les fibres lignocel·lulòsiques en termoplàstics són l'elevada absorció d'humitat presentada per les fibres i les baixes temperatures de processat que les fibres necessiten a fi de no ser degradades tèrmicament.

La humitat absorvida pel conjunt matriu-fibra vegetal i els canvis dimensionals que porta associats poden reduir-se notablement introduint les fibres completament en el plàstic i aconseguint una bona adhesió fibra-matriu. L'estudi detallat de la interfase fibra-matriu permet aportar solucions que milloren l'adhesió entre les matrius plàstiques i les fibres naturals per tant, s'aconsegueix una millora de les propietats finals dels materials compostos elaborats amb aquestes fibres.

## **1.2. Procés de modificació**

La modificació química és el primer pas per a la fabricació del material compost. Com és habitual i degut a l'elevat cost econòmic de tot el procés, és necessari avaluar prèviament l'efectivitat de la modificació.

Els mètodes més generalitzats per a determinar la intensitat d'aquest procés estan basats en un anàlisi indirecta. Algunes d'aquestes tècniques són laborioses i d'altres més elementals. La modificació de les fibres cel·lulòsiques dóna lloc a canvis en la morfologia i a una disminució de la quantitat de grups hidroxil lliures. Aquests canvis experimentats per les fibres permetran millorar la tensió superficial i l'adhesió i compatibilitat amb els materials polimèrics [Felix, J. M. i col., 1994].

Molts polímers, sobretot els anomenats termoplàstics, són de naturalesa no-polar –hidrofòbics- la qual cosa els fa incompatibles amb les fibres naturals de naturalesa polar –hidrofíliques-. Com a resultat d'això s'obté una adhesió molt pobre o quasi inexistent [Geotler, 1983; Klason i col. 1984].

Normalment els mètodes per a modificar la interfase són generalment poc aplicables a les fibres naturals per diverses raons, sent el factor econòmic el més important. Les fibres naturals no poden competir amb la resistència característica de les fibres sintètiques, però tal i com s'ha comentat els seu baix cost esdevé una de les seves principals avantatges.

La recerca ha centrat l'atenció en la modificació química de la superfície de les fibres a fi de fer-la més hidrofòbica per optimització de les condicions de procés. L'addició dels agents d'acoblament facilita aquesta etapa, s'incrementa la compatibilitat amb l'addició d'un tercer material de forma que les propietats esdevenen intermèdies entre aquest i els altres dos. Aquestes substàncies actuen com a pont entre les fibres i els polímers termoplàstics, ja sigui

formant un enllaç de tipus covalent, per una reordenació de la cadena polimèrica o bé per interaccions secundàries fortes com ara un enllaç per pont d'hidrogen [Raj i col., 1988/ Maldas i col., 1989<sup>a</sup>].

Les propietats dels materials obtinguts són força comparables a les dels polímers derivats del petroli. No hi ha pèrdua de qualitat i a més a més s'ofereix la ventatge de poder utilitzar una gran diversitat de materials que provenen de fonts agrícoles renovables.

L'elaboració de materials compostos constituïts per una matriu polimèrica associada a fibres lignocel·lulòsiques requereix d'una bona compatibilitat entre els dos components. A partir de la modificació química s'aconsegueix unes fibres lignocel·lulòsiques més compatibles amb les matrius polimèriques donant lloc a una bona adhesió interfacial. Aquestes modificacions químiques estan basades en la reacció de les funcions hidroxil dels substrats naturals els quals alteren apropiadament la seva superfície preservant la cristal·linitat.

### **1.3. Objecte i justificació de la tesi**

L'objectiu d'aquesta tesi és l'obtenció de materials de reforç o càrrega d'origen cel·lulòsic o lignocel·lulòsic, modificats químicament. Aquesta modificació química comporta que aquests materials cel·lulòsics perdin, el seu caràcter polar original, degut principalment a la presència d'un gran nombre de grups hidroxil, típics de l'estructura de la cel·lulosa. Aquests grups, com ja s'ha dit abans, fan que aquests materials no siguin compatibles amb la majoria de matrius polimèriques presents avui en el món industrial, que són hidrofòbiques. Per tant, un primer objectiu serà bloquejar els hidroxils superficials de les fibres i materials cel·lulòsics per mitjà de reaccions d'esterificació. Aquest fet, a més a més de fer perdre la hidrofilitat, comporta que els materials cel·lulòsics perdin la seva original afinitat per l'aigua. Conseqüentment, les fibres adquiriran una bona estabilitat dimensional i una millora en quan a caràcter hidrofòbic vers les fibres no modificades. La naturalesa higroscòpica i deterioració biològica de les fibres cel·lulòsiques degudes, en part, a la presència de centres funcionals amb tendència a l'absorció d'aigua (vapor o líquida) genera l'inflament i la contaminació biològica provocada per

nombrosos organismes vius. La modificació química variarà la naturalesa hidrofílica dels grups hidroxil reduint la penetració d'aigua en el substrat i disminuint l'acció de la majoria de microorganismes. Ara bé, aquestes reaccions d'esterificació es poden dur a terme amb reactius que a més a més siguin bifuncionals, és a dir que la seva estructura per una banda estigui constituïda per un grup funcional susceptible a l'atac nucleofílic i que per una altra contingui també un altre grup capaç de ser utilitzat en reaccions de copolimerització. Per tant, un segon objectiu serà esterificar amb compostos bifuncionals. La bifuncionalitat ha de permetre la reacció d'esterificació amb els grups hidroxil de la cadena de cel·lulosa i que un cop s'hagi realitzat es pugui donar la reacció per part del doble enllaç amb monòmers addients i que aquests polimeritzin donant lloc a compostos matriu polimèrica-reforç enllaçats de forma covalent. El tamany de la molècula bifuncional també pot tenir per si mateix una funció reforçant si la longitud de la cadena permet la formació d'anclatges compatibles amb la matriu, a més a més de la funció abans esmentada de reacció amb monòmer i posterior polimerització.

Finalment els materials modificats químicament haurien d'aportar quan fossin extrusionats, treball que queda fóra del que s'abarca en aquesta tesi, noves propietats als materials originalment lignocel·lulòsics. Aquestes propietats que es pretenen millorar amb l'acoblament químic són per una banda una millora de la dispersió de les fibres en la matriu polimèrica. Degut a la capacitat que aquestes mostren per formar enllaços per pont d'hidrogen, tenen tendència a formar grumolls donant lloc a una mala dispersió. La modificació química redueix aquesta capacitat, incrementant la mullabilitat entre la fibra i la matriu polimèrica. Per una altra banda també es pretén impermeabilitzar la fibra cel·lulòsica, és a dir incrementar la resistència de la fibra vers l'aigua i en darrer lloc millorar l'adhesió fibra-matriu reduint l'energia superficial de les fibres, fent-la més similar a la d'una matriu polimèrica com ara la de poliestirè, polipropilè i d'altres. Per tant, per a poder aprofitar les propietats que pugui aportar el reforç, aquest haurà d'estar fortament unit a la matriu, assegurant que els esforços que s'apliquin al polímer es transmetin per tot el volum del material compost, tant a la matriu polimèrica com a les fibres cel·lulòsiques.

Per assolir aquests objectius que s'acaben de descriure, s'utilitzaran: les fibres de jute com a material cel·lulòsic a modificar i el clorur d'oleïl i l'anhidrid metacrílic com agents d'acoblament bifuncionals capaços de dur a terme la modificació química. També es vol induir la participació de les insaturacions introduïdes a partir de l'agent d'acoblament, en un procés de polimerització convencional amb el monòmer estirè.

## 2. FIBRES NATURALS

Tot i que les fibres artificials són àmpliament utilitzades en l'actualitat, la utilització de les fibres naturals es remonta als inicis de la nostra civilització. Les fibres naturals són aquelles fibres subministrades per la naturalesa. Es poden dividir en tres classes en funció de la font natural de la que provenen: fibres vegetals, fibres animals i fibres minerals. Dins les fibres vegetals s'hi troben les fibres tèxtils més importants, el lli, cànem, jute i d'altres fibres que provenen de plantes (veure figura 2.1). Poden classificar-se en funció de la part de la planta de la qual són extretes: del tronc o tija, de la fulla i del fruit o la llavor.

Dins el primer grup, les fibres que són extretes del tronc, estan incloses les fibres de lli, de jute i de kenaf entre d'altres. Són fibres de cel·les primes sobreposades les unes a les altres, que s'encarreguen de la rigidesa de la planta.

Dins el segon grup, les fibres que són extretes de les fulles, s'inclouen les fibres de sisal, de henequén i abacà entre d'altres. Solen ser fibres gruixudes i fortes, utilitzades en la producció de cordes.



(a)



(b)



(c)

**Figura 2.1** : Fotografies que mostren algunes de les plantes de les que en deriven fibres naturals com el Kenaf (a), Sisal (b) i Cànem (c), d'esquerra a dreta respectivament.

Dins el tercer i darrer grup, les que provenen de les llavors i dels fruits, cal destacar les fibres del “coir” o coco, les “java kapck” i les de cotó que és la fibra tèxtil més important a nivell industrial.

Les fibres naturals d’origen vegetal són de naturalesa lignocel·lulòsica, són barates i biodegradables.

## 2.1. Generalitats

En aquest apartat es revisarà quina és la composició i propietats més característiques de les fibres naturals d’origen vegetal.

### 2.1.1. Composició de les fibres naturals d’origen vegetal

Les condicions climàtiques, edat i processament influencien no només l’estructura de les fibres sinó també la seva composició química. Amb excepció del cotó, les fibres naturals d’origen vegetal principalment es troben constituïdes per cel·lulosa, hemicel·lulosa i lignina.

**Taula 2.1** : Composició química en percentatge d’algunes de les fibres vegetals més importants [Mohanty A.K., 2000].

Percentatge (%)	Jute	Lli	Rami	Kenaf	Sisal	Henequén	Cotó
<b>Cel·lulosa</b>	61-71.5	71	68.6-76.2	31-39	67-78	77.6	82.7
<b>Lignina</b>	12-13	2.2	0.6-0.7	15-19	8.0-11.0	13.1	-----
<b>Hemicel·luloses</b>	13.6-20.4	18.6-20.6	13.1-16.7	21.5	10.0-14.2	4-8	5.7
<b>Pectina</b>	0.2	2.3	1.9	-----	10.0	-----	-----

La cel·lulosa i la lignina, són exemples d’una classe de compostos naturals d’importància biològica i industrial. Es coneixen com a macromolècules, o molècules gegants. Les seves estructures poden desconectar-se en unitats més petites ( per exemple, la cel·lulosa està formada per unitats de glucosa ). Aquestes petites unitats, que reben el nom de monòmers,

reaccionen entre si per a donar lloc a una macromolècula. La gran molècula formada per aquestes unitats es coneix amb el nom de polímer.

Tal i com mostra la figura 2.2, els polímers són molècules molt grans formades per la unió repetida de moltes unitats petites de baix pes molecular anomenades monòmers que es troben connectades per enllaços primaris [Challa, G., 1993].



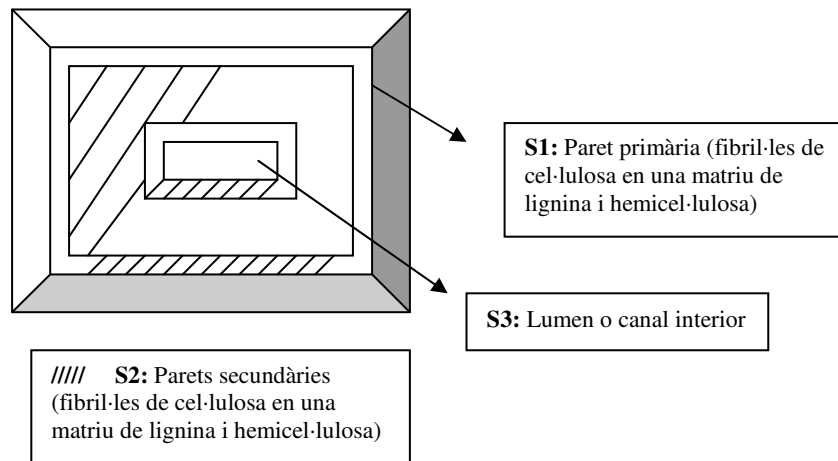
A on,

$n$  esdevé el grau de polimerització de la molècula de polímer, i  $-B-$  la unitat base que es va repetint.

**Figura 2.2 :** Cadena de polímer.

El pes molecular d'un polímer és important per a determinar-ne les propietats físiques i, per tant, la seva utilitat. Tant el tamany com l'estereoquímica de les molècules de polímer esdevenen factors de rellevant importància en les propietats del material que constitueixen.

Una fibra senzilla està formada per nombroses cel·les constituïdes per microfibril·les cristal·lines basades en cel·lulosa. Aquestes microfibril·les, es troben connectades per la lignina amorfe i l'hemicel·lulosa (veure figura 2.3).



**Figura 2.3 :** Cel·la d'una fibra d'origen vegetal.

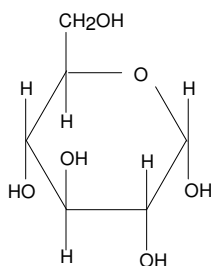


Les parets cel·lulars difereixen en la seva composició i en l'orientació de les microfibril·les de cel·lulosa, per tant, els valors característics per aquests paràmetres estructurals varien d'una fibra natural a una altra.

En l'estructura dels components de les fibres hi intervenen diversos grups funcionals en algun dels quals es troba centrada la seva reactivitat, aquests són: els grups hidroxil (-OH), tant primaris com secundaris, els grups carbonil (C=O), els enllaços entre carbonis (C-C) i els grups eter (C-O-C).

### 2.1.1.1. La cel·lulosa

La cel·lulosa és una macromolècula constituïda per unitats monomèriques idèntiques de glucosa (veure figura 2.4).

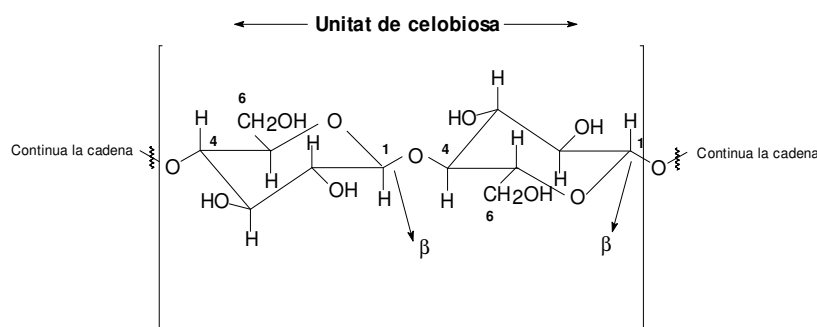


**Figura 2.4 :** Estructura de la glucosa.

Com és conegut, les unitats de glucosa es troben unides entre elles, presentant tres grups hidroxil disponibles cadascuna, un d'ells més accessible que els altres degut al fet que es troba ubicat a la part exterior (CH<sub>2</sub>-OH).

La macromolècula de cel·lulosa conté una mitjana de 5000 unitats de glucosa, de manera que els hidroxils de cadenes adjacents s'enllacen a través de ponts d'hidrogen. La disposició en l'espai d'aquestes unitats i la gran quantitat de ponts d'hidrogen que es donen, li confereixen unes propietats que la fan molt resistent quan es sotmet a qualsevol tipus de tensió.

Tal i com es mostra en la figura 2.5, la unió principal entre els monòmers de la cel·lulosa és per medi d'enllaç glicosídic. És un polímer lineal, una llarga cadena d'unitats de monòmer unides per enllaços covalents.



**Figura 2.5 :** Estructura característica d'una unitat de celobiosa de la cadena de cel·lulosa

La unió de dues molècules de glucosa proporciona la unitat de celobiosa. Per tant, podem parlar d'un polímer no ramificat de la glucosa, unida per enllaços 1,4- $\beta$ -glicosídics. Els oxigens anulars presents en les cadenes lineals es troben alternats en les posicions “ cap a fóra” i “ cap a dins”.

Els valors de grau de polimerització tabulats a la taula 2.2, mostren que la longitud de cadena de la cel·lulosa varia en funció de la fibra natural [Belgacem, M. N., 1994 ].

**Taula 2.2 :** Grau de polimerització de diverses fibres naturals.

<b>Fibra</b>	<b>Grau de polimerització</b>
Cotó	7000
Lli	8000
Rami	6500

L'estructura química de la cel·lulosa es manté en les diferents fibres vegetals, l'únic que varia és el seu grau de polimerització, del qual en depenen les propietats mecàniques finals de cadascun dels tipus de fibra existents.

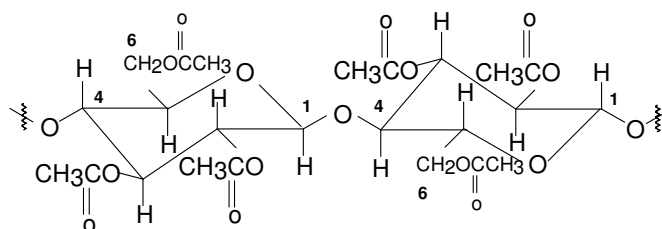
Les molècules de cel·lulosa s'ordenen en files paral·leles anomenades microfibril·les, cadascuna de les quals té un diàmetre entre 5 i 12 nm, i amb un contingut d'entre 50 i 60 molècules de cel·lulosa. L'angle que formen les microfibril·les i el contingut en cel·lulosa de la fibra, determina generalment les propietats mecàniques de les fibres cel·lulòsiques.

A la taula 2.3 es mostren alguns dels valors d'angle característics per a diverses fibres naturals d'origen vegetal.

**Taula 2.3 :** Percentatge en cel·lulosa, longitud de cel·la i angle existent entre fibril·les d'algunes de les fibres vegetals més comuns.

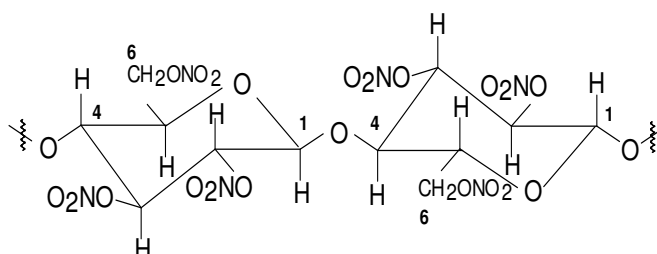
Fibra	% en pes de cel·lulosa	L cel·la (mm)	Angle fibril·les (°)
Jute	61	2.3	8.0
Lli	71	20.0	10.0
Cànem	78	23.0	6.2
Rami	83	154.0	7.5
Sisal	67	2.2	20.0

La cel·lulosa sòlida forma una estructura microcristal·lina amb regions d'ordre elevat, regions cristal·lines, i regions de menor ordre anomenades amorfes. És el principal component de molts productes naturals com la fusta, i de fibres naturals com el cotó, el cànem, el lli i la palla. La seva composició pot estar entre el 20 i el 99% de la planta i varia en funció de l'espècie i edat d'aquesta. És la matèria prima utilitzada per alguns productes d'importància comercial de la qual en són derivats. Cada unitat de glucosa en la cel·lulosa conté tres grups hidroxil. Aquests grups hidroxil es poden modificar a partir de reactius comuns que reaccionen amb alcohols. Per exemple, la cel·lulosa reacciona amb anhídrid acètic per a formar acetat de cel·lulosa (veure figura 2.6).



**Figura 2.6 :** Segment d'una molècula d'acetat de cel·lulosa.

La cel·lulosa que acetila els seus grups hidroxil en un 97% pot utilitzar-se per a la fabricació de l'anomenat "rayón acetato". Un altre derivat de gran utilitat és el nitrat de cel·lulosa; la reacció amb àcid nítric proporciona un ester nitrat. En funció del nombre de grups hidroxil nitrats varien les propietats del producte final, així per exemple, l'anomenat "cotó-pòlvora" és una cel·lulosa molt nitrada que resulta un excel·lent explosiu utilitzat en la manufactura de pòlvora sense fum.



**Figura 2.7 :** Segment d'una molècula de nitrat de cel·lulosa.

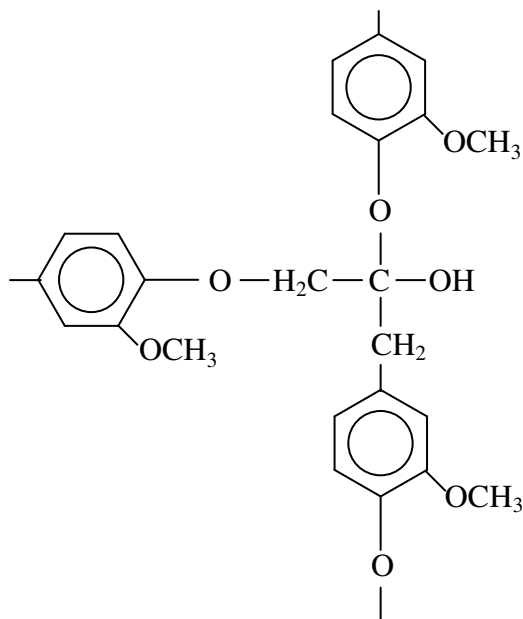
### 2.1.1.2. La lignina

La lignina és una molècula de pes molecular elevat que forma part dels materials estructurals de les plantes. Els espais existents entre les llargues fibres de cel·lulosa estan ocupats per lignines, que són molècules complexes que contenen enllaços carboni-carboni i enllaços carboni-oxigen entre unitats adjacents de fenilpropans amb substituents hidroxil i metoxil (grup hidroxil i metoxi) en els anells aromàtics, veure figura 2.8.

Els àtoms pels quals es troben unides les unitats de fenilpropà no són sempre els mateixos. La molècula no és lineal i té molts punts d'unió, amb els que forma una red tridimensional.

És una altre tipus de polímer estructural en el que a diferència de la cel·lulosa hi ha enllaços covalents addicionals entre les unitats de monòmer. No només forma llargues cadenes sinó que també hi ha unitats de diferents cadenes que estan unides covalentment, per aquest motiu aquest tipus de polímer rep el nom de "polímer entrecreuat".

Les seves propietats mecàniques són menors a les de la cel·lulosa.



**Figura 2.8 :** Estructura de la lignina.

Les unions s'encarreguen de mantenir les cadenes molt pròximes i afecten a les propietats del polímer. La combinació de les llargues fibres cristal·lines de cel·lulosa amb la red de lignina que les penetra crea l'estructura forta i rígida de les plantes llenyoses. Proporciona rigidesa a la paret cel·lular, contribuïnt en el transport de fluïds impermeabilitzant els teixits del xilema. La seva principal funció esdevé actuar com a suport estructural de la planta. És tèrmicament estable, però és la responsable de la degradació UV.

El contingut de lignina en les fibres influència tant la seva estructura com les propietats i la morfologia [Lewin i Pearce, 1985/ Bisanda i Ansell, 1991].

### 2.1.1.3. La pectina

La pectina és un polímer lineal de l'àcid D-galacturònic que està unit per enllaços 1,4- $\alpha$ -glicosídics. És una macromolècula de naturalesa glucídica, formada per àcids galacturònics més o menys metilats. Esdevé essencial en els processos de modificació de les estructures cel·lulars com ara maduració i emmagatzament. És utilitzada en la indústria farmacèutica i

alimentària per la seva capacitat espesant i gelificant. En terapèutica s'utilitza com hemostàtic per la seva capacitat d'aturar una hemorràgia.

#### **2.1.1.4. L'hemicel·lulosa**

És un polisacàrid de cadena curta que forma part de la paret de les cèl·lules dels vegetals superiors. Presenta cadenes més curtes i menys associades que les de la cel·lulosa.

Les hemicel·luloses estàn constituïdes per cadenes lineals o ramificades de sucres de cinc o sis carbonis (pentoses o hexoses). Es poden classificar com a substàncies de reserva i de creixement i presenten menor resistència química i mecànica que la cel·lulosa. Bàsicament difereixen de la cel·lulosa en tres aspectes importants: en primer lloc contenen diferents unitats de sucre mentre la cel·lulosa només conté unitats 1,4- $\beta$ -D-glucopiranoses. En segon lloc mostren un considerable grau de ramificació, mentre que la cel·lulosa és estrictament lineal. En tercer i darrer lloc, el grau de polimerització de la cel·lulosa nativa és de deu a cent vegades més elevat que el de les hemicel·luloses.

Les hemicel·luloses són bàsicament les responsables de la biodegradació, absorció d'humitat i degradació tèrmica de la fibra.

#### **2.1.2. Propietats de les fibres naturals d'origen vegetal**

La fusta i d'altres materials lignocel·lulòsics han estat utilitzats com a materials en enginyeria degut a que són econòmics, renovables i forts, amb requeriments energètics de processament baixos.

Les fibres vegetals tenen baix cost, baixa densitat i propietats específiques elevades. Són biodegradables i no abrasives. Tot i això, tenen propietats no desitjables com ara la inestabilitat dimensional degut a l'absorció d'humitat, la biodegradabilitat, inflamabilitat i degradabilitat per llum UV, àcids i bases.

Degut a que les fibres naturals d'origen vegetal són barreja complexes de materials orgànics, els tractaments tèrmics donen lloc a una gran varietat de canvis físics i químics. La degradació tèrmica de les fibres, és un procés que consta de dues etapes, una primera en el rang de temperatura que va de 220 a 280°C i una segona en el rang de 280 a 300°C. La degradació a menor temperatura està associada a la degradació de l'hemicel·lulosa mentre que la que té lloc a major temperatura és deguda a la lignina.

Un altre propietat a tenir en compte és l'elevada hidrofília presentada per les fibres cel·lulòsiques. Aquesta característica porta associada una absorció d'humitat que pot provocar variacions dimensionals, afectant les propietats mecàniques del producte final al qual van destinades.

El creixement de preus i el fet d'aparèixer els plàstics ha provocat una disminució en l'aplicació de les fibres naturals. El fet de voler preservar les fonts naturals i l'enorme interès generat pel reciclatge, ha centrat de nou l'atenció en els materials naturals com a font de matèries renovables.

Les ventatges que ofereixen les fibres naturals vegetals vers els materials de reforç tradicionals com ara les fibres de vidre, són:

- Baix cost. Comparant el preu de diverses fibres vegetals, taula 2.5, amb d'altres de sintètiques, s'observa com el de les primeres és molt més baix.

**Taula 2.5 :** Comparació del preu per quilogram de diverses fibres naturals i sintètiques [Mohanty, A. K., 2000].

	<b>Jute</b>	<b>Sisal</b>	<b>Coco</b>	<b>Vidre</b>	<b>Carboni</b>	<b>Acer</b>
<b>Preu (US\$/Kg)</b>	0.30	0.36	0.25	3.25	20.0	30

En els recents anys els preus de les fibres naturals no han estat estables, especialment per les fibres de lli. El preu esdevé funció de la preparació i pretractament de les fibres.

- Baixa densitat. Es consideren idònees per a productes destinats a la indústria de l'automoció doncs, degut a que són molt lleugeres, asseguruen un menor consum de combustible.
- Presenten una elevada resistència.

Les seves propietats específiques de reforç són acceptables, veure taula 2.6. Aquestes propietats estan influenciades per l'àrea de creixement, clima i edat de la planta; solen variar en funció de la procedència de la fibra.

**Taula 2.6 :** Comparació d'algunes propietats mecàniques presentades per diverses fibres ja siguin d'origen natural o sintètiques [Mohanty, A. K., 2000].

	<b>Cotó</b>	<b>Jute</b>	<b>Lli</b>	<b>Rami</b>	<b>Sisal</b>	<b>Vidre-E</b>	<b>Vidre-S</b>	<b>Aramid</b>
<b><math>\rho</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.5-1.6	1.3-1.45	1.50	1.50	1.45	2.5	2.5	1.4
<b>Elongació (%)</b>	7.0-8.0	1.5-1.8	2.7-3.2	3.6-3.8	2.0-2.5	2.5	2.8	3.3-3.7
<b>Mòdul de Young (GPa)</b>	5.5-12.6	26.5	27.6	61.4-128	9.4-22.0	70.0	86.0	63.0-67.0
<b>Força de tracció (MPa)</b>	287-800	393-773	345-1100	400-938	468-640	2000-3500	4570	3000-3150

- La seva producció és força elevada. Tal i com mostren els valors exposats a la taula 2.7, la fibra de jute és una de les fibres naturals més cultivades arreu del món.



**Taula 2.7** : Producció de diverses fibres naturals referent a l'any 1993 [Bledzki, A. K., 1997].

<b>Fibra</b>	<b>Producció (1000t)</b>
Jute	3600
Fibre de vidre E	1200
Lli	800
Sisal	500
Banana	100
Coco	100

- Presenten bones propietats tèrmiques (les temperatures per a la seva utilització resten limitades a 200°C, però tot i això es possible treballar a temperatures superiors durant períodes curts).
- Redueixen considerablement la irritació dermal i respiratòria provocada per les fibres de vidre.

Les propietats com ara densitat, resistència elèctrica, etc., estan relacionades amb l'estructura interna i composició química de les fibres. Les propietats característiques de les fibres individuals varien en funció de l'edat, font d'extracció, de la tècnica utilitzada en el procés de separació, del contingut en humitat, així com d'altres factors.

## **2.2. Fibres de jute**

Planta originària de la Índia, sobre tot de Bengala, únic país que la cultiva a gran escala. Xina e Indoxina també la cultiven però en molt poca quantitat si es compara amb la producció en què és obtinguda a la Índia. Això és degut a que no es tenen les condicions idònees de cultiu i a que tampoc es tenen els baixos costos de producció dels que gaudeix la Índia.

Procedeix de les plantes del gènere *Corchorus*, que pertanyen a la família botànica de les tiliàcies. Existeixen diferents varietats de *Corchorus*, de les quals es pot extreure fibra susceptible de ser filada.

### **2.2.1. Producció**

És una fibra que a diferència d'altres ha estat utilitzada des de temps prehistòrics. A la Índia s'utilitza per a la fabricació de teixits des de molt temps enrera, però a Europa no es va donar a conèixer fins a finals del segle XVIII quan es va buscar una planta que per les seves condicions econòmiques fos susceptible de substituir el cànem i el lli en l'elaboració de determinats articles per els quals aquestes plantes resultaven per una banda insuficients al consum mundial i per l'altre massa cares o amb un pes específic excésiu.

L'any 1824 la casa Bell i Balfour, filadors de lli, va adquirir jute al preu de 11 lliures esterlines per tona, a fi de realitzar assajos de filat al llarg dels anys 1825 i 1826. El resultat d'aquest pas no es va aconseguir fins l'any 1832, quan finalment s'aconseguí filar mecànicament aquesta nova fibra.

L'ús d'aquesta fibra no es va estendre fins a mitjans d'aquest mateix segle quan degut a la guerra de Crimea (1853- 56) va donar-se una pèrdua de cànem. Això va provocar que el jute s'introduís ràpidament com a alternativa (d'aquí prové el nom amb el que primerament es va donar a conèixer: Cànem de Calcuta). De la mateixa manera, durant la guerra de Secessió (1860-65) i degut a una escassetat del cotó americà, de nou es va veure afavorida l'exportació de jute, engegant la indústria jutera a Alemanya i França, seguint per Itàlia (1870), Espanya (1880) i Austria (1892), extenent-se tot seguit cap a d'altres països.

El desenvolupament del jute va ser tant ràpid que en la Índia es va passar d'una exportació d'unes 9.000 tones en el decenni 1838-1849 a una de 100.000 en el decenni 1858-1869, per a continuar augmentant progressivament fins aconseguir l'elevada exportació de 650.000 tones al començament de segle XX i arribant al seu punt més alt en el període 1913-14 amb 768.000 tones. L'any 1964-65, es produïren 2.239.000 de tones de jute, i en el

Paquistà e Índia, 951.000 tones i 1.067.000 tones respectivament [Gordon Cook, 19/ Schuster, K., 19/ Rowell, R. M. i col., 1994].

Paral·lelament a l'augment de producció del jute, la Índia ha anat desenvolupant enormement la seva indústria tèxtil per al filat i tisatge d'aquesta fibra, no només per a satisfer les necessitats interiors, sinó també per a poder atendre d'altres països, fins al punt de transformar ella sola més de la meitat del consum mundial de jute.

### **2.2.2. Cultiu**

Les extenses regions inundades per els rius (Ganges i Brahmaputra) són les zones principals de cultiu. Cal destacar que en el Brasil, a la zona de l'Amazones, també s'estàn aconseguint plantacions notables.

Tal i com ja s'ha dit, el jute és una tiliàcea, planta annual la tija de la qual adquireix una alçada de 3 a 5 m i un grosor de 15 a 25 mm. La seva sembra s'inicia després de la floració, figura 2.8, quan apareixen els fruits.



**Figura 2.8 :** Fotografia de la planta de jute.

Es talla a ran del terra i es lliga en feixos, figura 2.9, que es deixen secar durant uns dies.



**Figura 2.9 :** Fotografia del Jute distribuït en feixos.

L'extracció de la massa fibrosa del jute pot tenir lloc per via mecànica o bé per enriat, operació de naturalesa bioquímica. El primer mètode proposat s'utilitza per al sisal i abacà i gairebé només és utilitzat a Indonèsia. El d'enriat és una operació molt més llarga que depèn de la naturalesa de l'aigua, dels microorganismes que conté, de l'estat de la planta i de les condicions atmosfèriques. És utilitzat en el cas del cànem i el lli. En aquest cas, es treuen les fulles i les branques i es disposen en feixos ja sigui en aigua corrent o estancada, però neta. Quan la temperatura de l'aigua arriba als 30°C, es completa l'enriat (sol ser a les dues- tres setmanes en funció de les condicions trobades). Quan la fermentació és suficient i les fibres es separen fàcilment finalitza el procés. En funció de l'enriat poden obtenir-se fibres que són difícils de filar degut a que han estat poc tractades o bé fibres de poc valor i sense brillantor degut a un enriat excessiu.

Un cop enriades, es separen les fibres de les tijes molles amb l'ajut dels dits, es renten i s'extenen per al seu secat. Tot seguit, es dobleguen els feixos per el centre i es comprimeixen en bales. D'aquesta manera, el jute ja queda preparat per al seu transport i exportació.

### **2.2.3. Classes de jute**

L'existència de diversos tipus de fibra ve originada per diferents qualitats, cadascuna de les quals rep una denominació utilitzada en el camp de la seva explotació.

El jute que rep el nom de “Hessian Warp” és el més llarg (de 2.5 a 3.5 m), de major puresa i més fort. Una altra característica que permet diferenciar-lo de les restants classes és la seva elevada brillantor. Bàsicament és utilitzat com a fil per a teixits gruixuts.

El jute anomenat “Hessian Weft” és més curt en quan a longitud i menys brillant que l'anterior.

El “Sacking Warp” és un tipus de jute més llarg, però de major amplada i més fosc. Sol utilitzar-se per a teixits de jute forts i gruixuts (generalment teixits per a sacs).

El “Sacking Weft” presenta una longitud inferior als 2 m. El seu valor és menor al del Sacking Warp.

El jute “Rejection” és de qualitat inferior. Les fibres desordenades, lignificades e impures es filen per a obtenir fils gruixuts i bastos.

En darrer lloc està el jute que rep el nom de “Cutting” i que es refereix a aquelles fibres dolentes que s'obtenen dels extrems de les arrels.

### **2.2.4. Aspecte**

La planta de jute està formada per fibres d'una longitud de 1 a 4 m, d'un color blanc-grogòs o de color castany. Són fibres que es poden blanquejar o tenyir amb facilitat. La seva resistència disminueix sota factors determinats com són la llum, l'aire i la humitat provocant que les fibres es tornin fosques i fàcils de trencar.

### 2.2.5. Propietats

Les propietats de les fibres naturals vegetals varien en funció del lloc del qual en són extretes, de l'edat de la planta, de la qualitat del terreny a on està ubicada la planta, i del preacondicionament realitzat. A diferència del lli i cànem, el jute està molt lignificat (pot contenir fins un 20% de lignina). No es pot estirar (elongació) en molta extensió, concretament té una resistència a la ruptura d'un 1,7%. És una fibra que pot contenir fins un 24% d'aigua i que presenta una gravetat específica de 1,3 g/cm<sup>3</sup>. És més resistent a l'atac per part de microorganismes que el cotó o el cànem degut a l'efecte protector que proporciona la lignina. Si es guarda del tot sec, no té perquè experimentar deterioració.

### 2.2.6. Aplicacions

El jute és barat i raonablement fort. La resistència de les fibres de jute esdevé una important propietat per la seva utilització en el camp del transport. El fet que sigui una fibra peluda, pot ser una desavantatge quan els sacs de jute volen ser utilitzats per a guardar aliments ja que els extrems de la fibra poden trencar-se i contaminar l'aliment. L'augment constant en l'exportació és degut a la seva gran aplicació en la fabricació de teixits.

En quan a característiques si es compara amb el lli i cànem, mostra una major debilitat i per tant menys duresa i menor resistència, per contra és en canvi molt més econòmica, raó per la qual resulta més adequada per a la fabricació de teles per a sacs i per embalatge. També és utilitzada per a teixits en la fabricació de toldos, teles encerades i teles per a cortinatge.

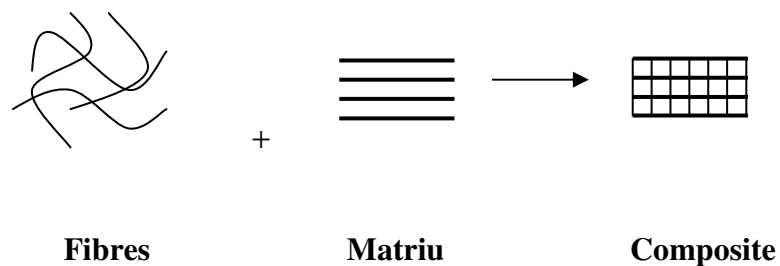
L'exportació del jute és deguda en gran part a la fabricació d'arpilleria i teixits per a sacs, que en grans quantitats també són utilitzats en el transport del propi jute, del cotó, llana, arròs, café i sucre. El comerç d'aquests darrers productes s'ha anat intensificant en els darrers anys, cosa que ha provocat un augment en la producció de jute, fins el punt que la planta productora d'aquesta fibra és la de major cultiu i explotació en la Índia.

### 2.3. Els materials compostos

Podem descriure un material compost com aquell material constituït per dues o més fases, generalment matriu i reforç.

Existeixen diferents classes d'aquests materials en funció de la naturalesa de la matriu (que pot ser orgànica, metàl·lica o mineral) i del reforç (sintètic o natural), així com també en funció de la morfologia i sobretot del seu comportament termo-mecànic.

Es pot parlar de materials que en reforcen un altre. Les seves propietats dependran de l'orientació i dimensions de les fibres que actuen com a reforç i de l'adhesió existent entre aquestes i la matriu (veure figura 2.9).



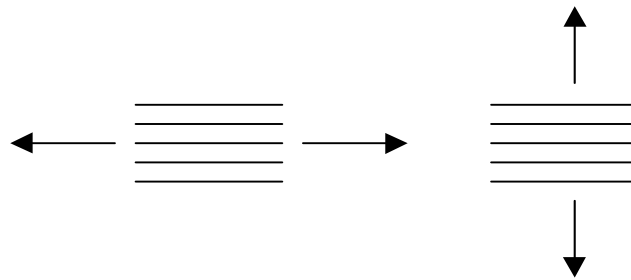
**Figura 2.9** : Interacció existent entre les fibres d'origen natural o sintètic i la matriu plàstica.

En la recerca d'aplicacions alternatives per a les fibres vegetals, polímers naturals biodegradables, es troba una classe de materials anomenada "biocomposites". Els "biocomposites" són polímers biodegradables constituïts per una matriu polimèrica i una fibra vegetal com element de reforç. Són sistemes formats per productes biològicament renovables com ara les fibres naturals. El seu desenvolupament es va iniciar l'any 1980. En els darrers anys, els polímers biodegradables han estat capaços d'oferir solucions als problemes associats als tradicionals plàstics derivats del petroli.

Els materials compostos formats per fibres naturals, combinen les bones propietats mecàniques amb una baixa massa específica. De totes maneres, l'elevat nivell d'absorció d'humitat presentat per les fibres naturals vegetals, la poca mullabilitat i adhesió insuficient entre la fibra i la matriu polimèrica dóna lloc a baixes propietats mecàniques limitant el seu ús [ Bledzki, A. K. i col., 1996].

La majoria dels materials polimèrics utilitzats com a matriu tenen caràcter hidrofòbic, per contra la superfície de les fibres és hidrofílica degut a la presència predominant de grups OH.

Un altre aspecte a tenir en compte és l'orientació de les fibres. Les fibres tendeixen a ser fortes només en una direcció, la direcció en la qual estan orientades. Si s'aplica una força en direcció perpendicular a la seva orientació tenen tendència a ser més dèbils i en canvi en la direcció de les fibres s'incrementa la seva resistència. De totes maneres això no sempre és dolent, perquè algunes vegades només es vol que el material compost sigui fort en una direcció.



**Figura 2.10 :** Orientació de les fibres.

D'altres vegades es necessita que el material sigui fort en més d'una direcció, llavors les fibres es col·loquen en més d'una direcció. Això normalment es dóna quan s'utilitza un "mat" de fibres a fi de reforçar el composite.

En definitiva, els aspectes més importants a tenir en compte en els materials compostos esdevenen: una bona estabilitat tèrmica de les fibres –relacionada amb les condicions de treball-, una bona adhesió superficial –interacció fibra-matriu- i una bona dispersió de les fibres en el "composite". Una millora de les propietats de les fibres naturals vegetals per mètodes físics o químics ajudarà en el procés d'elaboració del "biocomposite".



### 2.3.1. Materials compostos termoestables

Els materials compostos termoestables estan formats per una matriu polimèrica que no pot canviar la seva conformació augmentant la temperatura i la fibra que actúa com a reforç.

Els termoestables es poden moldejar per aplicació de calor de manera que té lloc modificació química i la forma que adapta el material esdevé irreversible per lo que es mantenen rígids fins descomposició tèrmica.

Les cadenes d'aquests polímers solen formar malles d'estructura reticulada en qualsevol direcció, cosa que els hi proporciona rigidesa i fragilitat. Els plàstics resultants són rígids, insolubles e infusibles.



**Figura 2.11** : Termoestables: macromolècules que formen una red de malla tancada.

Les cadenes no són independents ja que es troben unides químicament entre elles, per la qual cosa passen a ser infusibles. El problema ve donat pel fet de ser materials cars. Per això, el seu ús resta limitat a la indústria dels automòbils d'alt standing.

En aquest tipus de compostos les fibres s'utilitzen unidireccionalment o en mats. S'impregnen amb les resines i s'exposen a una temperatura elevada a fi de curar el material. S'ha de procurar no arribar a temperatures molt elevades a fi d'evitar la degradació tèrmica de les fibres.

### 2.3.2. Materials compostos termoplàstics

Els materials compostos termoplàstics són aquells en els que la matriu polimèrica està formada per un polímer termoplàstic, que es pot conformar en aplicar-li calor.

Els termoplàstics són moldejables – es tornen tous- amb l'aplicació de calor sense que tingui lloc cap mena de modificació química. Adopten la forma que se'ls vulgui donar i solen estar formats per cadenes moleculars lineals o molt poc ramificades.



**Figura 2.12 :** Termoplàstics: macromolècules lineals o ramificades.

Les cadenes estan constituïdes per molècules independents per la qual cosa poden fondre, un exemple el trobem en el polietilè. Les poliolefines termoplàstiques, esdevenen materials de baixa densitat, baix impacte ambiental i força econòmiques. Aquestes característiques les fan aptes per al seu ús en l'interior de vehicles d'automoció, ja que poden proporcionar una bona aparença externa, un bon aïllament acústic, un producte final inolor i resistència a l'envelliment.

El mètode utilitzat per a processar aquests materials compostos és el d'injecció i extrusió. Les interaccions fibra-fibra i les fibra-matriu juguen un paper molt important en les propietats d'aquests materials. Les característiques superficials de la fibra esdevenen molt importants en la transferència de forces des de la matriu a la fibra.

Els termoplàstics ofereixen algunes ventatges vers els termoestables, entre aquestes està el baix cost de processament. Els més utilitzats són entre d'altres: polietilè, polipropilè, poliestirè i policlorur de vinil. L'ús d'aquests polímers es deu principalment a que el processament està limitat a temperatures inferiors als 200°C que evitarien la degradació tèrmica de les fibres.

### **2.3.3. Propietats dels materials compostos**

Les propietats d'aquests materials depenen d'un determinat nombre de paràmetres entre els quals cal destacar: el volum de les fibres, l'aspecte i l'orientació d'aquestes, l'adhesió fibra-matriu i la transferència d'esforços mecànics a la interfase.

La resistència a la tracció està més lligada a les propietats de la matriu i en canvi el mòdul de Young (mòdul d'elasticitat) depèn de les propietats de la fibra. Per tant, la resistència a la tracció està relacionada amb una bona interfase i orientació de la fibra en la matriu i el mòdul amb el tamany de la fibra i concentració d'aquesta.

En "composites" reforçats amb fibra curta existeix una longitud de fibra crítica. El grau d'adhesió i el mecanisme per absorbir energia són paràmetres que poden influenciar la resistència a l'impacte d'un material compost reforçat amb una fibra d'aquest tipus. Les propietats de tracció i flexió, estan directament lligades a la intensitat de les forces d'enllaç intermoleculares i a la cristallinitat a la temperatura considerada. Així per exemple, xarxes denses proporcionen mòduls elevats, per contra polímers constituïts per cadenes poc polars presenten un comportament menys elàstic. De totes maneres, cal remarcar que un material compost pot tenir un comportament elàstic o plàstic, és a dir deformable, en funció no només de la temperatura (que incrementa la mobilitat de les cadenes i destrueix els cristalls) sinó també de la rapidesa amb la que s'aplica la contracció.

La resistència a la tracció i a la ruptura depenen de la intensitat de les forces d'enllaç però també de la presència o l'absència de defectes i de la possibilitat de reordenar les cadenes en el curs de la tracció.

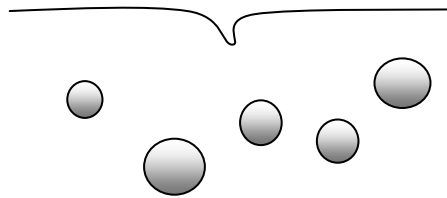
La resistència al xoc està lligada a l'absorció i dissipació de l'energia. Una manera d'incrementar la resistència al xoc és amb la incorporació de partícules molt fines (d'algunes micres) d'elastòmer, preferentment lligades químicament a la resina. Els elastòmers són materials en els que les cadenes formen malles d'estructura molt àmplia, és a dir formen una red de malla oberta, figura 2.13, fet que els hi proporciona una elevada elasticitat. Aquest tipus de plàstics són elàstics com una goma, les cadenes es mantenen unides per els seus enllaços de reticulació.



**Figura 2.13 :** Elastòmers: macromolècules que formen una red de malla oberta.

Quan les diferents parts de les cadenes macromoleculares d'un elastòmer es sotmeten a tracció o compressió, poden moure's unes sobre les altres i si es comprimeixen es contrauen o dilaten de forma elàstica. Quan es deixa d'exercir l'acció exterior, les diferents parts de les cadenes retornen al seu estat inicial.

Amb la incorporació de partícules d'elastòmer quan una fisura es propaga dins la resina, es situa buscant la partícula elàstica, figura 2.14.



**Figura 2.14 :** Fisura en una resina que conté partícules d'elastòmer.

## 2.4. Compatibilització

La incorporació de les fibres naturals hidrofíliques en polímers dóna lloc a sistemes heterogenis de propietats inferiors degut a una pobre adhesió fibra-matriu. Cal recordar que les fibres naturals formen enllaços per pont d'hidrogen entre elles que les mantenen unides, això provoca una mala dispersió d'aquestes en la matriu.

Un altre aspecte molt important en el desenvolupament dels materials compostos és la degradació. La degradació de les fibres pot donar lloc a una coloració i pèrdua de matèries volàtils d'olor penetrants, seguit per un deteriorament de les seves propietats mecàniques. El resultat serien productes porosos, de menor densitat i propietats inferiors. El mateix succeeix quan s'incrementa el contingut en humitat; aquest increment provocaria variacions dimensionals afectant les propietats mecàniques del material. També s'obtidrien productes porosos deguts en gran part a un mal processament. Per tant, el tractament de les fibres esdevé una etapa essencial en el desenvolupament dels materials compostos.

La compatibilització de les fibres naturals amb la matriu polimèrica passa a través d'una sèrie de tractaments, ja siguin físics o químics tal i com es mostrarà en els apartats 2.4.1 i 2.4.2. L'ús d'aquests tractaments dóna lloc a canvis en l'estructura i l'energia superficial de les fibres.

#### **2.4.1. Compatibilització per Mètodes Físics**

Els mètodes físics no canvien la composició química de les fibres, el que fan és canviar les propietats estructurals i superficials de la fibra, influenciant els enllaços amb els polímers.

La descàrrega elèctrica (corona, plasma fred) és un dels processos de tractament físic. És un mètode molt conegut en el cas de substrats polimèrics poc actius com ara el poliestirè, polietilè i polipropilè. El tractament corona, activa la superfície a partir d'un procés d'oxidació. Aquest procés, el que fa és canviar l'energia superficial de les fibres cel·lulòsiques [Sakata, I. i col., 1993]. Els mateixos efectes s'obtenen amb el tractament per plasma fred. En funció de la naturalesa dels gasos utilitzats poden introduir-se enllaços a través de la superfície, l'energia superficial pot créixer o decreixer, o bé també poden produir-se radicals lliures reactius [Belgacem, M. N. i col., 1994/ Wang, Q. i col, 1993].

## 2.4.2. Compatibilització per Mètodes Químics

La superfície de la fibra es tracta amb compostos químics capaços de formar enllaços entre la fibra i la matriu. Aquesta modificació pretén fer les fibres més hidrofòbiques millorant l'adhesió entre la fibra i la matriu polimèrica.

### 2.4.1.1. Mercerització

És un dels mètodes més antics per a la modificació de fibres cel·lulòsiques. És molt utilitzat per les fibres tèxtils de cotó. Consisteix en un tractament alcalí de les fibres descobert l'any 1844 pel químic anglès John Mercer, que és funció de la concentració de la solució alcalina, de la seva temperatura, del temps de tractament, de la força de tensió del material i dels additius utilitzats en el procés. Aquest tractament produeix un inflament que fa desaparèixer la forma aplanada característica de la secció transversal de la fibra, la qual passa a ser circular. També té lloc un increment de la resistència mecànica, de la brillantor i una major afinitat pels colorants. Actualment és un procés que s'ha extès al lli, cànem i rami.

És un mètode de modificació d'elevada importància ja que facilita l'adhesió interfacial. Consisteix en impregnar els fils amb una solució de sosa caústica a una temperatura de 25-35°C o bé a una de 15-20°C. La superfície de la fibra és tractada amb un compost que permet una major compatibilitat i adhesió entre les fibres naturals polars i les matrius polimèriques no polars. Unes condicions òptimes de procés, asseguren una millora de les propietats de tensió i en la capacitat d'absorció, molt importants en la formació dels materials compostos.

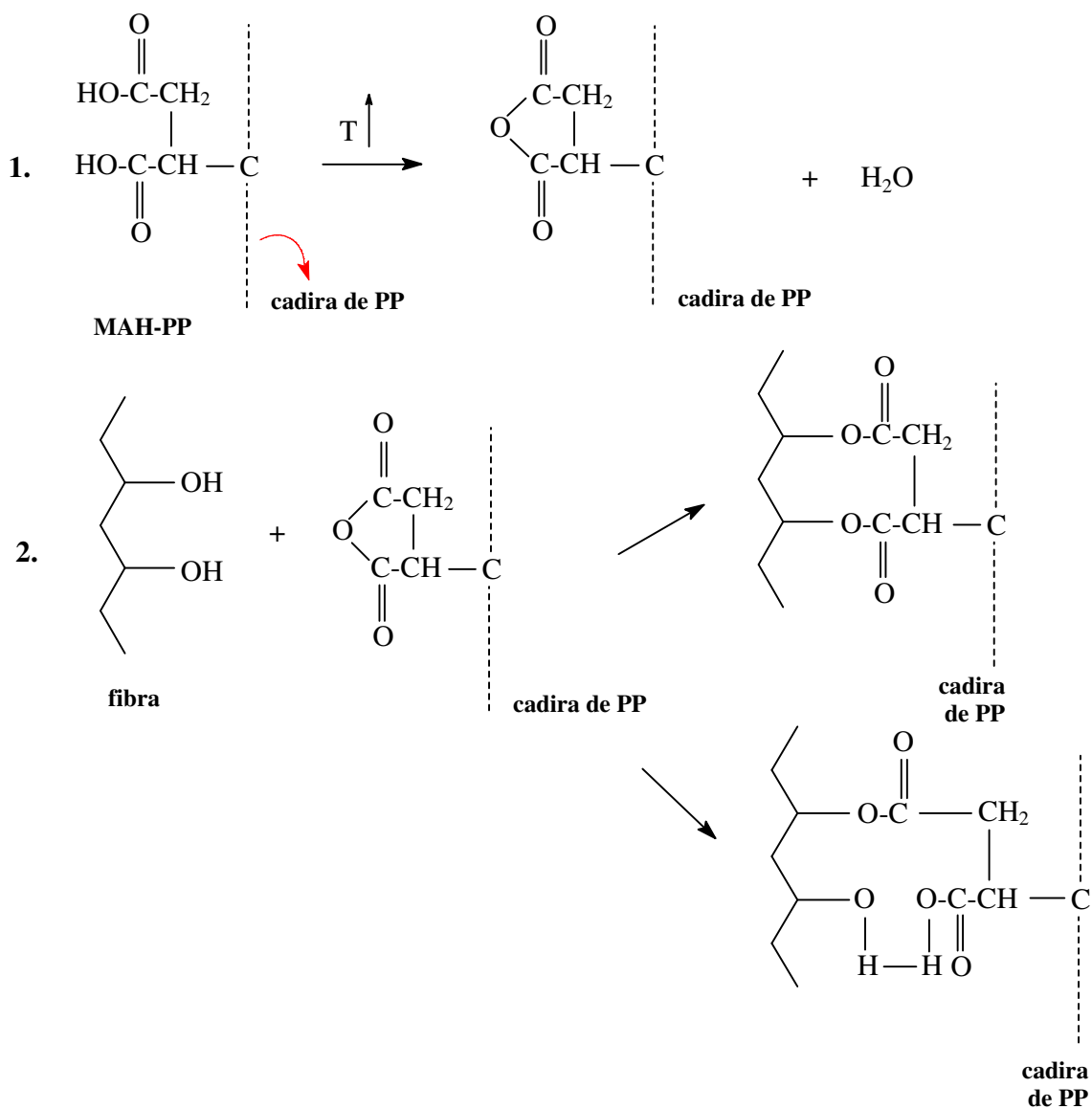
### 2.4.2.2. Copolimerització graft

És un mètode que permet alterar significativament les propietats físiques i mecàniques de les fibres. Aquesta reacció és iniciada pels radicals lliures proporcionats per la molècula de cel·lulosa. La cel·lulosa és tractada amb una solució aquosa d'ions seleccionats que

s'exposa a una radiació d'elevada energia. Degut a això, la cel·lulosa es trenca i forma radicals. Els radicals lliures són tractats amb una solució compatible amb una matriu polimèrica, per exemple acrilonitril, metacrilat de metil, poliestirè. La generació dels radicals es pot aconseguir per varis mètodes com ara reaccions de transferència en cadena, reaccions redox, iniciació fotoquímica i síntesis induïda per radiació.

Es produeix un atac a la superfície de la fibra millorant l'enllaç entre aquesta i la matriu. Un exemple està en el tractament de fibres cel·lulòsiques amb el copolímer polipropilè-anhídrid maleïc (MAH-PP). El mecanisme de reacció es pot dividir en les dues etapes que es mostren en la figura 2.15: una primera en la que després del tractament de la fibra s'activa el copolímer a partir d'un increment de temperatura (170°C) i una segona en la que té lloc l'esterificació de la cel·lulosa.

Després del tractament al qual se sotmeten les fibres, s'obté una millor mullabilitat i una adhesió interfacial superior amb la matriu.



**Figura 2.15** : Mecanisme del tractament de les fibres cel·lulòsiques amb el copolímer MAH-PP.



### 2.4.2.3. Agents d'Acoblament

Existeixen una gran quantitat d'agents d'acoblament, en la bibliografia se n'han compatibilitzat més de 40. Es poden classificar com a orgànics, inorgànics i orgànics-inorgànics -contenen grups d'ambdòs tipus-. Aquests agents s'encarreguen de millorar l'adhesió interfacial. Els més efectius són els orgànics, seguits pels inorgànics que proporcionen una menor adhesió que els primers i en darrer lloc s'hi troben els mixtes.

Molts d'ells són utilitzats per a reduir la tensió interfacial (manifestació de les forces de cohesió moleculars en la superfície de separació amb un altre medi) i així facilitar la compatibilitat amb el material inicialment immiscible [Pritchard,1998]. La reducció de la tensió interfacial de la fibra, produeix una no-polaritat, fent-la més similar a la matriu plàstica. S'afavoreix una dispersió uniforme de la fibra en la matriu, facilitant la formació de noves interfases [Rosen, 1978/ Porter, 1994]. De totes maneres cal destacar com l'adhesió que té lloc a la interfase fibra-matriu, no és excessivament forta [Steppek i Daoust, 1983].

L'any 1968, Meyer va ser un dels primers investigadors que va suggerir la utilització d'un agent d'acoblament a fi de millorar les propietats mecàniques dels materials compostos formats per una combinació de fibres de fusta i polímer. Seguidament, l'any 1972, Gaylord va patentar l'anhídrid maleic (MA) com a agent d'acoblament en la combinació de la cel·lulosa amb el polietilè (PE) i en la combinació amb el clorur de polivinil (PVC). Aquest procés requeria la presència d'un radical lliure com a iniciador.

Continuant en la mateixa línia de treball, Klason i col. van iniciar un estudi utilitzant l'anhídrid maleic com agent d'acoblament en composites de cel·lulosa i polipropilè (PP). Woodhams i col., 1984, lentament van anar introduint l'Epolene E-43, una classe de polipropilè modificat amb anhídrid maleic (MAPP), de baix pes molecular. Aquest agent d'acoblament era utilitzat en pulpa termomecànica (TMP) i materials compostos de polipropilè isotàctics (amb mateixa configuració pels substituents de carbonis asimètrics).

Paral·lelament a aquestes recerques, el grup Kokta a Canadà ha realitzat nombroses investigacions amb isocianats, alcoxisilans i d'altres agents com anhídrids. Aquests

esforços han permès que el poli[metilè(polifenil isocianat)] (PMPPIC), hagi estat utilitzat com agent d'acoblament en composites "melt-blended". Així, l'any 1988, Kokta va patentar el poli[metilè(polifenil isocianat)] per a la seva utilització en materials compostos de fibra de cel·lulosa i polietilè (PE).

Al Japó, el grup Shiraishi ha anat aprofundint en les aplicacions del polipropilè maleat (MAPP) d'elevat pes molecular. Als Estats Units i Suecia, s'han desenvolupat molts treballs basats en l'aplicació de l'anhidrid maleïc i d'altres agents per a la seva aplicació en el procés "melt-blending" [Myers i col. 1990, 1991, 1993/ Olsen, 1991/ Liang i col., 1994/ Gatrenholm i col., 1995].

#### 2.4.2.3.1. Orgànics

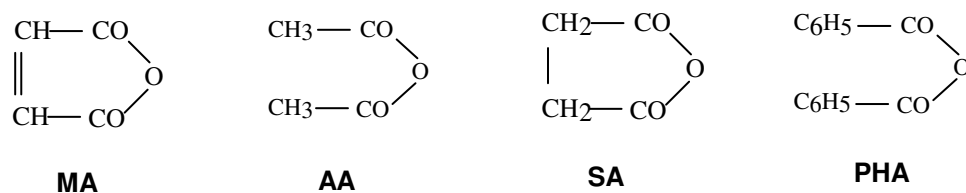
Normalment contenen grups bi- o multifuncionals en la seva estructura molecular. Aquests grups, com ara (-N=C=O) dels isocianats, [-(CO)<sub>2</sub>O] de l'anhidrid maleïc, i (-Cl-) dels derivats de diclorotriazina, interaccionen amb grups polars: grups hidroxil de la cel·lulosa i lignina per formar enllaços covalents o d'hidrogen [Zadorecki i Flodin, 1985/ Raj i col., 1988/ Maldas i col., 1989<sup>a</sup>/ Raj i Kokta, 1991/ Chtourou i col., 1992].

#### A) Els anhídrids

Els anhídrids són els compostos més utilitzats en els processos de modificació química, d'entre els que cal destacar: l'anhidrid maleïc (MA), l'anhidrid acètic (AA), l'anhidrid succínic (SA) i l'anhidrid fenílic (PHA).

L'anhidrid acètic, succínic i fenílic, figura 2.16, tenen dos grups funcionals: dos grups carboxilat (-COO-) que poden enllaçar-se a la fibra de fusta a través d'un procés d'esterificació o bé per enllaç per pont d'hidrogen. En canvi, l'anhidrid maleïc és un compost carbonílic  $\alpha, \beta$ -insaturat que conté un C=C i dos grups carboxilats (-COO-). Aquesta estructura conjugada, incrementa la reactivitat del doble enllaç carboni-carboni de l'anell heterocíclic amb la matriu polimèrica. És un procés que té lloc a través d'una

addició conjugada en presència d'un radical iniciador [Morrison i Boyd, 1992], donant lloc a una forta adhesió en la interfase.



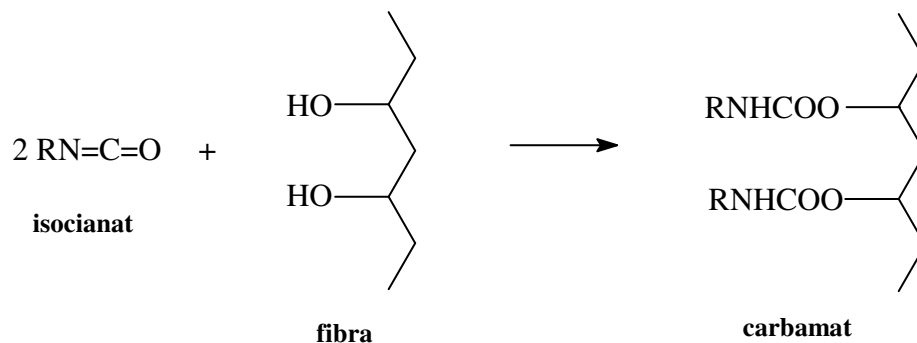
**Figura 2.16** : Estructures dels principals anhídrids utilitzats com agents d'acoblament: Anhídrid Maleic (MA), Anhídrid Acètic (AA), Anhídrid Succínic (SA) i Anhídrid Fenílic (PHA).

La cadena molecular de l'anhídrid maleic és més curta que la de la matriu polimèrica i el polímer cel·lulòsic. Això dóna lloc a que aquest anhídrid no sigui prou efectiu en facilitar l'adhesió interfacial [Maldas i col., 1998/ Maldas i Kokta, 1990d].

Per augmentar l'efectivitat d'adhesió dels anhídrids s'utilitzen copolímers com agents d'acoblament. Aquest és el cas per exemple de copolímers com ara polietilè maleat o polietilè modificat amb anhídrid maleic (MAPE), polipropilè maleat o polipropilè modificat amb anhídrid maleic (MAPP) i estirè maleat o estirè modificat amb anhídrid maleic (SMA) [Raj i col., 1990/ Olsen, 1991/ Sanadi i col., 1992/ Sain i col., 1993/ Hedenberg i Gatenholm, 1995/ Oksman i col., 1998/ Simonsen i col., 1998].

## B) Els isocianats

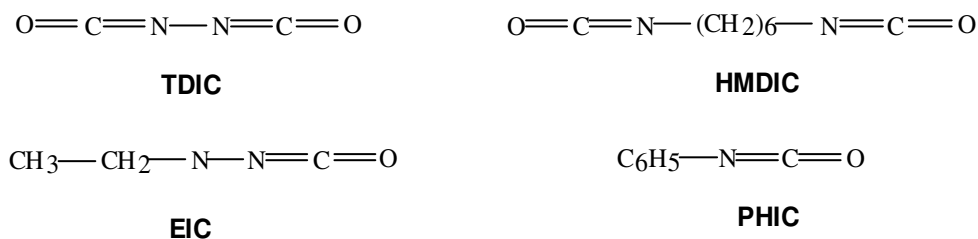
Un altre tipus d'agent orgànic seria l'isocianat. Aquest s'enllaça a la fibra a través d'una estructura uretà per donar lloc a un carbamat (que és més estable a la hidròlisi que a l'esterificació), figura 2.17 [Maldas i Kokta, 1990c/ John, 1982].



**Figura 2.17** : Reacció entre l'isocianat i la fibra cel·lulòsica.

Degut a la diferència que es dona en l'estructura molecular dels isocianats, la reactivitat disminueix en el següent ordre:

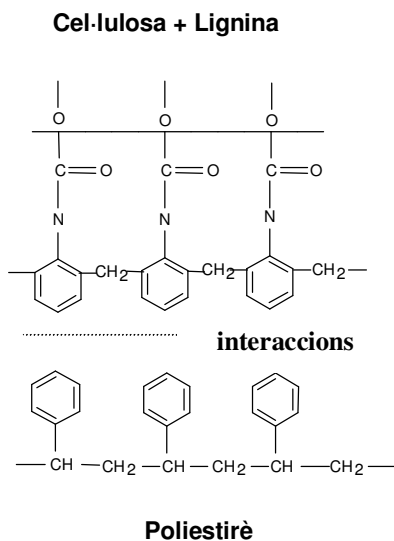
Polimetilè-polifenil isocianat (PMPPIC) > diisocianat (TDIC) > hexametilè diisocianat (HMDIC) > etil isocianat (EIC)



**Figura 2.18** : Estructures de diversos isocianats utilitzats com agent d'acoblament: Diisocianat (TDIC), Etil Isocianat (EIC), Hexametilè Diisocianat (HMDIC) i Fenil Isocianat (PHIC).

Els electrons  $\pi$  deslocalitzats en l'anell benzènic del polimetilè-polifenil isocianat (PMPPIC), donen lloc a una forta interacció amb el poliestirè i d'altres matrius polimèriques si es compara amb l'hexametilè diisocianat (HMDIC), diisocianat (TDIC) i

l'etil isocianat (EIC), que no tenen aquests electrons en la seva estructura. Això és el que es pot observar en la figura 2.19 que es mostra tot seguit.



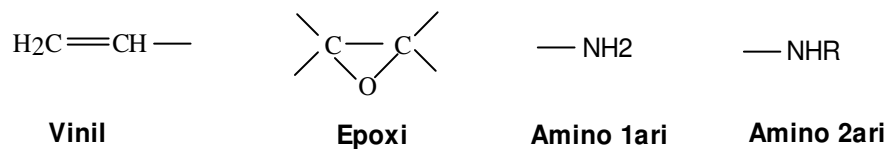
**Figura 2.19** : Interaccions existents entre polimetilè-polifenil isocianat (PMPPIC) i el poliestirè (PS).

Per tant, d'entre aquests isocianats mostrats el polimetilè-polifenil isocianat és el millor agent d'acoblament, seguit per el diisocianat que mostra millors resultats que l'hexametilè i l'etil isocianat.

### C) Els silans

Són representats per l'estructura tipus:  $R-Si(OR')_3$ . L'atac d'aquests compostos als grups hidroxil de la cel·lulosa o de la lignina té lloc directament a partir del grup alcoxi (-OR') o bé a partir d'aquests productes hidrolitzats, per exemple a partir del silanol [Kokta i col., 1990c].

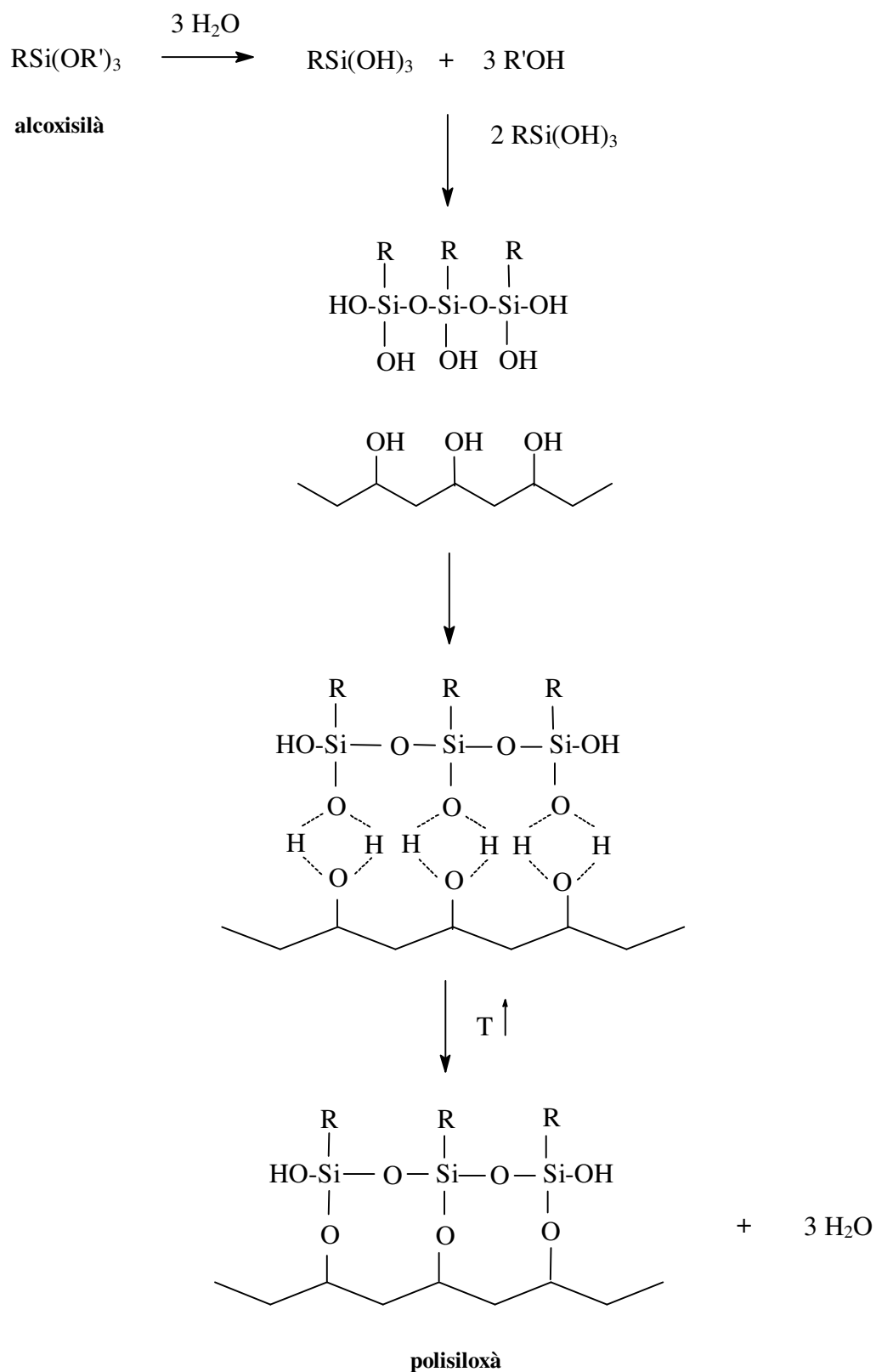
El grup funcional -R és el responsable de la reacció amb el polímer. Per tant, un dels factors a tenir en compte en el moment de la interacció és el tipus de grup -R. Així per exemple, silans com el A-172 i 174, contenen un grup vinil; A-186 i 187, un grup epoxi; mentre que A-1100 conté un grup amino (veure figura 2.20).



**Figura 2.20 :** Estructures presentades per diversos grups funcionals.

Quan es posa en contacte el silà A-174 amb el clorur de polivinil (PVC), els dobles enllaços del silà afavoreixen una forta adhesió ja que interaccionen amb les insaturacions presents en la matriu polimèrica.

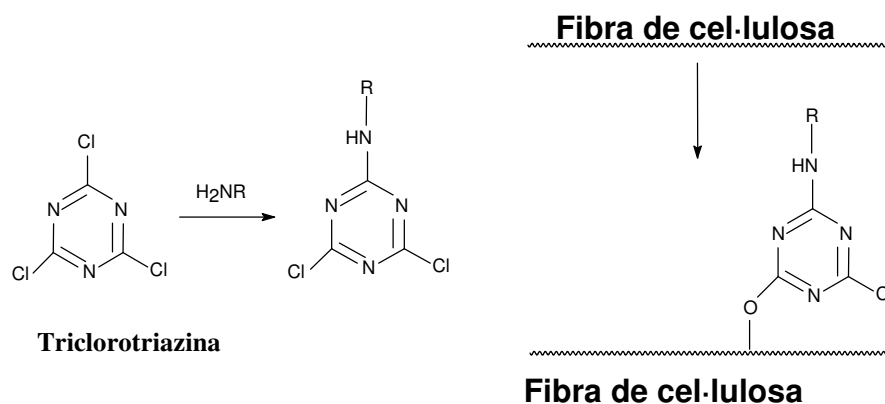
La reacció general a partir de la qual els alcoxisilans interaccionen i formen enllaços amb la superfície de la fibra és la que es mostra en la figura 2.21.

**Figura 2.21** : Reacció entre un alcoxisilà i la fibra cel·lulòsica.

Els organosilans, són el tipus d'agents d'acoblament més utilitzats per a polímers reforçats amb fibres de vidre.

#### D) Les triclorotriazines i derivats

Les triclorotriazines tenen grups multifuncionals en la seva estructura molecular, cada un d'ells amb una funció diferent en el procés d'acoblament [Zadorecki i Flodin, 1985]. Per una banda els àtoms de clor poden interaccionar amb els grups hidroxil –OH de la cadena de cel·lulosa (veure figura 2.22). Per una altra l'àtom de nitrogen degut a la seva elevada electronegativitat pot enllaçar-se amb el grup OH a través d'un enllaç per pont d'hidrogen. Els dobles enllaços carboni-carboni també poden interaccionar formant enllaços covalents amb la matriu polimèrica i l'oxigen del carboxilat, per alguns dels derivats formats, també pot enllaçar-se a la cel·lulosa per medi d'enllaç per pont d'hidrogen.



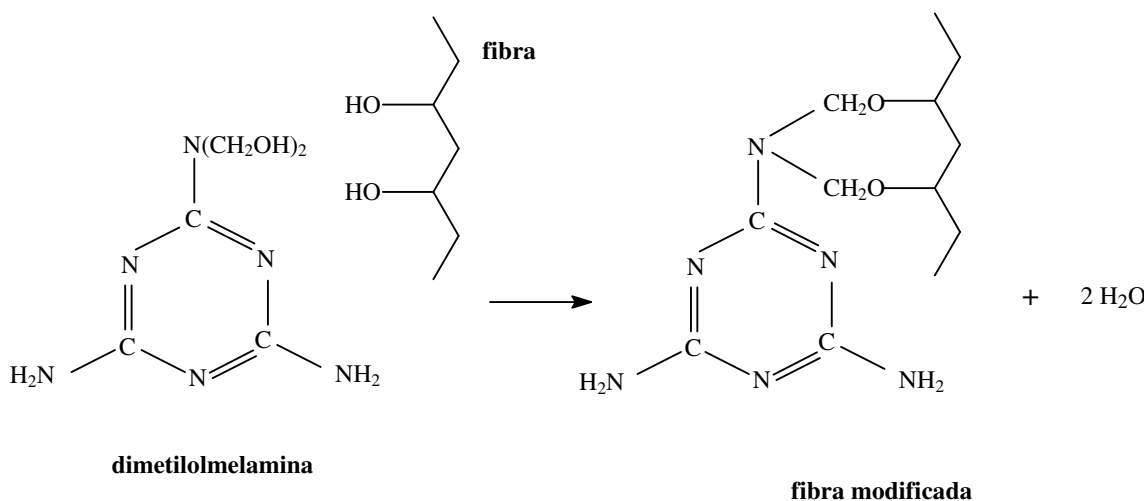
**Figura 2.22** : Interacció de l'àtom de clor d'un derivat de la triclorotriazina amb el grup hidroxil de la fibra cel·lulòsica.



**E) Les resines**

Dins aquest grup s'inclouen les anomenades resines amíniques, polímers termoenduribles que resulten de la condensació de compostos amínics amb aldehids.

Algunes resines com ara la mono- i dimetilolmelamina (DMM), poden unir-se a les fibres amb un enllaç metilènic (-CH<sub>2</sub>), resultant de la condensació entre els grups metilol reactius (-CH<sub>2</sub>OH) i els grups hidroxil (-OH) de la fibra, figura 2.23. Aquestes funcions alcohol de la fibra no poden reaccionar amb una matriu termoplàstica, per lo que la dimetilolmelanina facilita l'adhesió interfacial [Hua, I. i col., 1987].

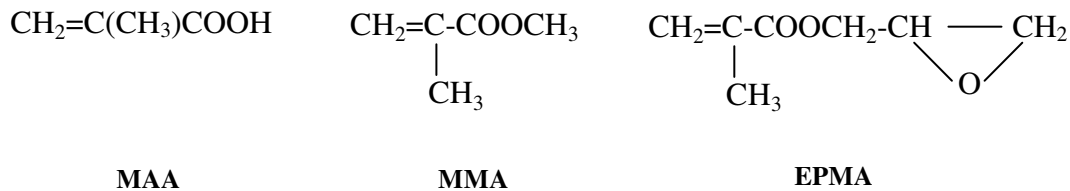


**Figura 2.23 :** Modificació amb un monòmer amínic de la dimetilolmelamina.

Els compostos químics amb grups metanol formen enllaços covalents estables amb les fibres cel·lulòsiques. Són compostos força coneguts sobretot en la química tèxtil. El tractament amb compostos metilolmelamina disminueix l'absorció d'humitat del plàstic reforçat.

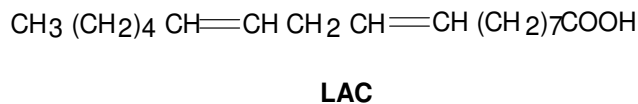
## F) Els àcids i esters

De forma similar a l'anhidrid maleic, l'àcid acrílic i els metacrilats [per exemple àcid metacrílic (MAA), metacrilat de metil (MMA), metacrilat d'epoxipropil (EPMA) i metacrilat de glicidil (GMA)] també tenen una estructura  $\alpha, \beta$ -insaturada, que pot donar lloc a una adhesió interfacial forta, figura 2.24.



**Figura 2.24 :** Estructures de l'Àcid Metacrílic (MAA), Metacrilat de Metil (MMA) i Metacrilat d'Epoxipropil (EPMA).

Àcids orgànics com ara l'àcid linoleic (LAC), figura 2.25, contenen en la seva estructura diens i grups carboxilat, els quals ajuden en el procés d'adhesió en la regió interfacial. Per una altra banda, el grup al·lílic  $-\text{CH}_2$  facilita la interacció graft amb la matriu polimèrica [Kokta i col., 1990b].



**Figura 2.25 :** Estructura de l'Àcid Linoleic.

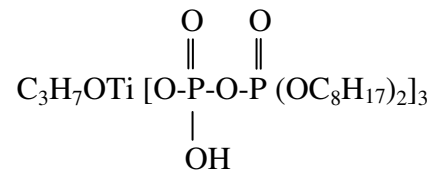
### 2.4.2.3.2. Inorgànics

Actúen com agents dispersants a fi de canviar la polaritat superficial de les fibres i facilitar la compatibilitat entre aquestes i el polímer [Dälvag i col., 1985/ Maldas i Kokta, 1990<sup>a,b</sup>].

Només uns quants agents inorgànics, com ara els silicats, són capaços d'actuar com agents modificants.

### 2.4.2.3.3. Orgànics-Inorgànics

Són compostos amb una estructura híbrida. Normalment contenen un centre format per un àtom inorgànic i una part orgànica que l'envolta. Poden classificar-se dins el grup de compostos organometàl·lics. Exemples d'aquest tipus de compostos serien els titanats, figura 2.26, o zirconats.



**Figura 2.26 :** Estructura d'un titanat.

La funcionalitat de la part orgànica és la que determina l'efectivitat. En quan a la funció que poden realitzar, poden classificar-se en un punt intermedi entre els orgànics i inorgànics.

#### 2.4.2.3.4. Condicions de treball

Les condicions de barreja com ara la temperatura, temps i velocitat de rotació, influeixen directament en la qualitat de l'acoblament [Takase i Shiraishi, 1989/ Maldas i Kokta, 1990d;/ Chen i col., 1995]. Generalment es sol controlar que la temperatura de la barreja sigui inferior a 200°C ja que sinó podria donar-se descomposició i degradació de les fibres, així com d'algunes matrius termoplàstiques [Woodhams i col., 1984/ Maldas i col., 1989<sup>a</sup>/ Takase i Shirishi, 1989/ Myers i col., 1993].

Pel que fa a la velocitat de rotació, aquesta mostra una influència similar al temps de barreja. De totes maneres, es prefereixen velocitats de barreja moderades a fi d'aconseguir una millor distribució dels reactius al llarg de tota la longitud de la fibra, així com per a una millor efectivitat d'acoblament [Takase i Shiraishi, 1989].

Les fibres es fan reaccionar amb l'agent d'acoblament. Per una banda els grups -OH de les fibres poden reaccionar amb aquests agents d'estructura molecular similar a la de la matriu polimèrica o bé per una altra es pot crear una interacció química entre els agents d'acoblament i la matriu [Maldas i col., 1989<sup>a</sup>/ Kokta i col., 1990<sup>a</sup>].

Es coneixen quatre mètodes de recobriment de la fibra amb els agents d'acoblament. En primer lloc l'anomenat "compounding" en el que els agents d'acoblament es barregen a temperatura elevada amb les fibres i el polímer en una extrusora [Dälvag i col., 1985/ Myers i col., 1991]. És el mètode més utilitzat en el procés anomenat: "melt-blending".

El segon mètode que rep el nom de "blending" consisteix en recobrir la superfície de la fibra, del polímer o d'ambdòs amb l'agent d'acoblament. El procés pot tenir lloc en un agitador magnètic a temperatura baixa o elevada [Maldas i col., 1998].

En tercer lloc està l'anomenat "soaking" en el que la fibra cel·lulòsica s'impregna amb una solució de l'agent d'acoblament que conté iniciador o d'altres additius. És un mètode en el que és difícil controlar el grau d'impregnació [Zadorechi i Flodin, 1985/ Sanadi i col., 1992].

En quart lloc està el mètode “d’spraying”, en el que els agents s’emulsionen i es distribueixen sobre la superfície de les fibres [Krzysik i col, 1990/ Youngnist, 1991].

Els mètodes “d’spraying” i “soaking” són millors que els altres dos restants ja que els agents d’acoblament es distribueixen a la interfase més eficientment.

#### **2.4.2.3.5. Influència dels agents d’acoblament en les propietats mecàniques dels materials compostos**

Les modificacions superficials degudes als agents d’acoblament causen variacions notables en els valors característics dels materials compostos, en funció de la fibra, de la matriu i del tipus de tractament superficial utilitzat, veure taula 2.5.

En el procés de mercerització es sotmet la fibra vegetal a una interacció amb una solució aquosa concentrada d’una base forta a fi d’aconseguir canvis en l’estructura lineal, en la dimensió i morfologia i en les propietats mecàniques [Aboul-Fadl, A. M. i col., 1985].

Tal i com s’ha comentat anteriorment, la cel·lulosa, els components no cel·lulòsics com la lignina i l’hemicel·lulosa, juguen un important paper en les propietats característiques de les fibres. L’hemicel·lulosa, esdevé sensible a l’acció de la sosa caústica, la qual també exerceix un efecte, de menor intensitat, damunt la lignina i l’ $\alpha$ -cel·lulosa. La mercerització de fibres de jute ha permès comprovar l’efecte en la lignina i l’hemicel·lulosa comprovant-se una variació en les característiques de tracció de les fibres. L’efecte sobre l’hemicel·lulosa provoca que la regió interfibril·lar esdevingui menys densa i menys rígida. Alguns autors comenten canvis apreciables en la cristal·linitat. Un increment del percentatge de cristal·linitat tindria lloc pel fet que es remouen els materials base, això provocaria una millora en l’empaquetament de les cadenes [Varma, D. S i col., 1984]. Addicionalment, el tractament amb NaOH també és capaç de provocar una pèrdua de l’angle espiral, tancament de l’eix axial i un increment en l’orientació molecular. Les fibres cel·lulòsiques orientades com ara el lli, mostren un major mòdul de Young que les fibres amb orientació mitja com ara el cotó.

**Taula 2.5 :** Propietats mecàniques adquirides per diferents materials compostos en funció de l'agent d'acoblament utilitzat [Bledzki, A. K. i col., 1999].

Fibra/matriu	Agent Acoplant	Increment de les propietats (%)			
		Resistència tensió	Mòdul Young	Resistència compressió	Energia d'Impacte
<b><u>Termoestables</u></b>					
Jute/ EP	Àcid Acrílic	Constant	----	----	100
Jute/ UP i EP	Poliesteramida Poliol	10	10	----	----
Sisal/ EP	Silà	25	----	30	----
Cel·lulosa/ UP	Dimetanolmelamina	Constant	----	----	100
<b><u>Termoplàstics</u></b>					
Cel·lulosa/PS	Isocianat	30	Constant	----	50
Cel·lulosa/PP	Àcid Esteàric	30	15	----	50
Lli/ PP	Silà	Constant	50	----	----

Un altre procés de modificació és el que es dona amb els silans. Segons Miecck i col. l'aplicació d'aquests agents d'acoblament, influencia la mullabilitat de les fibres i es millora l'afinitat química per la matriu polimèrica. En el procés de reacció intervenen enllaços covalents. Un exemple està en la modificació de la fibra de lli per medi de vinilmetoxisilà utilitzant una solució de metanol com a solvent i dibutildilaurat com a catalitzador. En aquest cas s'obté un increment d'un 60% en la força de ruptura. Similarment succeeix en el cas d'una matriu de polipropilè (PP) modificada amb anhídrid metacrílic (MAH). Les llargues cadenes de MAH-PP donen lloc a un increment de la mullabilitat la qual cosa facilita l'adhesió de la fibra amb el polímer. Es millora la força d'adhesió.

L'absorció d'humitat per a materials compostos sisal-epoxi es veu reduïda notablement tractant la fibra amb silà. El tractament no incrementa paràmetres com la força de flexió, però sí que s'observa una millora en la força de compressió del "composite".

## **2.5. Fibres naturals com a reforç de materials polimèrics**

En els darrers anys, les fonts de fibres naturals han estat examinades com a materials potencials per a la fabricació de roba. Entre les seves propietats bàsiques destacar: la seva flexibilitat, resistència, baixa densitat, etc.

A mesura que la indústria tèxtil es desenvolupava, les principals fibres naturals s'anaven seleccionant per esdevenir la base d'aquesta indústria arreu del món. Avui en dia, el cotó, la llana, el jute, el lli i la seda són les fibres naturals més importants, amb un elevat nombre d'altres fibres que esdevenen útils i relativament importants per a d'altres treballs.

Darrerament s'ha anat desenvolupant una alternativa per a l'ús d'aquestes fibres. L'interés creixent en buscar materials alternatius a les fibres de vidre, ha centrat l'atenció en les fibres naturals. L'elevat consum de les fibres de vidre com a reforç en materials compostos ha promogut la necessitat d'investigar aquests recursos naturals.

Alessandro Gandini (1992), descriu la viabilitat d'explotar determinats components de la biomassa, fonts renovables, per elaborar nous materials polimèrics. Amb la modificació química de polisacàrids naturals es modifiquen de manera important les seves propietats mecàniques, tèrmiques i de solubilitat. S'obtenen materials per a ser compatibilitzats amb matrius polimèriques en materials compostos, amb la ventatge d'obtenir productes que poden ser incinerats (per tant, reciclatge amb recuperació d'energia) ja que tant matriu com fibres són combustibles.

La prioritat donada durant molts anys al petroli i carboni ha perjudicat el desenvolupament dels treballs basats en l'explotació de la biomassa. Per tant, sembla obvi la recerca de nous mètodes d'elaboració de polímers a partir de fonts renovables tinguent en compte l'esgotament inevitable dels recursos fòsils en un futur no molt llunyà.

Madhuban Gopal i col. (1985) van estudiar l'acetilació del jute. Segons exposen no tots els mètodes són aptes per acetilar la fibra de jute. Això es deu a que el jute esdevé insoluble per la qual cosa les reaccions no poden dur-se a terme sota condicions homogènies.

Proposen l'acetilació de la fibra amb anhídrid acètic en piridina com a solvent, la qual proporciona millors resultats que la mateixa reacció realitzada en àcid acètic. El procés es corrobora a partir del guany de pes experimentat per la fibra. L'espectroscopia d'infraroig també permet comprovar la protecció d'alguns dels grups hidroxil lliures. El jute acetilat mostrava menor higroscopicitat al jute sense tractar, així com un increment de la resistència microbial.

Bridgford (1963) proposa un mètode per a compatibilitzar monòmers olefínicament insaturats amb fibra de fusta. El procés consistia en un sistema de catàlisi format per ions ferrosos i aigua oxigenada a fi de modificar la compatibilitat entre la fibra de fusta i el polímer termoplàstic.

Segons Bledzki i Gassan (1999), la qualitat de la interfase fibra-matriu esdevé molt important en l'aplicació de les fibres naturals com a reforç en plàstics. A fi d'optimitzar aquesta interfase poden utilitzar-se mètodes físics i químics.

Les fibres modificades ofereixen una alternativa a les fibres sintètiques. La fibra modificada pot reforçar materials polimèrics sempre que les seves propietats estiguin d'acord amb les exigències concretes del producte final.

Maldas i col. (1991), proposen una nova solució que passa a través d'un tractament previ de la fibra per reacció amb un agent d'acoblament d'estructura molecular lineal similar a la de la matriu polimèrica. Trejo i col. (1995), proposen modificar la superfície de les fibres cel·lulòsiques per medi d'una reacció que condueixi cap a unes propietats hidròfobes que facilitin la introducció de les fibres en un medi no-polar com el poliestirè o el polipropilè.

En general, la utilització de fibres modificades, promoguda tant per motius econòmics, com mediambientals requereix investigació en el camp de la modificació química.

Millorant les propietats de la fibra verge s'assegura l'obtenció d'un producte de qualitat. Per això, en aquest estudi s'ha centrat l'interès en millorar la mullabilitat de la fibra pel polímer per modificació química. No existeix en la bibliografia cap referència a la utilització dels agents de modificació que aquí es volen utilitzar. Per aquest motiu i degut a



la incertesa de la línia a seguir la forma de procedir ha sigut una mica peculiar. La planificació d'aquest estudi no ha adoptat un disseny factorial clàssic. Es planteja estudiar l'acció dels dos agents d'acoblament; l'efecte demostrat per cadascun en l'etapa de modificació servirà per acotar les diferents variables seleccionades. Per tant, no es treballarà sota condicions constants, l'interval de temps es seleccionarà en funció dels percentatges assolits.

En el present estudi es proposen dos agents d'acoblament de tipus orgànic: l'anhídrid metacrílic i el clorur d'oleïl. La primera és una molècula simètrica que conté un doble enllaç C-O capaç de reaccionar amb els grups hidroxil de la cel·lulosa i un doble enllaç C-C, capaç d'intervenir en una reacció de tipus polimèric. La segona, al igual que en el cas de l'anhídrid conté també un doble enllaç C-O i un doble enllaç C-C, però a diferència de l'anterior no és una molècula simètrica, sinó que es tracta d'una cadena alifàtica formada per 18 àtoms de carboni.

El fet d'escollir aquests dos agents d'acoblament es creu que és interessant degut a la doble funcionalitat present en les seves molècules: per una banda són capaços de reaccionar amb els grups hidroxil de la fibra cel·lulòsica i per una altra crear un punt d'unió amb una matriu polimèrica de naturalesa apolar.

Diversos articles mostren que determinats anhídrids d'àcid reaccionen amb les fibres naturals modificant-les. L'anhídrid metacrílic esdevé una altra alternativa.

El clorur d'oleïl tampoc havia estat estudiat fins ara, la longitud de la seva cadena esdevé un factor limitant per al seu ús degut a possibles problemes d'impediment estèric. Això porta a pensar que si és capaç de reaccionar amb els grups hidroxil, aquesta cadena pot donar lloc a ramificacions que adherides a la superfície de la fibra limitarien la penetració de certes molècules com ara les d'aigua, evitant l'inflament de la fibra i per tant del producte final al qual estaria destinada.

Segons Guo i Gandini (1991) la reacció de lignines amb clorurs d'àcids carboxílics alifàtics i aromàtics pot dur-se a terme en diferents solvents o en massa en aquest cas es proposa la reacció de les fibres cel·lulòsiques amb el clorur d'oleïl –un clorur d'àcid

carboxílic alifàtic-, sota dos tipus de solvents, un de polar: la piridina i un de menor polaritat: el diclorometà.

S'estudiarà l'efecte que els dos agents d'acoblament proposats han exercit sobre les fibres de jute. La reducció de la quantitat de grups hidroxil lliures s'avaluarà sobre propietats característiques de la fibra com per exemple l'absorció d'humitat. Es pretén reduir la hidrofilia millorant l'adhesió posterior amb una matriu polimèrica de caràcter no-polar.

La determinació per espectroscopia d'infraroig i anàlisi elemental dels resultats de cada procés, permetrà analitzar el grau de modificació obtingut i avaluar les variables aplicades en cadascun dels processos.

L'estudi també vol centrar l'atenció en la interacció de les fibres de jute amb una matriu polimèrica. Per això, es proposen els experiments amb la fibra de jute que no ha estat sotmesa a cap tractament químic i amb aquella que ha sofert modificació química per interacció amb l'agent d'acoblament. Es proposa l'estirè com el monòmer capaç de reaccionar amb la fibra pura i amb els dobles enllaços introduïts amb les molècules d'agent d'acoblament en la fibra modificada. L'estirè és una molècula aromàtica no excessivament gran i fàcil d'identificar degut a la presència d'enllaços C-H aromàtics no presents en les cadenes de cel·lulosa. És un polímer termoplàstic que permet treballar a temperatures no molt elevades, evitant una possible degradació tèrmica de la fibra. A més la presència d'un doble enllaç no impedit estèricament facilita la polimerització amb un producte que també contingui insaturacions.

Es preveu que el tractament amb estirè de la fibra requerirà d'una prèvia modificació a fi de millorar la mullabilitat i dispersió de les fibres en la matriu.

Kamath (1981) proposà l'ús d'iniciadors multifuncionals en el procés de polimerització per radicals lliures. Això porta a pensar en la necessitat d'incorporar en el pla experimental un producte que faciliti la polimerització. Per tant, el procés de polimerització es durà a terme sota la presència d'un iniciador per a crear els radicals lliures necessaris a fi d'iniciar l'atac químic sobre els dobles enllaços C-C de l'estirè i de la fibra modificada. Bevington utilitza el compost azobisisobutironitril (AIBN) com a iniciador en la polimerització d'estirè. L'eficàcia de la iniciació ronda el 100% [Van Hook, J. P., 1994]. El treball dona suport a la

influència de l'oxigen en el procés de reacció ja que per una banda pot donar lloc a formació de peròxids estables capaços d'absorbir en la regió d'infraroig a la qual es treballa i per una altra és una molècula capaç d'inhibir l'iniciador evitant que avanci el procés de polimerització. Per això es recomana treballar sota atmosfera inert.

Utilitzant aquestes dades, es creu convenient utilitzar l'azobisisobutironitril com a iniciador en el procés de polimerització de les fibres treballant sota atmosfera de nitrogen a fi d'evitar possibles reaccions secundàries. Aquest compost azo descomposa tèrmicament proporcionant dos monoradicals que poden integrar-se a la cadena polimèrica [Cavin, L. & col., 2000]. Segons Ray i col. (1957), el grau de descomposició de l'AIBN és independent de la naturalesa del solvent addicionat. El dioxà és el solvent escollit per a l'assaig, solvent en el qual el poliestirè és soluble per la qual cosa facilitarà l'extracció final del producte.

### **3. MATERIALS I MÈTODES**

Es comença el capítol fent una descripció de la matèria prima utilitzada, tot seguit es descriuran els diferents productes químics utilitzats en les reaccions. Es continua amb l'explicació dels mecanismes de reacció de modificació amb els agents d'acoblament i posteriorment la polimerització de l'estirè sobre les fibres modificades. També es descriuen les tècniques experimentals i els càlculs utilitzats per l'avaluació dels tractaments químics efectuats. En darrer lloc s'expliquen les condicions en les que s'ha dut a terme cadascuna de les reaccions de modificació estudiades.

#### **3.1. Matèria primera i reactius**

##### **3.1.1. Les fibres de Jute**

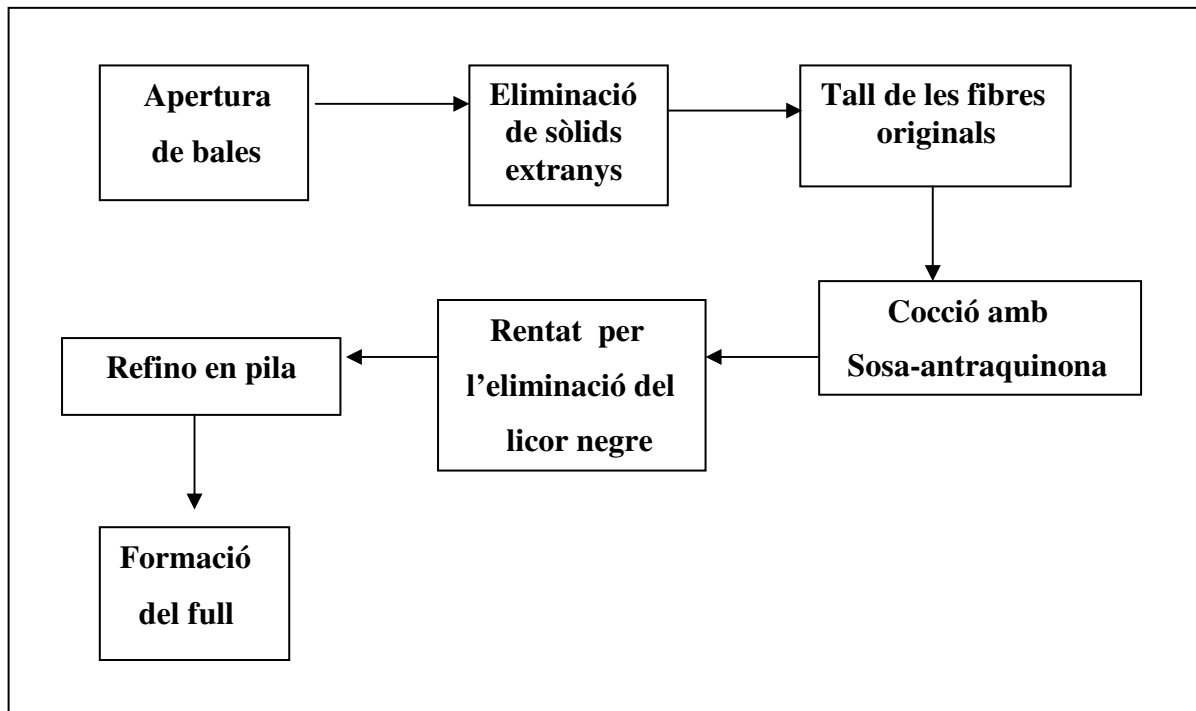
Per aquest estudi s'ha seleccionat com a matèria primera, el jute. Aquesta fibra, prové de la planta anual de major producció mundial. La Índia i Bangladesh són els països que acaparen la seva producció i que serien beneficiats en cas d'augmentar-se la demanda pel progrés industrial d'aquesta aplicació. Com s'ha dit en el capítol 2, la producció anual de jute és de 2300 tones, deu vegades més que la producció de cànem, sis vegades la de sisal i a prop de tres vegades la de lli [Mohanty, A. S., 2000].

És una fibra que presenta un mòdul de Young de 27 GPa similar al del lli i superior al del cànem, gairebé el doble [Llop, M. i col., 2000]. La seva baixa densitat ( $1.3\text{g/cm}^3$ ) vers d'altres fibres com les de vidre ( $2.6\text{g/cm}^3$ ) pot representar importants avantatges per al seu ús com a reforç de materials compostos [Eichhorn, S. J., 2001].

La fibra de jute, procedent de Bangladesh, ha estat subministrada per Celulosas de Levante S.A, empresa ubicada a Tortosa i dedicada a la fabricació de pastes especials de cel·lulosa a

partir de materials lignocel·lulòsics. Aquesta fibra és utilitzada per a la fabricació de fulls de paper de característiques especials.

El procediment que segueix la fibra de jute per a l'obtenció dels fulls es mostra esquemàticament a la figura 3.1 i consta de les següents etapes: en primer lloc la matèria prima arriba a la fàbrica en forma de bales, les quals són obertes de manera que puguin circular per una cinta transportadora mecànica.



**Figura 3.1:** Procés d'obtenció de les fibres de jute.

A continuació s'eliminen els materials estranys, es tallen les fibres i es barregen amb els reactius addients per procedir a la cocció que es realitza a alta pressió i temperatura, a aquesta etapa se la denomina cocció sosa-antraquinona. Un cop finalitzada la cocció, el material passa per un sistema de rentat. A continuació la fibra es separa de les aigües de rentat o lleixius negres. Tot seguit, el material fibrós es talla en unes piles holandeses a la longitud adequada. Per a la seva expedició, la fibra es forma en fulls, és assecada i empaquetada en bales. Les

fibres utilitzades en aquesta tesi han estat subministrades en forma de fulls que corresponen a la configuració del producte acabat per part de l'empresa.

La fibra subministrada presenta un Grau Shopper ( $^{\circ}\text{SR}$ ) de 14. La seva superfície específica a partir de mesures efectuades amb Microscopia electrònica de rastreig és d'aproximadament  $0.4\text{m}^2/\text{g}$ . Cal destacar que no està blanquejada i el seu índex Kappa és de 12.6.

Tant pel seu tractament químic com per la seva utilització com a reforç en materials composites, les fibres de jute han de ser individualitzades, ja que en el format de fulla es troben unides entre elles per enllaços per pont d'hidrogen. Pel que fa referència al tractament químic és necessari la individualització per operabilitat i afavorir la reacció de modificació. Com és conegut la velocitat de reacció en fase heterogènea depèn, entre d'altres variables, de la transferència de matèria entre les fases i aquesta és directament proporcional a la superfície de contacte. Per tant, la individualització afavorirà la cinètica i extensió de la reacció. És per aquest motiu, que la fulla conformada amb les fibres de jute es sotmet a desintegració per individualitzar les fibres.

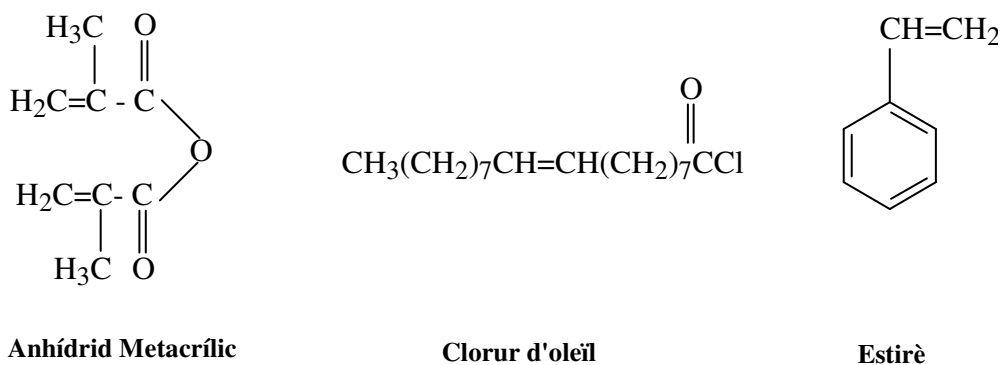
### **3.1.2. Reactius utilitzats**

D'acord amb els objectius de la tesi els agents d'acoblament seleccionats són el clorur d'oleïl i l'anhídrid metacrílic. Aquests dos compostos són agents bifuncionals que contenen per una banda un grup carbonil i per una altra un doble enllaç carboni-carboni amb una certa reactivitat. La cadena del clorur és una cadena llarga, de 18 carbonis, que pot donar lloc a anclatges de tipus físic i la cadena de l'anhídrid és més curta i completament simètrica. Com ja s'ha dit en el capítol d'objectius, el tractament de la fibra amb aquests reactius té la finalitat de disminuir o eliminar el caràcter hidrofílic de la superfície de la fibra que la farà compatible amb la matriu olefínica, augmentant la seva mullabilitat i aconseguint dos objectius principals, la millor adhesió entre la fibra i la matriu i una major dispersió de la fibra en aquesta.

**Taula 3.2 :** Reactius utilitzats en les reaccions.

	<b>Clorur d'oleïl</b>	<b>Anhídrid Metacrílic</b>	<b>Estirè</b>
<b>Fòrmula Molecular</b>	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> ClO	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>
<b>Pes molecular</b>	300.5 g/mol	109g/mol	104.1g/mol
<b>Puresa</b>	85%	94%	99%
<b>Aparença física</b>	Líquid groguenc	Líquid groguenc	Líquid incolor
<b>Densitat</b>	0.912g/cm <sup>3</sup>	1.035g/cm <sup>3</sup>	0.909g/cm <sup>3</sup>
<b>Punt d'ebullició</b>	193°C/4mm	87°C/13mm	145-146°C

Les estructures dels agents utilitzats i del monòmer són les que es mostren a la figura 3.2.

**Figura 3.2 :** Estructures dels reactius utilitzats.

Tant el clorur d'oleïl, com l'anhídrid metacrílic poden reaccionar amb els grups hidroxil de la cel·lulosa proporcionant un enllaç tipus ester (-CO-O-). L'atac es produeix amb els hidroxil disponibles de les unitats de celobiosa, la substitució dels grups hidroxils causants de la hidrofília de la fibra per l'agent d'acoblament farà que, per una part, la fibra es converteixi en

hidrofòbica, i que per l'altra disposi d'un grup funcional capaç d'enllaçar-se posteriorment amb la matriu polimèrica quan s'utilitzi com a material de reforç.

Aquests reactius han estat subministrats per Sigma-Aldrich Química, S.A.

Una segona modificació es realitzarà a la fibra tractada, injertant estirè sobre l'agent acoblat a la fibra i polimeritzant posteriorment per a obtenir un recobriments de poliestirè. L'estirè monòmer es troba inhibit amb 4-tert-butilcatecol. Amb la finalitat d'eliminar l'estabilitzador, s'extreu amb NaOH 2N. En el procés d'extracció té lloc la formació de dues fases: la de la part superior on resta l'estirè sense l'inhibidor i la de baix que correspon a la dissolució aquosa amb l'inhibidor, característica per la seva coloració rosada. L'estirè lliure d'inhibidor s'asseca amb hidrur càlcic durant 24 hores a fi d'eliminar la humitat. Finalment es posa en contacte amb tamissos moleculars de 3Å, prèviament activats, amb l'objectiu d'eliminar les últimes traces d'humitat.

### 3.1.3. Solvents

En aquest apartat es detallen els solvents que han estat utilitzats en el procés de modificació: per una banda la piridina i per l'altra el diclorometà. La piridina ha estat escollida per ser un solvent de igual naturalesa que la de les fibres, polar. En aquest solvent les fibres es poden dispersar degut a les interaccions que es creen entre els grups polars de les fibres cel·lulòsiques i les molècules de piridina.

La trietilamina ha estat utilitzada com a base en les reaccions realitzades en diclorometà en les que tal i com es comprovarà més endavant, és necessària la seva presència per a neutralitzar l'àcid alliberat en el medi. També s'ha utilitzat etanol, concretament en el tractament posterior a la reacció modificació a fi de dissoldre possibles restes del reactiu modificant i l'àcid alliberat en el medi. També s'ha utilitzat dioxà, en el tractament amb estirè de les fibres prèviament modificades, ja que és un solvent en el que el poliestirè que no s'enllaça

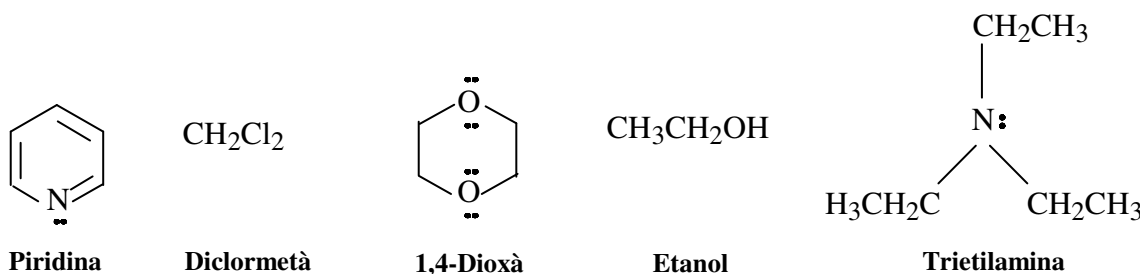


químicament a la superfície de les fibres és soluble. Les diferents característiques de tots i cadascun dels solvents utilitzats es detallen a la taula 3.3.

**Taula 3.3 :** Solvents utilitzats en les diferents reaccions.

	<b>Piridina</b>	<b>Diclorometà</b>	<b>Dioxà</b>	<b>Etanol</b>	<b>Trietilamina</b>
<b>Fòrmula Molecular</b>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N
<b>Pes molecular</b>	79.1g/mol	84.9g/mol	88.1g/mol	46.1g/mol	101g/mol
<b>Puresa</b>	98%	98%	99%	96%	99.5%
<b>Aparença física</b>	Líquid groc d'olor penetrant	Líquid incolor	Líquid transparent	Líquid transparent	Líquid ataronjat
<b>Densitat</b>	0.981g/cm <sup>3</sup>	1.322g/cm <sup>3</sup>	1.034g/cm <sup>3</sup>	0.81g/cm <sup>3</sup>	0.725g/cm <sup>3</sup>
<b>Punt d'ebullició</b>	115°C	39°C	101°C	78.5°C	89°C

Les estructures dels diferents solvents utilitzats, es mostren a la figura 3.3.



**Figura 3.3 :** Estructures dels solvents utilitzats.

La piridina, diclorometà i trietilamina han estat subministrats per Sigma-Aldrich Química, S.A., mentre que el dioxà i l'etanol han sigut subministrats per Panreac Química.

La piridina s'ha de tractar amb hidrur càlcic durant 24h, a fi d'eliminar les traces d'aigua que pugui contenir. Un cop passat aquest temps, es filtra i es passa a l'interior d'una botella que conté tamissos moleculars de 3Å prèviament activats a fi de mantenir el solvent lliure de traces d'humitat.

El diclormetà es guarda a l'interior d'un recipient que conté tamissos moleculars de 3Å prèviament activats tapat amb un septum. S'utilitza també com a solvent en les reaccions de modificació i poseeix menor polaritat que la piridina.

El dioxà es guarda en un recipient de vidre ben tancat. S'utilitza com a solvent en el procés de polimerització a fi d'evitar que el polímer format quedi adherit al baló de reacció.

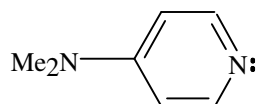
La trietilamina es guarda en contacte amb tamissos moleculars de 3Å i tapada amb un septum. Actúa com a base, però paral·lelament té cert caràcter catalitzant.

### 3.1.4. Catalitzador

Les reaccions de modificació són dutes a terme per addició d'un catalitzador. Els compost que ha estat utilitzat és la 4-dimetilaminopiridina, les característiques principals de la qual es mostren a la taula 3.4, i la seva estructura a la figura 3.4.

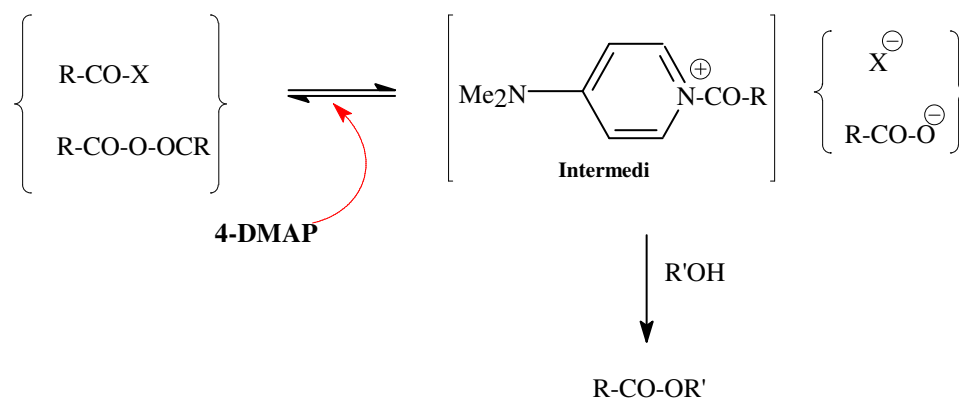
**Taula 3.4 :** Característiques més importants del catalitzador (4-DMAP).

	<b>4-Dimetilaminopiridina</b>
<b>Fòrmula Molecular</b>	$C_7H_{10}N_2$
<b>Pes molecular</b>	122.2g/mol
<b>Puresa</b>	99%
<b>Aparença física</b>	Sòlid blanquinós



**Figura 3.4 :** Estructura de la 4-dimetilaminopiridina.

La 4-DMAP ha estat subministrada per Sigma-Aldrich Química, S.A i no necessita de cap tractament previ. És capaç de formar els intermedis de reacció que són anomenats ions acilpiridini i que són reactius amb anhídrids d'àcid i clorurs d'àcid, com es mostra a la figura 3.5.



**Figura 3.5 :** Mecanisme de formació de l'intermedi de reacció utilitzant el catalitzador 4-dimetilaminopiridina (4-DMAP).

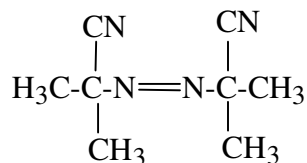
### 3.1.5. Iniciador

L'azobisisobutironitril (AIBN) és el compost utilitzat com a iniciador en el tractament amb estirè de les fibres de jute prèviament modificades i ha estat escollit per ser un dels més

habituals en les reaccions de polimerització. A la taula 3.5 i a la figura 3.6, es mostren les seves característiques més importants.

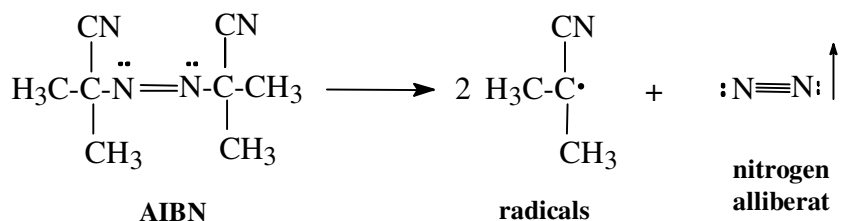
**Taula 3.5 :** Dades més importants de l'iniciador (AIBN).

<b><math>\alpha, \alpha'</math>-azobisisobutironitril</b>	
<b>Fòrmula Molecular</b>	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>
<b>Pes molecular</b>	156g/mol
<b>Puresa</b>	99%
<b>Aparença física</b>	Cristalls blancs
<b>Punt de fusió</b>	102-104°C



**Figura 3.6 :** Estructura de l' $\alpha, \alpha'$ -Azobisisobutironitril (AIBN).

L'AIBN ha estat subministrat per Sigma-Aldrich Química, S.A. Es descomposa tèrmicament de forma que l'enllaç carboni-nitrogen de la molècula es trenca heterolíticament proporcionant dos radicals lliures iguals degut a la naturalesa simètrica del compost. Durant el procés s'allibera nitrogen tal i com es mostra en la figura 3.7.



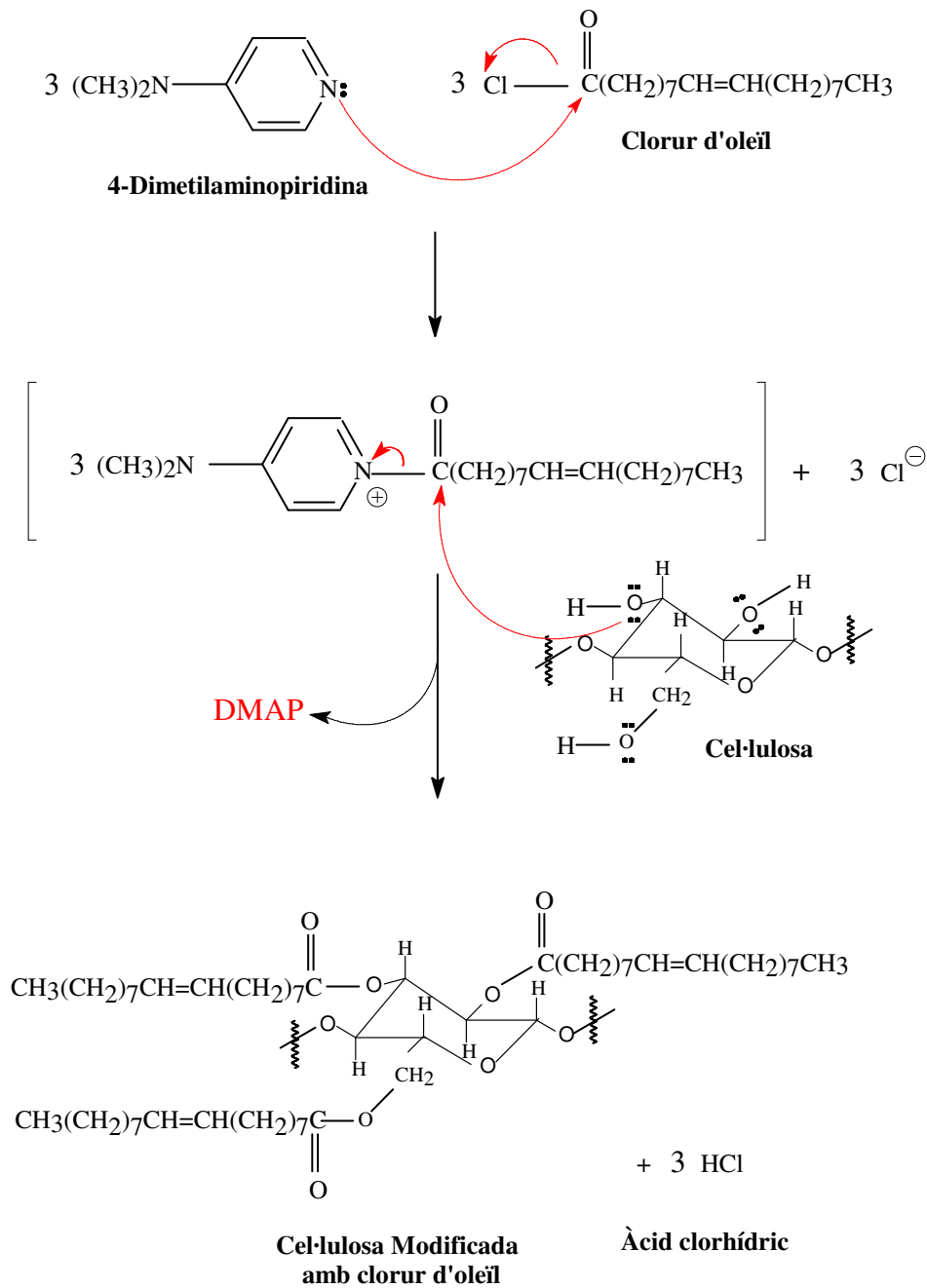
**Figura 3.7** : Formació dels radicals per part de l'iniciador de la reacció de polimerització.

## 3.2. Reaccions

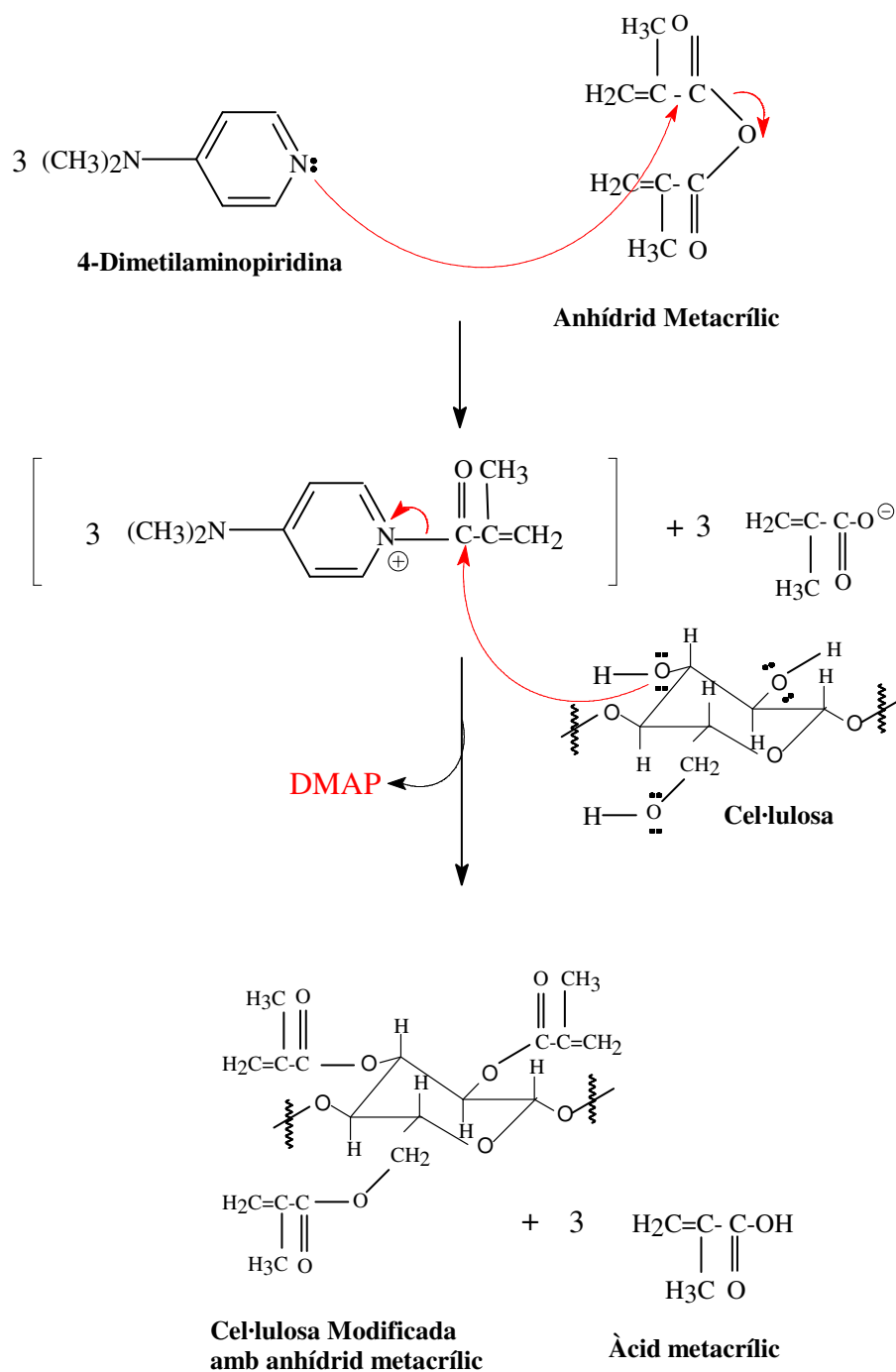
### 3.2.1. Mecanisme de la reacció de modificació

En aquest apartat es descriurà el mecanisme teòric de la reacció de modificació química en la que intervenen les fibres de jute, l'agent d'acoblament i el catalitzador. Inicialment es descriurà el mecanisme en el que intervé el clorur d'oleïl i en segon lloc aquell en el que participa l'anhidrid metacrílic, figures 3.8 i 3.9 respectivament.

La reacció de modificació consta de dues etapes consecutives: una primera en la que el catalitzador reacciona amb la molècula d'agent d'acoblament per donar lloc a un intermedi actiu i una segona en la que l'intermedi format és atacat pels grups hidroxils de les molècules de cel·lulosa donant lloc a la fibra modificada mitjançant la reacció d'esterificació. A les figures 3.8 i 3.9, les espècies entre claus representen un compost intermedi que provoca el trencament dels enllaços O-H, i la formació dels enllaços O-CO-. Aquestes estructures intermèdies solen tenir un temps de vida molt breu, de mil·lèsimes de segon.



**Figura 3.8 :** Mecanisme de la reacció entre la cel·lulosa de les fibres de jute i el clorur d'oleïl.

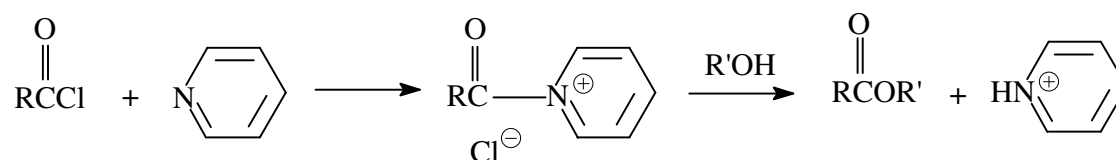


**Figura 3.9** : Mecanisme de la reacció entre la cel·lulosa de les fibres de jute i l'anhídrid metacrílic.

Així doncs, la modificació consisteix en substituir els grups hidroxils de la cel·lulosa de la fibra per l'agent d'acoblament que al disposar d'un doble enllaç pot acoblar-se posteriorment amb una matriu polimèrica que pot estar constituïda per poliestirè o qualsevol altre termoplàstic similar. Aquest agent té doncs dues funcions, disminuir la polaritat de la fibra (hidrofilia) i com a punt d'anclatge per a poder reaccionar posteriorment amb la matriu polimèrica.

La reacció d'acoblament té lloc en una atmòsfera inert de nitrogen i en presència del catalitzador ja descrit anteriorment, la 4-dimetilaminopiridina.

En les reaccions en les quals el solvent utilitzat és la piridina, la catàlisi exercida per aquesta amina implica la formació inicial d'un ió acilpiridini capaç de reaccionar amb un grup alcohol.

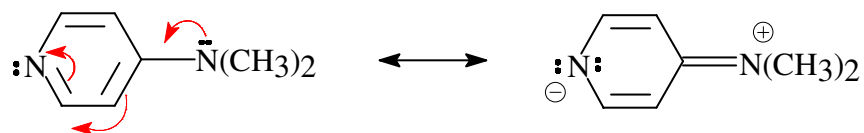


**Figura 3.10 :** Formació de l'ió acilpiridini responsable del caràcter catalític del dissolvent.

La piridina és més bon nucleòfil que el grup hidroxil per la qual cosa reaccionarà ràpidament amb el clorur d'àcid. L'ió acilpiridini que es forma reacciona més fàcilment amb el grup alcohol desplaçant la reacció fins al producte, figura 3.10 [Fersht, A. R., Jencks, W.P., 1970].

L'efecte és més fort amb el catalitzador 4-dimetilaminopiridina, que és el que s'ha utilitzat en aquest estudi. La funció dimetilamino actua com a substituïent electro donador, incrementant tant la nucleofilia com la basicitat del nitrogen de la piridina, com es pot apreciar a la figura 3.11.





**Figura 3.11** : Efecte donador del substituent dimetilamino.

L'addició de DMAP permet les acilacions per clorurs i anhídrids d'àcid incrementant el grau de modificació per a mateixes condicions un ordre al voltant de 4 vegades més que per aquells processos en els quals no s'addiciona; la presència d'aquest catalitzador permet l'acilació d'alcohols terciaris i fins i tot d'alcohols substituïts, impedits estèricament [Hofle, G. i col., 1978 / Scriven, E., 1983].

### 3.2.2. Mecanisme de la reacció de polimerització

De forma similar a l'apartat anterior, en aquest es descriu el mecanisme teòric mitjançant el qual s'injerta l'estirè en l'agent d'acoblament que ha reaccionat prèviament amb la fibra, i posteriorment polimeritza utilitzant l'azobisisobutironitril com a iniciador.

La polimerització és del tipus radicalària, a on la substància activa és el radical lliure format per l'acció de les molècules d'AIBN generadores de radicals lliures.

El procés de polimerització consta de les següents etapes: descomposició de l'iniciador, iniciació, propagació i finalització.

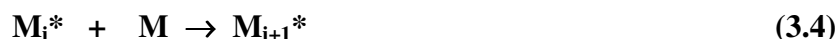
En primer lloc es descomposa l'iniciador (I) en dos radicals ( $R^*$ ),



Aquests radicals es converteixen en centres actius que reaccionen amb el monòmer (M), convertint-lo en un radical lliure ( $M_1^*$ ), correspon a la iniciació,



en el següent pas s'addiciona a una molècula de monòmer formant un dímer amb un radical lliure a partir del qual es propaga la polimerització

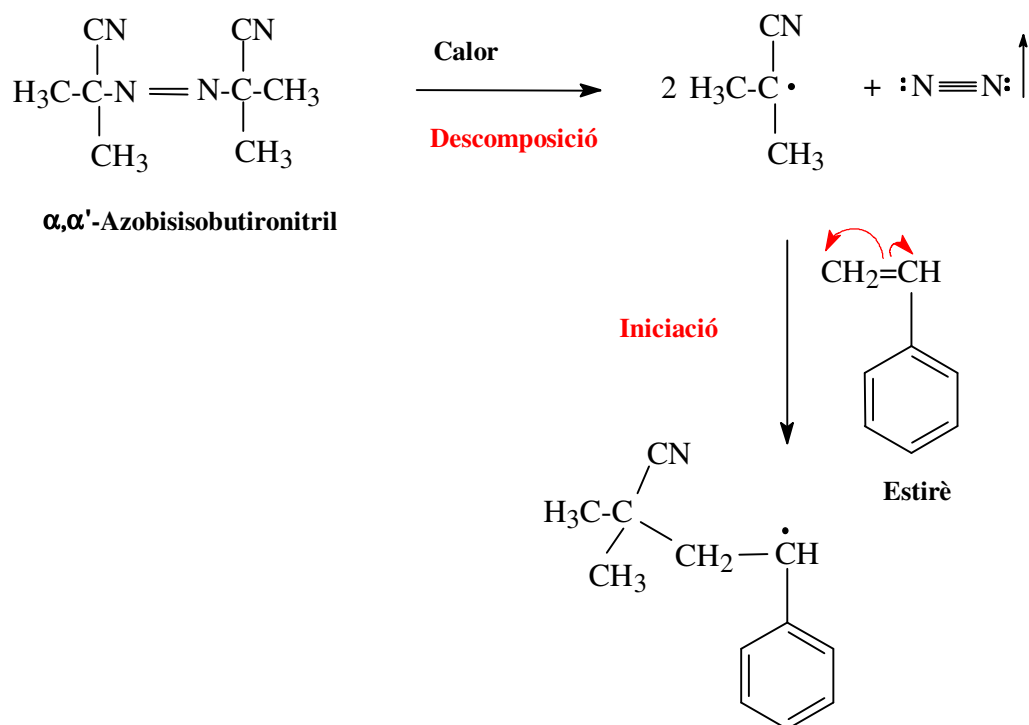


La finalització es produeix quan dos oligòmers amb els seus radicals es combinen formant dues molècules de cadena llarga.



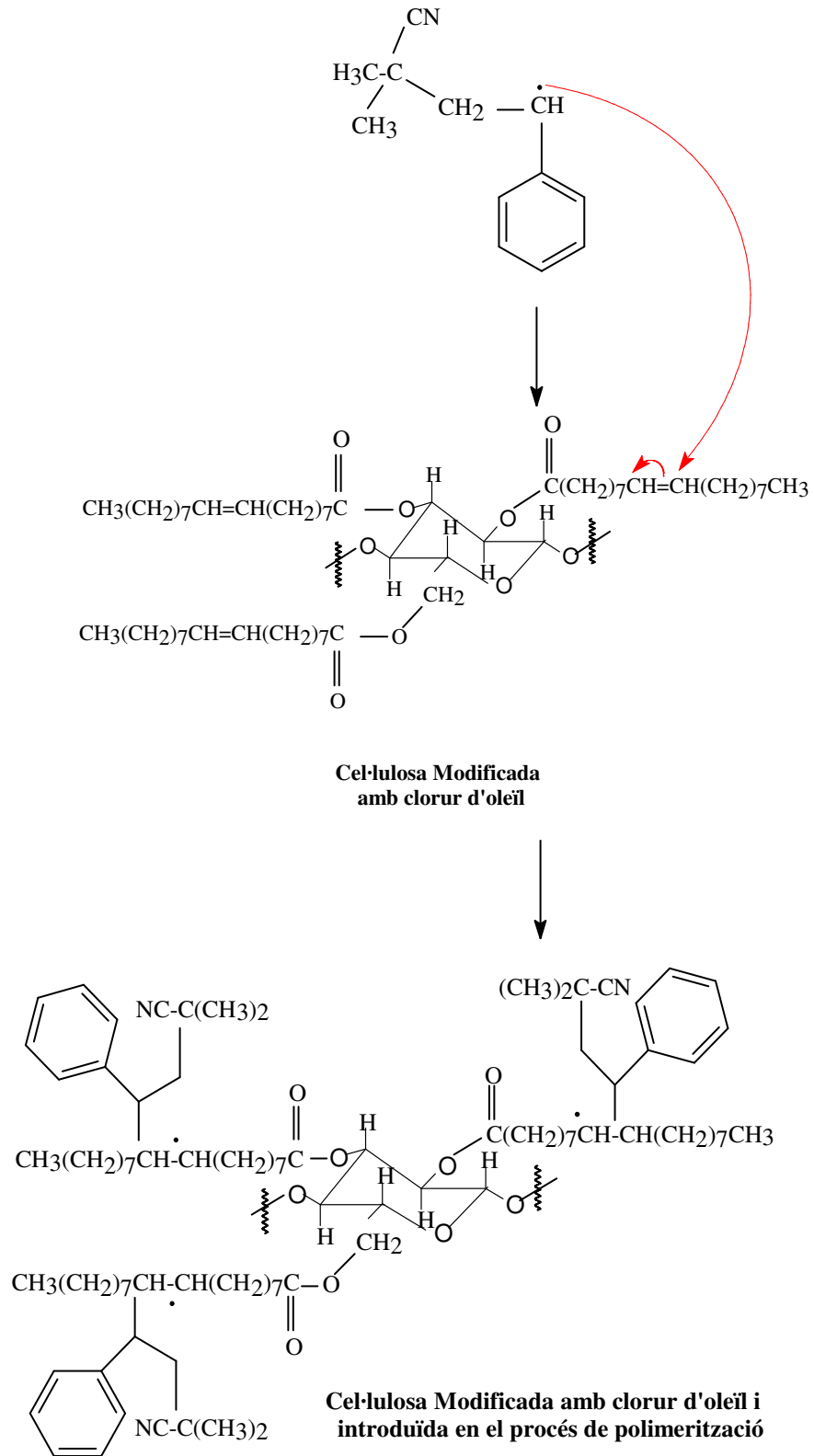
En un procés de polimerització radicalària, la terminació pot tenir lloc per combinació o dismutació. En una es destrueix el centre actiu per combinació amb una altra cadena creixent i en l'altra per transformació d'una cadena en dues de diferents. La cadena que creixia es converteix en una cadena que no pot avançar més.

En el cas que s'estudia l'iniciador, l'AIBN es descomposa tèrmicament proporcionant dos monoradicals capaços d'iniciar la polimerització. Els radicals formats atacaran els dobles enllaços presents en el medi. Aquests radicals en la seva majoria provenen de l'estirè tot i que també podria donar-se formació de radicals per part del clorur d'oleïl. Cada monoradical pot atacar el doble enllaç d'una molècula d'estirè a fi d'iniciar la reacció. A la figura 3.12 es pot apreciar el mecanisme de descomposició de l'iniciador i posterior reacció amb la molècula d'estirè.

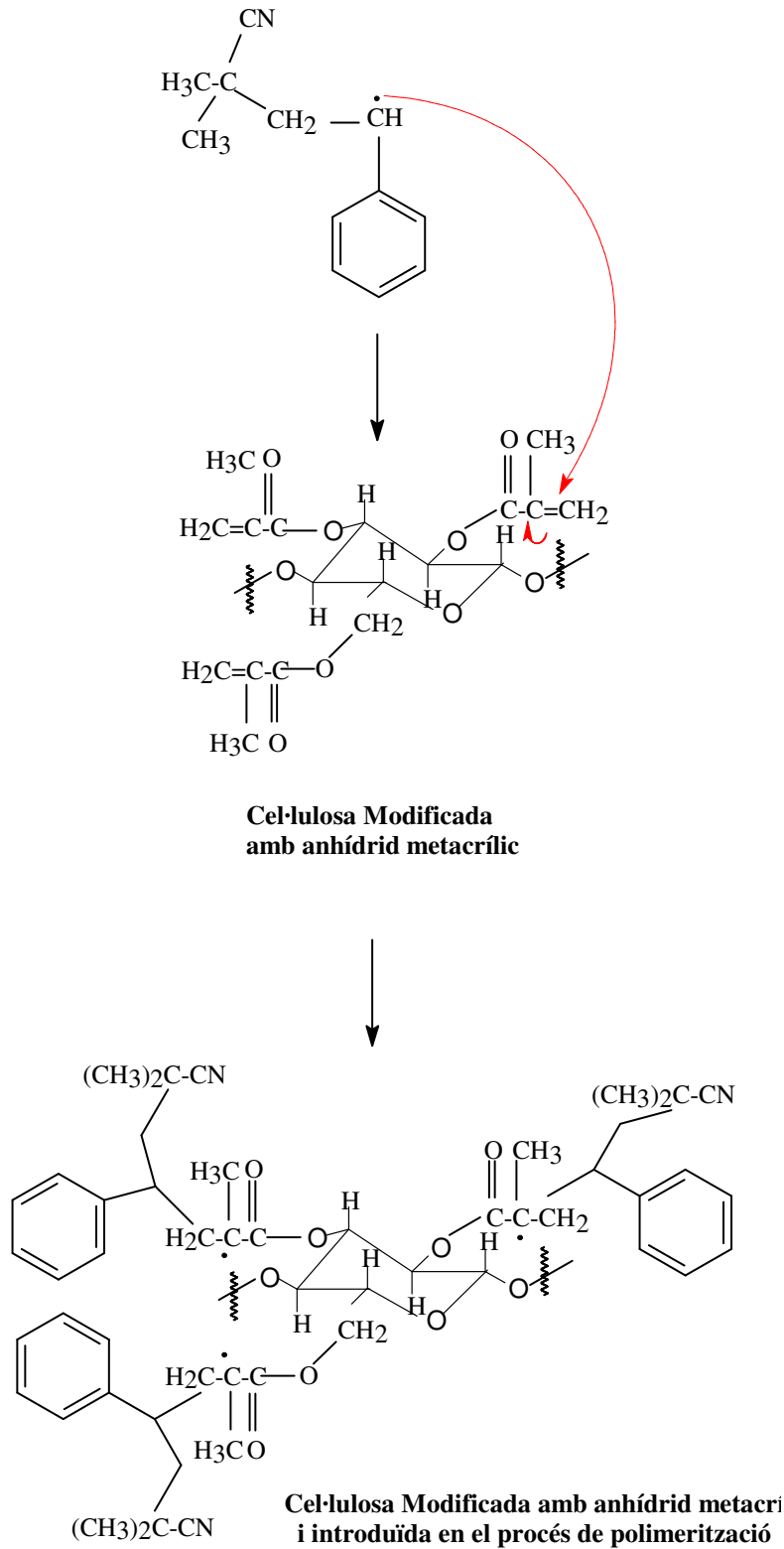


**Figura 3.12 :** Mecanisme de la descomposició tèrmica de l'iniciador i posterior reacció amb una molècula d'estirè.

Per tant, en la polimerització de l'estirè iniciada per l'azobisisobutironitril, els radicals lliures formats inicien l'atac contribuint en l'avanç de la reacció. Les molècules d'estirè activades reaccionen amb els dobles enllaços de l'agent d'acoblament incorporat a la cadena de cel·lulosa en la primera modificació, de manera que deixen sempre actiu un punt d'unió per una altra molècula d'estirè que hi pugui reaccionar. A la figura 3.13 es mostra aquest mecanisme en el cas en que l'agent d'acoblament utilitzat hagi sigut el clorur d'oleül. En cas d'utilitzar l'anhidrid metacrílic com agent, el mecanisme es mostra a la figura 3.14.



**Figura 3.13** : Mecanisme de polimerització de la fibra modificada amb clorur d'oleïl.



**Figura 3.14 :** Mecanisme de polimerització de la fibra modificada amb anhídrid metacrílic.

### **3.3. Procediment experimental**

A continuació es descriu quines són les etapes a seguir per a duu a terme les reaccions en el laboratori, tant pel que fa al jute que es modifica amb els agents d'acoblament com pel que fa a la seva posterior polimerització.

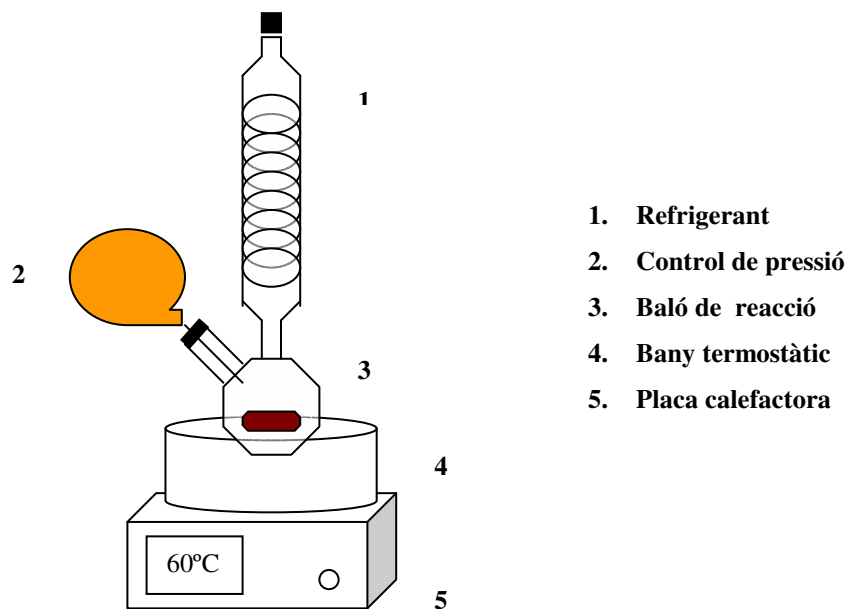
#### **3.3.1. Reacció amb els agents d'acoblament**

##### **3.3.1.1. Procediment**

El tractament de les fibres es realitza en una suspensió líquida agitada per a garantir la seva dispersió i un bon contacte entre els reactius (fase líquida) i la fibra (fase sòlida).

Una massa coneguda de fibres de jute, 1 gram, d'una mida d'uns 2mm i completament seques s'introdueixen en el baló de reacció, que es tanca i s'hi fa circular un corrent de nitrogen per a mantenir l'atmosfera inert. A continuació s'addiciona el solvent utilitzat junt amb l'agent d'acoblament i el catalitzador, si s'escau. S'han utilitzat dues quantitats de dissolvent (relació de bany), una de 0.025g de fibra/mL solvent i l'altre de 0.0125g fibra/mL solvent. Les quantitats de catalitzador utilitzades han estat del 1%, del 10% i sense la seva presència.

El baló de reacció disposa d'un reflux a fi de condensar i recuperar tots els vapors, principalment dissolvent, produïts durant la reacció. S'acopla el sistema de control de pressió per mantenir la pressió atmosfèrica en el baló i evitar l'entrada d'humitat. Finalment, el baló s'introdueix en un bany termostàtic d'oli. L'esquema simplificat es pot apreciar a la figura 3.15.

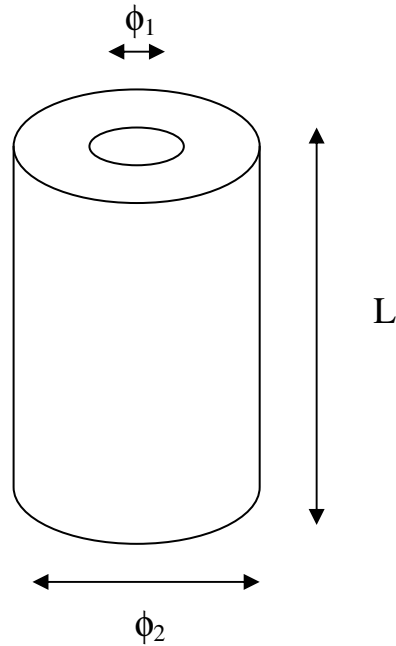


**Figura 3.15** : Esquema representatiu del muntatge experimental utilitzat en el procés de modificació.

En el següent apartat es farà una estimació de la quantitat necessària de reactius o agents d'acoblament per a la reacció.

### 3.3.1.2. Reactiu inicial

Per a determinar la quantitat de reactiu que s'ha d'addicionar i com que en principi només els hidroxils superficials són els més accessibles, s'ha realitzat una primera aproximació de les necessitats de reactiu suposant que la fibra de jute és cilíndrica, figura 3.16. A partir de les mesures de diàmetre realitzades a aquesta fibra, descrites a l'apartat de resultats, s'avaluarà el nombre de grups hidroxils a nivell superficial.



**Figura 3.16 :** Forma cilíndrica representativa d'una fibra de jute.

Per microscopia electrònica de rastreig s'observa que aquestes fibres tenen un lumen força significatiu, per tant com a superfície interna s'agafa la d'aquest canal. Al mateix temps es fa una estimació de quina és la superfície externa i la seva longitud característica.

La superfície interior és:

$$S_{lumen} = \pi \times \Phi_1 \times L \quad (3.6)$$

$$S_{exterior} = \pi \times \Phi_2 \times L \quad (3.7)$$

La superfície teòrica de la fibra accessible pels reactius seria la suma de la que correspon al lumen i a la paret externa.



$$St = \pi L \times (\Phi_1 + \Phi_2) \quad (3.8)$$

Alguns autors [Chancy i col., 1985] proposen que la longitud del dímer de celobiosa ( $C_6H_{10}O_5$ ) és de  $1.03\eta\text{m}$  ( $1.03 \cdot 10^{-9}\text{m}$ ) i una amplada que és funció del tipus de cel·lulosa [Trejo, J. A., 1997]. La cel·lulosa de les plantes superiors és del tipus, predominantment,  $I_\beta$  (monoclínica) amb una amplada de l'ordre de  $0.8\eta\text{m}$  ( $0.8 \cdot 10^{-9}\text{m}$ ). Mentres que la triclínica,  $I_\alpha$  és de l'ordre de  $0.6\eta\text{m}$  ( $0.6 \cdot 10^{-9}\text{m}$ ). Establir amb exactitud la proporció d'una a l'altra en la fibra de jute resulta difícil. En tot cas, la superfície corresponent a un dímer de celobiosa pot anar des de:  $0.618 \cdot 10^{-18}\text{m}^2$  a  $0.824 \cdot 10^{-18}\text{m}^2$ . En el cas del jute es creu convenient agafar el primer valor ja que és el valor de superfície que correspon a un dímer de celobiosa de les cadenes de cel·lulosa de les plantes superiors com és el nostre cas. Per tant, si cada dímer presenta 6 grups hidroxil, el nombre de grups hidroxil teòrics a la superfície serà de:

$$OH \text{ superfície} = \frac{St}{0.618 \cdot 10^{-18}} \times 6 = \frac{\pi L \times (\Phi_1 + \Phi_2)}{0.618 \cdot 10^{-18}} \times 6 \quad (3.9)$$

El volum de la fibra es pot expressar com:

$$V_F = \frac{\pi L}{4} \times (\Phi_2^2 - \Phi_1^2) \quad (3.10)$$

La massa de la cel·lulosa es pot calcular a partir del seu volum i densitat que és coneguda,  $1.3\text{g/cm}^3$ , i a partir de la massa es pot avaluar el nombre de grups hidroxil que hi són presents.

$$OH_{\text{totals}} = \left( \frac{\text{massa}}{PM_{\text{dímer}}} \right) \times 6.023 \cdot 10^{23} \frac{\text{unitats}}{\text{mol}} \times 6 \frac{OH}{\text{unitat}} \quad (3.11)$$

$$\%OH \text{ superficials} = \left( \frac{OH \text{ superfície}}{OH \text{ totals}} \right) \times 100 \quad (3.12)$$

L'equació 3.12 permet establir la relació entre el nombre de grups hidroxil presents en la superfície i els totals. Substituint els valors del diàmetre extern,  $14.3 \cdot 10^{-6}$  m, i intern,  $4.5 \cdot 10^{-6}$  m, determinats per microscopia electrònica per la fibra de jute, apartat 4.1 de resultats, i el de la seva longitud,  $1.35 \cdot 10^{-3}$  m, es calcula el volum de la fibra; corresponent a un valor de  $1.95 \cdot 10^{-7}$  cm<sup>3</sup>. El nombre de grups hidroxil superficials continguts en la fibra, calculats aplicant l'equació (3.8) és de  $7.74 \cdot 10^{11}$ , dividint aquest valor pel que correspon al nombre de grups hidroxils totals s'obté el percentatge de grups superficials que és del 0.027%.

Segons Rowland (1972) entre el 0.1 i el 2% de la totalitat de grups hidroxil són accessibles en les cel·luloses natives. No obstant, és molt probable que en el cas d'utilitzar reactius de poc tamany, les reaccions també puguin tenir lloc a l'interior de les fibres (Joly, 1995). Això fa que la quantificació del nombre de OHs reactius sigui difícil.

El resultat teòric obtingut del percentatge de grups hidroxils superficials de la fibra, enfront les dades donades per Rowland i Joly mostren certa disparitat. Això comporta el no poder determinar a priori quina és la quantitat de reactiu a utilitzar per la modificació de les cel·luloses natives. Alguns investigadors senyalen que entre 10 i 20 vegades la quantitat estequiomètrica de reactiu a addicionar són les quantitats més apropiades. En el nostre cas, es considera la totalitat de grups hidroxils de la cel·lulosa i en funció d'aquesta quantitat s'estableix la quantitat de reactiu, essent conscients de que un gran nombre de grups hidroxils del jute no seran accessibles.

Un mol de glucosa té tres mols de grups hidroxil, per tant, un mol de clorur d'oleïl o d'anhídrid metacrílic reacciona amb un mol d'hidroxil en el cas d'una reacció d'esterificació. Es treballa amb quatre relacions diferents OH-agent d'acoblament: la relació 1:1 amb la que s'addiciona la quantitat d'agent d'acoblament necessària per a modificar teòricament tots els grups hidroxil presents, la 1: 0.1 amb la que només es vol modificar un 10% del total de grups

hidroxil, la 1:1/3 amb la que s'addiciona la quantitat de reactiu per a modificar només un de cada tres hidroxils presents en una unitat de cel·lulosa i la 1:1.5 en la que es treballaria amb un excés de 0.5 mols de l'agent d'acoblament respecte la relació estequiomètrica.

En el cas d'utilitzar la relació descrita es primer lloc (OH-agent d'acoblament 1:1) i si es parteix d'un gram de fibra, la quantitat de reactiu que s'ha d'addicionar es calcula com es detalla a continuació. Per l'anhídrid metacrílic s'utilitza l'abreviatura AM i pel clorur d'oleïl la OCl.

a- En el cas de l'anhídrid metacrílic com agent d'acoblament

$$1g_{fibra} \times \frac{1mol_{cel\cdot lulosa}}{162g} \times \frac{3OH}{1mol_{cel\cdot lulosa}} \times \frac{1mol_{AM}}{1OH} \times \frac{154.17g}{1mol_{AM}} \times \frac{1mL_{AM}}{1.035g} \times \frac{100}{94} = 2.9mLd'AM$$

Es necessiten 2.9mL d'anhídrid metacrílic per a modificar tots els grups hidroxil de la fibra, tant els interns com els externs.

b- En el cas del clorur d'oleïl com agent d'acoblament

$$1g_{fibra} \times \frac{1mol_{cel\cdot lulosa}}{162g} \times \frac{3OH}{1mol_{cel\cdot lulosa}} \times \frac{1mol_{OCl}}{1OH} \times \frac{300.5g}{1mol_{OCl}} \times \frac{1mL_{OCl}}{0.912g} \times \frac{100}{85} = 7.18mLd'OCl$$

Per tant, es necessiten 7.18mL de clorur d'oleïl per a modificar tots els grups hidroxil presents en un gram de fibra. Per a les restants relacions utilitzades els valors a addicionar són els que es mostren a la taula 3.5.

**Taula 3.5 :** Concentracions d'anhídrid metacrílic i de clorur d'oleïl que s'han utilitzat en l'estudi.

	<b>Agent d'acoblament</b>	<b>Piridina (mL)</b>	<b>Reactiu (mL)</b>	<b>Reactiu (mols/L)</b>
<b>Relació 1:1</b>	anhídrid metacrílic	40	2.9	0.44
		80	2.9	0.23
	clorur d'oleïl	40	7.18	0.47
		80	7.18	0.25
<b>Relació 1:0.1</b>	anhídrid metacrílic	40	0.29	0.048
		80	0.29	0.024
	clorur d'oleïl	40	0.718	0.054
		80	0.718	0.025
<b>Relació 1:1/3</b>	anhídrid metacrílic	40	0.96	0.16
		80	0.96	0.079
<b>Relació 1:1.5</b>	anhídrid metacrílic	40	4.35	0.66
		80	4.35	0.35

En el cas d'utilitzar el dicormetà com a solvent, les concentracions obtingudes es mostren a la taula 3.6.

**Taula 3.6 :** Concentracions pel clorur d'oleïl en les reaccions realitzades en diclorometà.

	<b>Agent d'acoblament</b>	<b>Diclorometà (mL)</b>	<b>Reactiu (mL)</b>	<b>Reactiu (mols/L)</b>
<b>Relació 1:1</b>	clorur d'oleïl	40	7.18	0.46
		80	7.18	0.25
<b>Relació 1:0.1</b>	clorur d'oleïl	40	0.718	0.054
		80	0.718	0.027

A la taula 3.7 es mostra el que representen les quantitats de reactiu calculades segons les relacions 1:1, 1:0.1, 1:1/3 i 1:1.5 respecte el supòsit d'un 2, 4, 6 i 8% d'hidroxils teòrics susceptibles de reaccionar en termes de nombre de vegades la quantitat estequiomètrica.

**Taula 3.7 :** Quantitats de reactiu calculades suposant diferents percentatges d'hidroxils teòrics accessibles.

	<b>Suposant el 2%</b>	<b>4%</b>	<b>6%</b>	<b>8%</b>
<b>Relació 1:1</b>	18.14	9.07	6.05	4.53
<b>Relació 1:0.1</b>	1.81	0.907	0.605	0.453
<b>Relació 1:1/3</b>	6.04	3.023	2.015	1.511
<b>Relació 1:1.5</b>	26.12	13.06	8.708	6.531

Els mols de reactiu adicionats cobreixen entre una i vint-i-sis vegades els valors teòrics de  $3.7 \cdot 10^{-4}$  mols per un 2%, de  $7.4 \cdot 10^{-4}$  mols per un 4%, de  $1.1 \cdot 10^{-6}$  mols per un 6% i de  $1.48 \cdot 10^{-3}$  mols per un 8% de grups hidroxils teòrics susceptibles de reaccionar per gram de fibra.

### 3.3.2. Tractament amb estirè

#### 3.3.2.1. Procediment

Com ja s'ha dit, un cop modificada la fibra de jute, se sotmet a reacció amb el monòmer estirè. Un gram de la fibra modificada s'introdueix dins el baló de reacció i tot seguit s'hi addicionen 40mL del solvent: 1,4-dioxà i l'iniciador: l'azobisisobutironitril (un 2% respecte la quantitat d'estirè). En darrer lloc s'introdueix l'estirè en quantitat necessària per a cobrir un gram de fibra.

El baló es connecta a un refrigerant i s'introdueix a l'interior d'un bany d'aigua que es troba a una temperatura de 70°C. Es manté sota agitació durant 24 hores i passat aquest temps, es treuen les fibres i es renten en un soxhlet a fi d'eliminar l'estirè residual. El solvent utilitzat en aquesta extracció és el diclorometà i el temps de rentat és de 24 hores.

#### 3.3.2.2. Reactiu inicial

La quantitat d'estirè addicionada és de 40mL per gram de fibra, quantitat necessària a fi d'assegurar l'obtenció de resultats prou significatius. L'iniciador utilitzat és l'AIBN. S'addiciona un 2% d'azobisisobutironitril respecte la quantitat d'estirè addicionada, concretament 0.7g d'AIBN.

El solvent utilitzat en aquesta reacció és l'1,4-dioxà que s'addiciona en igual quantitat que l'estirè, suficient per cobrir les fibres a polimeritzar. Bàsicament s'utilitza per a facilitar l'extracció de la barreja final continguda a l'interior del baló de reacció. La concentració d'estirè en el medi és de 4.37M.

### **3.4. Planificació experimental**

En aquest apartat s'analitzen les variables que han estat escollides i en forma d'esquema es mostraran els passos que s'han anat seguint al llarg de l'estudi realitzat i les tècniques utilitzades per a caracteritzar les mostres que s'obtenen de les diferents reaccions. Aquest procés queda reflectit a la figura 3.17.

#### **3.4.1. Variables estudiades**

Tot seguit es presenten les variables que han estat seleccionades per a ser utilitzades en els dos tipus de tractaments realitzats a la fibra de jute: el que s'ha dut a terme amb l'agent d'acoblament i el realitzat amb l'estirè.

Com ja s'ha dit la fibra utilitzada per l'estudi és el jute prèviament deslignificat, la composició de la qual es determina amb les normes Tappi T-204 os-76 i la T-13 os-54// T-22 om-83. Les dades obtingudes apareixen a l'apartat 4.1 de resultats experimentals.

Per a duu a terme el tractament amb els agents d'acoblament s'han escollit dos solvents, la piridina que facilita l'inflament de les fibres i per tant millora l'accessibilitat de l'agent d'acoblament i el diclorometà, medi de menor polaritat però menys tòxic i més fàcil d'eliminar ja que no resta adherit a l'interior de la fibra per enllaços per pont d'hidrogen. La piridina és capaç d'induir catàlisis, efecte que provocaria una millora de la reacció de modificació. Tot i això, s'introdueix l'ús de catalitzador, la 4-dimetilaminopiridina, per la seva influència al llarg del procés. L'efecte d'aquest compost, tal i com es podrà constatar en els resultats que es mostraran més endavant, és important ja que contribueix en l'obtenció de valors de grau de modificació més significatius per lo que es decideix afegir-lo en les reaccions realitzades.

S'han escollit dos agents d'acoblament per veure la seva influència sobre la modificació química. S'analitza com pot afectar la quantitat d'aquests agents d'acoblament, de manera que

tal i com s'ha mostrat en l'apartat 3.3.1.2 es proven quatre possibles relacions vers els grups hidroxils presents en la molècula de cel·lulosa.

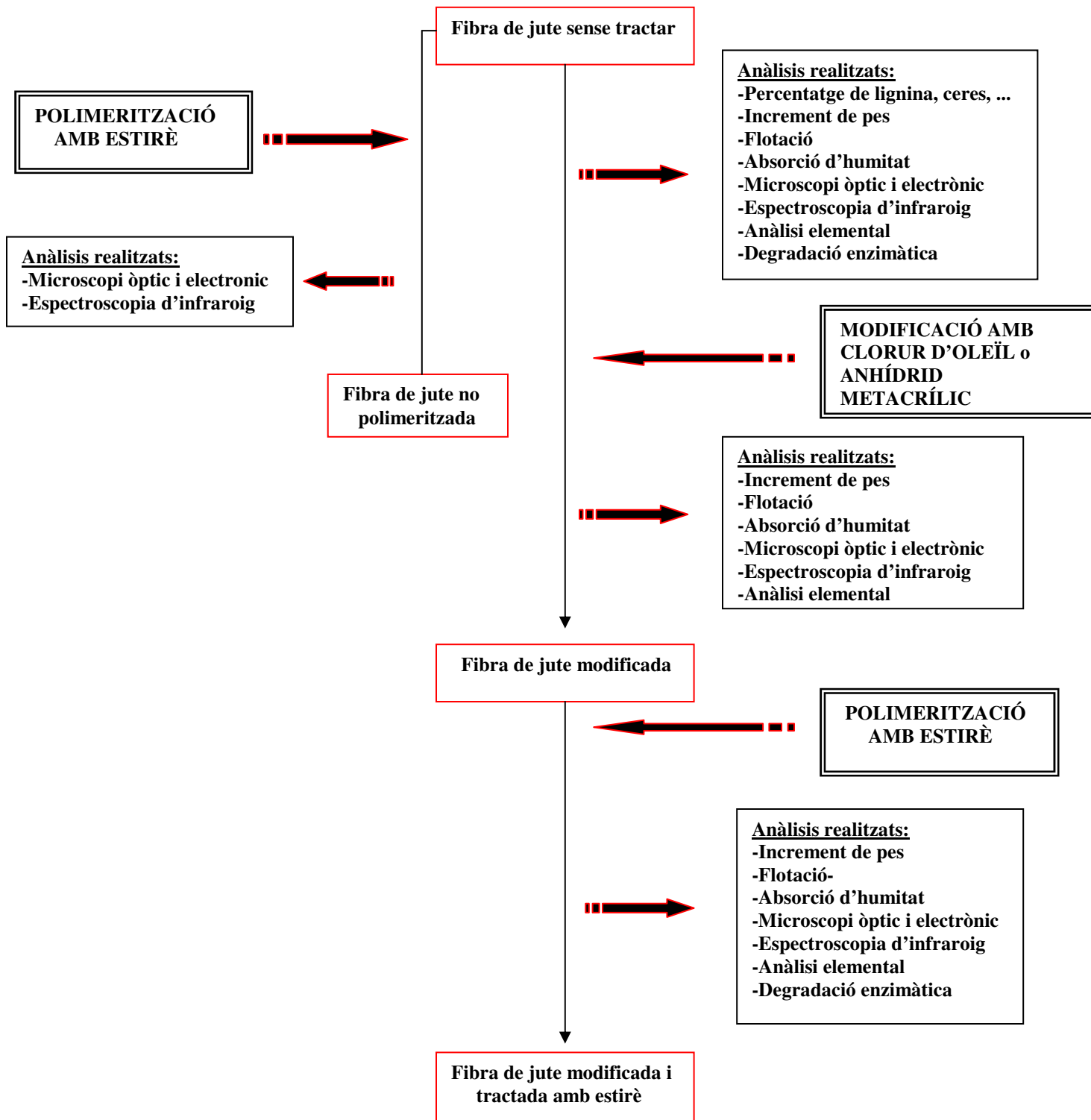
Un altre efecte a estudiar és el de la relació de bany utilitzada, en aquest cas de 2.5 i 1.25gfibra/100mL solvent, que corresponen a un gram de fibra en 40 i 80mL de dissolvent respectivament.

Pel que fa a la temperatura en les reaccions de modificació per addició d'agent d'acoblament, s'ha treballat a 20, 40, 50 i 60°C. Es pretén incrementar la cinètica de reacció sobretot en aquells processos no afavorits per la modificació química. Es facilita la reacció d'esterificació entre l'agent d'acoblament i les fibres.

Per a la selecció de la variable temps inicialment sempre s'escullen 24 hores, considerant que és temps suficient per a que la reacció pugui tenir lloc. A continuació i en funció dels resultats obtinguts, es mostren cinètiques de determinades reaccions avaluant el percentage de modificació en funció del temps en el qual s'ha realitzat el procés.

Pel que fa referència al tractament amb estirè, s'han seleccionat unes condicions constants de 70°C, estirè i dioxà suficients per a cobrir les fibres, 2% d'AIBN respecte la quantitat d'estirè addicionada i un temps de reacció de 24 hores. Aquesta temperatura, temps i percentatge de catalitzador han sigut escollits per haver-se aplicat en reaccions de polimerització descrites anteriorment en la bibliografia [Sylvie Bach. 1999].





**Figura 3.17 :** Esquema del procediment seguit en aquest estudi.

### 3.5. Tècniques experimentals i procediments

Tot seguit s'exposaran totes i cadascuna de les tècniques utilitzades al llarg de l'estudi, així com aquells procediments que han permès la determinació de propietats de la fibra.

#### A) Tècniques de caracterització de la matèria primera

##### 3.5.1. Contingut en resines, àcids grassos, esters dels àcids grassos, ceres i substàncies no saponificables

El procés aplicat segueix la Norma Tappi T-204 os-76 i consisteix en comprovar el percentatge de substàncies solubles en una barreja d'etanol-acetona de la fibra a tractar. Es parteix de 5g de fibra que es sotmeten a una extracció continua en un Soxhlet que conté una barreja d'etanol-acetona en proporció 1:1. Un cop finalitzat el procés s'evapora el dissolvent de la solució fins uns 20-25cm<sup>3</sup> i es passa a una càpsula de porcellana que es deposita a l'interior d'un estufa a on es seca a 105°C. Aquest contingut es calcula amb l'expressió 3.13.

$$\%Extracte_{sec} = \left[ \frac{Pe_{extracte_{sec}}}{Pe_{fibra}} \right] \times 100 \quad (3.13)$$

##### 3.5.2. Contingut en lignina

En aquest assaig es duu a terme l'eliminació dels polisacàrids presents, per hidròlisi amb àcids forts, deixant un residu que és la corresponent lignina. Es segueix la Norma Tappi T-13 os-54 // T-22 om-83.

Es parteix d'1g de fibra de jute el qual s'extreu en un Soxhlet que conté una barreja alcohol-acetona. La barreja de solvents junt amb el residu arrossegat per aquests, es passa a l'interior d'un baló d'1L de capacitat al que s'addicionen 15mL d'àcid sulfúric al 72%. Es deixa dues hores reposant a temperatura ambient i llavors s'addicionen 565mL d'aigua destil·lada i es porta a reflux durant quatre hores. Tot seguit es para la reacció i es deixa

depositar el residu. Es filtra a través d'una placa porosa del nº 2 i es renta amb aigua calenta. En darrer lloc es deixa secar a l'estufa fins a pes constant. El contingut en lignina es calcula amb la següent expressió.

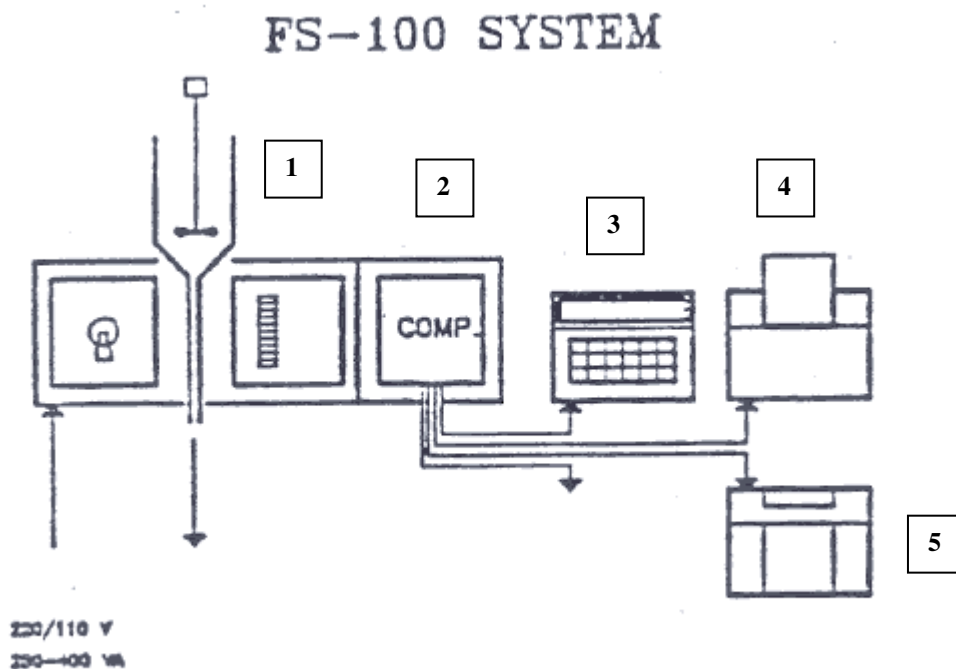
$$\%Lignina = \left[ \frac{Peslignina}{Pesfibra} \right] \times 100 \quad (3.14)$$

### 3.5.3. Mesura de la longitud de fibra: analitzador Kajaani FS-100

A fi de determinar quina és la longitud mitjana de les fibres de jute s'ha utilitzat l'analitzador de longitud de fibra Kajaani FS-100 fabricat per l'empresa Kajaani Electronics Ltd. (Kajaani, Finlàndia).

#### 3.5.3.1. Aparell

L'analitzador Kajaani, com mostra la figura 3.18, consta de les següents parts: d'una unitat de mesura (1), d'una unitat de control que porta incorporat un microprocessador (2), d'un teclat amb pantalla alfanumèrica (3), d'una impressora (4) i d'un plotter (5).



**Figura 3.18 :** Esquema d'un analitzador Kajaani FS-100.

La unitat de control és la que s'encarrega d'interpretar les senyals detectades per la unitat de mesura i de calcular els resultats. El teclat, s'utilitza per introduir els comandaments de mesura a l'analitzador i la pantalla permet comunicar l'operari i l'analitzador.

### 3.5.3.2. Metodologia

El funcionament de l'aparell es troba centrat sobretot en la seva unitat de mesura. Aquesta unitat està constituïda per un tub capil·lar de vidre a través del qual, les fibres diluïdes de la mostra són aspirades. En un costat del tub capil·lar hi ha una font de llum i al costat oposat un element detector de llum. La llum és enfocada i polaritzada, de manera que quan aquesta llum polaritzada troba una fibra al passar pel tub capil·lar, canvia la direcció de la seva polarització. Tot seguit, després del capil·lar, el raig de llum troba un altre filtre de polarització que s'encarrega d'absorbir tota la llum que no ha canviat la direcció pel fet de no trobar fibres. Per contra, els raigs de llum que sí han trobat fibres en el seu camí, passen a través d'un filtre cap a un detector sensible a la llum, el qual està format per una sèrie de fotodiodes. Quan la fibra arriba a un cert punt del capil·lar, la "imatge de la llum" cobreix part dels diodes i en funció del nombre que és capaç de cobrir la longitud de la fibra pot ser determinada immediatament.

La durada de l'assaig sol ser de 2 a 5 minuts, en funció de la consistència i volum de la mostra. Cada assaig és capaç d'analitzar de 3000 a 10.000 fibres individuals.

L'aparell Kajaani FS-100 classifica les fibres mostrejades en 35 fraccions de longitud. Les dades mesurades són tractades mitjançant tècniques estadístiques estàndards a fi de generar la informació de sortida. Les longituds de fibra s'obtenen a través d'una mitjana aritmètica i ponderada en longitud. La distribució relativa de freqüència és proporcionada en una escala del 20% i la distribució acumulativa en una del 100%.

Després del tractament de dades s'obté la següent informació:

D1- Primer percentil:	el 10% de les fibres són més curtes que la dimensió D1 o “fracció fina”.
Q1- Primer quartil:	el 25% de les fibres són més curtes que la dimensió Q1.
Q2- Quartil mig:	el 50% de les fibres són més curtes i el 50% més llargues que la dimensió Q2.
Q3- Quartil superior:	el 25% de les fibres són més llargues que la dimensió Q3.
D9- Dècil superior:	el 10% de les fibres són més llargues que la dimensió D9 o “fracció de fibra llarga”.

## **B) Tècniques de caracterització de les reaccions**

### **3.5.4. Espectroscopia d'infraroig per transformada de Fourier**

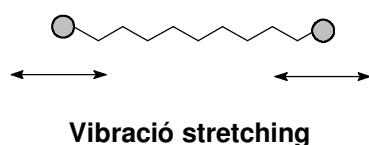
L'espectre electromagnètic comprén un interval molt gran de longituds d'ona i energies. La regió a la que l'ull humà és sensible (espectre visible), és una part molt petita de tot l'espectre. Quan les molècules són excitées per l'absorció d'una radiació, experimenten tres tipus de transicions quantitzades: transicions electròniques (d'un orbital a un altre), transicions vibracionals i transicions rotacionals.

L'espectroscopia d'infraroig constitueix una tècnica instrumental simple i ràpida que permet evidenciar la presència de varis grups funcionals. Aquesta espectroscopia depén de la interacció de les molècules o àtoms amb la radiació electromagnètica. La radiació infraroja provoca la vibració de grups d'àtoms dels compostos orgànics, incrementant la distància dels enllaços covalents que els connecten (la radiació no és suficient per excitar els electrons). Els compostos absorbeixen energia en regions particulars de la part infraroja

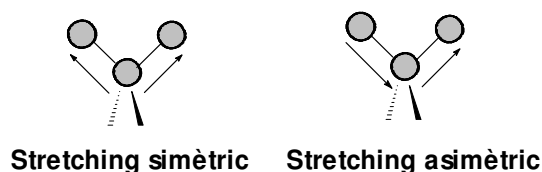
de l'espectre. Per a què una vibració tingui lloc, ha de tenir lloc un canvi en el moment dipolar de la molècula.

L'excitació d'una molècula d'un nivell d'energia a un altre, té lloc quan el compost absorbeix radiació infraroja d'una determinada energia, proporcionant una freqüència o longitud d'ona determinada.

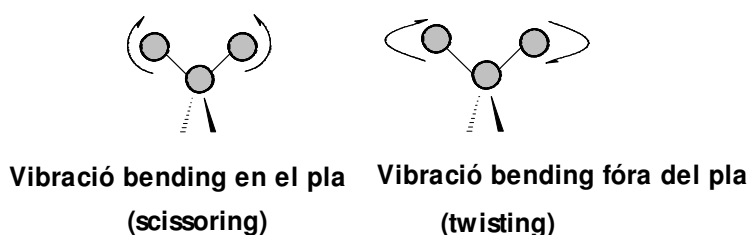
Les vibracions que es poden observar són l'"stretching" de dos àtoms units covalentment, les de tres àtoms units covalentment i les "bending" de tres àtoms també units per enllaços covalents. La representació d'aquestes vibracions es pot observar a les figures 3.19, 3.20 i 3.21.



**Figura 3.19 :** Vibració "stretching" de dos àtoms units covalentment.



**Figura 3.20 :** Tipus de vibració "stretching" per a tres àtoms units per enllaços covalents.



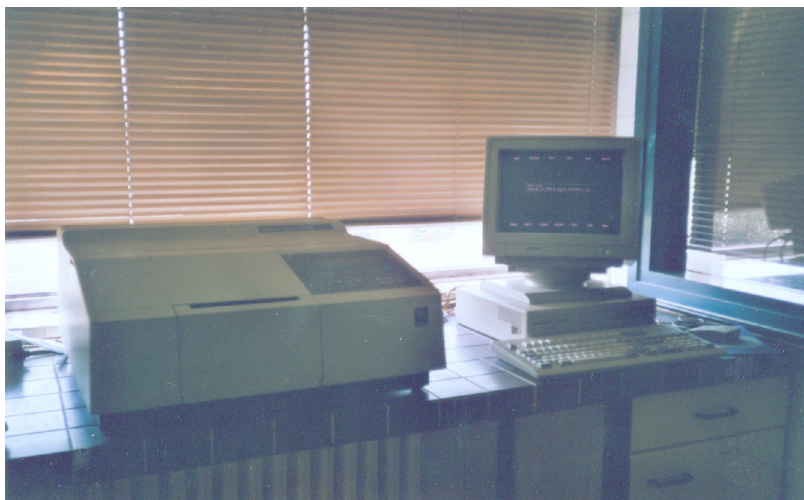
**Figura 3.21 :** Vibracions "bending" per a tres àtoms units per enllaços covalents.

En els espectròmetres d'infraroig per transformada de Fourier s'ha desenvolupat la tecnologia computacional per aconseguir l'emmagatzematge i processament de gran quantitat de dades. El principi bàsic consisteix en la col·lecció simultànea de dades en totes les freqüències de l'espectre d'infraroig. Un cop la radiació travessa la mostra, els senyals rebuts es converteixen en un espectre a través de la transformada de Fourier.

Degut a que la freqüència de llum absorvida per la molècula correspon a la vibració d'un enllaç específic, és possible interpretar l'espectre i determinar quins enllaços, grups funcionals, hi són presents.

#### **3.5.4.1. Aparell**

L'aparell utilitzat en l'anàlisi per espectroscopia d'infraroig és un espectrofotòmetre de la casa MATSON model GALAXY Series FTIR 5000 amb transformada de Fourier (veure figura 3.22). Els espectres que resulten de 16 acumulacions són registrats en transmissió amb una resolució de  $2\text{ cm}^{-1}$  dins la gama de freqüències  $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ . El tractament de les dades es realitza amb l'ajut d'un software compatible amb PC (FIRST).



**Figura 3.22** : Fotografia de l'espectrofotòmetre utilitzat en espectroscopia d'infraroig.

### 3.5.4.2. Preparació de la mostra

L'espectroscopia d'infraroig es pot aplicar a les substàncies que es troben en estat líquid, sòlid o gas. El mètode a aplicar depèn de la naturalesa i de les propietats físiques de la mostra, com ara el punt d'ebullició i la solubilitat.

La tècnica utilitzada per a la preparació de la mostra ha estat la de la pastilla de bromur potàssic. En aquesta tècnica, la substància sòlida es barreja amb bromur potàssic a l'interior d'un morter d'àngata i tot seguit es sotmet a pressió en una premsa hidràulica. S'obté una pastilla transparent que s'introdueix a l'interior de l'espectrofotòmetre damunt un suport que la colla.

En el cas de treballar amb una substància líquida, en primer lloc es fa la pastilla de bromur potàssic i un cop premsada s'hi diposita al damunt una petita quantitat de la substància líquida a analitzar.

La principal avantatge que ofereix el bromur potàssic, és que no presenta bandes en l'infraroig. És un compost d'elevada higroscopicitat per la qual cosa es guarda a l'interior d'un dessecador ja que traces d'aigua podrien donar lloc a una banda, corresponent als grups OH, cap a una freqüència de  $3450\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.5.4.3. Principals bandes d'absorció

Tot seguit, a la taula 3.6, es mostraran les bandes d'absorció més importants per als diferents grups funcionals estudiats.



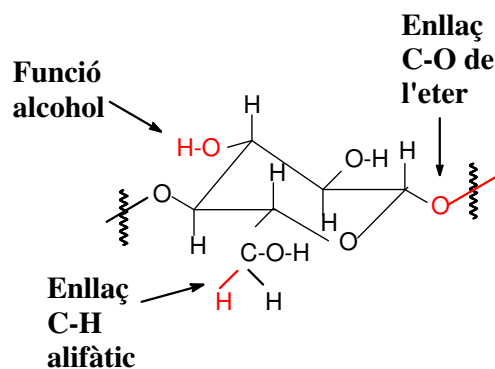
**Taula 3.6 :** Absorcions d'infraroig característiques per a diferents grups.

<b>Grup</b>	<b><math>\nu</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Intensitat</b>
<b>A. Alquil</b>		
C-H (stretching)	2853-2962	De mitja a forta
<b>B. Alquenil</b>		
C-H stretching	3010-3095	Mitja
C=C stretching	1620-1680	Variable
Cis-RCH=CHR bending fóra del pla	675-730	Forta
Trans-RCH=CHR bending fóra del pla	960-975	Forta
<b>C. Aromàtics</b>		
Ar-H stretching	3030	Variable
Monosubstituïts	690-710	Molt forta
	i 730-770	Molt forta
<b>D. Alcohols</b>		
O-H stretching per:		
Alcohols en solucions diluïdes	3590-3650	Variable
Alcohols amb enllaços per pont de H	3200-3550	Forta
<b>E. Esters</b>		
C=O stretching	1735-1750	Forta

D'entre les diferents bandes es centrarà l'atenció en les més significatives, que són les que es detallen a continuació.

Pel que fa referència a la molècula de cel·lulosa, la banda més característica és la mostrada pels grups hidroxil a una freqüència de 3590-3650 cm<sup>-1</sup>. És una banda intensa, normalment ampla.

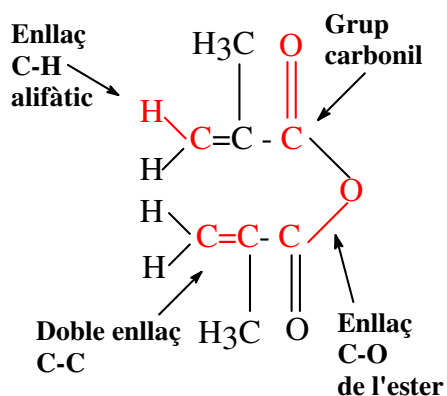
L'enllaç C-O-C del grup èter que uneix les diferents unitats de celobiosa de la cel·lulosa mostra una banda intensa, a vegades desdoblada dins l'interval normal de  $1310-1000\text{ cm}^{-1}$ . En el cas del CH-O-CH, sovint es desplaça cap a  $1170-1115\text{ cm}^{-1}$ .



### Cel·lulosa

**Figura 3.23 :** Grups característics de la molècula de cel·lulosa.

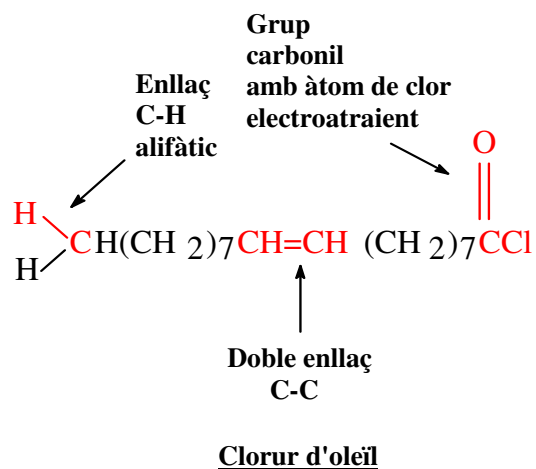
El grup carbonil ( $-C=O$ ) característic de la funció ester de l'anhídrid metacrílic, així com el de la cel·lulosa un cop ha estat modificada, presenta una banda intensa dins l'interval que abarca de  $1790$  a  $1650\text{ cm}^{-1}$ .



### Anhídrid Metacrílic

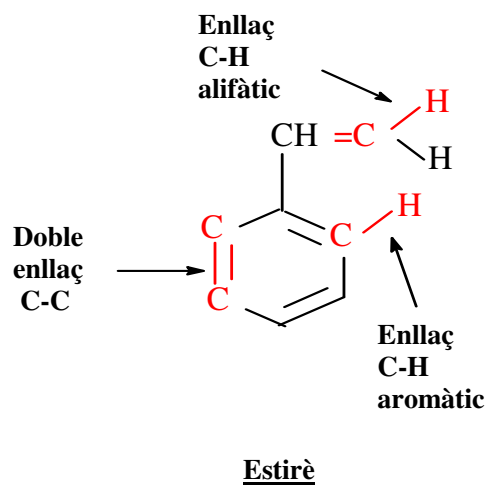
**Figura 3.24 :** Grups característics de la molècula d'anhídrid metacrílic.

El grup carbonil també és característic dels clorurs d'àcid. El clorur d'oleïl utilitzat com agent d'acoblament presenta aquesta banda de intensitat moderada en l'interval 1820-1750  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 3.25** : Grups característics de la molècula de clorur d'oleïl.

El doble enllaç C-C es troba present en les molècules dels dos agents d'acoblament utilitzats i en el monòmer estirè utilitzat en la polimerització de les fibres. És una banda d'intensitat variable ubicada a uns 1620-1680  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 3.26** : Grups característics de la molècula d'estirè.

També cal descriure el pic que correspon als enllaços C-H aromàtics presents en la molècula d'estirè i característics de la fibra de jute un cop ha estat polimeritzada. La seva freqüència es troba al voltant de  $3030\text{ cm}^{-1}$ , mostrant una intensitat variable.

Una altra banda és la presentada pels enllaços C-H alifàtics. Aquests enllaços presents en la cel·lulosa, en el clorur d'oleïl, en l'anhidrid metacrílic i en l'estirè, s'ubiquen al voltant de  $2853\text{-}2962\text{ cm}^{-1}$  proporcionant un pic d'intensitat apreciable.

En darrer lloc descriure l'altra banda d'absorció característica per al grup ester que és la de l'enllaç C-O. En aquest cas, s'observen dues bandes: la de "l'stretching" asimètrica molt intensa, a un nombre d'ona més elevat i la de "l'stretching" simètrica intensa, a un nombre d'ona més baix. Les dues es troben ubicades en l'interval de freqüències  $1330\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ .

Poden haver-hi determinats factors que provoquin desplaçaments dels pics cap a freqüències superiors o inferiors. Entre aquests cal destacar per exemple, la presència d'un àtom electroatraient en el sistema R-CO-X. Això provocaria un increment de la freqüència de la banda tal i com succeeix amb el clorur d'oleïl. Destacar però que un cop incorporat a la molècula de cel·lulosa es dona el fenòmen contrari; es perd l'àtom de clor electroatraient produïnt-se un desplaçament de la freqüència del grup carbonil cap a valors inferiors.

L'enllaç per pont d'hidrogen amb un grup carbonil també produeix una pèrdua del valors observats. Pot arribar fins a valors de  $40\text{ a }60\text{ cm}^{-1}$  inferiors. És un efecte que cal evitar, sobretot si és degut a possibles traces d'humitat.

### 3.5.5. Anàlisi Elemental Quantitatiu

Les dades sobre la composició elemental d'un compost desconegut esdevenen molt útils per establir-ne la seva estructura. Coneguent el tant per cent de C, H, N, etc., presents en una mostra, es pot trobar quina és la fórmula empírica de dita substància. La fórmula empírica facilita l'identificació d'un compost desconegut però tot i això no és una dada definitiva ja que la fórmula molecular real no té perquè coincidir.

Per tant, l'anàlisi elemental quantitatiu és utilitzat per a garantir una estructura assignada basant-se en d'altres dades.

Es realitza la microdeterminació simultània de carboni, hidrogen i nitrogen a partir d'un mètode automàtic de cromatografia de gasos. S'introdueix 1mg de la mostra que passa a aigua, diòxid de carboni i nitrogen. És un mètode que introdueix certs errors, per la qual cosa es recomanen anàlisis múltiples, utilitzant per a cada element un valor mitjà en el càlcul.

Esdevé molt important la preparació de la mostra per a l'anàlisi, s'ha de partir d'una barreja de puresa molt elevada i s'ha de pesar amb exactitud. Els compostos higroscòpics, s'han de protegir de la humitat ja que la presència d'una petita quantitat d'aigua, de l'ordre d'1 mol d'aigua per cent, que sol ser un percentatge en pes molt baix, ja pot ser suficient per donar lloc a resultats erronis.

El procés seguit és el següent: es pesa 1 mg de la mostra a analitzar que es deposita a l'interior d'una càpsula d'estany (3,2mm d'amplada × 4,0mm d'alçada). A vegades es barreja la mostra amb un additiu a fi de millorar la combustió.

Els recipients que contenen la mostra, preparats per triplicat, es col·loquen en un distribuïdor que introdueix automàticament les mostres a l'analitzador. L'aparell es calibra realitzant dos o tres cremades d'un patró, generalment sulfanilàmida, per a cada sèrie de dotze cremades. Els diferents gasos són arrosegats cap a l'interior d'un forn, que treballa a una temperatura predeterminada, a on té lloc la seva oxidació i reducció simultània. Els gasos resultants de la combustió s'arrosegueu amb un corrent d'heli fins a un tub a on es separen els productes no desitjats (mostres que contenen d'altres elements diferents a C, H, N i O). La barreja resultant: H<sub>2</sub>O (g), CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> i He, s'emmagatzema momentàniament i després es passa a través d'un sistema que conté detectors de conductivitat tèrmica i "traps" intercalats que s'encarreguen d'adsorvir l'H<sub>2</sub>O i el CO<sub>2</sub> (els gasos passen a través d'una càrrega de carbur de calci a on el vapor d'aigua es converteix en acetilè).

Tot seguit, una trampa freda de nitrogen s'encarrega de congelar els gasos, aïllant-los en un tub. La temperatura es va incrementant i amb l'ajut d'un corrent d'heli els gasos són transportats fins la columna a on es separen del tot en  $N_2$ ,  $CO_2$  i  $-C_2H_2$ .

El procés de combustió sol constar de 10-12 minuts i el cromatogràfic d'uns 10. El control dels diferents paràmetres, el processament de les dades, la representació gràfica i l'emmagatzament dels resultats, es realitza automàticament.

### 3.5.5.1. Aparell

L'Aparell utilitzat ha estat un analitzador de la casa ThermoQuest Instruments, model CHNS-O, figura 3.27. Les mostres han estat pesades en una microbalança Sartorius M2P, d'una capacitat de pesada de 2000mg.

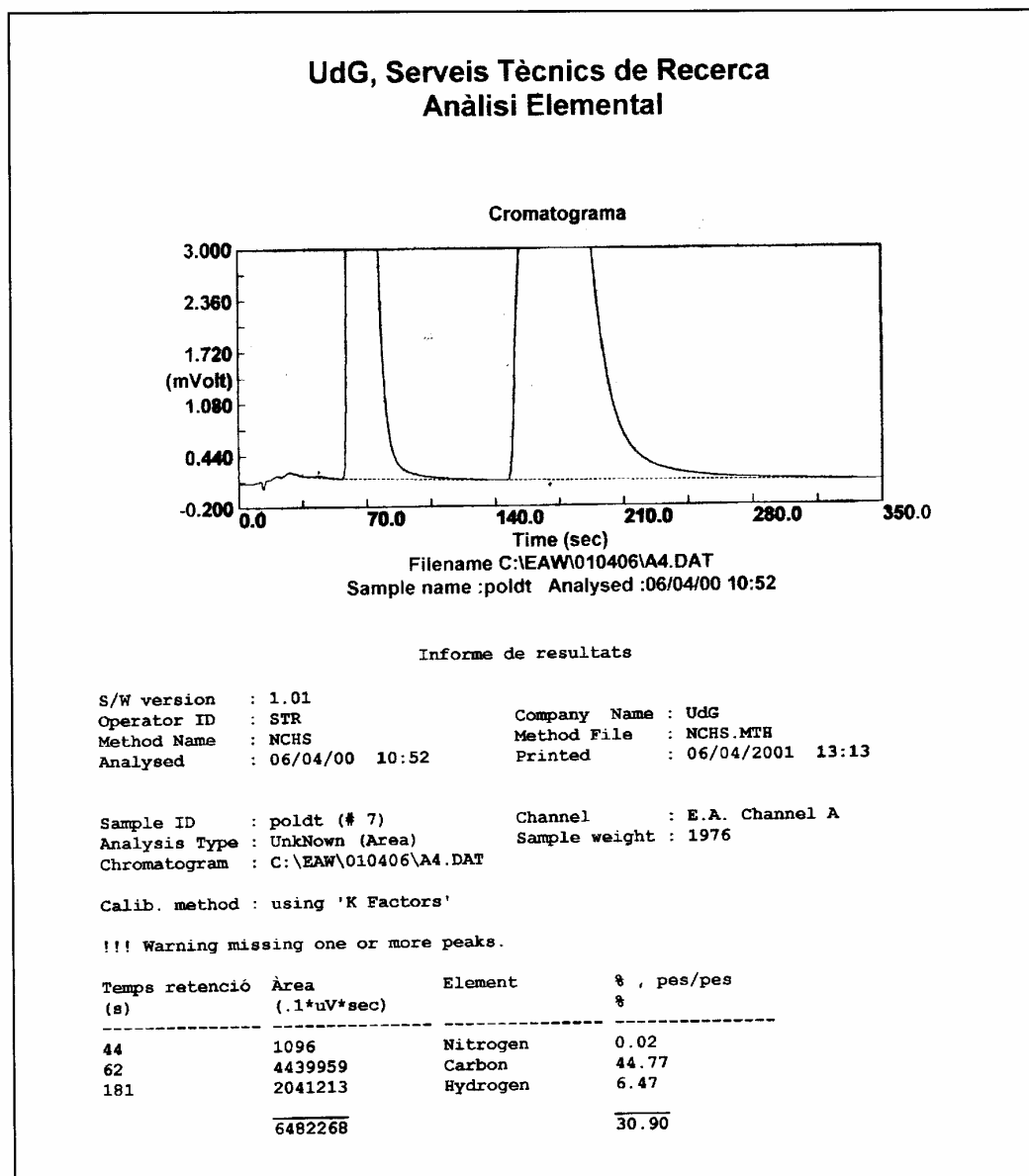


**Figura 3.27** : Fotografia de l'aparell utilitzat per a realitzar l'anàlisi elemental.

### 3.5.5.2. Condicions

Les condicions utilitzades per a l'anàlisi de les mostres són: una temperatura de forn per al procés de combustió de 1015°C i una per al de reducció de 610°C. El fluxe d'heli utilitzat per arrossegar els vapors generats és de 120 µL/min i el temps empremt en realitzar l'anàlisi és de 600s (10 min).

Els resultats es mostren en forma de cromatograma de gasos, de forma que resta representada la tensió (mV) vers el temps (s), figura 3.28.



**Figura 3.28 :** Cromatograma obtingut per anàlisi elemental.

### 3.5.5.3. Avaluació del grau de modificació

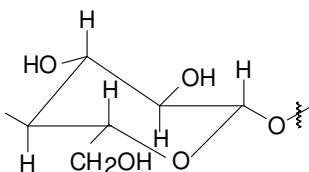
El càlcul dels percentatges de cadascun dels àtoms en un determinat compost es realitza aplicant les equacions que es resumeixen a continuació:

$$\%C = \left[ \frac{\text{PesatòmicC} \times n^{\circ} \text{ deC}}{\text{Pesmolecularmostra}} \right] \times 100 \quad (3.15)$$

$$\%H = \left[ \frac{\text{PesatòmicH} \times n^{\circ} \text{ deH}}{\text{Pesmolecularmostra}} \right] \times 100 \quad (3.16)$$

$$\%O = \left[ \frac{\text{PesatòmicO} \times n^{\circ} \text{ deO}}{\text{Pesmolecularmostra}} \right] \times 100 \quad (3.17)$$

A fi de conèixer quin percentatge de cada element conté una mostra de cel·lulosa pura, es parteix de la fórmula empírica característica d'una unitat que consta de sis carbonis, deu hidrogens i cinc oxigens.



**Figura 3.29 :** Estructura d'una unitat de cel·lulosa ( $C_6H_{10}O_5$ ).

S'obtenen els següents percentatges:

$$\%C = \left[ \frac{12.01 \times 6}{162.14} \right] \times 100 = 44.44$$



$$\%H = \left[ \frac{1.008 \times 10}{162.14} \right] \times 100 = 6.22$$

$$\%O = \left[ \frac{16.00 \times 5}{162.14} \right] \times 100 = 49.34$$

**%C = 44.44, %H = 6.22 i %O = 49.34.**

L'anàlisi quantitativ elemental proporciona el percentatge de carboni en les mostres analitzades. Una de les expressions dels resultats obtinguts seria establir la relació percentual entre el nombre de mols o unitats d'hidroxils esterificades respecte el total de mols o unitats d'hidroxils. Això comporta conèixer l'estequiometria de la reacció i el nombre de mols de reactiu introduïts a partir del percentatge inicial de carboni a la fibra sense modificar i el percentatge de carboni a la fibra modificada. Així mateix, el pes del nombre de carbonis introduïts i el pes de la unitat d'agent modificant introduït. També cal admetre que cada unitat monomèrica de cel·lulosa té tres hidroxils "disponibles" en major o menor grau. Amb tot això, el percentatge de modificació molar (%Mod. molar) es pot expressar segons:

$$\%Modmolar = \frac{Mm \times (w - w_1)}{3 \times (Mcri - (w \times Mami))} \times 100$$

**(3.18)**

A on,

Mm és la massa del monòmer  $(C_6H_{10}O_5)_n$  o sigui 162g,

w és el t/l de carboni en la mostra modificada,

w<sub>1</sub> és el t/l de carboni en la fibra sense modificar (valor experimental),

3 és el nombre de grups hidroxil per monòmer,

Mcri és la massa dels carbonis de l'agent modificant,

Mami és la massa d'agent modificant introduïda.

En el cas en que l'agent modificant utilitzat sigui el clorur d'oleil, l'expressió 3.18 queda reduïda a l'expressió 3.19.

$$\%Modmolar = \frac{162 \times (w - 0.4082)}{3 \times (216 - (w \times 265))} \times 100 \quad (3.19)$$

i en el cas de l'anhídrid metacrílic a:

$$\%Modmolar = \frac{162 \times (w - 0.4082)}{3 \times (48 - (w \times 69))} \times 100 \quad (3.20)$$

Com s'ha dit abans també és possible avaluar el percentatge de modificació a partir d'altres equacions, com per exemple la que es descriurà a continuació, equació 3.21, a on a més a més del percentatge de modificació pròpiament dit es posa de manifest la grandària de la molècula d'agent modificant introduïda, és a dir com si addicionalment expresséssim la taxa de recobriment o capacitat d'impermeabilització.

Cal tenir en compte que el procés de modificació no incorpora cap àtom nou, només es modifica la composició dels tres àtoms existents: carboni, hidrogen i oxigen. A l'hora de calcular el grau de recobriment obtingut cal escollir quin àtom elemental es pren com a referència. Si per a realitzar el càlcul s'agafés com a referència el valor presentat per l'oxigen, àtom de major pes atòmic, el percentatge s'hauria de calcular per diferència entre els valors obtinguts pels altres àtoms analitzats, l'hidrogen i el carboni, de forma que acumularia els errors realitzats en el càlcul dels dos.

$$100 - \%C - \%H = \%O$$

Per una altra banda, si s'agafés l'hidrogen, degut al baix pes atòmic que presenta no s'observarien canvis prou significatius, la qual cosa podria donar lloc a una mala interpretació dels resultats.

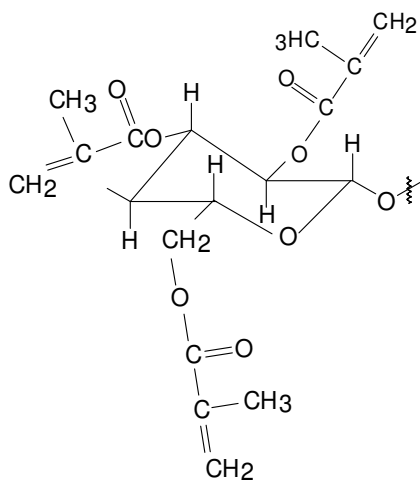
Per tant, el càlcul del percentatge de modificació es realitzarà a partir del darrer àtom que queda, el de carboni. El carboni s'obté per càlcul directe, sol variar en un nombre

considerable i a més a més presenta un pes atòmic lo suficientment elevat com perquè variacions en el seu nombre d'àtoms provoquin canvis en els percentatges obtinguts.

El percentatge de modificació referit a l'increment de carbonis (%Mod. ΔC) es calcularà a partir de l'equació 3.21, es tindrà en compte la diferència entre el nombre de carbonis presents en la fibra modificada i els de la fibra de partida no tractada. El quocient entre aquest valor i el mateix obtingut per diferència entre la cel·lulosa i la fibra de jute, ens proporcionarà el grau de recobriment assolit. S'estableix relació entre la fibra modificada i la cel·lulosa, suposant que la segona resta modificada en un 100%.

$$\%Mod\Delta C = \left[ \frac{(\%C_{fibra.modificada} - \%C_{fibra})}{(\%C_{cel.modificada} - \%C_{fibra})} \right] \times 100 \quad (3.21)$$

Per a realitzar aquest càlcul s'hauran de conèixer els percentatges de carboni de la cel·lulosa modificada totalment amb anhídrid metacrílic i de la modificada totalment amb el clorur d'oleïl, per això caldrà tenir en compte les dues figures que es mostren tot seguit, figures 3.30 i 3.31.



**Figura 3.30** : Unitat de cel·lulosa totalment modificada amb anhídrid metacrílic ( $C_{18}H_{22}O_8$ ).

La composició de la cel·lulosa modificada en un 100% amb anhídrid metacrílic és:

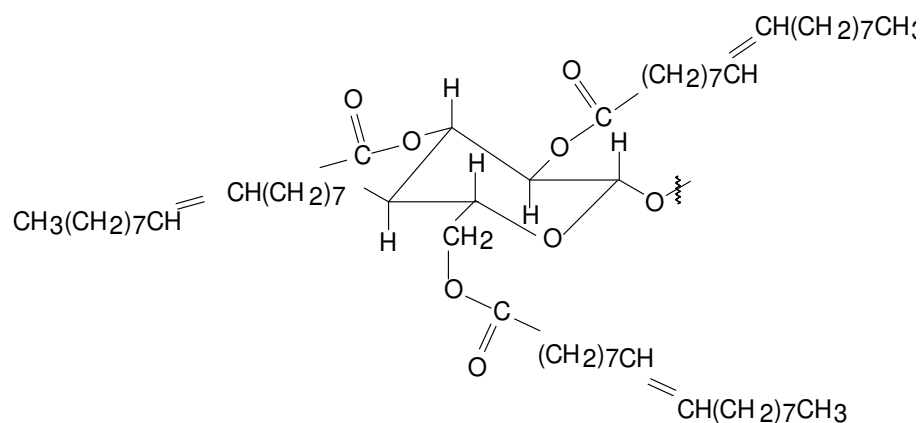
$$\%C = \left[ \frac{12.01 \times 18}{366.36} \right] \times 100 = 59.02$$

$$\%H = \left[ \frac{1.008 \times 22}{366.36} \right] \times 100 = 6.05$$

$$\%O = \left[ \frac{16.00 \times 8}{366.36} \right] \times 100 = 34.94$$

**%C = 59.02, %H = 6.05 i %O = 34.94.**

En el cas d'utilitzar el clorur d'oleïl com agent d'acoblament:



**Figura 3.31:** Unitat de cel·lulosa modificada amb el clorur d'oleïl ( $C_{60}H_{106}O_8$ ).

Els percentatges resultants de la modificació són:

$$\%C = \left[ \frac{12.01 \times 60}{955.45} \right] \times 100 = 75.42$$

$$\%H = \left[ \frac{1.008 \times 106}{955.45} \right] \times 100 = 11.18$$

$$\%O = \left[ \frac{16.00 \times 8}{955.45} \right] \times 100 = 13.40$$

**%C = 75.42, %H = 11.18 i %O = 13.40.**

Per tant, l'equació 3.21 en el cas d'utilitzar l'anhídrid metacrílic com agent d'acoblament queda de la següent manera:

$$\%Mod\Delta C = \left[ \frac{(\%C_{fibra.modificada} - \%C_{fibra})}{(59.02 - \%C_{fibra})} \right] \times 100 \quad (3.22)$$

i en el cas d'utilitzar el clorur d'oleïl:

$$\%Mod\Delta C = \left[ \frac{(\%C_{fibra.modificada} - \%C_{fibra})}{(75.42 - \%C_{fibra})} \right] \times 100 \quad (3.23)$$

Quantitativament la diferència entre els dos paràmetres mostrats, percentatge de modificació molar i percentatge de modificació referit a l'increment de carbonis, es representen a la taula 3.7.

**Taula 3.7:** Valors mostrats pels dos paràmetres en funció del tipus d'agent d'acoblament.

Percentage Modificació molar	Anhídrid metacrílic			Clorur d'oleïl		
	Carboni (g)	% C	Percentatge Modificació $\Delta C$	Carboni (g)	% C	Percentatge Modificació $\Delta C$
0	0.00	0.4082	0.00	0.00	0.4082	0.00
0.05	0.04	0.4255	0.05	0.20	0.4884	0.21
0.10	0.09	0.4408	0.14	0.40	0.5421	0.37
0.15	0.13	0.4544	0.22	0.60	0.5807	0.49
0.20	0.18	0.4667	0.29	0.80	0.6097	0.57
0.25	0.22	0.4778	0.35	1.00	0.6324	0.64
0.30	0.27	0.4879	0.41	1.20	0.6505	0.69
0.40	0.36	0.5054	0.50	1.60	0.6778	0.77
0.50	0.44	0.5203	0.59	2.00	0.6973	0.83
0.60	0.53	0.5329	0.66	2.40	0.7118	0.87
0.70	0.62	0.5339	0.72	2.80	0.7234	0.91
0.80	0.71	0.5535	0.78	3.20	0.7325	0.93

#### 3.5.5.4. Avaluació del tractament amb estirè

Un cop la fibra de jute ha estat tractada amb els agents d'acoblament, es realitzarà la reacció per tractament amb el monòmer estirè.

El càlcul del percentatge obtingut en el tractament amb estirè per la tècnica d'anàlisi elemental només s'ha realitzat en aquells processos de polimerització en que es partia de la fibra modificada amb el clorur d'oleïl com agent d'acoblament. En els processos realitzats amb l'anhídrid s'ha realitzat per increment de pes.

El càlcul s'ha realitzat de dues formes diferents, per una banda s'ha tingut en compte els grams de monòmer incorporats per 100 grams de fibra modificada i per una altra els mols de monòmer introduïts per mols d'agent d'acoblament incorporats en el procés de modificació. En el primer cas, els càlculs realitzats han estat:

$$w_2 = \frac{w_1 + X}{1 + \left(\frac{x}{96} \times 104\right)} \quad (3.24)$$

A on,

$W_1$  és el t/l de carbonis de la fibra modificada

$W_2$  és el t/l de carbonis de la fibra modificada i polimeritzada

$X$  són els grams de carboni del monòmer que s'incorpora

Un cop coneguts els grams de carboni de monòmer que han estat incorporats a la fibra es pot conèixer els mols d'estirè introduïts.

$$X \times \frac{1 \text{ mol}}{96 \text{ g de C}} = Y \text{ mols d'estirè} \quad \text{Figura 3.32}$$

Coneguts els mols d'estirè es poden conèixer els grams de monòmer que han reaccionat per 100g de fibra tractada (gS/100gF).

$$Y \text{ mols estirè} \times \frac{104 \text{ g}}{1 \text{ mol estirè}} \times 100 = \frac{Z \text{ g estirè introduïts}}{100 \text{ g fibra tractada}} \quad (3.25)$$

En el segon cas, es parteix del nombre de mols d'estirè incorporats que es poden calcular tal i com s'indica en la figura 3.32, i es realitza el quocient entre aquests i el nombre de mols d'agent d'acoblament que havien estat introduïts en la fibra modificada.

$$M \text{ molsOH} \times \% \text{ Modmolar} = N \text{ molsd'agentd'acoblament} \quad (3.26)$$

A on,

M són els mols d'hidroxils presents en un gram de fibra

%Mod. Molar és el percentatge de modificació obtingut per la fibra que es tracta

N són els mols d'agent d'acoblament

El percentatge final s'obté a partir de:

$$\frac{Y \text{ molsd'estire}}{N \text{ molsd'agentd'acoblament}} \times 100 \quad (3.27)$$

Els grams de monòmer incorporats per 100 grams de fibra, equació 3.25, permeten apreciar la taxa d'impermeabilitat de la fibra prèviament modificada i tractada amb estirè. Mentre que el percentatge obtingut a partir de l'equació 3.27 ens dona la relació dels mols d'estirè incorporats en funció dels mols d'agent incorporats per reacció amb l'agent d'acoblament en la fibra cel·lulòsica (mols S/ mols AB).

### 3.5.6. Avaluació del percentatge de modificació per increment de pes

En algunes de les reaccions que s'han dut a terme amb l'anhídrid metacrílic, el càlcul del percentatge de modificació es realitza a partir de l'increment experimentat per la fibra. Per a realitzar aquest càlcul s'hauran de conèixer els mols totals de grups hidroxils que presenta la fibra i els mols d'anhídrid metacrílic incorporats.

En primer lloc i coneixent el pes inicial de fibra, es poden conèixer els mols totals de grups hidroxils que conté realitzant el càlcul que es descriu a la figura 3.33.

$$X_{\text{gfibra}} \times \frac{1 \text{ mol cel·lulosa}}{162 \text{ g}} \times \frac{3 \text{ mols OH}}{1 \text{ mol cel·lulosa}} = Y \text{ mols OH}$$

**Figura 3.33**



En segon lloc i un cop conegut l'increment de pes que ha sofert la fibra finalitzada la reacció de modificació i sabent que aquest pes obtingut equival als grams d'anhídrid metacrílic incorporats  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CO-}]$ ,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$ , es poden calcular els mols que han estat introduïts.

$$ZgAMincorporats \times \frac{1molAMincorporat}{69g} = WmolsAM \quad \text{Figura 3.34}$$

Finalment, utilitzant l'equació 3.28, es podrà conèixer el percentatge de modificació per increment de pes ( $\%Mod. \Delta Pes$ ).

$$\%Mod\Delta Pes = \frac{WmolsAM}{YmolsOH} \times 100 \quad (3.28)$$

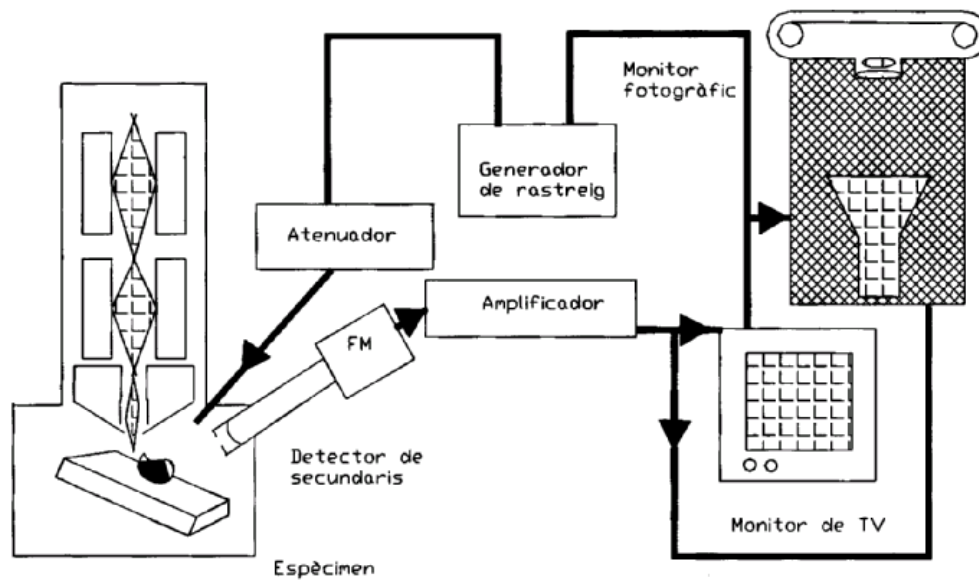
### 3.5.7. Avaluació del percentatge de polimerització per increment de pes

L'increment de pes permet conèixer els grams de monòmer que han estat incorporats a la fibra modificada. A partir d'aquí es procedeix com s'ha descrit a l'apartat 3.5.5.

### 3.5.8. Microscopia Electrònica de Rastreig

Aquesta tècnica permet observar una superfície conductora de l'electricitat, per medi d'un tractament previ de la mostra. El mètode utilitzat és el que rep el nom "d'Sputtering" i que consisteix en incrementar el poder de reflexió de la mostra recobrint-la amb una capa fina d'or. L'augment que es pot aplicar pot variar entre cent i algunes decenes de mils. La superfície és escombrada amb l'ajut d'un bombardeig electrònic focalitzat, recollint l'emissió secundària en una pantalla transparent recoberta en el seu interior per un pigment lluminiscent.

El seu funcionament és anàleg al del microscopi compost, de forma que es substitueix el feix lluminós per un feix d'electrons i les lents òptiques per lents electròniques. La imatge es projecta damunt la pantalla fluorescent de forma que els detalls que es poden observar són revelats per transmissió selectiva, per reflexió o emissió d'electrons per part de l'objecte. El poder resolutiu que es pot obtenir amb el microscopi electrònic és de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-8}$  c.



**Figura 3.35 :** Esquema d'un microscopi electrònic "d'scanning".

Aquest tipus de microscopia utilitza una sonda focalitzada sobre l'objecte, que sol ser de l'ordre de  $5 \text{ \AA}$ , aproximadament. Permet explorar l'objecte i la seva superfície utilitzant una font d'emissió de camp d'electrons.

Per medi d'un o varis ànodes (en funció de l'energia que es vulgui proporcionar), s'acceleren les partícules o electrons que passen a través d'una sèrie de lents electròniques o lents magnètiques. Aquestes lents estan formades per electroimans que són atravesats per un canal, l'eix del qual és el del microscopi. En aquest canal s'hi aplica un buit de l'ordre de  $10^{-4}$  a  $10^{-7}$  mm de mercuri, cosa que evita que els electrons puguin col·lisionar

amb les molècules de l'aire residual. Quan els electrons incidents impacten s'emeten electrons secundaris de diferent tipus. Algunes d'aquestes senyals poden ser grabades conjuntament al mateix temps, de forma que cada senyal es pot transmetre a una pantalla de televisió punt per punt, o bé ser emmagatzemada a la memòria de l'ordinador.

És un aparell capaç de proporcionar imatges de la superfície i cavitat interna de les fibres. En funció del tractament previ es pot accedir a una part o altra.

### **3.5.8.1. Secció transversal**

Aquesta tècnica també ha estat utilitzada per a observar la secció transversal de les fibres de jute estudiades.

El tractament previ consisteix en secar les fibres en un forn a una temperatura de 100°C i posteriorment guardar-les en un dessecador. Un cop ben seques, són depositades al damunt d'una superfície de resina epoxi a fi de ser tallades. Aquest procés rep el nom d'inclosió. En darrer lloc el bloc de cara plana obtingut s'observa per microscopia electrònica.

### **3.5.8.2. Determinació de diàmetre**

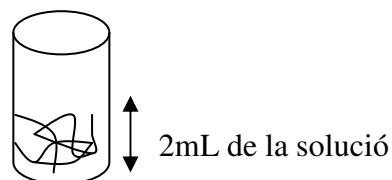
En aquest cas, les micrografies obtingudes a través de microscopia electrònica aplicant el mètode "d'Sputtering" són observades duplicant el nombre d'augment. S'agafen dades del valor de diàmetre des de diferents punts i es realitza un promig de totes elles.

### **3.5.9. Microscopia òptica**

Els mètodes òptics esdevenen molt útils subministrant informació de manera ràpida. L'estudi microscòpic de les fibres sotmeses a diferents processos químics, permetrà observar quina és la seva longitud, diàmetre, així com les possibles alteracions que puguin presentar.

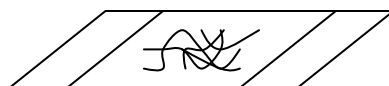
Bàsicament es vol observar el comportament de les fibres en presència d'un reactiu que conté un elevat percentatge d'aigua: l'anomenat reactiu de Herzberg. El licor de Herzberg, o clorur de zinc iodat, resulta de la barreja de dues solucions, la primera constituïda per 10g de clorur de zinc en 5mL d'aigua destil·lada i la segona formada per 0.2g de iodur potàssic en 10mL d'aigua destil·lada.

La barreja descrita en segon lloc, s'addiciona damunt la primera i es deixa reposar. Al cap de 48 hores, es decanta la solució i es conserva en un recipient ben tapada. Aquest reactiu fa que la cel·lulosa, cotó, lli i cànem es tenyeixin de color lilat-vermellós, mentres que la llana i el jute ho fan de color groc-lilat. El procediment que s'aplica és el següent: es pesa 1mg de la fibra a tractar en un bial prèviament tarat, a continuació s'hi addiciona el reactiu anteriorment descrit fins a cobrir totalment les fibres (uns 2 mL). La barreja es sacceja bé a fi que el reactiu pugui interaccionar i penetrar a l'interior de les fibres.



**Figura 3.36** : Fibres ubicades a l'interior d'un bial que conté el reactiu de tinció.

Tot seguit es prepara el portamostres, es neteja amb etanol i al seu damunt s'hi dipositen les fibres prèviament individualitzades amb l'ajut d'unes pinces. En aquest punt, la mostra ja està preparada per a observar al microscopi.



**Figura 3.37** : Portamostres del microscopi òptic, amb algunes de les fibres a observar.

En el cas de les fibres que no han estat modificades els grups hidroxil seràn més accessibles per les molècules d'aigua que formen part del reactiu. D'aquesta manera hi haurà una major penetració del tint cap a l'interior de les fibres amb la qual cosa s'observarà més fàcilment la tinció d'aquestes. Per contra, en el cas de les fibres que han estat sotmeses a modificació per reacció amb l'agent d'acoblament, la quantitat de grups hidroxil lliures serà inferior de manera que la coloració no serà tant intensa.

### **C) Tècnica de determinació de comportament front microorganismes**

#### **3.5.10. Degradació Enzimàtica**

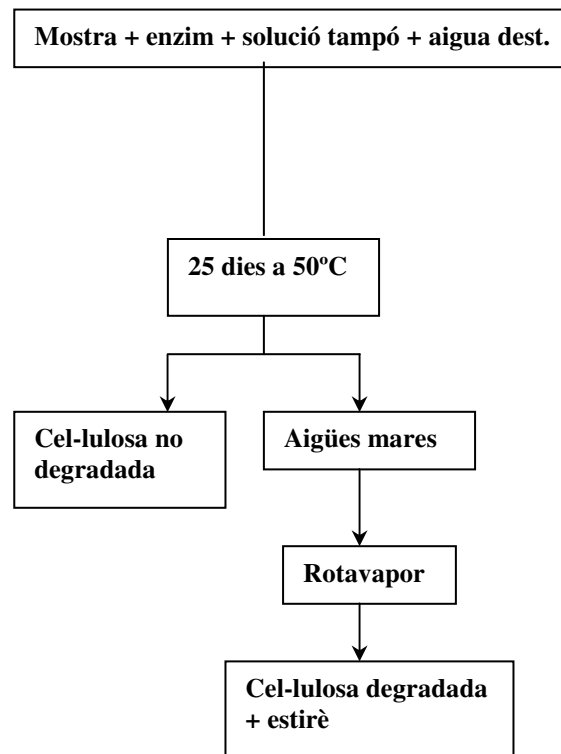
La biodegradació té lloc a través de l'acció d'enzims, provocant una descomposició química associada als organismes vius (bacteris, fongs, etc.). Les fibres naturals són degradades biològicament perquè els organismes reconeixen els polímers del carbohidrat i apliquen sistemes específics capaços d'hidrolitzar. Les primeres en ser atacades són les hemicel·luloses ja que són més accessibles i mostren un grau de polimerització feble (pel fet de contenir un elevat nombre de grups terminals).

El que es pretén és demostrar com la modificació i posterior polimerització de les fibres proporciona certa protecció, ja que els enllaços formats impedeixen l'acció total per part dels enzims. Canviant l'estructura química dels polímers que constitueixen la fibra, té lloc un enfortiment d'aquesta vers l'atac de microorganismes.

S'estudia la biodegradabilitat del material a través d'un mètode que simula l'exposició de les fibres a un microorganisme, al llarg d'un període de temps determinat. Així es comprova el grau de biodegradabilitat i la desintegració del material durant el període.

Quatre grams de fibra s'ubiquen a l'interior d'un erlenmeyer al qual s'hi addicionen 15mL d'una solució de tampó citrat a PH= 4.8, 55mL d'aigua destil·lada i 150mg de cel·lulasa sintetitzada per *Trichoderma Reesei*. La barreja resultant, es posa a l'interior d'un bany d'aigua a una temperatura de 50°C. L'assaig té una durada de 25 dies sota agitació constant. Passat aquest temps es comprova quins han estat els resultats filtrant la solució.

Per una banda s'obté la cel·lulosa no degradada que resta damunt del filtre i per una altra la degradada que es recull junt amb la solució. La solució recollida s'introdueix a l'interior d'un baló per eliminar per medi d'un rotavapor les substàncies volàtils que formen part de la barreja. Com a residu es recupera la cel·lulosa degradada (en el cas de la fibra pura) i la cel·lulosa degradada junt amb poliestirè (en el cas de la fibra modificada i posteriorment polimeritzada).



**Figura 3.38 :** Esquema del procés seguit.

El poliestirè es pot extreure amb tetrahidrofurà (THF), solvent en el qual és soluble, separant-lo així de la cel·lulosa degradada per acció de l'enzim.

El canvi experimentat per les fibres al ser modificades per addició d'un agent d'acoblament, dóna lloc a que l'enzim no reconegui aquests compostos com a substrats atacables (Nabi, D., 1973) o que si ho fa, sigui en menor intensitat.

**D) Tècniques de determinació de comportament a la humitat**

Les fibres naturals canvien les seves dimensions quan té lloc una variació del seu contingut en humitat. Això es deu, al seu contingut en grups hidroxil i a d'altres grups que contenen oxigen, els quals són capaços d'atrapar la humitat a través d'enllaços per pont d'hidrogen. Les hemicel·luloses també són responsables de l'absorció d'humitat, però la cel·lulosa més accessible, la cel·lulosa no cristal·lina, la lignina i la superfície de la cel·lulosa cristal·lina, juguen un paper més important.

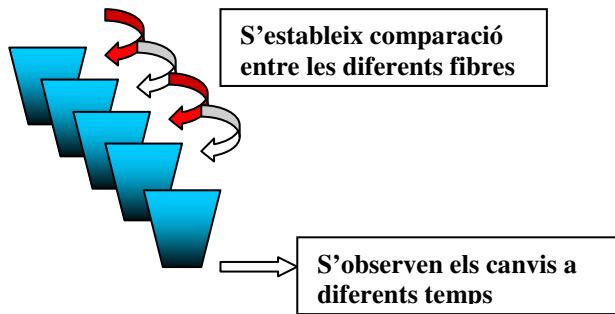
L'aigua és un solvent protònic amb dos parells d'electrons lliures sobre l'àtom d'oxigen, són aquests electrons els capaços de proporcionar enllaços amb dos àtoms d'hidrogen.

La característica principal de l'aigua és que presenta un elevat moment dipolar, la qual cosa implica una constant dielèctrica alta i un gran poder dissolvent. Quan les fibres es posen en contacte amb l'aigua, aquestes l'absorbeixen i penetra en els capil·lars per medi de fenòmens de tensió superficial i capil·laritat. Els enllaços per pont d'hidrogen s'estableixen entre les funcions alcohol de les parets de les fibres, entre dues o més molècules veïnes i particularment entre les funcions alcohol no enganxades en els enllaços intramoleculars. Quan l'aigua continguda en la paret s'incrementa, té lloc un augment proporcional del volum de la fibra, que va continuant fins un nivell de saturació o fins que l'aigua que entra es diposita a l'interior del lumen. Aquest procés és reversible, doncs si les fibres humitejades es sotmeten a una temperatura de 110-115°C, s'aporta l'energia suficient com per suprimir els ponts d'hidrogen formats.

**3.5.11. Assaig de Mullabilitat o Flotació**

Aquest assaig consisteix en posar una mateixa quantitat de mostra en contacte amb aigua continguda a l'interior d'un recipient de vidre. És un procés realitzat per a diferents tipus de mostres: la de la fibra pura, la de la modificada per acció de l'agent d'acoblament i la de la fibra modificada i posteriorment polimeritzada.

La quantitat d'aigua destil·lada és equivalent en cada un dels vasos utilitzats per a realitzar el procés.



**Figura 3.39** : Esquema dels recipients utilitzats en l'assaig.

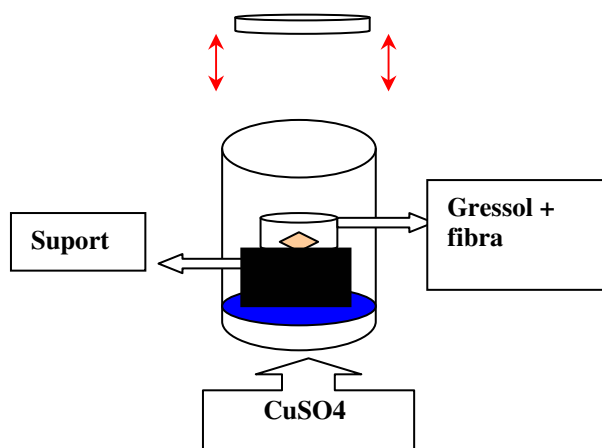
Les fibres cel·lulòsiques no tractades presenten una bona mullabilitat, s'inflen, els filaments es trenquen per l'aigua que es va fixant damunt la fibra en capes successives. L'atracció existent entre fibra-aigua és més forta que la que es dona entre fibra-fibra. Per tant, l'aigua es fixa a les capes trencant les unions entre fibres.

### 3.5.12. Assaig d'absorció

En aquest cas les mostres es posen en contacte amb una solució de sulfat de coure que proporciona una humitat del 98% i que es troba en un recipient de vidre hermèticament tancat. Les diferents mostres es situen en un gressol de vidre prèviament tarat, es posen dins el recipient que es tanca i s'ubica a l'interior d'un refriterm que es troba a una temperatura de 20°C.

L'assaig permetrà avaluar la humitat absorvida per les diferents mostres dia a dia.





**Figura 3.40** : Muntatge experimental utilitzat.

Durant 7 dies i a partir de l'increment de pes experimentat, s'analitzarà quina ha estat l'humitat absorvida per les mostres.

Scott [Daniel Vidal i col., 1986] proposa que la disponibilitat vers l'absorció d'aigua podia estar correlacionada amb la propietat termodinàmica "activitat de l'aigua" ( $A_w$ ).

$$A_w = \frac{P}{P^\circ} \quad (3.29)$$

A on,

$P$  és la pressió de vapor exercida per l'aigua del substrat en la interfase sòlid-gas i  $P^\circ$  la pressió de vapor de l'aigua pura a la mateixa temperatura.

Quan un element higroscòpic es posa en contacte amb una atmosfera d'humitat relativa i temperatures constants, guanyarà o cedirà aigua fins arribar a un contingut d'humitat determinat que rep el nom d'humitat d'equilibri (HR). En aquest moment, la pressió de vapor de l'aigua sobre la superfície del substrat ( $P$ ) serà igual a la pressió parcial de vapor d'aigua en l'ambient que envolta el sòlid ( $P_v$ ).

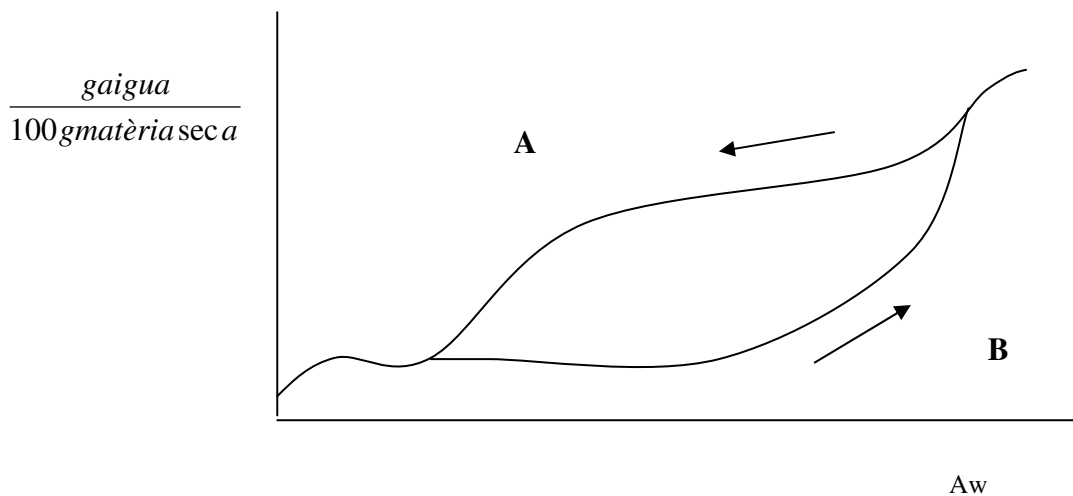
$$HR = \frac{P_v}{P^\circ} \quad (3.30)$$

a l'equilibri es compleix

$$A_w = HR \quad (3.31)$$

L'equació 3.31 obre la possibilitat d'expressar l'activitat ( $A_w$ ) com a humitat relativa d'equilibri (HRE).

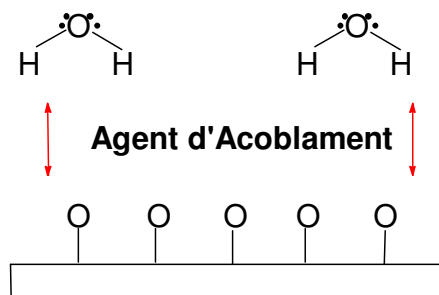
Quan el substrat higroscòpic es posa en contacte amb el medi, si aquest conté una humitat relativa (HR) més elevada al contingut en humitat del producte, el substrat tendirà a fixar vapor d'aigua fins arribar a l'equilibri. Per contra, si el substrat es posa en un medi amb una humitat relativa (HR) inferior la tendència serà la de cedir vapor d'aigua, veure figura 3.41.



**Figura 3.41 :** Procés d'absorció (B) i desorció (A) d'un substrat higroscòpic.

### 3.5.12.1. Influència de l'agent d'acoblament

El tractament amb l'agent d'acoblament, evita que la fibra entri en contacte extrem amb l'aigua. L'introducció d'un extrem hidròfob evita l'afinitat per l'aigua. El compost addicionat s'intercala entre la cel·lulosa i la humitat, evitant la seva penetració.



**Figura 3.42 :** Intercalació de l'agent d'acoblament.

### 3.5.13. Inflament

La quantitat d'aigua fixada depèn del que s'anomena "humitat relativa" de l'aire o de l'atmosfera a la qual és sotmesa.

A fi de descriure el grau d'estabilitat dimensional, es pot calcular el que s'anomena increment relatiu d'humitat i eficàcia del tractament realitzat a la mostra.

$$S = \left[ \frac{(M2 - M1)}{M1} \right] \quad (3.32)$$

A on,

S- Increment relatiu d'humitat

M1- Massa que presenta la fibra anhidre

M2- Massa que presenta la fibra després de ser sotmesa a una humitat determinada

$$ASE = \left[ \frac{(S2 - S1)}{S1} \right] \quad (3.33)$$

A on,

ASE- Eficàcia resultant del tractament

S2- Increment relatiu d'humitat de la fibra tractada

S1- Increment relatiu d'humitat de la fibra no tractada

En funció del tractament al que la fibra s'ha sotmés s'assolirà un major o menor inflament. La capacitat de la fibra per interaccionar amb les molècules d'aigua s'haurà modificat, per lo que s'observaran variacions en el grau d'absorció.

## **4. PRESENTACIÓ DELS RESULTATS I DISCUSSIÓ**

El capítol comença amb la caracterització des de diferents aspectes de les fibres de jute. A continuació es presenten i discuteixen els resultats obtinguts del tractament de les fibres amb els dos agents d'acoblament utilitzats. Es quantifica el grau de modificació de la fibra tractada i s'estudia la influència sobre aquesta modificació de les diferents variables de reacció. També es presenten els resultats de l'intent de modificació directe de la fibra iniciant la reacció de polimerització de l'estirè sobre la seva superfície i, en segon lloc, sobre el grup incorporat a partir de la reacció de modificació.

L'avaluació dels resultats de les reaccions realitzades es fa a partir de dues tècniques: l'espectroscopia d'infraroig permetrà interpretar qualitativament l'efectivitat del procés, mentre que amb l'anàlisi elemental es quantificarà el grau de modificació assolit en cadascuna de les reaccions realitzades. Per a caracteritzar les fibres modificades es fan uns assajos d'absorció d'humitat i resistència a l'atac de microorganismes.

### **4.1. Caracterització de la fibra de jute**

S'ha realitzat una caracterització prèvia de la fibra objecte d'aquest estudi, a fi de conèixer la seva composició exacte (apartats 4.1.1 i 4.1.2) i el seu aspecte tant extern com intern (apartat 4.1.3 i 4.1.4.).

S'ha determinat el contingut de substàncies solubles en una mescla d'etanol i acetona, el contingut de lignina i el diàmetre i la longitud de les fibres utilitzades.

#### **4.1.1. Contingut en resines, àcids grassos, esters dels àcids grassos, ceres i substàncies no saponificables**

D'acord amb el que s'especifica en la Norma Tappi T-204 os-76 (apartat 3.5.1 de tècniques experimentals) s'ha determinat el contingut de substàncies solubles en una barreja d'etanol-acetona. El contingut de resines, ceres i àcids grassos, en conjunt, és del 1.34%.

Segons Gilabert, E. i col. (1985) i Jaldon, C. G. i col. (1995), aquest contingut sol estar al voltant d'un 0.5%. L'elevat contingut observat pot ser conseqüència del procés al qual ha estat sotmesa la fibra per al seu condicionament, com la deslignificació parcial.

#### **4.1.2. Contingut en lignina**

En aquest apartat s'ha dut a terme l'eliminació dels polisacàrids presents en les fibres per hidròlisi amb àcids forts, deixant un residu que és la corresponent lignina. Es segueix la Norma Tappi T-13 os-54 // T-22 om-83 (apartat 3.5.2 de tècniques experimentals).

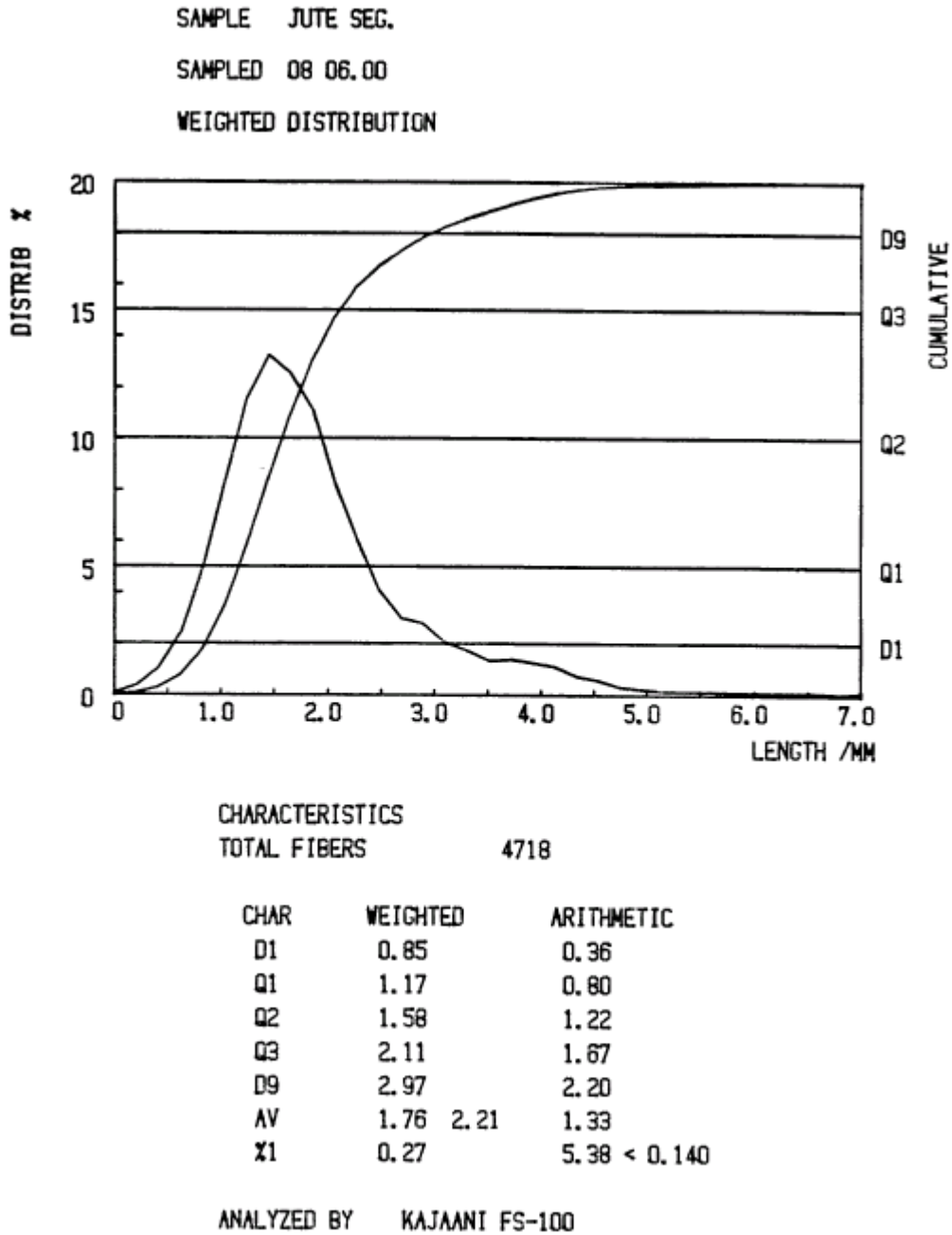
El contingut de lignina que s'ha obtingut és d'un 0.93%.

Segons la bibliografia el contingut de lignina per la fibra de jute sense deslignificar sol estar en un 20%. Aquest valor tant baix és indicatiu, com ja s'ha dit, de que la fibra ha estat sotmesa a un tractament de deslignificació.

#### **4.1.3. Mesura de la longitud de fibra**

La determinació de la longitud mitjana de les fibres de jute utilitzades com a matèria primera, s'ha dut a terme utilitzant l'analitzador de grandària de fibra Kajaani. El tractament estadístic de les dades proporciona informació sobre el percentatge de fibres més curtes o més llargues segons la seva distribució. Tot i que la desintegració de les fibres, a fi de ser modificades en la reacció amb l'agent d'acoblament, s'ha realitzat en sec s'ha volgut comprovar si en humit varia molt la seva distribució. Per tant, la mesura de longitud s'ha realitzat en sec i en humit a dos temps de desintegració, de 3 i 15 minuts.

Un exemple de la distribució de grandària típica que s'obté es mostra a la figura 4.1.



**Figura 4.1 :** Distribució de llargada de la fibra de jute en l'assaig realitzat en sec durant un temps de desintegració de 3 minuts.

Tal i com es comprovarà tot seguit a les taules 4.1-4.8, entre un temps de 3 i un de 15 minuts no hi ha molta diferència.

**Taula 4.1 :** Distribució obtinguda en cada estadi i longitud de fibra característica per al 1r assaig realitzat a 15 minuts de temps de desintegració en humit.

<b>Fibres analitzades: 5889</b>		
<b>Tractament estadístic</b>	<b>Distribució</b>	<b>Longitud de fibra (mm)</b>
D1 (10%)	0.75	0.15
Q1 (25%)	1.09	0.58
Q2 (50%)	1.51	1.08
Q3 (75%)	2.03	1.55
D9 (90%)	2.81	2.05
AV mitjana	1.68 2.17	1.18
%1	0.58	9.65 < 0.140

**Taula 4.2 :** Distribució obtinguda en cada estadi i longitud de fibra característica per al 2on assaig realitzat a 15 minuts de temps de desintegració en humit.

<b>Fibres analitzades: 4003</b>		
<b>Tractament estadístic</b>	<b>Distribució</b>	<b>Longitud de fibra (mm)</b>
D1 (10%)	0.75	0.12
Q1 (25%)	1.10	0.53
Q2 (50%)	1.52	1.06
Q3 (75%)	2.07	1.55
D9 (90%)	2.89	2.08
AV mitjana	1.70 2.20	1.17
%1	0.67	10.69 < 0.140



**Taula 4.3 :** Distribució obtinguda en cada estadi i longitud de fibra característica per al 1er assaig realitzat a tres minuts de temps de desintegració en humit.

<b>Fibres analitzades: 5579</b>		
<b>Tractament estadístic</b>	<b>Distribució</b>	<b>Longitud de fibra (mm)</b>
D1 (10%)	0.84	0.35
Q1 (25%)	1.15	0.78
Q2 (50%)	1.56	1.19
Q3 (75%)	2.08	1.64
D9 (90%)	2.93	2.14
AV mitjana	1.74 2.21	1.31
%1	0.28	5.39 < 0.140

**Taula 4.4 :** Distribució obtinguda en cada estadi i longitud de fibra característica per al 2on assaig realitzat a tres minuts de temps de desintegració en humit.

<b>Fibres analitzades: 4793</b>		
<b>Tractament estadístic</b>	<b>Distribució</b>	<b>Longitud de fibra (mm)</b>
D1 (10%)	0.84	0.35
Q1 (25%)	1.16	0.79
Q2 (50%)	1.57	1.21
Q3 (75%)	2.10	1.67
D9 (90%)	2.93	2.14
AV mitjana	1.75 2.22	1.32
%1	0.27	5.38 < 0.140

**Taula 4.5 :** Distribució obtinguda en cada estadi i longitud de fibra característica per al 1er assaig realitzat a 15 minuts de temps de desintegració en sec.

<b>Fibres analitzades: 5571</b>		
<b>Tractament estadístic</b>	<b>Distribució</b>	<b>Longitud de fibra (mm)</b>
D1 (10%)	0.77	0.16
Q1 (25%)	1.11	0.62
Q2 (50%)	1.53	1.10
Q3 (75%)	2.06	1.58
D9 (90%)	2.87	2.10
AV mitjana	1.70 2.18	1.21
%1	0.54	9.17 < 0.140

**Taula 4.6 :** Distribució obtinguda en cada estadi i longitud de fibra característica per al 2on assaig realitzat a 15 minuts de temps de desintegració en sec.

<b>Fibres analitzades: 5405</b>		
<b>Tractament estadístic</b>	<b>Distribució</b>	<b>Longitud de fibra (mm)</b>
D1 (10%)	0.77	0.16
Q1 (25%)	1.11	0.61
Q2 (50%)	1.52	1.11
Q3 (75%)	2.04	1.57
D9 (90%)	2.84	2.07
AV mitjana	1.69 2.16	1.21
%1	0.54	9.06 < 0.140

**Taula 4.7 :** Distribució obtinguda en cada estadi i longitud de fibra característica per al 1er assaig realitzat a tres minuts de temps de desintegració en sec.

<b>Fibres analitzades: 4718</b>		
<b>Tractament estadístic</b>	<b>Distribució</b>	<b>Longitud de fibra (mm)</b>
D1 (10%)	0.85	0.36
Q1 (25%)	1.17	0.80
Q2 (50%)	1.58	1.22
Q3 (75%)	2.11	1.67
D9 (90%)	2.97	2.20
AV mitjana	1.76 2.21	1.33
%1	0.27	5.38 < 0.140

**Taula 4.8 :** Distribució obtinguda en cada estadi i longitud de fibra característica per al 2on assaig realitzat a tres minuts de temps de desintegració en sec.

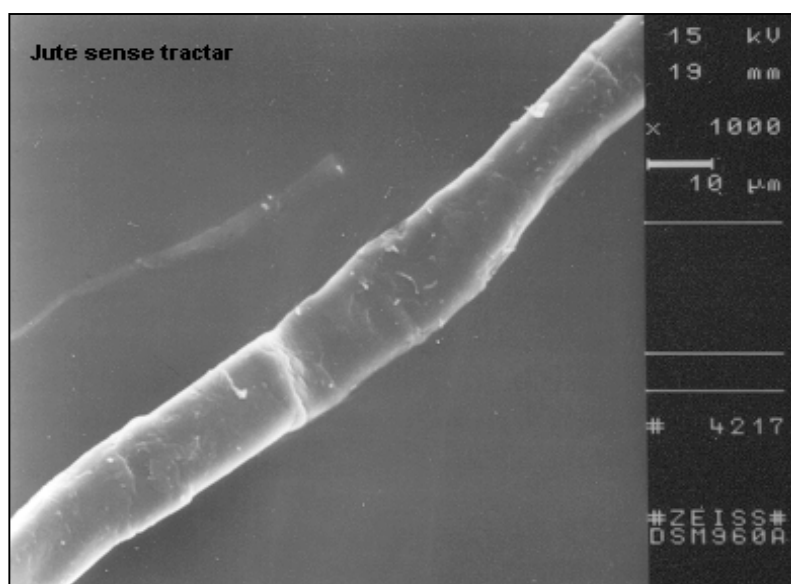
<b>Fibres analitzades: 5906</b>		
<b>Tractament estadístic</b>	<b>Distribució</b>	<b>Longitud de fibra (mm)</b>
D1 (10%)	0.88	0.42
Q1 (25%)	1.20	0.85
Q2 (50%)	1.60	1.26
Q3 (75%)	2.18	1.71
D9 (90%)	3.17	2.26
AV mitjana	1.83 2.32	1.38
%1	0.21	5.00 < 0.140

El valor de la longitud mitjana que s'obté dels assajos en sec realitzats a tres minuts de desintegració que es corresponen amb les condicions a les que les fibres s'han sotmés abans de començar les modificacions, és de: 1.35mm.

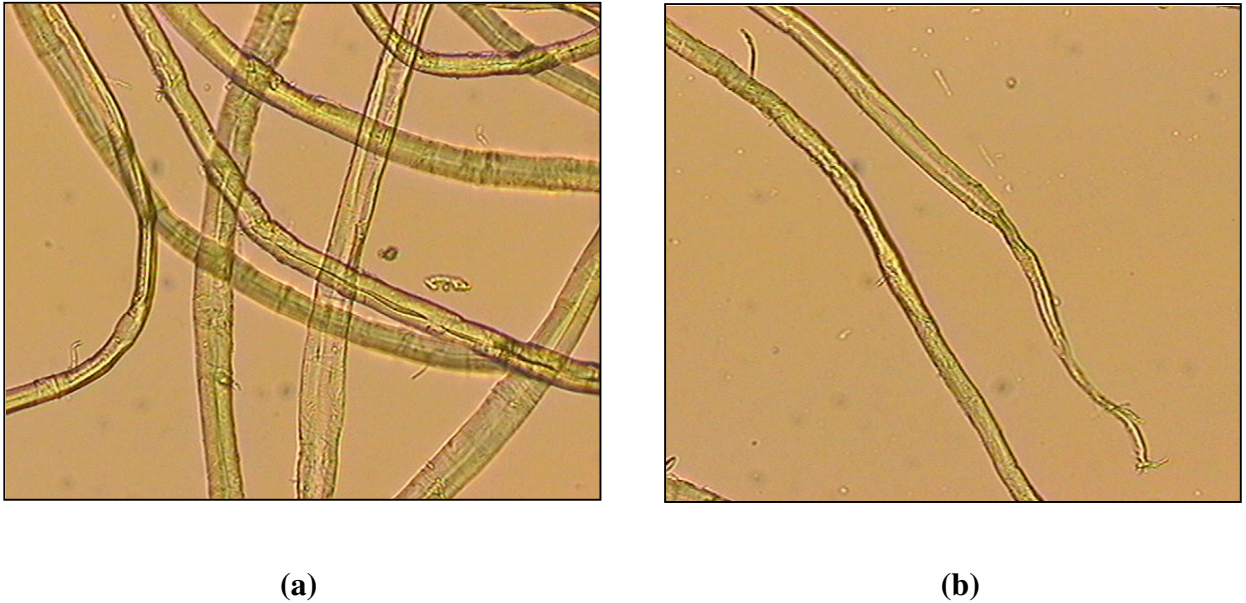
#### 4.1.4. Micromorfologia

##### 4.1.4.1. Aspecte Longitudinal de les fibres per microscopia òptica i electrònica

Per a caracteritzar morfològicament les fibres s'han realitzat micrografies d'una mostra per microscopia electrònica de rastreig (figura 4.2) i per microscopia òptica (figura 4.3). D'una primera observació es pot apreciar que essent la forma més aviat cilíndrica, el diàmetre de la fibra varia de forma apreciable en funció de la posició axial, tal i com es pot observar en la figura 4.2. Aquestes irregularitats són habituals al tractar-se d'un producte natural. A la figura 4.3, aquestes diferències encara es veuen més clarament. Tant per microscopia òptica com electrònica de rastreig es pot observar una fibra molt llisa, d'estriació longitudinal i sense nusos o marques transversals. El gruix de la paret cel·lular varia longitudinalment per una mateixa fibra aïllada, en ocasions es dona el cas que el lumen o canal interior desapareix en una certa extensió de la fibra.



**Figura 4.2** : Micrografia obtinguda per la fibra per microscopia electrònica a 1000 augments.

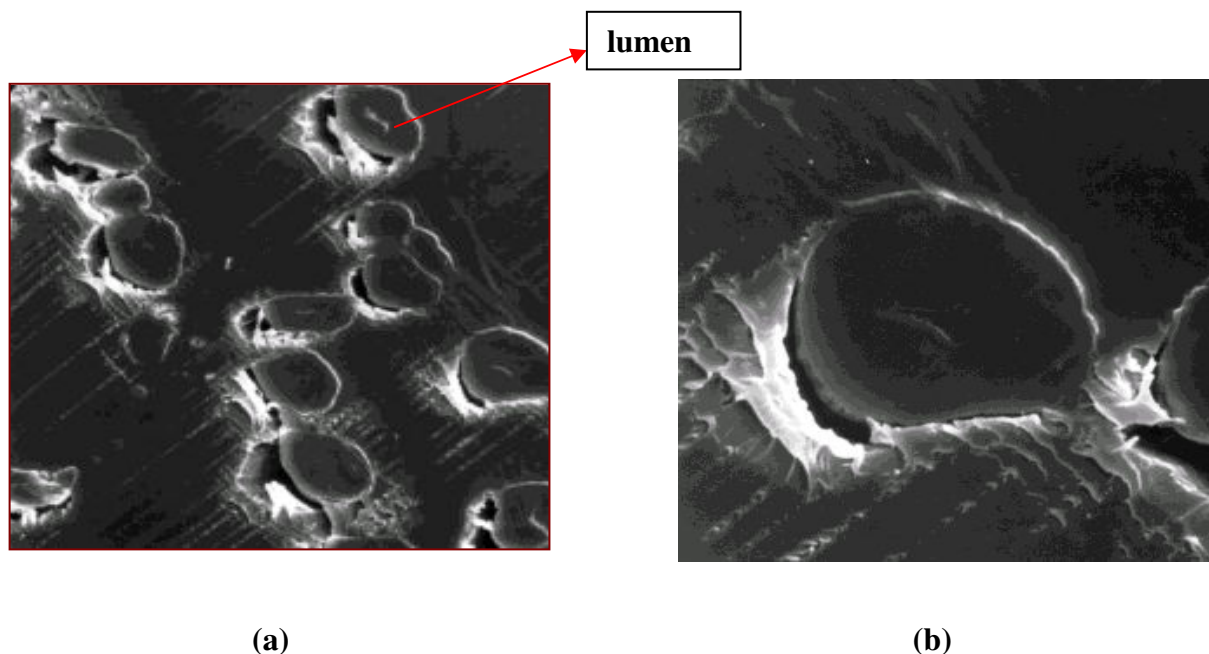


**Figura 4.3 :** Fotografies obtingudes per la fibra per microscopia òptica. *(a)* 370 augments, *(b)* 185 augments.

#### 4.1.4.2. Aspecte transversal de les fibres per microscopia electrònica

Com es pot observar a la figura 4.4, la secció transversal de les fibres no és ben bé circular i recorda a una forma més aviat elíptica.

El lumen del jute és irregular en contraposició al del lli que és regular [Bigorra, P., 1989]. El diàmetre i el gruix de la paret primària és variable, però tot i això s'observen parets gruixudes amb un lumen gran. La grandària del lumen és molt variada al llarg d'una mateixa fibra, en els extrems de la fibra, que solen ser arrodonits, té lloc una ampliació la qual cosa dóna lloc a que les parets siguin més primes. La secció és molt irregular per tant, la superfície específica és difícil de calcular amb precissió.



**Figura 4.4 :** (a): Imatge d'un conjunt de fibres a 1000 augments; (b): Imatge d'una de les fibres aïllada a 3000 augments en la que es pot apreciar el lumen interior.

Tot i que ha estat difícil d'apreciar, de la caracterització d'un nombre apreciable de fibres i a partir del diàmetre promig de cada secció s'ha determinat el diàmetre extern i el diàmetre del lumen o canal interior. Els valors que s'han obtingut són de:  $14.3\mu\text{m}$  i  $4.5\mu\text{m}$  per el canal extern i intern respectivament.

#### 4.1.5. Espectroscopia d'infraroig i anàlisi elemental

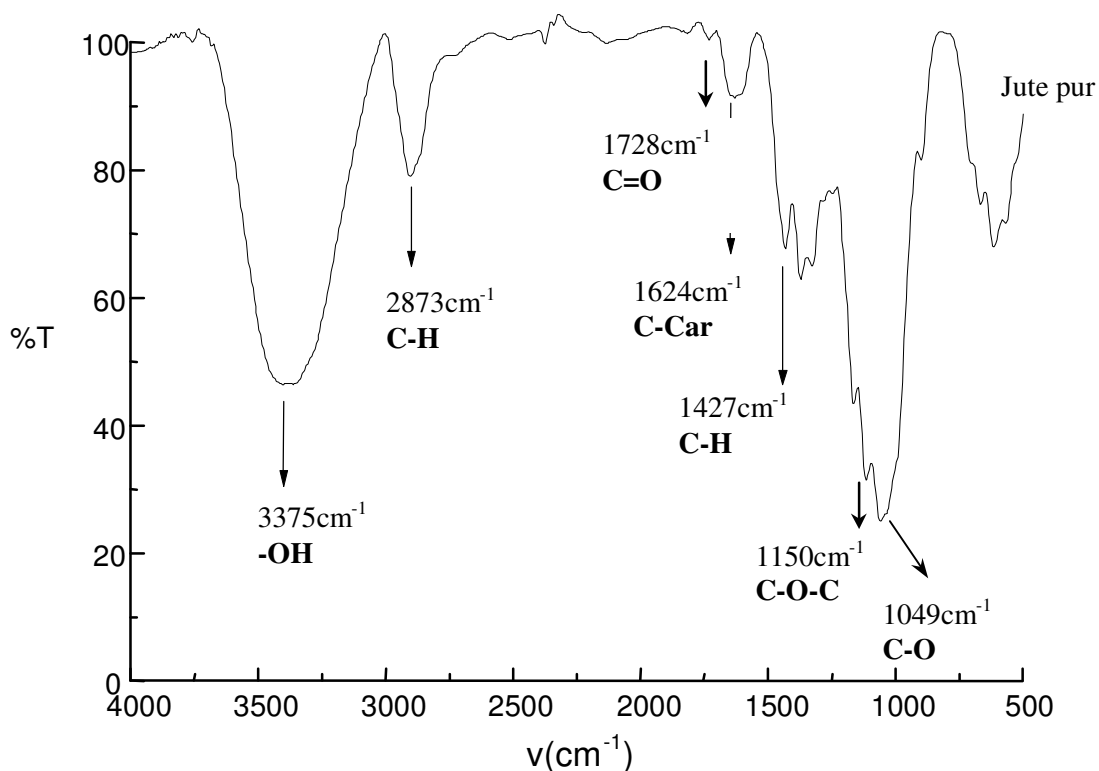
Com ja s'ha dit en l'apartat 3.5.3 del capítol de materials i mètodes, l'espectroscopia d'infraroig és una tècnica que permet identificar aquells grups funcionals que presenten bandes d'absorció en la zona de l'infraroig. La mostra s'irradia i conseqüentment determinats grups d'àtoms de la molècula analitzada absorbeixen energia provocant la seva vibració, que posteriorment és detectada.

Les bandes més característiques que s'han observat pel jute pur com es mostren en la figura 4.5 són les que corresponen a la vibració "stretching" de les funcions alcohol,  $-\text{OH}$ , de les molècules de cel·lulosa, lignina i hemicel·luloses a  $3374\text{ cm}^{-1}$  i la banda que correspon a la vibració també "stretching" de l'enllaç  $-\text{C}-\text{O}$  a una freqüència de  $1049\text{ cm}^{-1}$ .

Una altra banda característica de la fibra de jute és la de la vibració “stretching” de l’enllaç **C-H alifàtic** (grups **CH<sub>3</sub>** i **CH<sub>2</sub>**) a 2873 i a 1427  $\text{cm}^{-1}$  respectivament. També s’hi troba la banda de la vibració “stretching” asimètrica de l’enllaç **C-O-C** de les funcions eter dels polímers anteriorment anomenats, cel·lulosa, hemicel·lulosa i lignina, a 1150  $\text{cm}^{-1}$ .

Els enllaços **C-C aromàtics** presents en la lignina es manifesten pel pic que correspon a una freqüència de 1624  $\text{cm}^{-1}$  i el pic a 1728  $\text{cm}^{-1}$  mostra la presència dels grups carbonil **C=O** st de l’hemicel·lulosa.

Cal tenir en compte els enllaços per pont d’hidrogen que es donen entre els hidrogens dels grups hidroxil i els oxigens del grup eter, així com els que hi ha entre l’oxigen d’un grup hidroxil amb l’hidrogen d’un altre grup veí. Aquests enllaços provocarien un desplaçament dels valors dels grups hidroxil cap a freqüències més baixes.



**Figura 4.5 :** Espectre d’infraroig obtingut per la fibra de jute.

Els resultats obtinguts per anàlisis elemental es mostren a la taula 4.9; com es pot observar hi ha certes diferències entre la composició del jute i el valor teòric calculat per la cel·lulosa pura. Això s'explica perquè com és conegut la fibra de jute no està constituïda solament de cel·lulosa sinó que en la seva composició també hi ha quelcom d'hemicel·lulosa i restes de lignina. De tota manera, la contribució de la lignina és poca ja que com ja s'ha comprovat, la fibra està quasi del tot deslignificada.

**Taula 4.9 :** Composició elemental de la fibra i la cel·lulosa pura.

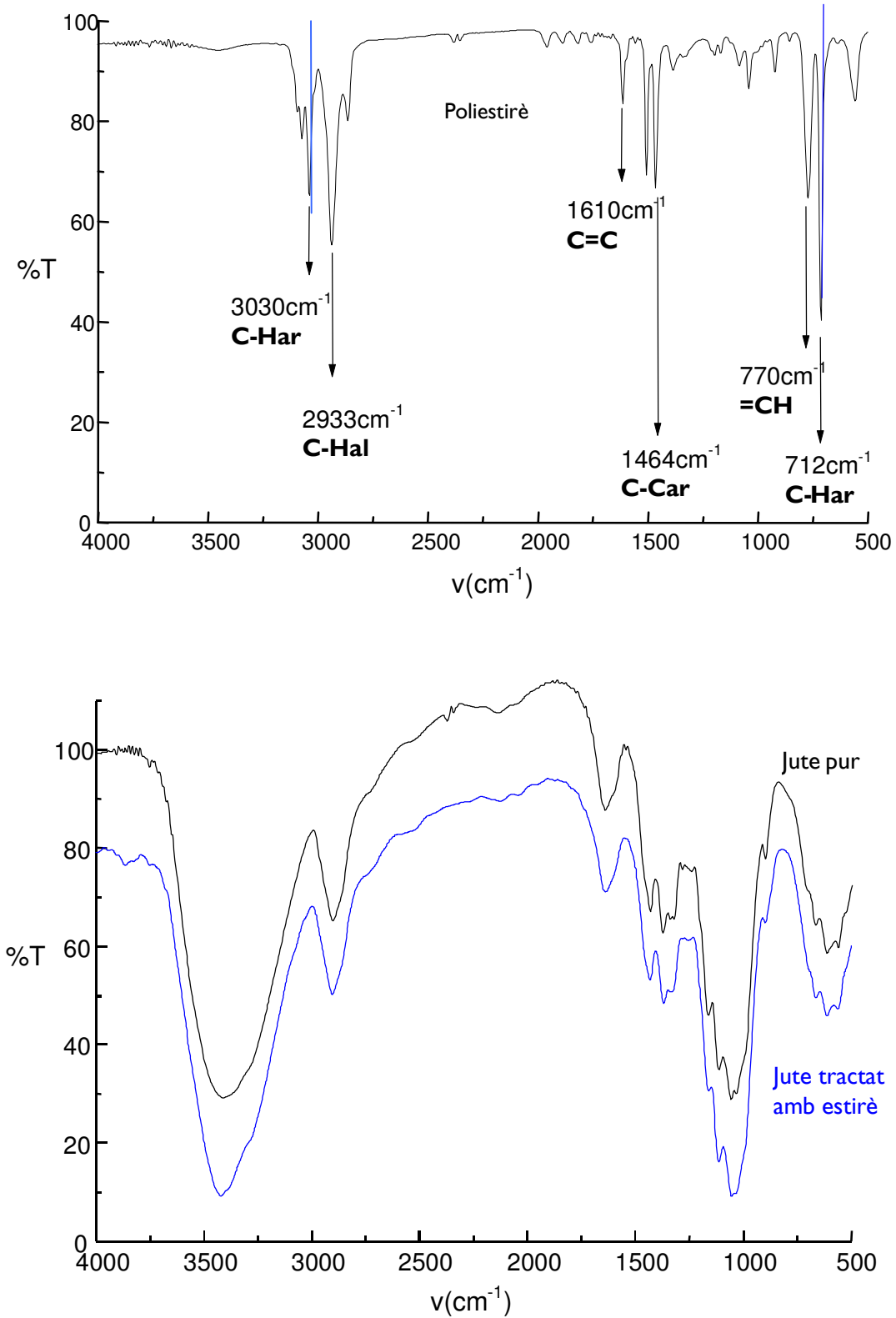
	<b>%O</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>
<b>Jute</b>	53.03	40.82	6.13
<b>Cel·lulosa pura</b>	49.38	44.44	6.17

#### **4.2. Tractament de la fibra amb estirè**

En aquest apartat es pretén comprovar l'efectivitat del tractament de la fibra de jute pura amb el monòmer estirè. Aquesta reacció si es pogués produir seria molt interessant des del punt de vista industrial. Ara bé, l'elevat caràcter hidrofílic de la fibra disminueix la capacitat de reacció amb el polímer. Per a detectar si el poliestirè ha iniciat la seva polimerització a la superfície de la fibra recobrint-la, encara que sigui lleugerament, es compara l'espectre d'infraroig obtingut per la fibra pura sense tractar amb el de la fibra tractada. Es té present l'espectre de l'estirè, de manera que si algun dels pics d'aquest es dona en la fibra tractada marcaria la diferència amb la fibra pura sense tractar i seria indicatiu de que ha estat modificada i recoberta amb el poliestirè. Si els dos espectres no mostren diferències significatives la modificació no s'ha produït.

L'anàlisi per espectroscopia d'infraroig de les fibres resultants del tractament realitzat durant 24 hores, permet comprovar l'absència de reacció entre els grups hidroxil de les unitats de cel·lulosa i els dobles enllaços presents en la molècula de monòmer (veure figura 4.6).

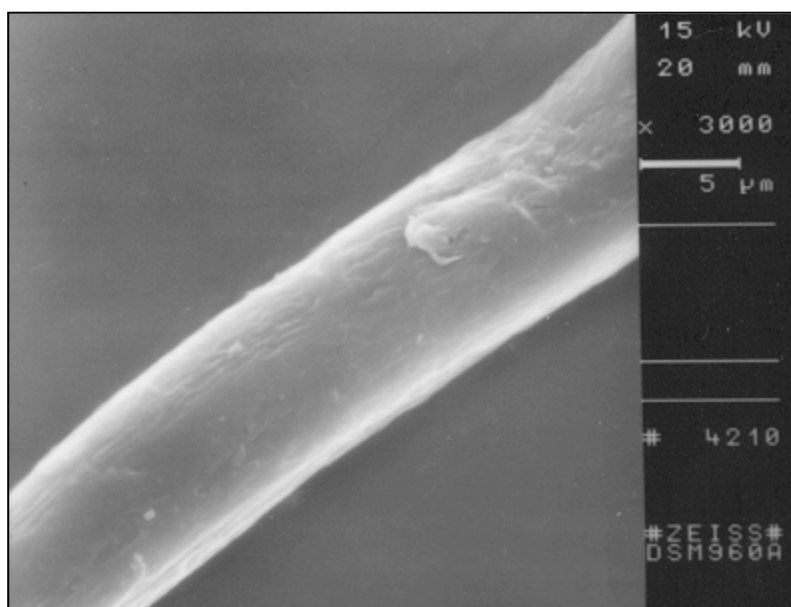




**Figura 4.6 :** (a): Espectre d'infraroig per el poliestirè; (b): Espectres de la fibra de jute i de la sotmesa a tractament amb estirè.

Tal i com es pot observar en l'espectre de la mostra de jute tractada no s'aprecia l'aparició de noves bandes, és pràcticament igual al del jute sense tractar. En cas d'haver-se produït modificació de la fibra, en l'espectre de la fibra tractada s'identificarien pics típics de grups característics de l'estirè. Entre aquests grups característics de l'estirè cal destacar: les bandes que corresponen als enllaços **C-H aromàtics** a una freqüència de  $3030\text{ cm}^{-1}$ , la que correspon a la **torsió dels hidrogens de l'anell benzènic** monosubstituït a  $712\text{ cm}^{-1}$ , la dels **dobles enllaços C-C** de l'anell de sis carbonis a  $1464\text{ cm}^{-1}$  i la del **C=C** de la funció alifàtica que substitueix l'anell a  $1610\text{ cm}^{-1}$ .

Com es pot observar a la figura 4.6 (b), els espectres de la fibra tractada i no tractada són idèntics, no apareixent en aquest últim cap dels pics anteriorment anomenats i que es poden apreciar a la figura 4.6 (a). Això indica que no hi ha hagut modificació de la fibra degut a la dificultat d'iniciar-se la reacció entre l'estirè i les fibres de jute per substitució d'un grup hidroxil de la cel·lulosa.



**Figura 4.7 :** Micrografia a 3000 augments de la fibra de jute tractada amb l'estirè monòmer.

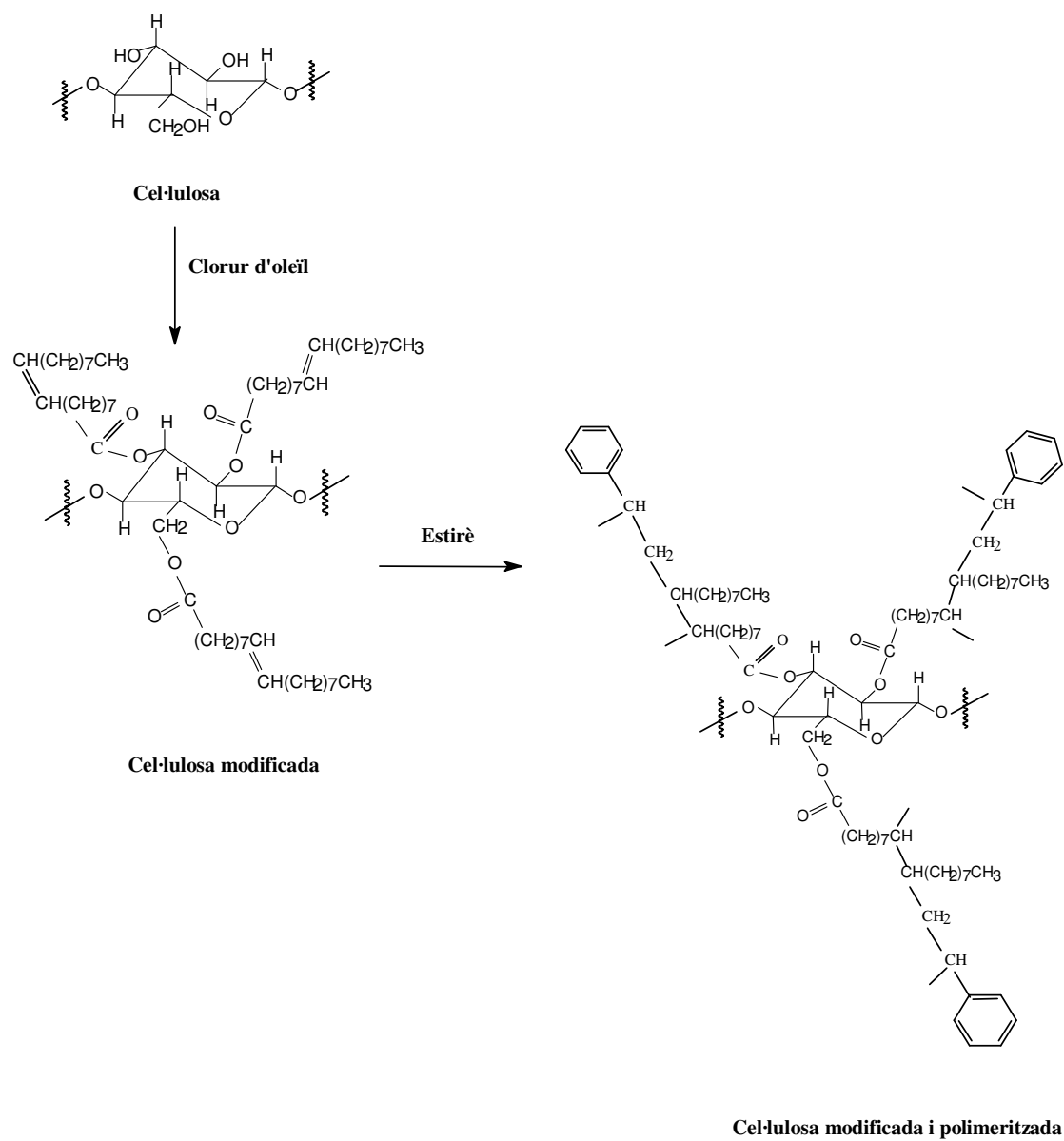
Pel que fa referència a la micrografia obtinguda per microscopia electrònica, figura 4.7, mostra una superfície llisa sense cap canvi significatiu si es compara amb la de la figura 4.2 que correspon a la micrografia de la fibra sense tractar. No s'observa cap diferència significativa que indiqui que s'ha produït la reacció.

### 4.3. Tractament amb clorur d'oleïl

L'agent d'acoblament utilitzat en aquest apartat és el clorur d'oleïl, tal i com s'ha explicat anteriorment a l'apartat 1.3, aquest agent ofereix l'avantatge de tenir dues funcions químiques reactives en la seva estructura: la funció  $-\text{COCl}$  que reacciona fàcilment amb els grups hidroxil i una insaturació alquènica capaç de ser atacada per un monòmer olefínic com l'estirè, el qual pot constituir d'element inicial de la seva polimerització. Com ja s'ha explicat en l'apartat 3.2 de materials i mètodes, fer el tractament de la fibra de jute amb el clorur d'oleïl té com a objectiu injertar la molècula de clorur als grups  $-\text{OH}$  de la superfície de la fibra i posteriorment el doble enllaç que encara conserva la molècula incorporada ser utilitzat per inicialitzar la polimerització de l'estirè en un tractament final. La figura 4.8 mostra la reacció teòrica entre les molècules de cel·lulosa i l'agent modificant, així com la posterior reacció del monòmer estirè amb la cel·lulosa modificada.

Els clorurs d'àcid són agents d'acilació molt reactius, donen lloc a les mateixes reaccions que els anhídrid d'àcid, però més ràpidament [Fox Mary Ann, 2000]. La presència del grup carbonil proporciona un lloc susceptible a l'atac nucleofílic i augmenta l'acidesa dels hidrogens units al carboni que està enllaçat a l'oxigen. En aquest tipus de reacció el clor és alliberat en forma d'ió clorur o de clorur d'hidrogen, de forma que el seu lloc el passa a ocupar un altre grup bàsic.

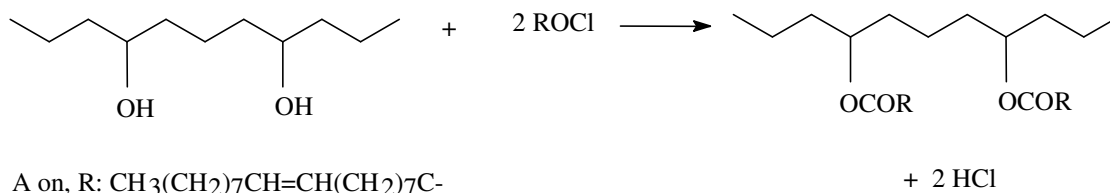
El fet d'incorporar una cadena llarga obre la possibilitat de crear un major nombre de ramificacions fet que dificultaria l'accés de determinades molècules, com per exemple les d'aigua a l'interior de la fibra. Crearia certa protecció externa, la taxa de recobriment de la fibra seria superior i per una altra banda aquestes ramificacions facilitarien l'anclatge físic amb la matriu estirènica (es crearien branques de poca polaritat que podrien interaccionar amb la matriu).



**Figura 4.8 :** Reaccions teòriques de modificació amb el clorur d'oleïl i posteriorment polimerització de l'estirè.

### 4.3.1. Test previ

En l'apartat anterior s'ha comprovat la no reactivitat entre la fibra sense tractar i el monòmer estirè. En aquest, es realitzarà un test previ per comprovar la reactivitat del clorur d'oleïl com agent d'acoblament i la fibra de jute. L'esquema simplificat es pot apreciar a la figura 4.9. La polaritat característica d'aquestes fibres deguda a la presència de les funcions alcohol, es veurà modificada per la formació d'un enllaç ester amb el clorur d'oleïl.



**Figura 4.9** : Reacció teòrica entre el clorur d'oleïl i els grups hidroxil de la fibra cel·lulòsica.

Tal i com s'ha dit en la introducció teòrica, nombrosos estudis mostren una millora pel que fa referència a les propietats de la fibra quan aquesta és tractada amb un agent d'acoblament. Com ja s'ha comentat l'objectiu és bloquejar els grups hidroxils de la fibra cel·lulòsica per augmentar la seva impermeabilitat, millorar la mullabilitat amb una matriu polimèrica i incrementar l'adhesió amb aquesta.

Degut a que aquest agent no ha estat descrit bibliogràficament en el tractament de fibres cel·lulòsiques, es realitza un test previ variant algunes de les variables no de forma sistemàtica sinó aleatòria a fi de conèixer en quines condicions és possible la reacció.

S'agafa un gram de fibra de jute secada al forn a 110°C i s'introdueix a l'interior d'un baló en atmosfera de nitrogen junt amb el clorur d'oleïl (quantitat estequiomètrica, la necessària per a reaccionar amb tots els grups hidroxil presents en la fibra).

També es pretén estudiar la influència sobre la modificació en dos solvents de naturalesa diferent: per una banda la piridina de naturalesa polar, i per una altra el diclorometà de menor polaritat. En el cas de la modificació química de la cel·lulosa, la majoria de reaccions descrites en la literatura utilitzen medis dispersius de tipus orgànic a fi de facilitar la reacció [Fernández, 1991], entre els que cal destacar: dimetilforfamida (DMF), piridina (Py), dimetilacetamida (DMA) o dimetilsulfòxid (DMSO). Amb l'addició d'aquests solvents es facilita l'accessibilitat per un bon inflament de les fibres ja que augmenta la transferència de matèria desplaçant l'equilibri de reacció cap a la formació dels productes [Chang, 1987]. El moment dipolar d'aquests dissolvents es pot apreciar a la taula 4.10.

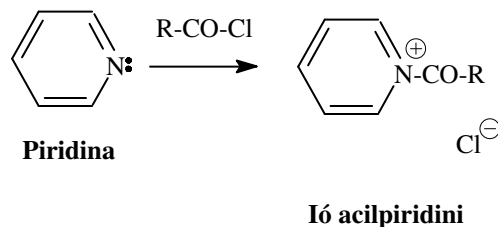
**Taula 4.10 :** Moment dipolar en unitats Debye per als solvents més comuns.

<b>Solvent</b>	<b>Moment dipolar: <math>\mu</math> (D)</b>
<b>Piridina</b>	2.21
<b>Diclorometà</b>	1.60
<b>Dimetilacetamida</b>	3.7
<b>Dimetilformamida</b>	3.82
<b>Dimetilsulfòxid</b>	3.96
<b>HCl</b>	1.109
<b>NaCl</b>	9.001

Agafant com a referència dues substàncies de polaritats extremadament diferents, àcid clorhídric i clorur sòdic, es pot comprovar pels valors de moment dipolar tabulats que els solvents més usuals presenten un valor força més elevat al donat per l'àcid. El valor que més s'apropa al mostrat pel clorhídric és el del diclorometà, per contra el que més s'allunya és el del dimetilsulfòxid.

Amb l'addició d'un solvent polar s'incrementa la superfície de contacte amb l'agent d'acoblament, així es facilita que pugui accedir més fàcilment als grups hidroxil lliures i

formar l'enllaç ester. S'utilitzarà com a solvent la piridina, compost heterocíclic que conté un parell electrònic en el nitrogen que no forma part del sextet aromàtic. Conseqüentment, pot presentar propietats bàsiques i formar sals, anomenades de piridini.



**Figura 4.10** : Formació de l'ió acilpiridini per reacció de la piridina amb un clorur d'àcid.

Degut al seu elevat caràcter bàsic i a la seva polaritat, la piridina presenta molt bones propietats com a solvent i a més és capaç d'actuar com a catalitzador (apartat 3.2.1 de materials i mètodes) i com a neutralitzant dels àcids alliberats en el medi durant la reacció, degut a que el nitrogen conté un parell d'electrons lliures és capaç d'atrapar l'hidrogen de l'àcid format neutralitzant-lo.

La piridina és un solvent que facilita la separació de càrregues dels reactius que hi són dissolts ja que la polaritat de les molècules que constitueixen el medi afavoreix la reacció que ha de tenir lloc.

Es pretén establir comparació amb els resultats que s'obtenen en el cas d'aplicar un solvent de menor polaritat com el diclorometà, la qual cosa dificultarà el progrés de la reacció. L'afinitat entre el diclorometà, de menor polaritat que la piridina i la cel·lulosa serà més petita, no obstant, és possible que la capacitat de modificació en aquest medi sigui suficient.

Per detectar la modificació ha estat utilitzada l'espectroscopia d'infraroig (FTIR) i per a quantificar-la l'anàlisi elemental.

Inicialment es va escollir una temperatura de 20°C ja que qualsevol reacció que pugui tenir lloc a temperatura ambient afavoreix la seva aplicació a nivell industrial. Les reaccions es van realitzar en presència d'un 10% de catalitzador, DMAP, respecte la quantitat de clorur d'oleïl addicionada i una relació OH-clorur d'oleïl estequiomètrica 1:1.

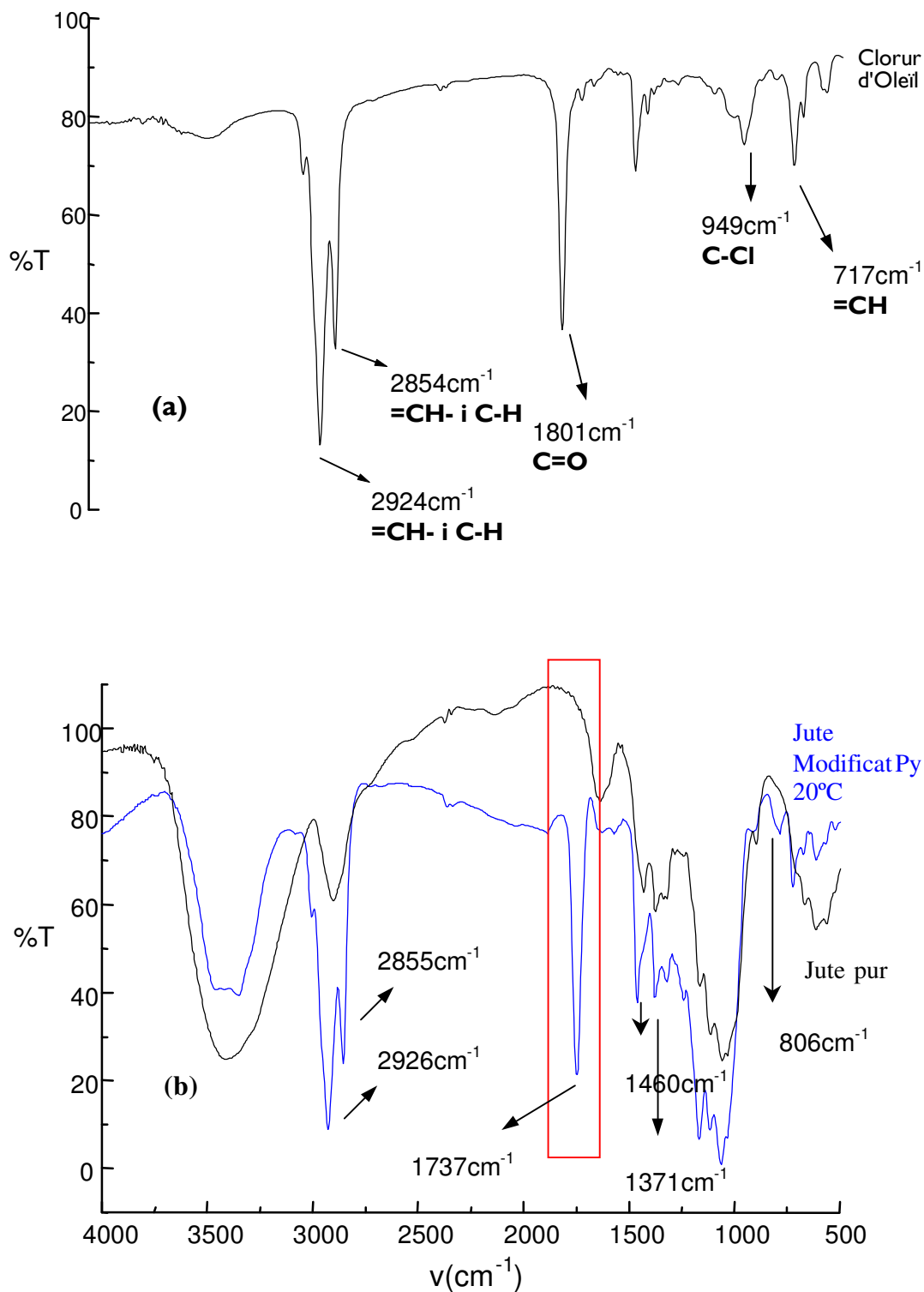
Establint comparació entre els diferents espectres estudiats: clorur d'oleïl, fibra sense tractar i fibra modificada durant 24 hores a una temperatura de 20°C utilitzant piridina com a solvent, s'observa la presència de noves bandes indicatives de la reacció amb el clorur d'oleïl com es mostra a la figura 4.11.

L'espectre de la fibra modificada permet evidenciar l'aparició de la **banda del carbonil** situada a una freqüència de 1737  $\text{cm}^{-1}$ , pic molt significatiu indicatiu de la incorporació del clorur d'oleïl a la cadena de cel.lulosa per interacció amb els grups hidroxil que hi són presents. També es dona un increment de la intensitat dels pics que corresponen a les funcions alifàtiques  $-\text{CH}_3$  a 1460 i 1371  $\text{cm}^{-1}$  (per la vibració asimètrica i simètrica respectivament) i a les  $-\text{CH}_2$  a 1420  $\text{cm}^{-1}$ . La intensificació de les bandes de la vibració "stretching" de les funcions  $=\text{CH}-$  i  $\text{C}-\text{H}$  a 2926 i 2855  $\text{cm}^{-1}$  i la presència del pic a 806  $\text{cm}^{-1}$  característica del mateix grup funcional  $=\text{CH}$ , també corroboren que s'ha produït la reacció de modificació química.

Com ja s'ha comentat en la descripció de la tècnica d'espectroscopia d'infraroig a l'apartat 5.5.4, la presència d'un àtom electronegatiu en la molècula de clorur d'oleïl provoca l'aparició de la banda del grup carbonil a una freqüència de 1801  $\text{cm}^{-1}$ ; per contra la desaparició de l'àtom de clor es pot comprovar per un desplaçament de freqüència cap a valors inferiors concretament a 1737  $\text{cm}^{-1}$  (indicatiu de la incorporació del radical del clorur d'oleïl, substituïnt els grups hidroxil lliures).

Dels resultats d'anàlisi elemental, taula 4.11, si s'analitza la mostra resultant de la reacció realitzada, el valor de modificació obtingut és d'un 29%. Del resultat es desprèn que no s'ha donat impediment estèric malgrat la llargada de la molècula de clorur d'oleïl; els resultats obtinguts indiquen que la grandària de la molècula no és un impediment en la modificació.





**Figura 4.11 :** (a): Espectre del clorur d'oleïl; (b): Espectres de la fibra de jute sense tractar i de la fibra de jute sotmesa a 24 hores de reacció a 20°C utilitzant piridina com a solvent.

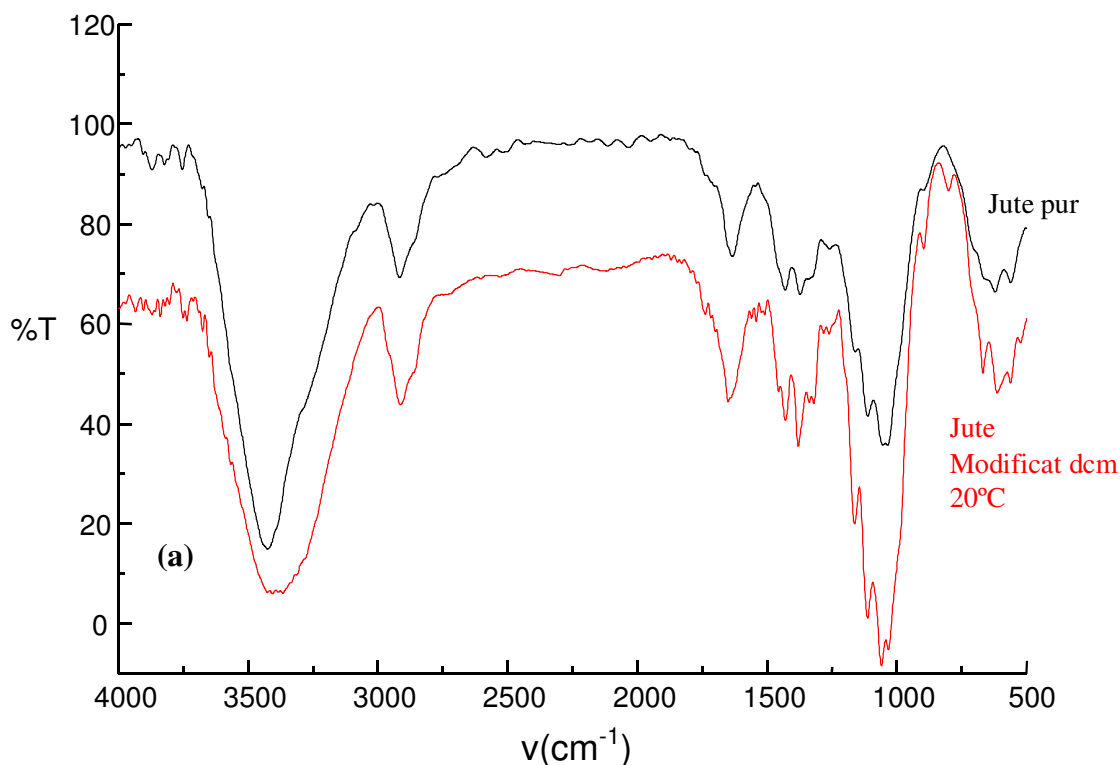
**Taula 4.11** : Percentatges de modificació obtinguts per anàlisi elemental.

	%O	%C	%H	Percentatge Mod. Molar <sup>1</sup>	Percentatge Mod. ΔC <sup>2</sup>
<b>Jute Py 24h/20°C</b>	25.88	64.83	9.29	29.33%	69.39%
<b>Jute dcm 24h/20°C</b>	52.25	41.63	6.12	0.41%	2.34%

1- Mod. molar és el percentatge de modificació molar referit al nombre de mols reaccionats

2- Mod. ΔC és el percentatge referit a l'increment de carbonis.

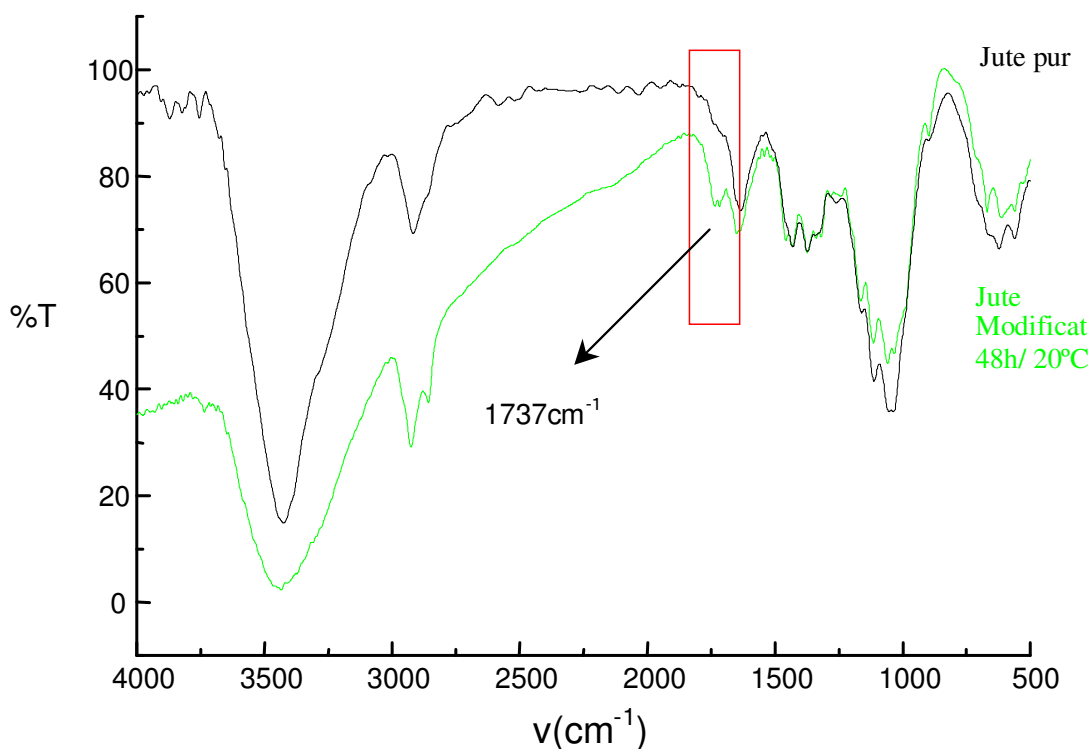
Pel que fa a la reacció utilitzant diclorometà com a solvent, aplicant les mateixes condicions utilitzades en el cas de la piridina: temperatura de 20°C, 10% de catalitzador i 24 hores de reacció, s'observa com en l'espectre de la fibra modificada no s'aprecia cap pic que indiqui que hi hagi hagut reacció, figura 4.12.



**Figura 4.12** : Espectres obtinguts per la fibra de jute sense tractar i la fibra de jute sotmesa a 24 hores de reacció a una temperatura de 20°C utilitzant diclorometà com a solvent.

L'anàlisi elemental permet quantificar el grau de modificació amb un valor del 0.41%. Valor que no esdevé suficientment elevat com per ser detectat per espectroscopia infraroja.

Conservant les condicions de reacció fins ara utilitzades, es duu a terme la reacció de modificació en diclorometà incrementant el temps de reacció fins les 48 hores.



**Figura 4.15 :** Espectres obtinguts per la fibra de jute sense tractar i per la fibra de jute sotmesa a 48 hores de reacció a una temperatura de 20°C utilitzant diclorometà com a solvent.

Utilitzant l'espectre de la fibra de jute no modificada com a referència s'observa l'aparició de la banda que correspon al grup ester la qual cosa permet evidenciar que augmentant el temps de reacció, la modificació es produeix en una major extensió.

L'increment en el grau de modificació molar és molt baix per un temps de reacció tant llarg, taula 4.12, però és un valor suficient com per apreciar la banda del carbonil introduït com es pot comprovar a la figura 4.15.

**Taula 4.12 :** Percentatge de modificació obtingut per anàlisi elemental.

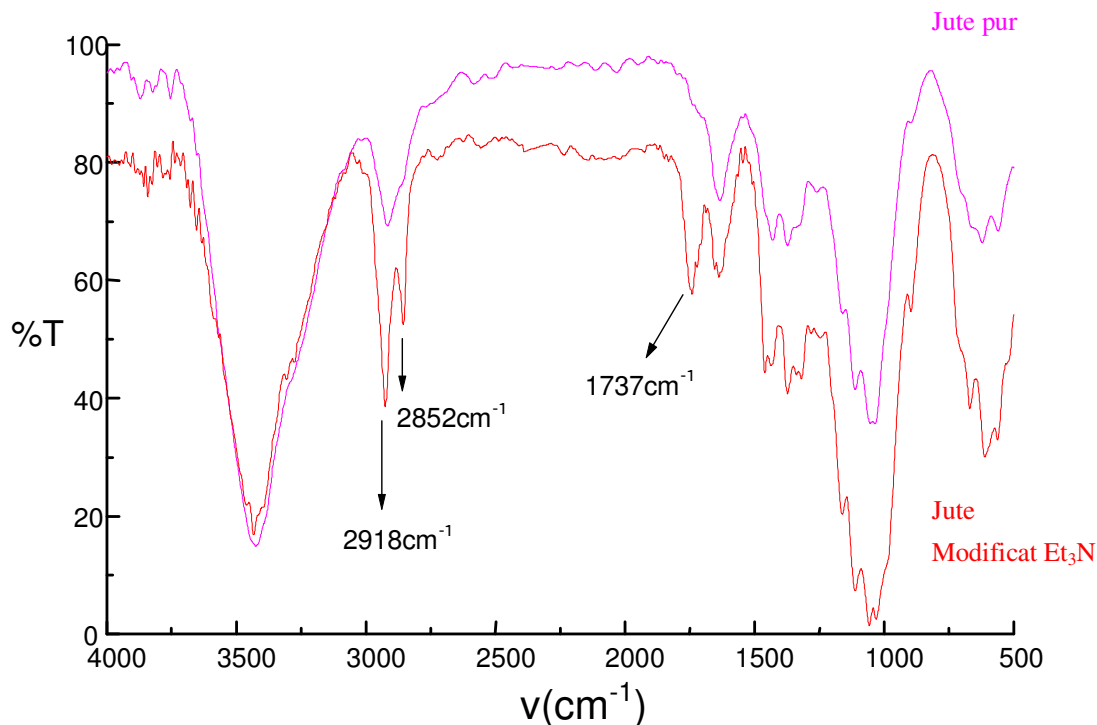
	% O	% C	% H	Percentatge Mod. molar	Percentatge Mod. ΔC
<b>Jute dcm 48h/20°C</b>	49.2	44.5	6.3	2.03%	10.64%

Probablement un temps de reacció de 48 hores sigui excessiu, per la qual cosa s'augmenta la temperatura ja que un increment d'aquesta variable pot comportar la disminució de l'anterior.

Un increment de la temperatura comporta un augment de la velocitat de reacció (ja que s'obté una major velocitat de les molècules, creixent el nombre de xocs per unitat de temps). La nova temperatura que es va provar fou la de 40°C per un temps de 24 hores, considerant que seria suficient per augmentar la modificació. Tot i això, no s'aconsegueix que augmenti el grau de modificació.

Per tal d'esbrinar les causes que podien impedir la reacció de modificació es va establir comparació amb les modificacions fetes fins ara en piridina. La primera consideració a fer radica en el fet que la piridina mostra una major polaritat i que a més és capaç d'actuar com a base, neutralitzant l'àcid clorhídric alliberat en l'assaig. Per contra, el diclorometà presenta menor polaritat, la qual cosa no afavoreix la separació de càrregues en el medi, i a més no és capaç de neutralitzar l'àcid clorhídric alliberat. Per aquest motiu, es va recórrer a l'addició d'una base en el medi quan el solvent utilitzat fos el diclorometà. La base seleccionada fou la trietilamina. El protó que s'allibera durant la reacció, necessita ser neutralitzat ràpidament a fi de desplaçar l'equilibri.

Tal i com mostra l'espectre que resulta de la fibra de jute modificada amb el clorur d'oleïl en presència de trietilamina, figura 4.16, si es compara amb el de la fibra no sotmesa a cap tractament, s'observa l'aparició de noves bandes.



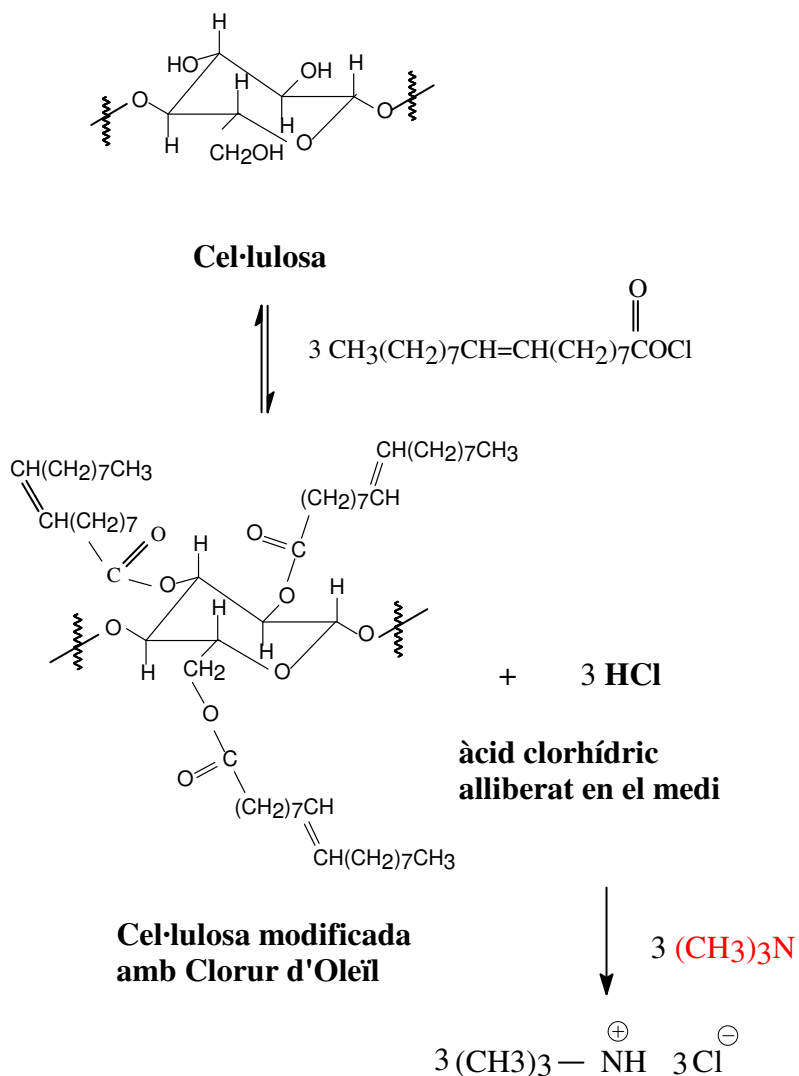
**Figura 4.16 :** Espectres obtinguts per la fibra de jute sense tractar i per la fibra de jute sotmesa a 24 hores de reacció a una temperatura de 40°C utilitzant diclorometà com a solvent i trietilamina com a base.

En aquest cas, la banda característica del grup carbonil (**C=O**) s'observa a una freqüència de 1737 cm<sup>-1</sup> confirmant la modificació química. La intensificació dels pics dels **enllaços C-H alifàtics** a uns 2918 i 2852 cm<sup>-1</sup> per incorporació d'una cadena alifàtica llarga també indiquen la reacció entre la fibra i el clorur d'oleïl. La base addicionada desplaça l'equilibri de reacció cap als productes facilitant l'obtenció de l'ester, com es pot observar a la figura 4.17. L'anàlisi elemental permet quantificar l'extensió de la reacció fins un valor de percentatge de modificació molar proper al 5%.

**Taula 4.13** : Grau de modificació molar obtingut per addició de trietilamina, segons criteris estequiomètrics i referit a l'increment de carbonis.

	<b>% O</b>	<b>% C</b>	<b>% H</b>	<b>Percentatge Mod. molar</b>	<b>Percentatge Mod. ΔC</b>
<b>Jute dcm 24h/40°C/Et<sub>3</sub>N/DMAP</b>	44.49	48.39	7.12	4.66%	21.88%

La probabilitat de reacció, basada en una bona col·lisió entre la fibra i l'agent d'acoblament, s'incrementa en presència d'un solvent que proporcioni una bona polaritat, solvent com ara la piridina. Tal i com ja s'ha comentat, mentre la piridina és capaç d'actuar com a solvent i com a base alhora, el diclorometà necessita de l'addició d'una base complementària a fi de neutralitzar l'àcid alliberat al llarg de la reacció i així desplaçar la reacció cap a la formació de l'ester que és el que realment es vol assolir.

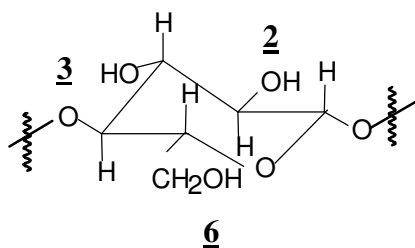


**Figura 4.17 :** Reacció que es dona entre el clorur d'oleïl i la cel·lulosa de la fibra de jute.

Com es pot comprovar, per una altra banda, els percentatges de modificació obtinguts utilitzant com a dissolvent la piridina en condicions similars, són superiors als obtinguts amb el dissolvent diclorometà. Aquesta diferència es pot explicar de la següent manera: la modificació química produeix una esterificació parcial de les funcions alcohol de la cel·lulosa, la reacció és de tipus heterogènea per la qual cosa l'accessibilitat dels grups hidroxils de la cel·lulosa és funció de la seva posició en el monòmer de glucosa. L'accessibilitat es defineix com la capacitat d'un reactiu d'acoblament per accedir als

grups hidroxil en certes condicions d'impediment estèric estructural; per tant, està lligada a la difusió de les molècules d'acoblament vers les funcions –OH.

Rowland (1969) i més recentment Joly (1995), van determinar experimentalment l'accessibilitat dels diferents grups hidroxil, la qual resta representada en la figura 4.18.

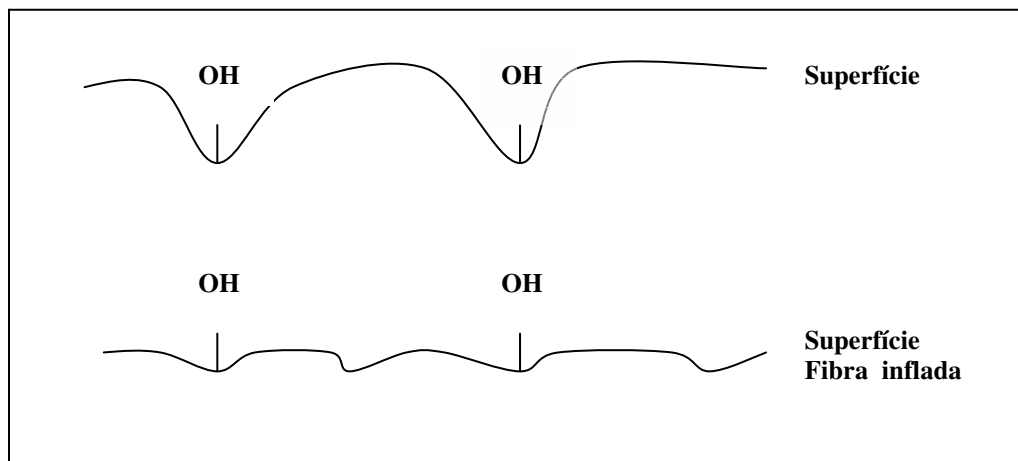


**Figura 4.18 :** Accessibilitat relativa dels diferents grups hidroxils.

Segons aquests autors, l'accessibilitat és una funció inversa de la capacitat que tenen els grups OH per a formar enllaços per pont d'hidrogen, per tant l'OH que es troba en la posició 3 serà més accessible que el que està en la posició 6 i aquests ho seran més que el que està ubicat al carboni 2. En el cas de la piridina, aquesta accessibilitat es veu incrementada degut a la propietat que té d'inflar les fibres cel·lulòsiques (veure figura 4.19). Com a conseqüència de l'inflament els grups hidroxils situats a les cavitats de la superfície rugosa, resten més exposats a l'atac per part de les molècules de reactiu. Per contra, el diclorometà no facilita aquest inflament, com tampoc la separació de càrregues de les molècules que intervenen en la reacció.

Per tant, la polaritat del solvent així com l'eliminació de la molècula residual d'àcid clorhídric, són dos aspectes molt importants que afecten de forma considerable l'extensió de les reaccions.





**Figura 4.19 :** Esquema representatiu de la major accessibilitat a la cel·lulosa.

#### **4.3.2. Influència de les variables de reacció a partir de les tècniques d'infraroig i anàlisi elemental**

Un cop comprovada la viabilitat del procés de modificació es realitza un estudi dels diferents factors que poden influenciar en la reacció. En aquest punt i un cop comprovat que pel diclorometà, la temperatura ambient no permetia assolir un grau de modificació apreciable, es va decidir treballar a una temperatura de 40°C pel solvent diclorometà i a una de 60°C per la piridina.

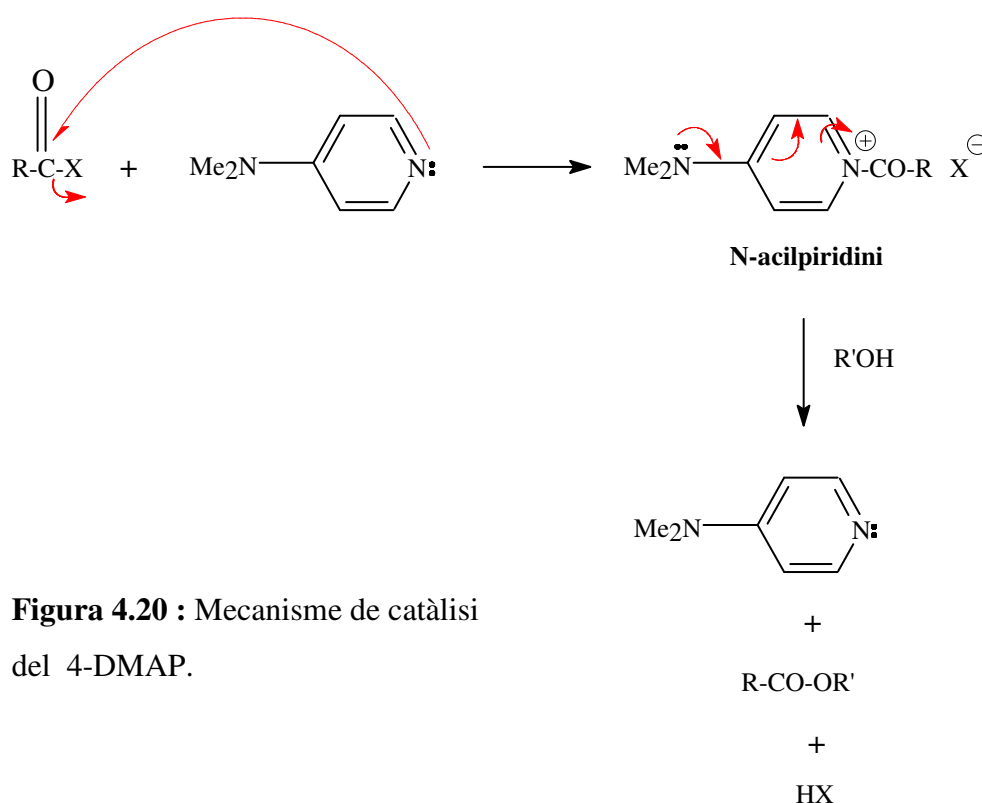
La temperatura de 40°C es va escollir per ser la d'ebullició del clorur de metilè i la de 60°C perquè malgrat que la reacció a 20°C en piridina funciona, pujar a una temperatura superior pot escurçar significativament el temps de reacció.

També i degut a que els resultats milloren en presència de trietilamina, es decideix addicionar-la en aquelles reaccions en que s'utilitza el diclorometà com a solvent.

### 4.3.2.1. Influència de la quantitat de catalitzador

Les reaccions que han estat realitzades en els apartats anteriors utilitzaven un 10% de catalitzador en el medi. Com és conegut, la velocitat de reacció està determinada principalment per la naturalesa dels reaccionants, però existeixen d'altres factors que també hi influeixen, entre els que es pot destacar la concentració dels reactius, com es veurà més endavant, i certs compostos que tot i no intervenir pròpiament en la reacció l'afavoreixen considerablement: els catalitzadors. Per tant, una de les variables estudiades ha estat la presència de catalitzador ja que el seu ús afavoreix la cinètica de reacció. La seva presència disminueix l'energia d'activació i augmenta la velocitat de reacció, permetent treballar a temperatures més baixes i temps més curts per una mateixa conversió.

El catalitzador escollit ha estat la 4-dimetilaminopiridina (4-DMAP), compost capaç de formar l'intermedi de reacció anomenat ió acilpiridini, figura 4.20, reactiu amb els anhídrids d'àcid i clorurs, la qual cosa el fa idoni com a catalitzador nucleofílic en l'acilació d'amines i fenols sovint molt substituïts. L'elevada activitat catalítica d'aquest compost és conseqüència de l'estabilitat termodinàmica i de la reactivitat de l'intermedi N-acilpiridini amb els grups hidroxil de la fibra.



**Figura 4.20 :** Mecanisme de catàlisi del 4-DMAP.

Esdevé un bon catalitzador per a processos d'acilació, als quals proporciona una activitat catalítica superior vers les reaccions realitzades només en piridina [Connors, K. A. i Albert, K. S., 1973 ]. La formació de l'intermedi de reacció, condueix cap a la formació de l'enllaç ester.

A fi de conèixer la influència del catalitzador, s'ha tractat la fibra amb el mateix agent (clorur d'oleïl) en les mateixes condicions però variant solament la concentració de DMAP addicionada, és a dir 24 hores, 40 i 60°C per diclorometà i piridina respectivament i amb una relació OH-agent d'acoblament estequiomètrica. Les concentracions de catalitzador investigades han estat: sense catalitzador, amb un 1 i un 10% de catalitzador respecte la quantitat de clorur d'oleïl.

A la taula 4.14 es mostren els resultats obtinguts per anàlisi elemental dels tres assajos, confirmant la influència positiva del DMAP. S'observa com la modificació química augmenta amb la concentració de catalitzador, la qual cosa indica que si es volen obtenir modificacions importants en un temps raonable és necessària la seva presència.

**Taula 4.14 :** Resultats obtinguts per anàlisi elemental en funció de la concentració de catalitzador.

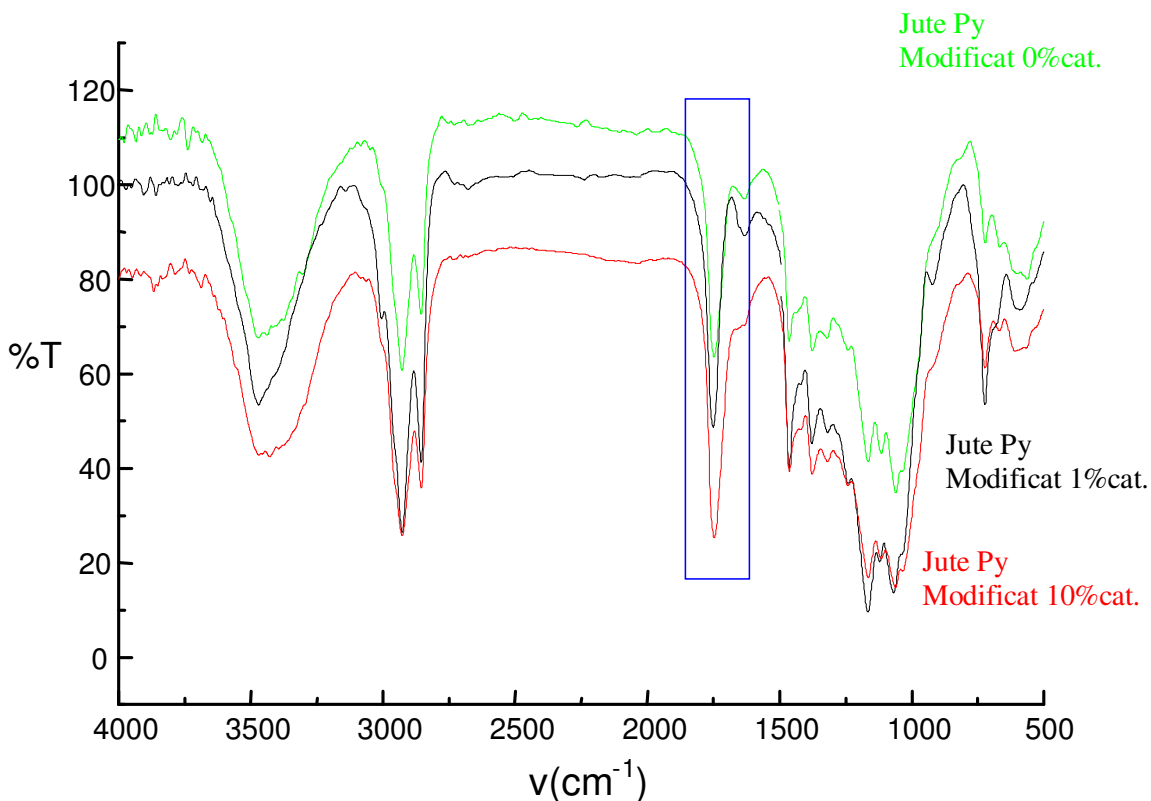
	Dissolvent	% O	% C	% H	Percentatge Mod. molar	Percentatge Mod. ΔC
<b>Absència</b>	<b>Diclorometà</b>	51.34	42.43	6.23	0.84%	4.88%
<b>DMAP</b>	<b>Piridina</b>	32.21	59.56	8.23	17.40%	54.16%
<b>1%</b>	<b>Diclorometà</b>	49.84	43.68	6.48	1.54%	8.27%
<b>DMAP</b>	<b>Piridina</b>	25.21	65.53	9.26	31.51%	71.42%
<b>10%</b>	<b>Diclorometà</b>	44.50	48.39	7.11	4.66%	21.88%
<b>DMAP</b>	<b>Piridina</b>	21.57	68.55	9.88	43.60%	80.14%

La presència de catalitzador repercuteix en el percentatge de modificació de les fibres que deriven de la reacció, degut a que aquest compost proporciona un intermedi reactiu especialment activat. El catalitzador s'encarrega de canviar l'energia d'activació de la reacció i per tant incrementa la velocitat de reacció permetent obtenir graus de modificació superiors per un mateix temps. L'efecte catalític que la piridina és capaç de proporcionar encara es pot incrementar amb l'addició del 4-DMAP, ja que la funció dimetilamino característica d'aquest compost actúa com a substituïent electrodonador incrementant la nucleofilicitat i basicitat del nitrogen de la piridina [Carey, F. A., 1991]. La incorporació del DMAP en el procés d'acilació de les funcions alcohol de la cel·lulosa en diclorometà permet accelerar la reacció, però tot i això degut a la naturalesa poc polar del medi no es té l'estabilitat que es tindria en un de polar com la piridina.

Pel que fa a l'espectroscopia d'infraroig és possible observar la presència de la banda de **l'enllaç O-CO**. La reacció d'esterificació proporciona la formació d'un nou enllaç per la incorporació del clorur d'oleïl en la fibra. A més a més, pel fet d'incorporar una cadena de longitud força elevada, s'observa un increment en les bandes que corresponen als enllaços **C-H alifàtics**, com es pot apreciar a la figura 4.21.

En el cas d'utilitzar la piridina com a solvent la reacció de modificació avança però sense mostrar canvis espectaculars si es compara amb la reacció en la que no s'utilitza el catalitzador (figura 4.21). Això, segurament és degut a l'activitat catalítica que ella mateixa és capaç d'exercir ja que tal i com s'ha dit anteriorment és un solvent polar que facilita la separació de càrregues exercint una acció favorable en aquelles reaccions que impliquen un trencament heterolític de l'enllaç, fent en aquest aspecte les funcions de catalitzador.

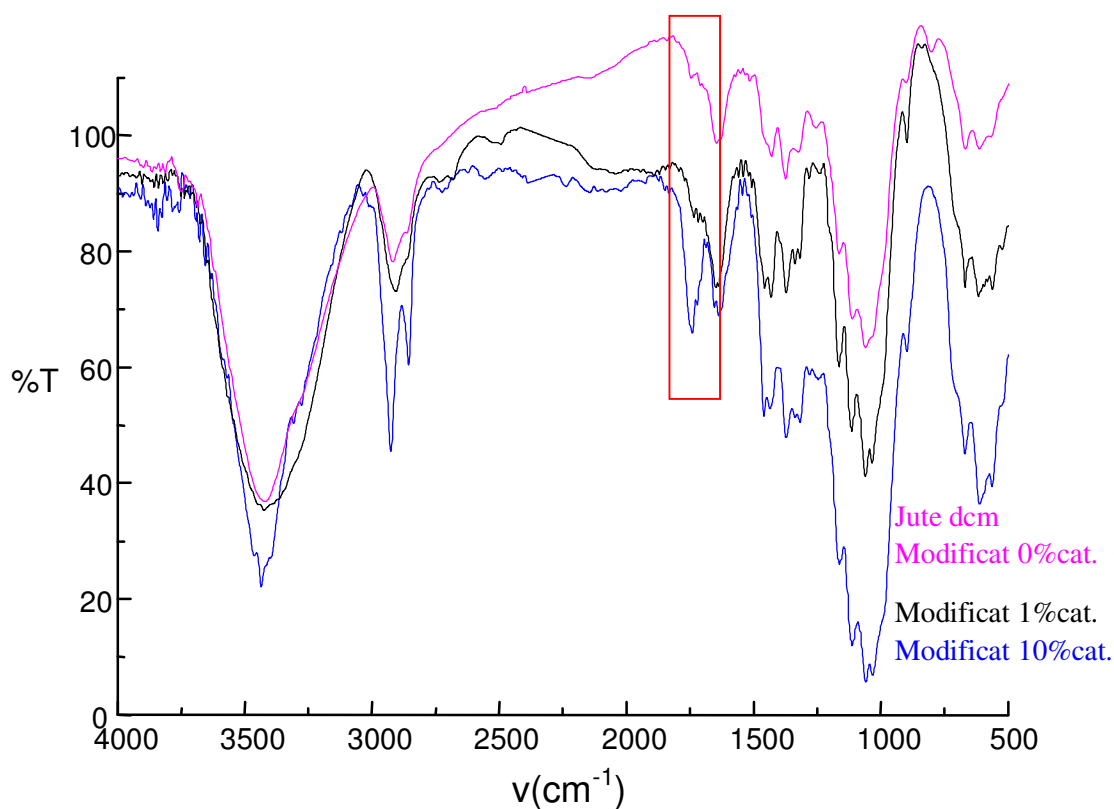
En el cas d'utilitzar el diclorometà com a solvent, figura 4.22, sí que s'observen canvis molt significatius, a mesura que s'incrementa el percentatge de catalitzador addicionat, major és la intensitat de la banda del carbonil introduït. El grau de modificació assolit és bastant més superior per la qual cosa es dedueix que en el cas d'aquest solvent la influència del catalitzador és força més accentuada.



**Figura 4.21 :** Espectres d'infraroig obtinguts per la fibra tractada durant 24 hores a 60°C utilitzant una relació OH-clorur d'oleïl 1:1 sense catalitzador i en presència d'un 1 i un 10% en piridina com a solvent.

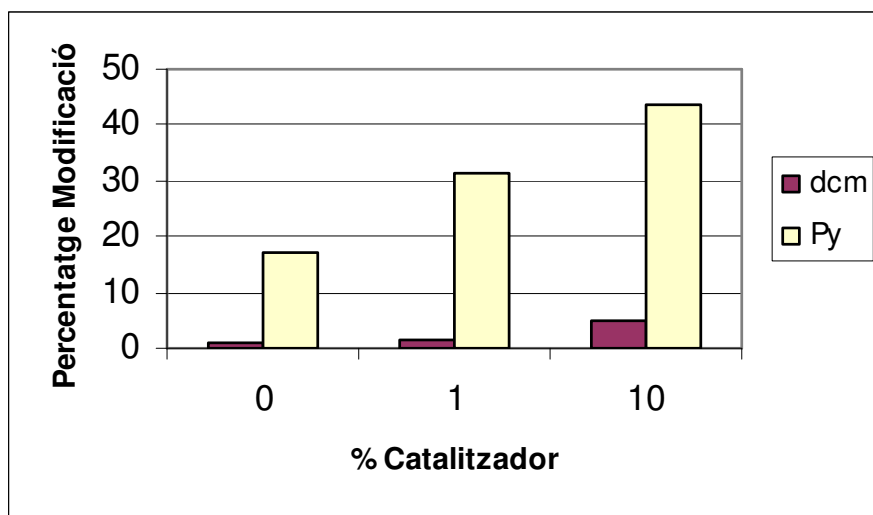
Si s'observen els graus de modificació molar, en el cas d'utilitzar diclorometà s'assoleix un percentatge del 1% per a la reacció en que no s'utilitza catalitzador, mentre que per la piridina i per condicions equivalents s'arriba a un percentatge del 17%. Per aconseguir un increment de l'ordre del 4% en el cas del diclorometà i de l'ordre d'un 24% en el cas de la piridina, és necessari addicionar un 10% de catalitzador.

A la vista dels resultats, es dóna com a bona la hipòtesis de que, com ja s'ha dit en el capítol de materials i mètodes, el catalitzador interacciona amb el clorur d'oleïl, formant un intermedi actiu que reacciona més fàcilment amb els grups hidroxils de les fibres cel·lulòsiques.



**Figura 4.22 :** Espectres d'infraroig obtinguts per la modificació durant 24 hores amb trietilamina, a 40°C i utilitzant una relació OH-clorur d'oleïl estequiomètrica en presència d'un 1 i un 10% de catalitzador, i en absència d'aquest, en diclorometà com a solvent.

La representació gràfica dels graus de modificació obtinguts vers el tant per cent de catalitzador addicionat, veure figura 4.23, permet comprovar que la tendència que segueixen els dos solvents és la mateixa, l'increment en el grau de modificació és superior per una major quantitat de catalitzador. De totes maneres, bibliogràficament es recomana treballar amb percentatges de catalitzador baixos, motiu per el qual valors superiors al 10% han estat descartats.



**Figura 4.23** : Percentatge de modificació en funció de la quantitat de catalitzador addicionada per els dos solvents emprats.

#### 4.3.2.2. Influència del temps de reacció

En aquest apartat s'estudia la influència del temps de reacció en el grau modificació per els dos solvents utilitzats, piridina i diclorometà. S'abarquen intervals de temps des d'una hora i fins a una setmana.

Com en tots els casos s'utilitza un gram de fibra, un 10% de catalitzador, un volum de dissolvent de 40mL i la quantitat de clorur d'oleïl corresponent a l'estoquiometria amb els grups hidroxil de la fibra.

Com ja s'ha vist en l'apartat 4.4.1, les reaccions avancen més ràpidament en presència de catalitzador, és per aquest motiu que es decideix la seva utilització, en un percentatge del 10%, en els assajos posteriors. Quan s'utilitza diclorometà com a solvent s'introdueix també trietilamina ja que la reacció de modificació, com s'ha comprovat anteriorment, millora.

Per tal d'analitzar l'efecte del temps es representen els valors de grau de modificació dels experiments realitzats amb el clorur d'oleïl en diclorometà, taula 4.15. Es pot apreciar com l'augment del temps de reacció permet aconseguir majors percentatges de modificació. El menor temps utilitzat és el de 3 hores i ofereix els valors de grau de modificació més baixos.

Inicialment l'augment és força lent, de l'ordre d'un 1 a un 5%, mentre que a partir de les 24 hores s'incrementa d'un 5 a un 15%. S'observa que temps superiors a les 24 hores mostren resultats de grau de modificació molar i de grau de modificació referit a l'increment de carbonis força elevats.

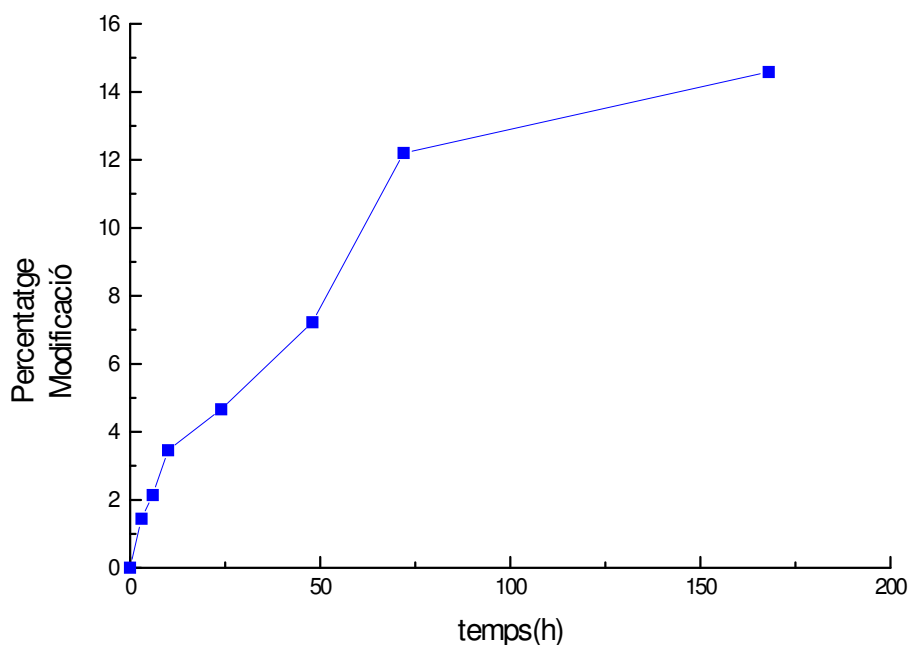
**Taula 4.15 :** Resultats de modificació obtinguts utilitzant diclorometà com a solvent amb una relació grups hidroxil-clorur d'oleïl estequiomètrica i presència de trietilamina.

<b>Reacció</b>	<b>Temps (h)</b>	<b>%O</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>Percentatge Mod. molar</b>	<b>Percentatge Mod. ΔC</b>
<b>1</b>	3	49.98	43.51	6.51	<b>1.44%</b>	<b>7.77%</b>
<b>2</b>	6	48.74	44.69	6.57	<b>2.14%</b>	<b>11.18%</b>
<b>3</b>	10	46.66	46.71	6.63	<b>3.45%</b>	<b>17.02%</b>
<b>4</b>	24	44.50	48.39	7.11	<b>4.66%</b>	<b>21.88%</b>
<b>5</b>	48	42.04	51.47	6.49	<b>7.22%</b>	<b>30.78%</b>
<b>6</b>	72	36.01	56.06	7.94	<b>12.20%</b>	<b>44.05%</b>
<b>7</b>	168	35.52	57.79	6.69	<b>14.58%</b>	<b>49.05%</b>

Per avaluar l'efecte del temps de reacció es mostra el gràfic 4.23 que permet visualitzar la variació experimentada pel grau de modificació. Es comprova un augment progressiu del percentatge a mesura que s'incrementa el temps de reacció. En l'interval corresponent, a les 10 primeres hores l'augment en el percentatge de modificació és molt acusat, a partir d'aquí és menys important i a temps elevats les variacions van disminuint.



El gràfic representat a la figura 4.23, evidencia que durant les primeres 72 hores la interacció fibra-clorur d'oleïl millora considerablement. A partir d'aquest temps l'increment ja no és tant significatiu.



**Figura 4.23** : Modificació de la fibra amb clorur d'oleïl utilitzant diclorometà com a solvent.

L'espectroscopia d'infraroig permet observar l'evolució de la banda del grup carbonil a mesura que s'incrementa el temps de reacció (veure figura 4.24). Una major presència de funcions alcohol modificades dóna lloc a que l'absorció a l'infraroig per part dels grups carbonil formats sigui superior.



**Figura 4.24 :** Espectres que mostren l'evolució del procés de modificació vers el temps en el solvent diclorometà.

Si el solvent utilitzat és la piridina, els valors que s'obtenen són els que es mostren a la taula 4.16.

**Taula 4.16 :** Resultats utilitzant la piridina com a solvent.

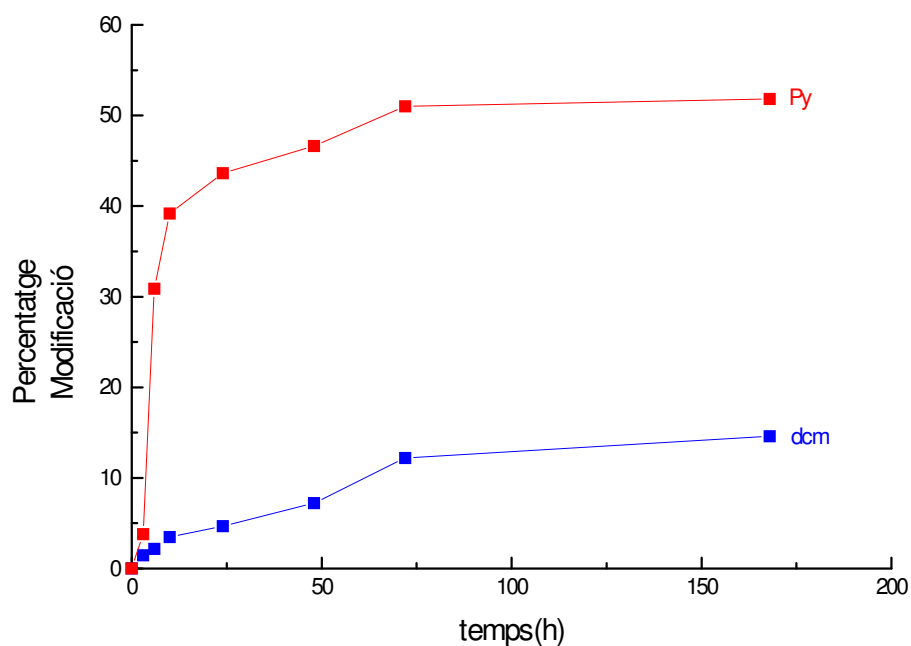
Reacció	Temps (h)	%O	%C	%H	Percentatge Mod. molar	Percentatge Mod. ΔC
1	3	46.04	47.19	6.77	3.78%	18.41%
2	6	25.26	65.33	9.41	30.87%	70.39%
3	10	22.67	67.58	9.75	39.15%	77.34%
4	24	21.57	68.55	9.88	43.60%	80.14%
5	48	21.33	69.13	9.54	46.60%	81.82%
6	72	20.47	69.89	9.64	50.98%	84.02%
7	168	20.05	70.02	9.93	51.79%	84.19%

En aquest cas, els valors assolits són molt més elevats. De totes maneres, a mesura que s'incrementa el temps de reacció amb el clorur d'oleïl, la mostra que s'obté com a resultat del procés esdevé visualment cada vegada més alterada. La bona aparença inicial al tacte es perd, obtenint una fibra menys esponjosa i més dispersa. Això és degut a una reducció de la polaritat de la fibra per la modificació d'una gran part dels grups hidroxil que hi són presents, disminuint les forces d'atracció canviant el seu aspecte extern.

Les fibres passen a ser més hidrofòbiques, reduint-se la capacitat de formar enllaços per pont d'hidrogen entre elles i amb d'altres molècules de caràcter polar. Aquesta hidrofobicitat es comprova en els assajos de flotabilitat, els resultats dels quals es presenten a l'apartat 4.3.5. En els assajos s'analitza el comportament de les fibres al posar-les en contacte amb un solvent polar, l'aigua. El comportament observat durant les primeres 48 hores ha estat pràcticament el mateix per a totes elles, és a dir a diferència de les fibres que no han estat tractades, les modificades es mantenen a la superfície de l'aigua sense ser mullades per aquesta. Un cop superat aquest temps, les fibres modificades a 3 hores

comencen a submergir-se lleugerament i la resta continuen a la mateixa alçada inicial. A partir del moment en que l'aigua comença a penetrar les fibres, aquestes inicien els seu descens enfonsant-se progressivament fins arribar al fons. Les restants fibres, amb temps de reacció igual o superior a les 6 hores, no experimenten cap canvi fins superats els 7 dies de contacte, llavors es dona la dispersió de les fibres afavorint la penetració d'aigua en el seu interior amb el conseqüent enfonsament.

L'evolució del percentatge de modificació amb el temps de tractament segons s'hagi utilitzat piridina o diclorometà com a dissolvent, es pot apreciar a la figura 4.25.

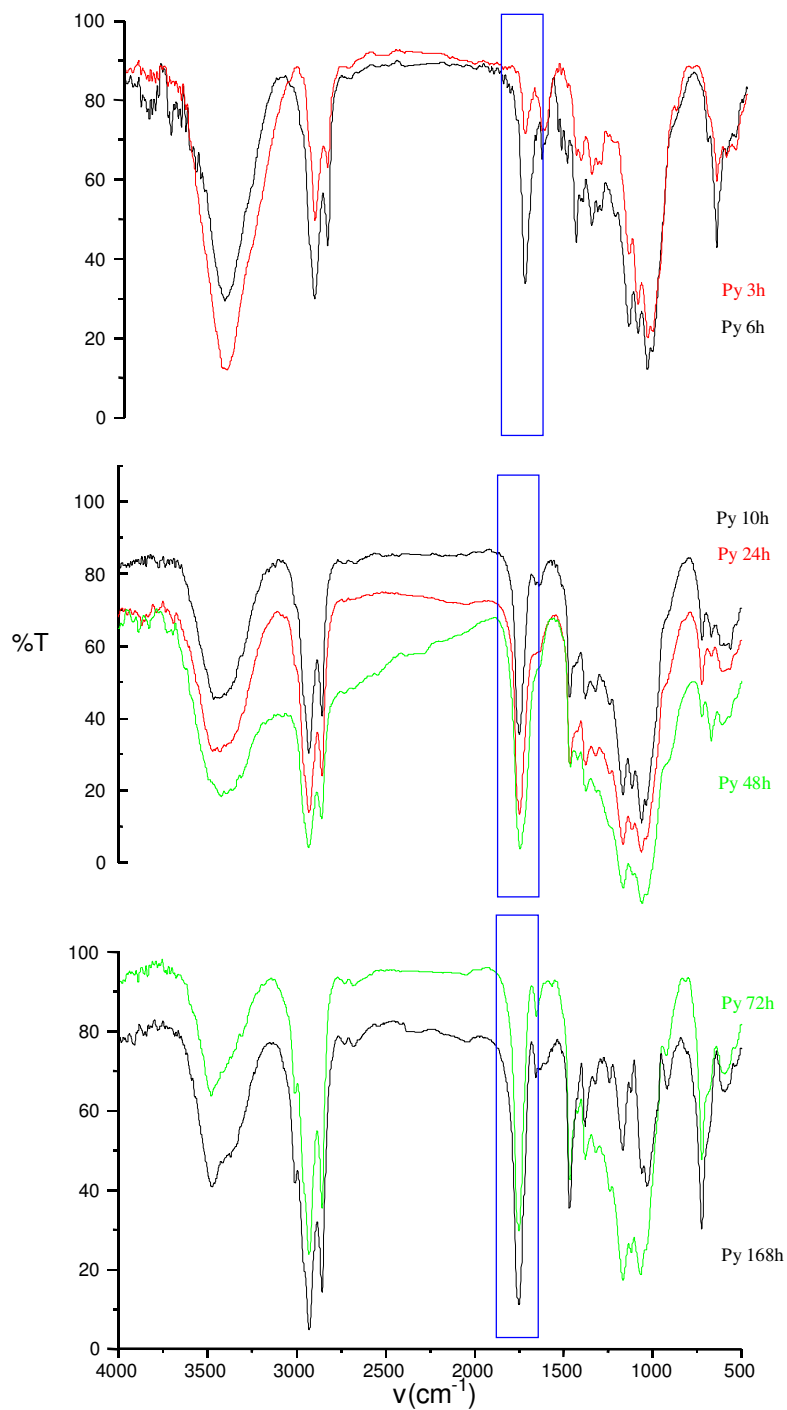


**Figura 4.25** : Modificació de la fibra en clorur d'oleïl, en piridina i diclorometà com a solvents.

A l'igual que pel diclorometà, si s'utilitza piridina s'observa un increment del grau de modificació vers el temps de reacció. En aquest cas, l'increment dins l'interval de temps que correspon a les 48 primeres hores és força més pronunciat. Per contra, un cop superat aquest temps la tendència a l'increment esdevé més baixa, gairebé no s'observa canvi, la variació en el valor de grau de modificació molar és de l'ordre d'un 1 a un 4%. Tal i com es pot observar en la figura 4.25, la variació que sofreix el grau de modificació és molt més

apreciable en el cas de la piridina. Les diferències pel que fa a percentatges finals de modificació molar entre les diverses reaccions dutes a terme són menys pronunciades pel diclorometà, concretament de les 3 a les 168 hores es produeix una variació del 14% i en canvi per la piridina aquesta variació passa a ser del 48%.

A la figura 4.27 es mostren els espectres obtinguts per espectroscopia d'infraroig per transformada de Fourier, a on la banda del carbonil tal i com era d'esperar, apareix molt més pronunciada a mesura que el temps de reacció augmenta.



**Figura 4.27** : Espectres que mostren l'evolució del procés de modificació vers el temps en el solvent piridina.

Donat que ja s'ha vist l'efecte provocat per un increment en el temps de reacció es proven dues reaccions més, aquesta vegada a una hora utilitzant la piridina com a solvent i a vuit

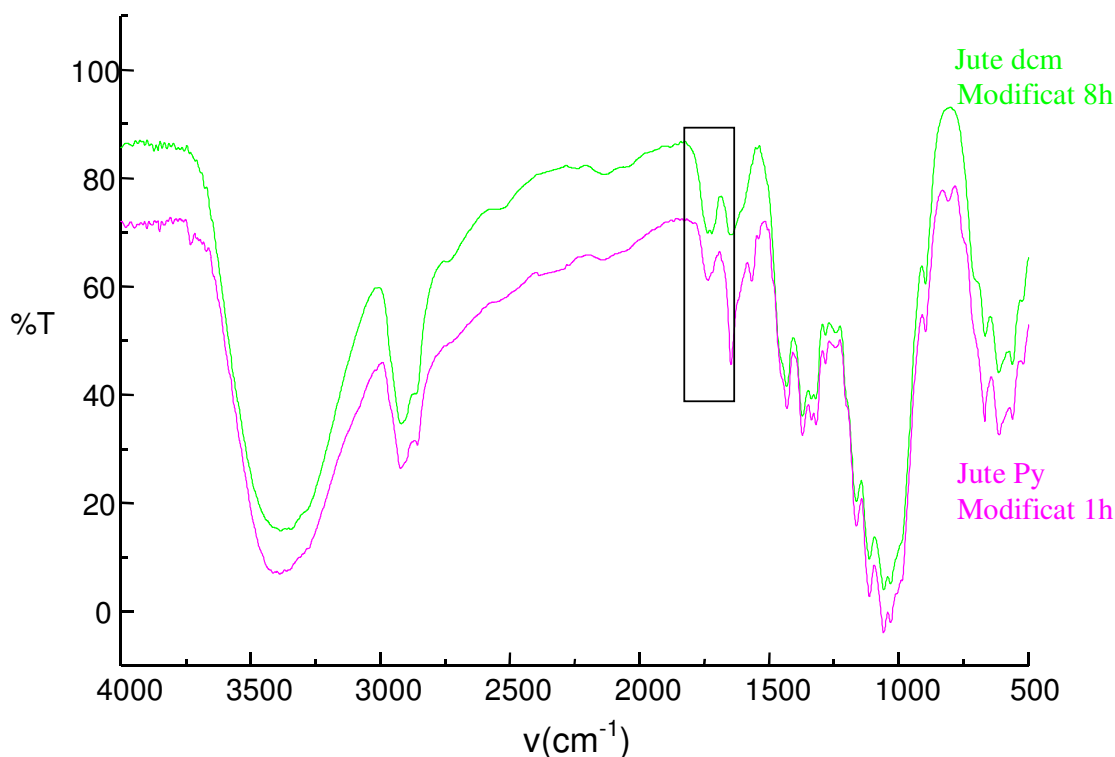
hores en el cas del diclorometà. Els resultats que s'obtenen són valors d'un 2 i un 3% de modificació respectivament (veure taula 4.17).

**Taula 4.17 :** Grau de modificació obtingut per anàlisi elemental.

	%O	%C	%H	Percentatge Mod. molar	Percentatge Mod. ΔC
<b>Jute dcm 8h/40°C</b>	47.58	45.73	6.69	2.80%	14.19%
<b>Jute Py 1h/60°C</b>	48.58	44.99	6.43	2.33%	12.05%

Els dos valors de modificació molars obtinguts acotant el temps de reacció, volten el grau de modificació descrit per Rowland (1972), valor d'un 2% que implica una modificació dels grups hidroxils més accessibles que es corresponen amb els que es troben a nivell superficial. Joly (1995) comenta que aquest percentatge pot abarcar alguns grups interns si el reactiu utilitzat és de tamany petit, tal i com succeeix en el cas del clorur d'oleïl.

La reacció amb el clorur d'oleïl es manifesta (figura 4.28) per l'aparició del pic a  $1737\text{cm}^{-1}$  característic del carbonil de l'ester.



**Figura 4.28** : Comparació entre els espectres de la fibra de jute modificada en piridina durant un temps d'una hora i en diclormetà durant un temps de 8h.

#### 4.3.2.2. Influència de la concentració de clorur d'oleil

Degut a que la reacció és de tipus heterogènia, i que a més els grups  $-\text{OH}$  no són fàcilment accessibles, és possible facilitar el procés de modificació amb una major concentració del reactiu en el medi utilitzat en l'assaig. La difusió dels reactius ve controlada per les condicions de reacció, la viscositat del medi (funció de la massa molar dels reactius implicats, de la temperatura i de la concentració) i en particular per la naturalesa del solvent (distingint entre aquells líquids capaços d'inflar o no la fibra cel·lulòsica). Donat que una de les variables que pot influenciar és la concentració, en aquest apartat s'avaluarà com afecta aquesta sobre el grau de modificació. També i degut a que el solvent és la substància present en major quantitat, s'avaluarà com afecta sobre el grau modificació la quantitat de solvent, al passar de 40 a 80mL per gram de fibra.

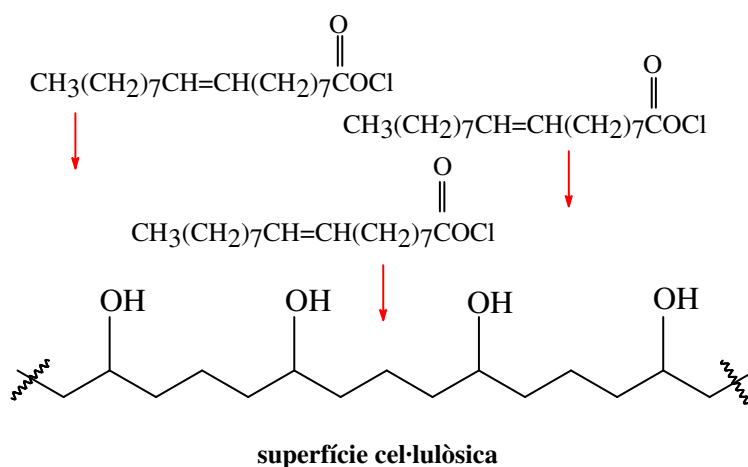


#### 4.3.2.3.1. Influència de la quantitat de reactiu

Pel que fa referència a la quantitat adicionada d'agent d'acoblament, tots els autors utilitzen concentracions en excés per afavorir el desplaçament de la reacció en el sentit de la modificació.

Les reaccions de modificació s'han dut a terme amb dues concentracions de reactiu. En primer lloc s'ha utilitzat la quantitat necessària per reaccionar amb tots els grups hidroxils teòrics presents en un gram de fibra. En segon lloc, la quantitat utilitzada ha sigut la necessària per a modificar només el 10% de grups teòrics presents en la mateixa quantitat de fibra. En ambdòs casos s'ha utilitzat un 10% de catalitzador.

Les variables de reacció són les mateixes per els dos solvents estudiats a excepció de la temperatura de reacció que en el cas de la piridina és de 60°C i per el diclorometà de 40°C.



**Figura 4.28** : Atac per part de les molècules de clorur d'oleïl a la superfície de la fibra.

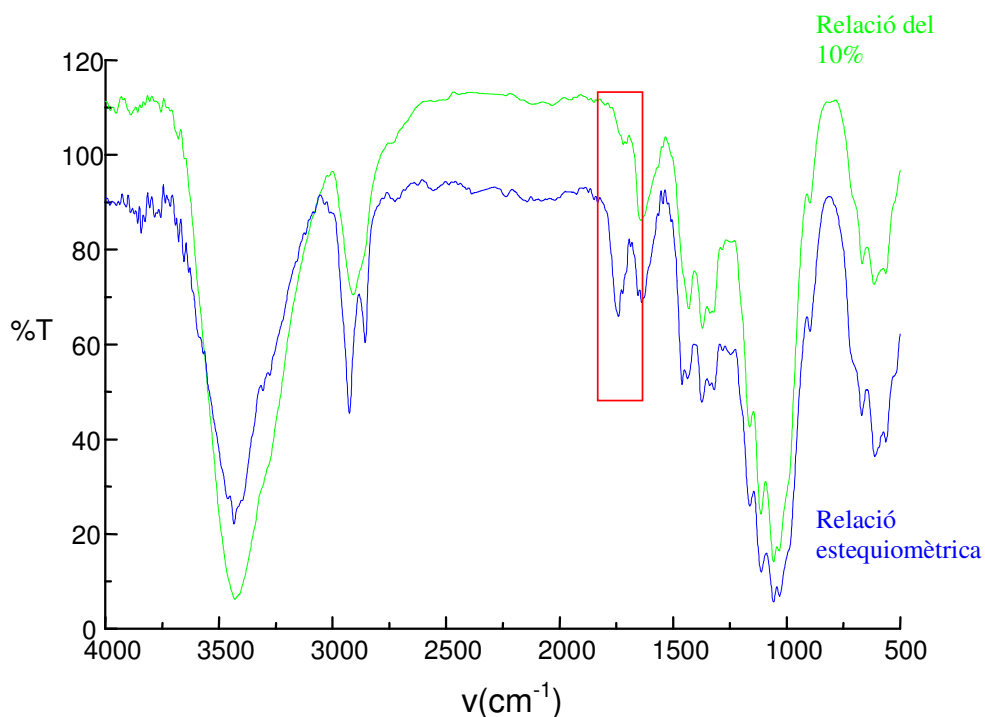
Com es pot comprovar dels resultats (taula 4.18), una menor concentració de clorur d'oleïl en el medi proporciona valors força inferiors de modificació, sobretot en el cas de piridina com a solvent a on el valor del percentatge de modificació molar es redueix en un 41%.

**Taula 4.18:** Valors de modificació obtinguts per anàlisi elemental per a les dues concentracions de reactiu estudiades i pels dos solvents utilitzats.

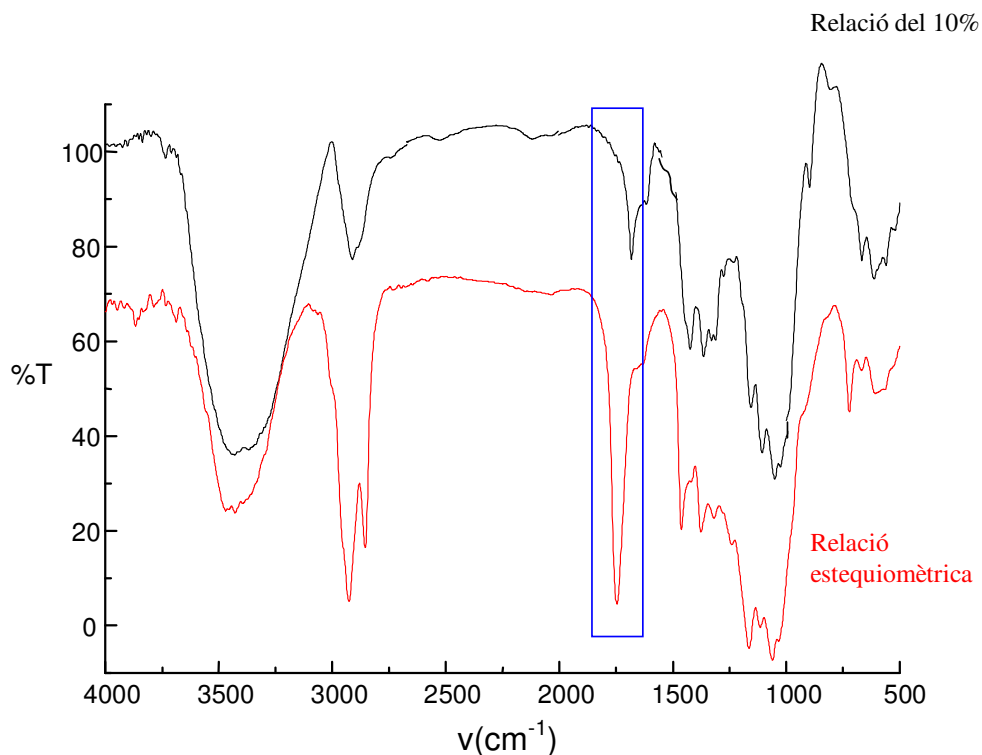
<b>Concentració (mols/ L)</b>	<b>Tipus Solvent<sup>1</sup></b>	<b>%O</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>Percentatge Mod. molar</b>	<b>Percentatge Mod. ΔC</b>
<b>0.46</b>	dcm	44.50	48.39	7.11	4.66%	21.88%
<b>0.054</b>	dcm	50.96	42.77	6.27	1.03%	5.64%
<b>0.47</b>	Py	21.57	68.55	9.88	43.60%	80.14%
<b>0.054</b>	Py	49.69	43.97	6.34	1.71%	9.10%

<sup>1</sup>dcm diclorometà i Py piridina

La diferència en quan a intensitat de bandes per espectroscopia, figures 4.29 i 4.30, permet avaluar els resultats obtinguts per la tècnica d'anàlisi elemental. Tal i com era d'esperar, la intensitat de la banda que centra el nostre interès, (C=O), és major quan es treballa a una concentració superior. Com més elevada és la quantitat de molècules de reactiu presents en el medi, major és la probabilitat de reacció entre les funcions hidroxil de la cel·lulosa i el clorur d'oleïl. La presència de grups ester resultants del procés és major, per la qual cosa la banda del carbonil s'incrementa.



**Figura 4.29** : Espectres obtinguts per la fibra de jute modificada en dues concentracions de clorur d'oleïl durant 24 hores, a una temperatura de 40°C, 10% de DMAP i diclormetà com a solvent.



**Figura 4.30** : Espectres obtinguts per la fibra de jute modificada en dues concentracions de clorur d'oleïl durant 24 hores a una temperatura de 60°C i 10% de DMAP en piridina.

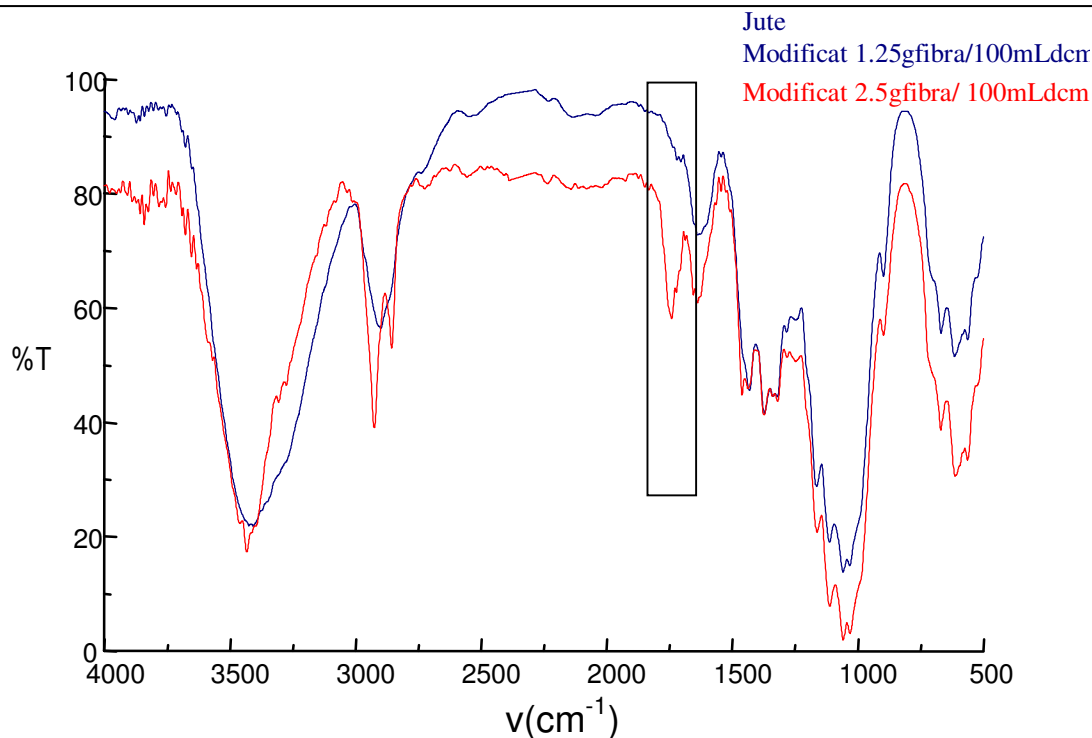
#### 4.3.2.3.2. Influència de la relació de bany

Per avaluar com afecta la relació de bany sobre la modificació de les fibres, s'han emprat dues relacions. Aquestes han sigut de 40mL i de 80mL de solvent per gram de fibra que corresponen a 2.5 i 1.25 g de fibra/100mL de solvent respectivament. Els resultats obtinguts es mostren a la taula 4.19.

**Taula 4.19 :** Percentatges de modificació obtinguts per anàlisi elemental per dues relacions de bany a 24 hores de reacció en presència d'un 10% de catalitzador.

	%O	%C	%H	Percentatge Mod. molar	Percentatge Mod. ΔC
<b>2.5g fibra/ 100mL dcm</b>	44.50	48.39	7.11	4.66%	21.87%
<b>1.25g fibra/ 100mL dcm</b>	50.67	42.91	6.42	1.10%	6.04%
<b>2.5g fibra/ 100mL Py</b>	21.57	68.55	9.88	43.60%	80.14%
<b>1.25g fibra/ 100mL Py</b>	27.32	63.85	8.83	26.57%	66.56%

Es confirma que a més quantitat de solvent, la modificació disminueix d'una manera considerable. A l'incrementar la quantitat de solvent, es redueix el valor de la concentració de clorur d'oleïl en el medi reduïnt la probabilitat de xoc amb les cadenes de cel·lulosa.



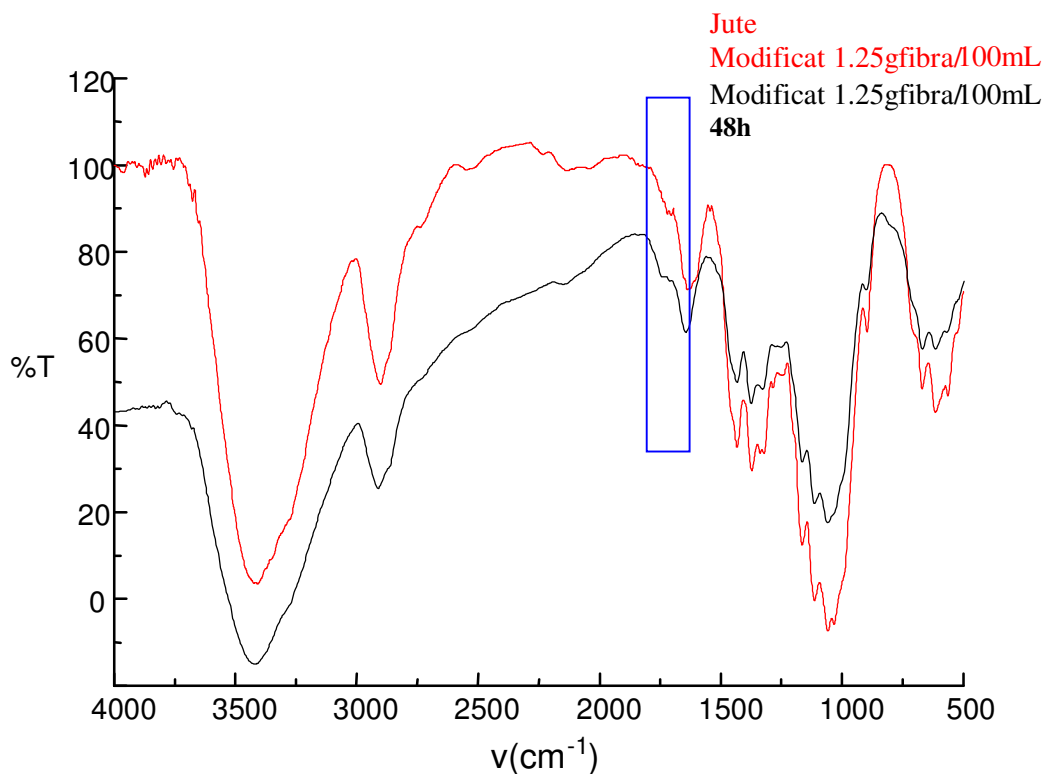
**Figura 4.31** : Espectres comparatius entre les dues relacions de bany en el cas del diclormetà com a solvent a 24 hores de reacció.

En aquest apartat s'ha comprovat que un increment del temps afavoreix l'obtenció de percentatges de modificació més elevats. Aplicant això a aquelles reaccions amb una relació de bany de 1.25g fibra/100mL solvent es vol observar si té lloc un guany de modificació. La reacció es realitza a 48 hores, però realment no són observats canvis prou significatius. La concentració de reactiu en el medi no esdevé suficient per a proporcionar percentatges força més elevats per tant, allargar la reacció no resta justificat.

**Taula 4.20** : Percentatge de modificació obtingut per la relació de bany 1.25g fibra/100mL solvent en 48 hores.

	%O	%C	%H	Percentatge Mod.molar	Percentatge Mod. $\Delta$ C
<b>1.25g fibra/ 100mL dcm</b>	49.70	43.90	6.40	1.67%	8.90%
<b>1.25g fibra/ 100mL Py</b>	26.05	64.69	9.26	28.92%	68.99%

Els valors mostren increments en el grau de modificació molar de l'ordre d'un 1 i un 3% respecte les mateixes reaccions realitzades a 24 hores. Aquests valors són lleugerament superiors, però no suficients per realitzar la reacció a 48 hores.

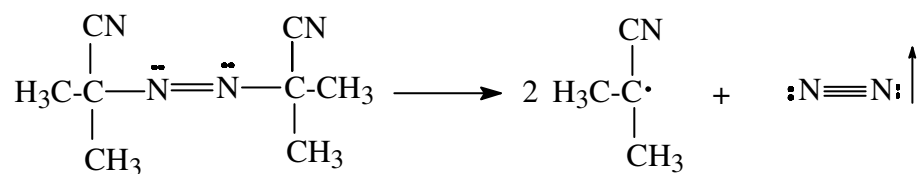


**Figura 4.32** : Espectres per les reaccions amb la relació de bany de 1.25gfibra/ 100mL dcm a 24 i 48 hores.

Pel que fa als espectres obtinguts per infraroig, mostren bandes d'intensitat molt feble quan el solvent que proporciona el medi és el diclorometà (figures 4.31 i 4.32). Per contra, quan el solvent és la piridina les bandes esdevenen més intenses ja que els valors de modificació obtinguts són superiors; per tant, una menor relació de bany no afecta tant el grau de modificació assolit quan el solvent utilitzat és la piridina.

### 4.3.3. Tractament amb estirè de la fibra modificada amb clorur d'oleïl

Com ja s'ha dit anteriorment, aconseguir la polimerització de l'estirè sobre la molècula de clorur d'oleïl incorporada a la fibra seria molt interessant. La reacció es promou posant en contacte el monòmer estirè i la fibra modificada químicament durant 24 hores a una temperatura de 70°C. La reacció fibra modificada-monòmer ha de tenir lloc per radicals lliures facilitant-se la reacció de l'estirè amb el radical oleic incorporat. L'iniciador de la reacció és el  $\alpha,\alpha'$ -Azo bisisobutironitril (AIBN), veure figura 4.33.



**$\alpha,\alpha'$ -Azo bisisobutironitril**

**Figura 4.33** : Descomposició tèrmica de l'iniciador utilitzat.

Per a facilitar el procés s'escullen aquelles reaccions de modificació que en funció dels resultats obtinguts per anàlisi elemental ofereixen valors de percentatge que impliquen una modificació dels grups hidroxils superficials (reacció de modificació a una hora per la piridina i a vuit hores pel diclormetà). Es pretén que la mostra de partida conservi l'estructura fibril·lar de la cel·lulosa.

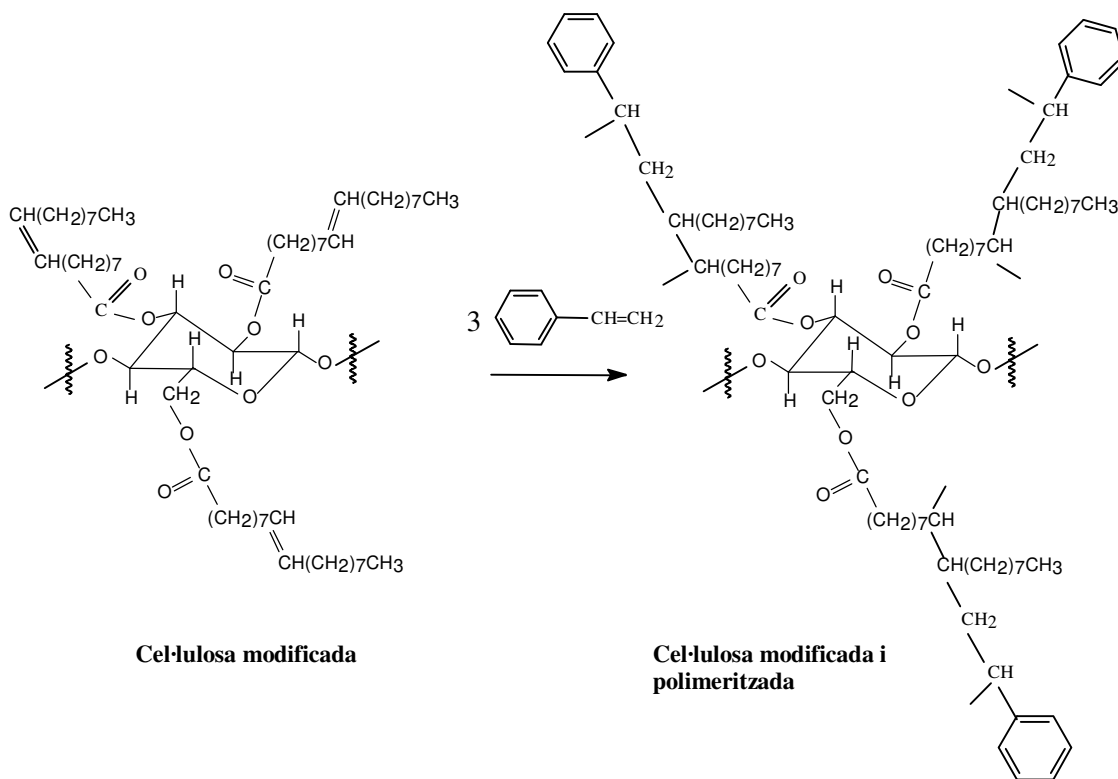
Els resultats obtinguts del tractament amb estirè, es mostren en la taula 4.21. Els grams d'estirè obtinguts per 100 grams de la fibra modificada en un 3%, tal i com era d'esperar, és lleugerament superior al de la modificada en un 2%. Concretament s'obtenen valors del 2.21 i del 1.92% per la mostra modificada en diclormetà i piridina respectivament. Si es té en compte el valor de modificació del qual es partia, és lògic que els percentatges resultants de la reacció no prenguin valors massa elevats.

**Taula 4.21:** Resultats obtinguts per les fibres tractades amb l'estirè.

	%O	%C	%H	gS/100gF <sup>1</sup>	mols S/mols AB <sup>2</sup>
<b>Jute dcm 8h (3% Mod. Molar) tractat amb estirè</b>	46.50	46.74	6.76	2.21%	41.09%
<b>Jute Py 1h (2% Mod molar) tractat amb estirè</b>	47.48	45.88	6.64	1.92%	42.71%

1- gS/100gF són els grams d'estirè per 100 grams de fibra tractada

2- mols S/mols AB són els mols d'estirè per mols d'agent d'acoblament

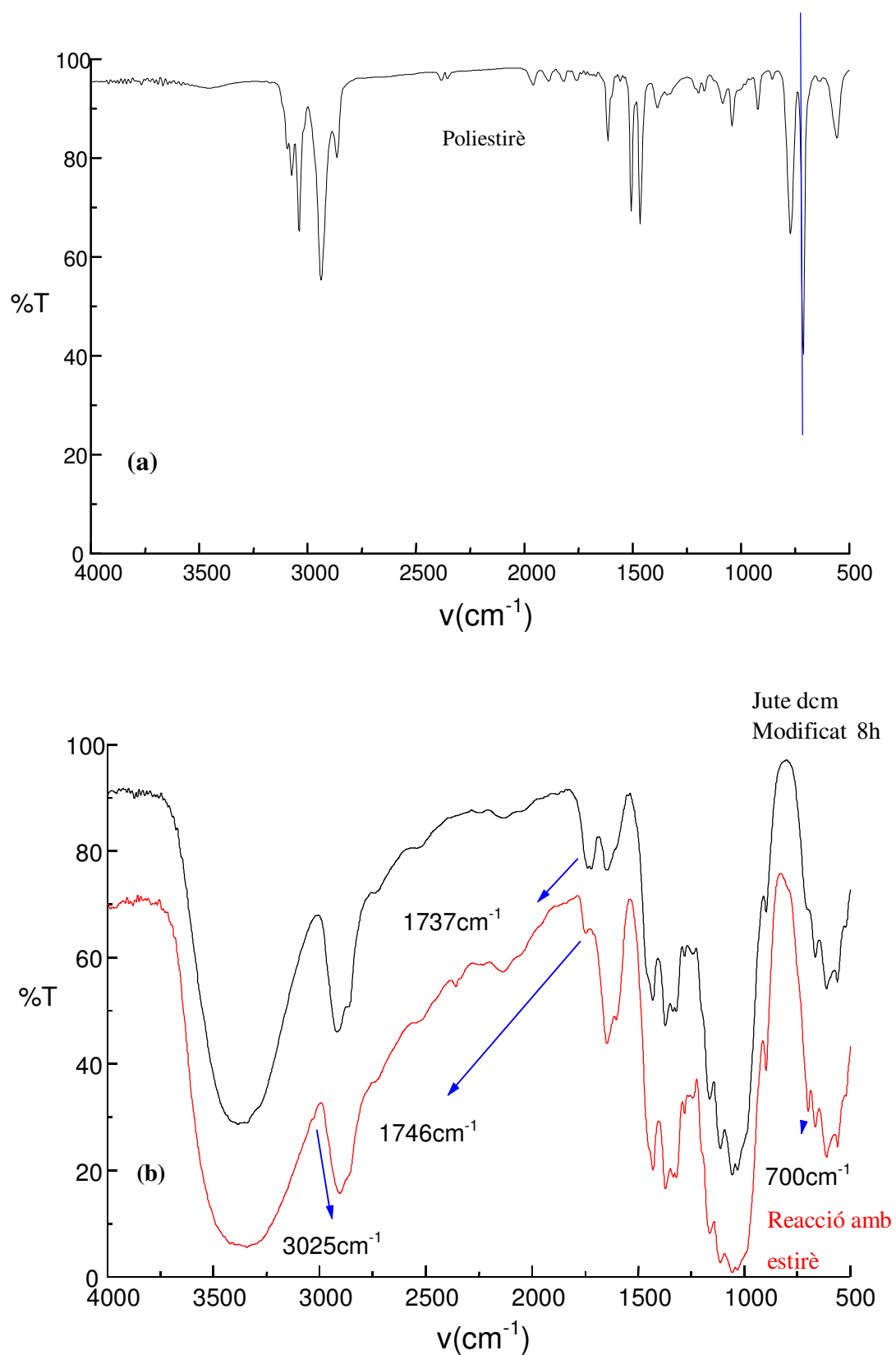
**Figura 4.34 :** Reacció de polimerització per la fibra de jute modificada.



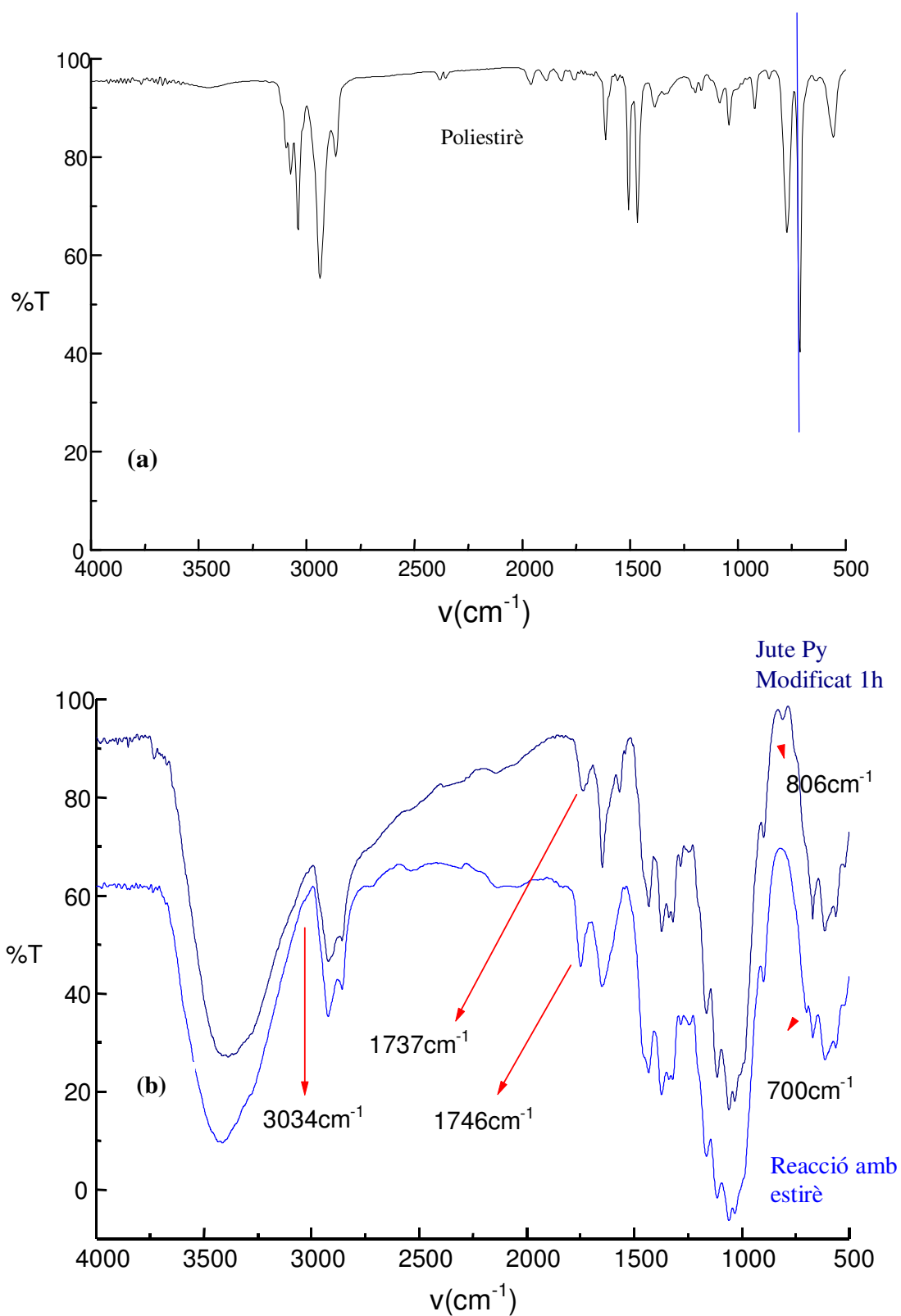
Analitzant els espectres obtinguts per espectroscopia d'infraroig, s'observa l'aparició de les bandes característiques de la reacció amb el monòmer, la qual cosa indica que l'injert del monòmer amb el radical oleic s'ha produït i possiblement la posterior polimerització d'aquest. Tot i això, cal destacar que la intensitat dels pics indicatius de la reacció són molt febles, corroborant que el percentatge final aconseguit és baix tal i com indiquen els valors anteriorment mostrats a la taula 4.21.

Com es pot observar a la figura 4.35, s'aprecia la presència de nous pics respecte la fibra solament tractada amb l'agent d'acoblament. El desplaçament del pic ubicat a  $1737\text{ cm}^{-1}$  cap a una freqüència de  $1746\text{ cm}^{-1}$ , indica la desaparició del doble enllaç de la cadena alifàtica introduïda, d'aquesta manera s'enforteix el grup carbonil produïnt el desplaçament de la banda.

La desaparició de la banda present a  $806\text{ cm}^{-1}$ , figura 4.36, també indica el trencament del doble enllaç C-C del clorur d'oleïl incorporat per reacció amb el monòmer. La incorporació de l'anell benzènic, ve confirmada per la banda que correspon als hidrogens de l'anell a una freqüència de  $700\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 4.35 :** (a): Espectre d'infraroig del poliestirè; (b): Espectres de la fibra modificada en diclorometà durant 8 hores i d'aquesta posteriorment tractada amb estirè.



**Figura 4.36 :** (a): Espectre d'infraroig del poliestirè; (b): Espectres de la fibra modificada en piridina durant una hora i d'aquesta posteriorment tractada amb estirè.

#### **4.3.4. Absorció d'Humitat**

Una de les característiques de les fibres naturals d'origen vegetal, és la capacitat que mostren d'absorvir fàcilment la humitat del medi. Això pot comportar greus inconvenients, segons la utilització que se'ls doni. En el cas que ens ocupa l'absorció d'humitat per part de les fibres pot donar lloc a un medi propici pel creixement de fongs i microorganismes amb una degradació posterior de la fibra amb les corresponents pèrdues de propietats mecàniques del material reforçat que puguin constituir. De fet, els grups -OH són els responsables de l'absorció de l'aigua, així doncs, com més modificada estigui la fibra menys absorció d'humitat experimentarà. D'aquesta manera la capacitat d'absorció d'aigua per la fibra pot constituir per si mateix una mesura indirecta del grau de modificació a l'hora que permet apreciar una millora en la qualitat de la fibra ja que com menys humitat absorbeixi menor possibilitat de creixement de microorganismes i per tant, menor degradació.

Per una altra banda, les variacions d'humitat provoquen canvis en les dimensions de la fibra. Les molècules d'aigua penetren en la fibra i s'enllacen per enllaços per pont d'hidrogen. Com a conseqüència les fibres s'inflen perdent la seva estabilitat dimensional. Aquesta elevada afinitat per l'aigua es deu essencialment als grups hidroxil més accessibles.

Com ja s'ha dit en l'apartat de materials i mètodes, l'assaig que es durà a terme consta d'una durada de 8 dies en els que les fibres estan en contacte amb una atmòsfera d'humitat constant. L'assaig d'absorció es va realitzar per triplicat per les següents mostres: la fibra de jute sense tractar, la fibra de jute modificada i la fibra de jute modificada i posteriorment polimeritzada. Les fibres tractades amb clorur d'oleïl que han sigut objecte d'estudi són aquelles modificades en un 2% (durant una hora en piridina) i en un 3% (durant vuit hores en diclorometà).

La tècnica aplicada és gravimètrica i està basada en la determinació del contingut en humitat de la mostra després d'haver arribat a l'equilibri amb una atmosfera d'humitat relativa coneguda. L'increment de pes mitjà, així com els percentatges d'humitat que van ser absorbits queden resumits a la taula 4.22.

**Taula 4.22:** Contingut final d'humitat de les fibres després de 7 dies.

	<b>Increment de pes [1-7] <sup>1</sup></b> <b>(g)</b>	<b>Percentatge final</b> <b>d'humitat (%)</b>
<b>Jute pur</b>	0.12	0.46
<b>Jute dcm 8h/ 1:1 (3%)</b>	0.10	0.40
<b>Jute dcm 8h/ pol.</b>	0.07	0.29
<b>Jute Py 1h/ 1:1 (2%)</b>	0.08	0.30
<b>Jute Py 1h/ pol.</b>	0.07	0.27

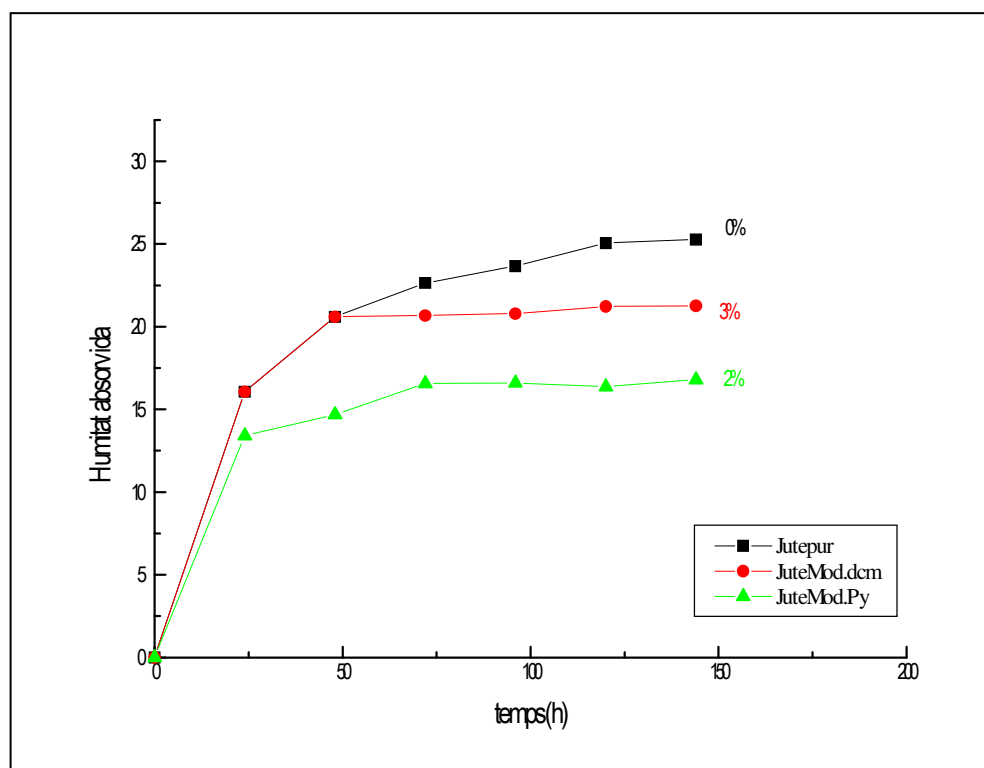
1-Increment de pes experimentat per les mostres després de 7 dies

En aquest cas les fibres sotmeses a l'assaig es troben en una atmosfera d'humitat relativa superior al contingut en humitat de cadascuna d'elles per tant, la tendència serà de fixar humitat fins arribar a l'equilibri. Les fibres absorbeixen i fixen una certa quantitat d'aigua fins la seva saturació.

Com es pot apreciar a la taula 4.22 i comparant l'absorció d'humitat experimentada per cadascuna de les fibres estudiades, s'observa que la fibra modificada en diclorometà redueix el contingut final d'humitat en un 6% i la modificada en piridina en un 16% vers la fibra no tractada.

Pel que fa a les mostres modificades i que posteriorment s'han fet reaccionar amb estirè, el percentatge d'absorció es redueix en un 17% en el cas de la mostra inicialment modificada a 8 hores en diclorometà i en un 19% per la mostra modificada a una hora en piridina. En aquest cas els valors són molt similars; l'absorció es redueix encara més degut a la polimerització de l'estirè a la superfície de les fibres. La interacció amb la molècula de clorur ha reduït part de la polaritat de la mostra però sense eliminar-la del tot. La capa de poliestirè adherida a les fibres, les protegeix de la interacció amb les molècules d'aigua, privant encara més l'absorció.

La humitat de l'aire es fixa sobre i dins de la fibra. La que resta al seu interior s'anomena aigua d'absorció i es fixa molt fortament formant hidrats amb la cel·lulosa. Això comporta un inflament ja que els filaments estan separats per l'aigua.

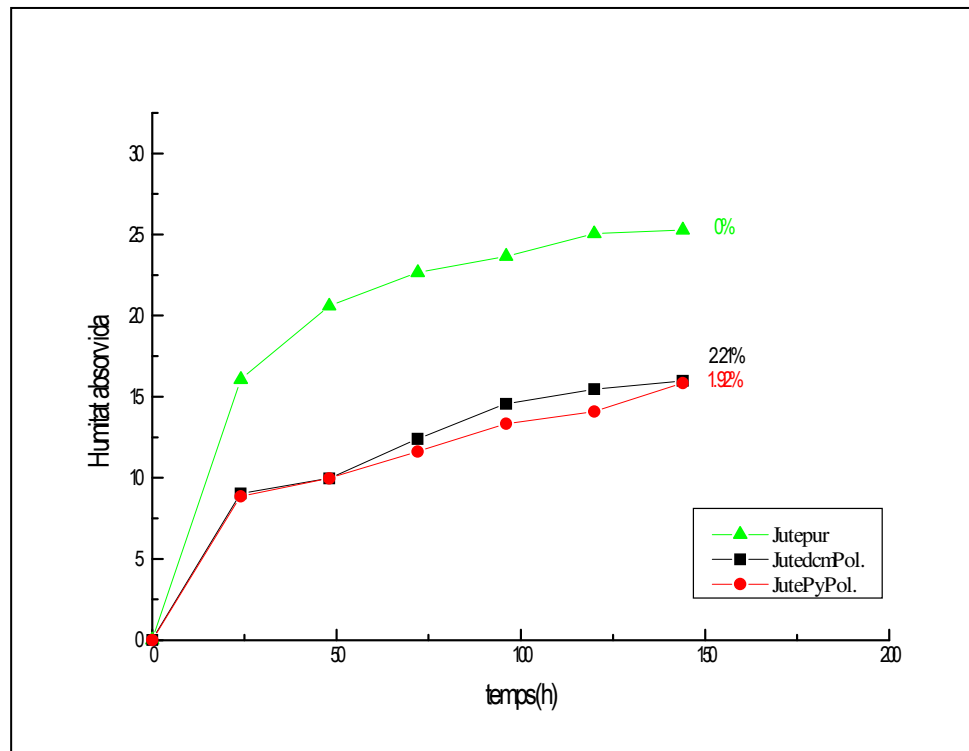


**Figura 4.37 :** Evolució de la humitat absorbida en el temps.

Els gràfics representats a les figures 4.37, 4.38 i 4.39, mostren l'evolució de l'absorció d'humitat de cada una de les fibres en un medi tancat que subministra una humitat del 98%. Tal i com es pot observar en la figura 4.38, la fibra de jute sense tractar és la que absorbeix més humitat. La segueix la fibra de jute amb major percentatge de modificació molar (del 3%) i en darrer lloc la modificada en menor grau (en un 2%).

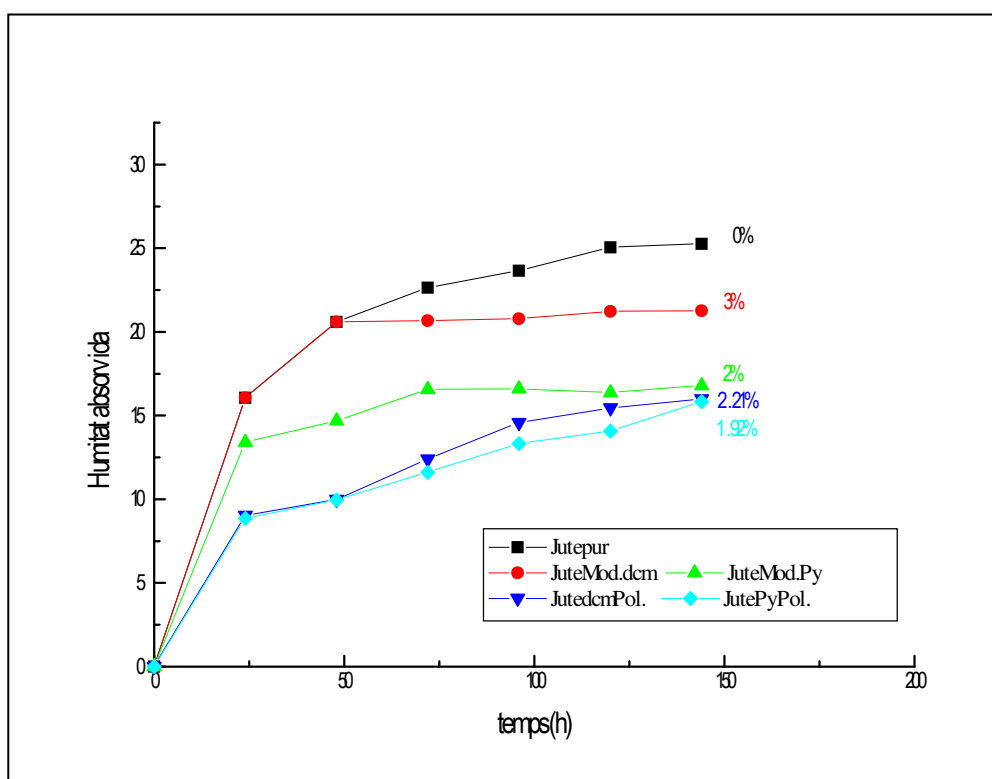
La fibra modificada en diclorometà absorbeix un major percentatge d'humitat per contra, en el cas de la mostra modificada prèviament en piridina l'absorció per un mateix interval de temps és menor. Podria donar-se que pel fet de treballar en aquest solvent s'hagués pogut

accedir fins alguns –OH interns, això provocaria que el radical oleic introduït dificultés l'entrada de les molècules d'aigua a fi d'accedir a l'interior de les fibres. Això explicaria el comportament observat ja que les molècules d'aigua trigarien més a transferir-se, provocant una absorció més lenta que en aquells casos a on la interacció té lloc bàsicament a la superfície. Tal i com s'ha dit anteriorment, sobre un 0.1 i un 2% dels hidroxils accessibles es troben a la superfície. Si la reacció es realitza en piridina com a solvent, la probabilitat que la reacció es doni a l'interior de les fibres s'incrementa. Suposem que sigui això el que succeeixi, que a més de modificar-se algun OH extern, se'n modifiqui algun d'intern. Al posar les fibres en un medi aquòs, les molècules d'aigua tendiran ràpidament a interaccionar amb els hidroxils lliures que estiguin més accesibles per tant, un cop saturats els que es troben a la superfície, es tendirà a interaccionar amb els interns. Per les fibres modificades en piridina, la difusió de les molècules d'aigua serà inferior ja que les molècules de clorur d'oleil injertades a l'interior provocaran cert impediment de manera que per un mateix temps d'exposició de les fibres a la humitat, l'absorció es retardaria vers aquelles fibres que només havien sofert modificació a la seva superfície.



**Figura 4.38 :** Gràfic d'absorció d'humitat per les fibres tractades amb estirè.

Si s'observen els resultats obtinguts de la reacció amb l'estirè, figura 4.38, es pot apreciar com per les mostres que havien estat modificades en diclorometà (0.022g d'estirè/g fibra tractada) l'increment de pes més elevat s'assoleix el primer dia, llavors té lloc una estabilització per pujar de nou. Pel que fa les mostres prèviament modificades en piridina i sotmeses a reacció amb el monòmer (0.019g d'estirè/g fibra tractada), es segueix una tendència força similar. La protecció vers les molècules d'aigua ha estat incrementada degut a la capa de polímer unida químicament a la fibra. S'absorbeix certa humitat, però en quantitat menor a les fibres que només s'havien sotmeses a modificació, figura 4.41.



**Figura 4.39 :** Comparació entre totes les mostres utilitzades en l'assaig.

La quantitat d'humitat absorvida serà funció dels hidroxils disponibles i el nombre d'aquests ho serà del tractament al qual ha estat sotmesa la mostra i per tant, de la seva superfície accessible.



Si volem conèixer quina és l'eficàcia dels tractaments que han estat realitzats, es pot realitzar el càlcul a partir de les equacions descrites a l'apartat 3.5.11 de materials i mètodes. Els resultats basats en l'absorció d'humitat, són una mitjana dels diferents valors obtinguts doncs, l'assaig d'absorció d'humitat ha estat realitzat per triplicat. Els valors obtinguts són els que es mostren a la taula 4.23.

**Taula 4.23:** Càlcul de l'increment relatiu d'humitat i de l'eficàcia del tractament realitzat.

	<b>Jute sense tractar</b>	<b>Jute Py 1h</b>	<b>Jute dcm 8h</b>	<b>Jute Py 1h Pol.</b>	<b>Jute dcm 8h Pol.</b>
<b>S<sup>1</sup></b>	$4.6 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$
<b>ASE<sup>2</sup></b>	0%	35%	13%	41%	37%

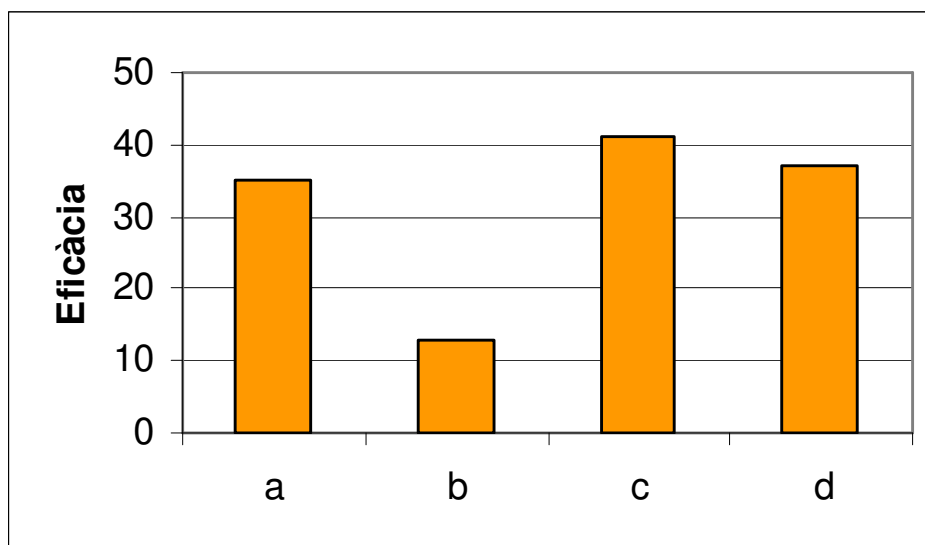
1- A on S és l'increment relatiu d'humitat

2- ASE és l'eficàcia resultant del tractament realitzat

Tal i com era d'esperar, els tractaments que han esdevingut més eficaços són els que s'han realitzat amb l'estirè després d'haver modificat la superfície. En segon lloc s'hi troba el procés de modificació en piridina i finalment el de modificació en diclorometà.

La representació gràfica dels valors calculats, figura 4.40, permet apreciar visualment que la modificació química durant una hora en piridina és més eficaç vers l'absorció d'humitat que la modificació durant vuit hores en diclorometà, degut probablement a la major accessibilitat proporcionada pel solvent que permet accedir fins grups hidroxil interns.

Amb la modificació s'aconsegueix reduir l'absorció d'humitat i aquesta encara es dificulta més quan les fibres tenen estirè adherit i polimeritzat a la seva superfície.



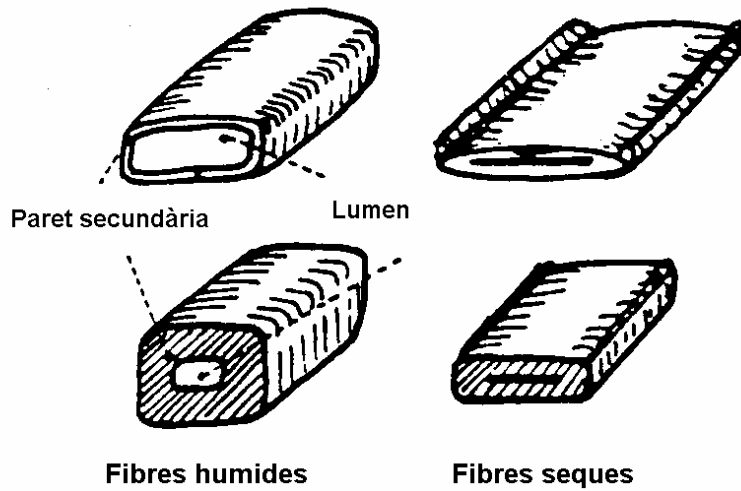
**Figura 4.40** : Eficàcia dels tractaments: (a) Fibres de jute modificades durant 1h en piridina (2% de Mod. molar); (b) Fibres modificades durant 8h en diclorometà (3% de Mod. molar); (c) Fibres modificades durant 1h en piridina i posteriorment tractades amb estirè; (d) Fibres modificades durant 8h en diclorometà i posteriorment tractades amb estirè.

#### 4.3.5. Flotació

Amb aquest assaig s'avalua la mullabilitat i posterior absorció de la fibra amb l'aigua. Les mostres estudiades es posen en contacte amb l'aigua, de manera que aquest solvent protònic és capaç de mullar les fibres en funció de la capacitat que ofereixin per interaccionar, capacitat que estarà directament relacionada amb el tractament al qual han estat sotmeses i en funció del qual restaran més o menys grups hidroxil disponibles.

L'assaig es realitza per les mostres de jute sense tractar, de jute modificat en diclorometà a diferents intervals de temps, de jute modificat en diclorometà a 8h i posteriorment polimeritzat, de jute modificat en piridina a diferents temps i de jute modificat en piridina a 1h i posteriorment polimeritzat. La quantitat de mostra ubicada a l'interior del recipient, així com la quantitat de solvent protònic utilitzada han estat constants.

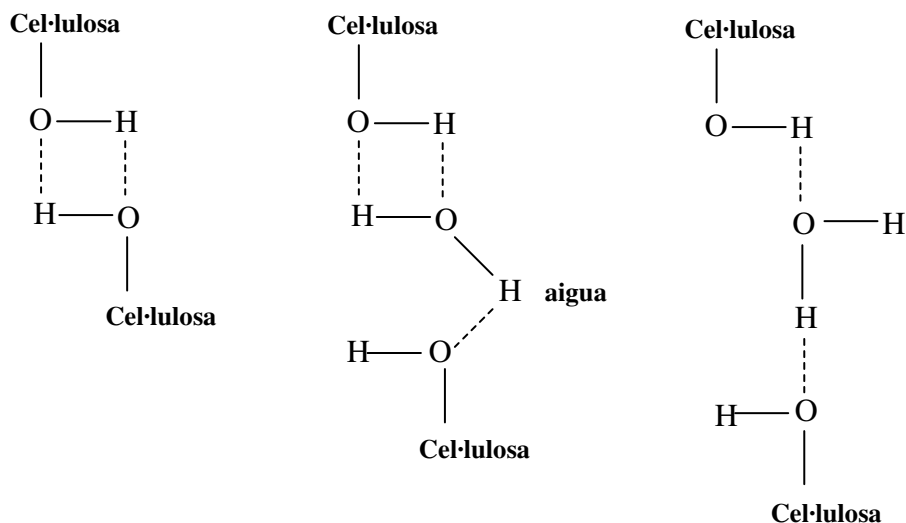
Normalment les fibres seques presenten una forma de cinta plana, amb les extremitats afilades. En estat humit s'inflen convertint-se en una mena de tubs buits, figura 4.41 .



**Figura4.41** : Esquema representatiu de les fibres seques i les fibres humides.

Les fibres tenen una vaina molt prima de protecció, paret primària, envoltant la paret secundària, que està constituïda per cadenes cel·lulòsiques alineades quasi dins l'eix de la fibra. Quan les fibres es submergeixen en aigua, els capil·lars faciliten la seva penetració per medi de fenòmens de tensió superficial i capil·laritat. Els lumens i els poros s'omplen de manera que l'aigua queda absorvida, l'aire interior es va reemplaçant per l'aigua. L'aigua sobrant, anomenada "aigua lliure", s'elimina fàcilment ja que no té cap afinitat per la fibra saturada. Tot aquest conjunt de fenòmens fan que la fibra augmenti sensiblement la seva superfície i volum específic, tornant-se més flexible i tova.

Per a l'estudi de les interaccions cel·lulosa-aigua es pot prescindir de la constitució física i química de les fibres, considerant que es troben formades únicament per cel·lulosa, veure figura 4.42.



**Figura 4.42 :** Interaccions entre la cel·lulosa i amb les molècules d'aigua.

Tal i com ja s'ha dit, si la fibra entra en contacte amb l'aigua la cel·lulosa absorbeix aigua com si fos una esponja, com a resultat la fibra s'infla tal i com es mostrava a la figura 4.41.

Tots els polímers lineals superiors presenten el fenomen d'inflament en líquids apropiats, per això serà necessari que la polaritat del líquid d'inflament coincideixi amb la del polímer a inflar. El sistema cel·lulosa-aigua està constituït per un polímer de cadena llarga, altament polar i un líquid bastant polar. La quantitat d'aigua admesa per la cel·lulosa dependrà de la cristal·linitat, de manera que a mesura que augmenta el percentatge en cel·lulosa amorfa, augmenta l'accessibilitat de la cel·lulosa per l'aigua.

En els casos estudiats s'han pogut observar tres comportaments: en primer lloc aquelles mostres que resten a la superfície de l'aigua, de forma que aquesta no penetra al seu interior. No s'aprecia mullabilitat de les fibres per interacció amb les molècules d'aigua. La polaritat del substrat que es posa en el medi aquòs difereix de la de l'aigua per la qual cosa aquesta no pot penetrar. En segon lloc, aquelles que resten sumergides en l'aigua però sense enfonsar-se del tot. És a dir, aquelles en les que l'aigua penetra per capil·laritat sense mullar-les totalment. I en darrer i tercer lloc, s'hi troben aquelles que es depositen al fons

del recipient degut a la penetració total de l'aigua, s'inflen i cauen degut a l'increment de densitat experimentat.

La fibra sense tractar químicament es troba dins el tercer grup. Quan es posa en contacte amb l'aigua, aquesta penetra ràpidament al seu interior degut a la seva naturalesa hidrofílica. Els grups hidroxil presents en les molècules de cel·lulosa s'enllacen amb les molècules d'aigua, la fibra s'infla depositant-se al fons del recipient.

Les fibres que han estat modificades, tant en diclorometà com en piridina, mostren un comportament similar però triguen més a caure al fons. El seguiment s'efectua durant una setmana. Durant les primeres 48 hores d'exposició al solvent, les fibres modificades resten a la superfície de l'aigua tal com es descrivia en la primera situació. Passat aquest temps, les modificades en diclorometà a 3, 6, 8 i 10 hores, amb percentatges de modificació molar del 1, 2, 3 i 3.5 % respectivament, i les modificades en piridina a 1 i 3 hores amb percentatges molar del 2 i 4% respectivament, comencen a interaccionar restant en aquesta posició durant 4 dies més. Passat aquest temps la fibra cau definitivament al fons del recipient.

Pel que fa referència a les fibres sotmeses a les reaccions de modificació de 24 a 168 hores en diclorometà amb graus de modificació molar des del 5 fins el 15% i de 6 a 168 hores en piridina amb percentatges molar del 31 fins el 52%, no presenten el mateix comportament. En el cas de les fibres resultants de les reaccions en piridina com a solvent, no experimenten cap canvi apreciable fins al 7è dia d'assaig. Llavors, es comencen a dispersar fet que facilita que l'aigua hi pugui penetrar. Aquest comportament es pot explicar pel grau de modificació assolit en cada cas ja que a major interacció amb el clorur d'oleïl, menor és la quantitat de grups hidroxil lliures. Per tant, la mullabilitat que inicialment presentava la fibra sense tractar es redueix considerablement.

En el cas d'aquelles mostres modificades en diclorometà, els graus de modificació assolits són inferiors vers les fibres modificades en piridina, consegüentment la penetració de les molècules d'aigua serà més ràpida per tenir un major nombre de funcions alcohol capaces d'interaccionar. Tot i això el comportament observat per aquelles mostres amb valors de modificació molar del 12 i 15%, per les reaccions a 72 i 168 hores respectivament,

s'apropa al de les mostres modificades en piridina. Com més similars són els graus de modificació assolits, menors són les diferències que s'observen en el comportament.

Per últim, aquelles fibres que han estat modificades i polimeritzades, mostren menor hidrofilitat, l'atracció vers les molècules d'aigua ha disminuït. La capa de poliestirè adherida protegeix la fibra assegurant un temps d'exposició major sense que es mulli. Tot i això, l'anclatge del monòmer no impedeix que finalment l'aigua acabi per penetrar però en menor grau. S'aconsegueix una millora de l'impermeabilització però sense ser completa.

L'aigua és un líquid de polaritat elevada, fortament atret pels grups  $-OH$  polars de la cel·lulosa que no estiguin units entre ells. Quan la fibra entra en contacte amb l'aigua, primer té lloc una adsorció relacionada amb un canvi en les molècules del líquid, ja que passen d'un estat lliure a una fixació sobre la superfície del sòlid. La primera capa adsorvida per la cel·lulosa queda unida a aquesta, de manera que si es poden unir diverses capes d'aigua les forces de retenció cada vegada esdevindran menors fins un punt en que ja no és possible més adsorció. La unió superficial que s'estableix entre la cel·lulosa i l'aigua és de tipus polar per tant, si per acetilació es bloquegen els grups  $-OH$ , la cel·lulosa acetilada adsorvirà menys aigua.

#### **4.3.6. Degradació Enzimàtica**

En aquest apartat s'estudia la biodegradabilitat per un microorganisme, de les fibres tractades amb els agents d'acoblament i l'estirè.

Les fibres modificades es posen en contacte amb un enzim capaç de degradar la cel·lulosa, concretament la cel·lulasa que es sintetitza pel microorganisme *Trichoderma Reesei*. En principi s'espera que les fibres tractades presentin un menor grau de biodegradabilitat.

L'experiment es realitza a la fibra sense tractar, a la fibra modificada amb el clorur d'oleïl en piridina 1h i posteriorment tractada amb estirè i a la modificada en diclorometà 8h i posteriorment tractada amb estirè. Mostres que també han estat analitzades en els apartats anteriors.

El procés es realitza utilitzant 4g de fibra que es situen a l'interior d'un erlenmeyer que conté aigua destil·lada, tampó citrat com a medi i finalment l'enzim. Passats 25 dies s'obtenen els resultats que es mostren a la taula 4.24.

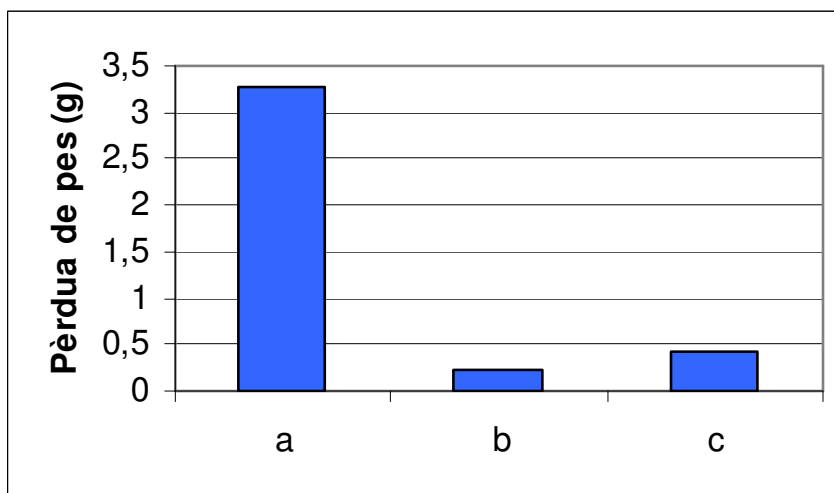
**Taula 4.24 :** Resultats obtinguts en la degradació de les fibres.

	<b>Estirè extret (g)</b>	<b>Percentatge degradació</b>
<b>Jute pur</b>	-----	81.72%
<b>Jute Py 1h/ pol.</b>	0.11	6.01%
<b>Jute dcm 8h/ pol.</b>	0.21	10.47%

Com es pot observar a la taula 4.24 després de 25 dies d'exposició a l'atac de l'enzim és la que presenta major percentatge de degradació, un 82% vers el 6 i 10% que mostren les fibres modificades i tractades amb l'estirè. Això es deu a que la fibra que ha estat modificada amb l'agent d'acoblament, altera fins a cert grau l'estructura de la cel·lulosa. Les funcions alcohol per reacció amb el clorur d'oleïl hauran passat a funcions ester per tant, l'enzim en produir l'atac no reconeixerà les estructures modificades per la qual cosa la degradació es produirà en menor intensitat. Si a més a més, aquesta fibra ha estat posteriorment tractada amb l'estirè, també caldrà considerar la cadena de polímer adherida que privarà la penetració de l'enzim a fi d'accedir a aquelles unitats de cel·lulosa que no han variat la seva estructura inicial.

Cal esmentar que la quantitat de poliestirè extreta no es considera prou significativa com per avaluar el monòmer polimeritzat a la superfície de la fibra, però sí que indica que l'enzim al degradar la cel·lulosa allibera part del poliestirè que estava anclat químicament a la fibra. Per tant, corrobora que la reacció estirè-fibra modificada havia tingut lloc.

A la figura 4.43 es pot apreciar el grau de degradació, es mostra quina ha estat la pèrdua de pes soferta per les diferents fibres sotmeses a l'assaig. La pèrdua més important és la que es dona en la fibra pura, de manera que dels 4g inicials de mostra de fibra sense tractar en són degradats 3.27g. Tal i com era d'esperar l'atac de l'enzim ha estat molt elevat.



**Figura 4.43** : Pèrdua de pes experimentada per les diferents mostres després de 25 dies de degradació: (a) Fibra de jute pura, (b) Fibra de jute modificada en piridina durant una hora i tractada amb estirè (0.0192g d'estirè/g fibra tractada), (c) Fibra de jute modificada en diclorometà durant vuit hores i tractada amb estirè (0.0221g d'estirè/g fibra tractada).

Pel que fa a les fibres modificades i sotmeses a tractament amb l'estirè, s'observa una reducció del grau de degradació degut en gran part a la cadena de poliestirè adherida, polímer que no és degradable per l'enzim utilitzat. En aquests dos casos la pèrdua de pes és molt inferior si es compara amb la fibra pura, es degraden 0.23 i 0.42g per la mostra modificada durant 1 hora en piridina i posteriorment tractada amb estirè i per la modificada en diclorometà durant vuit hores i posteriorment tractada amb estirè, respectivament. La disminució en quan a degradació soferta per la fibra modificada en piridina, es deu a que la capa de polímer formada probablement s'hagi pogut unir tant a grups externs com interns, impeding encara més l'atac per part de l'enzim.



Una observació visual de les fibres obtingudes al finalitzar l'assaig permet comprovar quin ha estat el canvi experimentat per aquestes al ser atacades per l'enzim. En el cas de les fibres no tractades el deteriorament ha estat molt elevat, la cel·lulosa ha estat totalment degradada. Pel que fa a les fibres sotmeses a modificació i posterior tractament amb estirè, aquelles en les que l'enzim ha pogut accedir fins les unitats de cel·lulosa i atacar-les, perden el seu aspecte inicial mostrant-se molt més disperses i menys consistents. Per contra, les que no han estat atacades mantenen sense alteració de cap mena el seu aspecte extern.

Aquest assaig permet concloure que el recobriment realitzat a les fibres és eficaç contra l'atac extern de microorganismes.

#### **4.3.7. Microscopia electrònica de rastreig**

Com ja s'ha dit a l'apartat 3.5.8 de materials i mètodes, la tècnica de microscopia electrònica permet observar l'aspecte superficial de la fibra després de ser sotmesa a les diferents condicions de reacció.

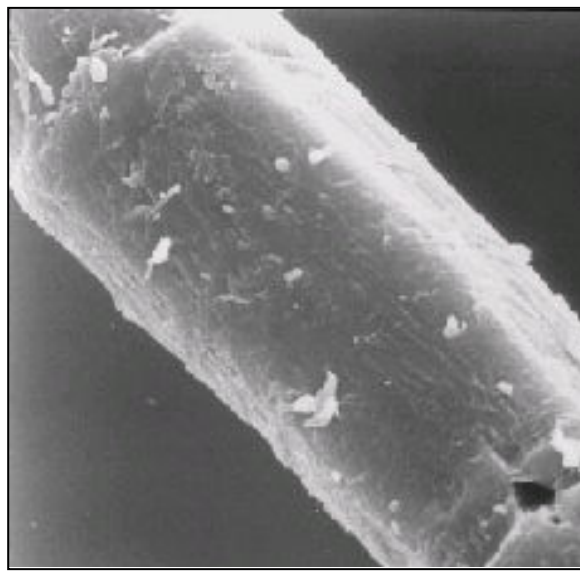
Aquesta tècnica és complementària a les altres tècniques que han estat utilitzades ja que permet relacionar l'aspecte mostrat per la superfície externa de les fibres amb els resultats obtinguts.

Es comparen les micrografies que s'han obtingut pel jute sense tractar amb les de la fibra modificada a diferents intervals de temps i amb les d'aquelles mostres que posteriorment van ser tractades amb estirè.

La superfície de la fibra pura mostrada en la figura 4.44 és observada a dos augments diferents, tal i com es pot apreciar presenta certa rugositat en determinats punts.

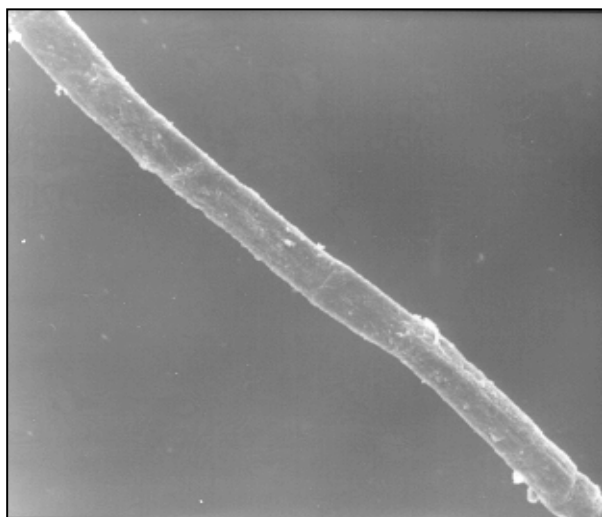


(a)

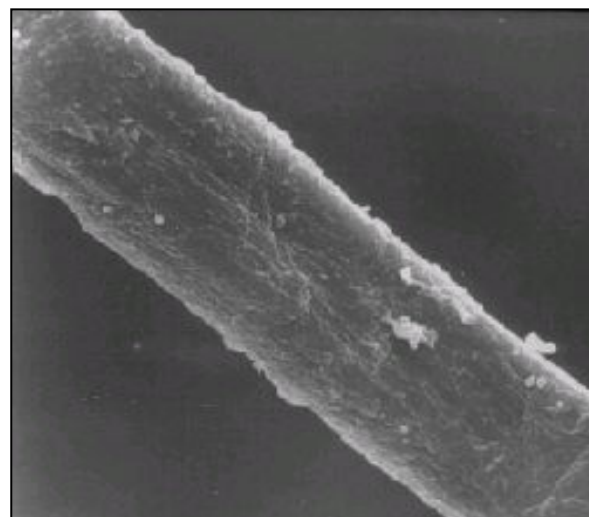


(b)

**Figura 4.44 :** (a) i (b): Micrografies obtingudes per la fibra de jute sense tractar a 2000 i 5000 augments.

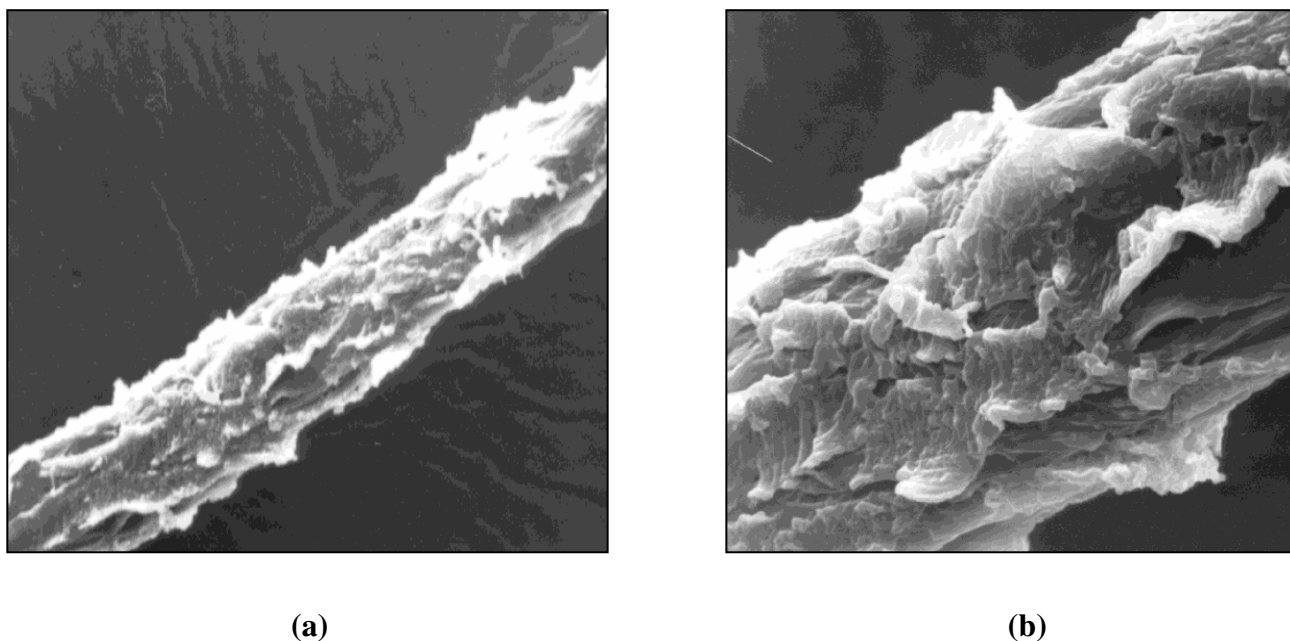


(a)



(b)

**Figura 4.45 :** (a) i (b): Micrografies obtingudes per la fibra de jute modificada en piridina, durant un temps de 3 hores (4% de modificació molar), a 500 i 2000 augments.

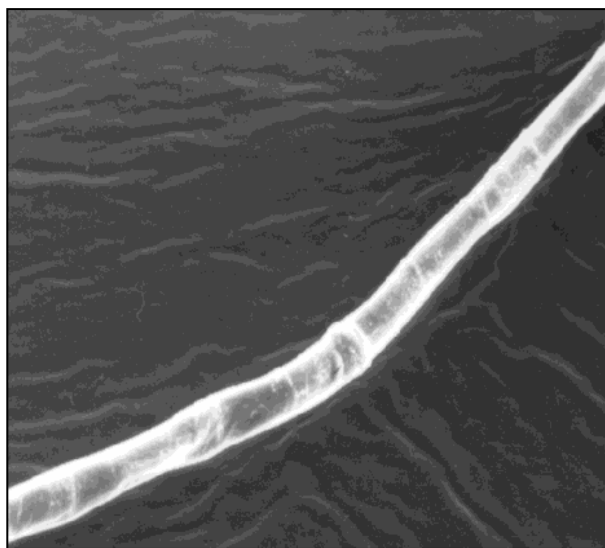


**Figura 4.46 :** (a) i (b): Micrografies obtingudes per la fibra de jute modificada en piridina, durant 24 hores (44% de modificació molar), a 500 i 2000 augments.

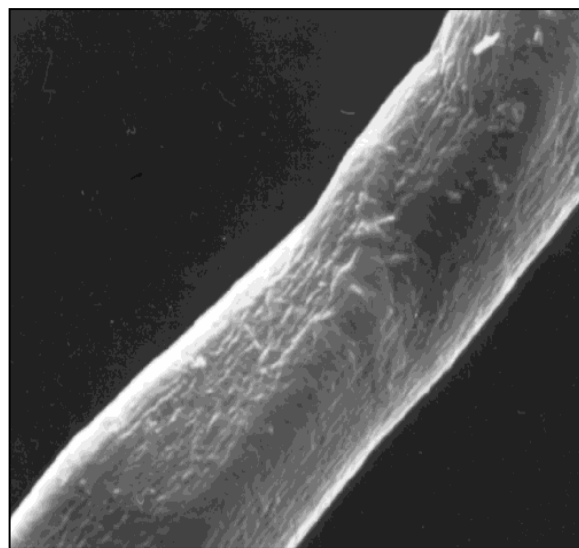
A mesura que la fibra incrementa el grau de modificació, major és la variació observada en la seva superfície. Així per exemple, per la fibra modificada en piridina durant 24 hores, figura 4.46, es va assolir un grau de modificació molar referit a criteris estequiomètrics del 44% fet que afectava notablement l'aspecte extern de la fibra ja que visualment la rugositat s'incrementava molt. Les micrografies obtingudes per SEM mostren una fibra amb una aparença superficial molt més rugosa, fins al punt de provocar l'aparició de fibril·les.

L'aspecte de les fibres que han assolit valors de modificació baixos, és molt similar al de la fibra pura. A mesura que s'augmenta el grau de modificació de la fibra s'evidencia una rugositat més acusada.

En el cas de les reaccions realitzades en diclorometà es comparen aquelles fibres obtingudes de les reaccions realitzades a 3 i 8 hores, figures 4.47 i 4.48.

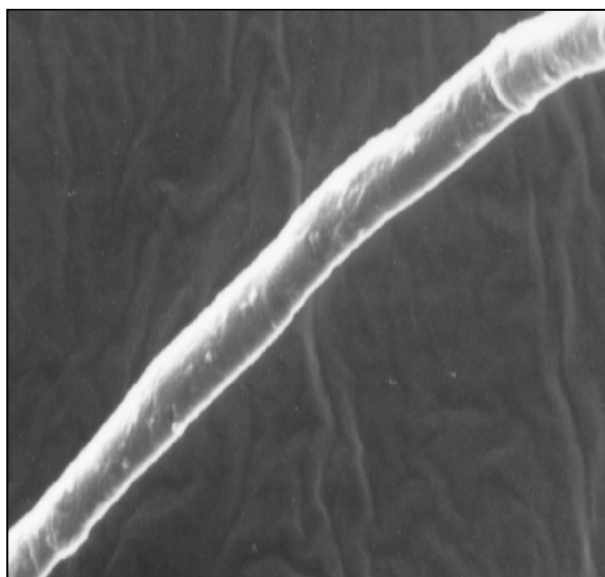


(a)

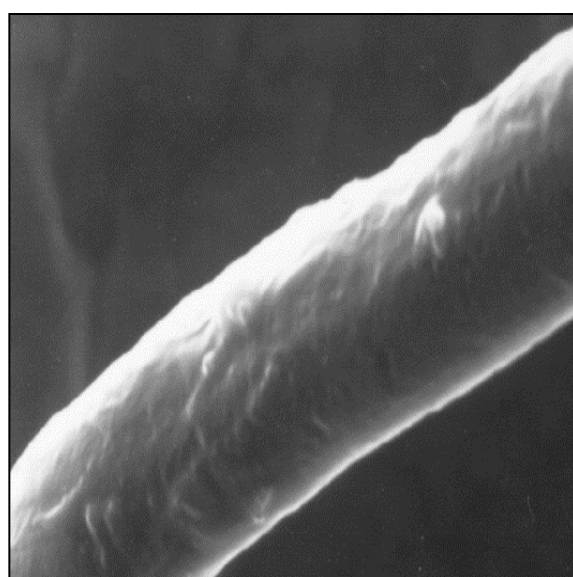


(b)

**Figura 4.47 :** (a) i (b): Micrografies per la fibra de jute modificat en diclorometà, durant 3 hores (2% de modificació molar), a 500 i 2000 augments.



(a)



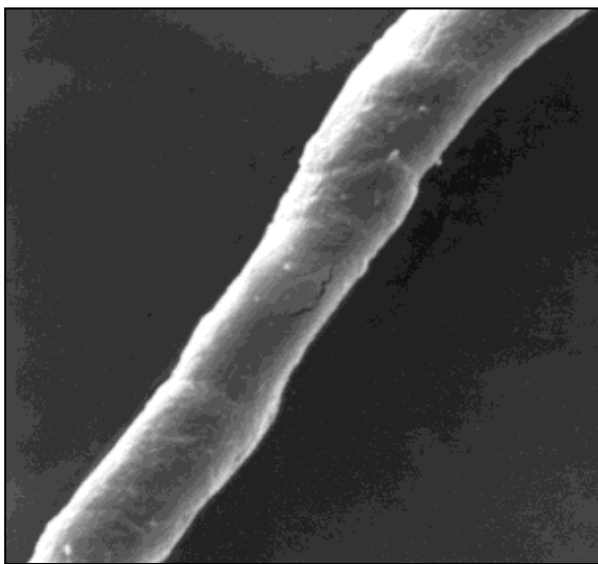
(b)

**Figura 4.48 :** (a) i (b): Micrografies obtingudes per la fibra de jute modificada en diclorometà, durant 8 hores (3% de modificació molar), a 500 i 2000 augments.

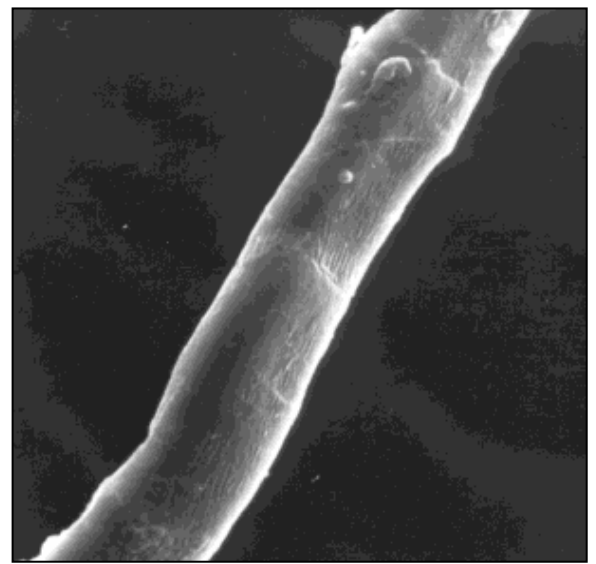
Les micrografies per la fibra modificada en un 2% durant 3 hores en diclorometà, figura 4.47, són força similars a les de la fibra no tractada. Aquestes fibres i les que es mostren a la figura 4.48, permeten observar amb claredat quina és la semblança entre les mostres modificades en un 2 i un 3%. La variació al passar d'un valor a un altre és gairebé nul ja que la diferència tant baixa en quan a percentatges absoluts no provoca canvis realment apreciables a l'ull humà.

Les fibres modificades en piridina i en diclorometà que havien proporcionat percentatges d'un 2 i 3% respectivament, és a dir, la reacció de 8h per el cas del diclorometà i d'una hora per el cas de la piridina, es van sotmetre posteriorment a reacció amb estirè. A la figura 4.49 es poden veure les fotografies obtingudes a partir d'aquesta tècnica.

Les dues mostres modificades i posteriorment polimeritzades, mostren un aspecte extern força similar. Això és bastant lògic doncs, ambdues mostres partien d'un grau de modificació molar al voltant d'un 3% i arribaven fins a valors de 0.019g d'estirè per gram de fibra modificada i 0.022g d'estirè per gram de fibra modificada, per les fibres modificades 8h en diclorometà i 1h en piridina respectivament.



(a)



(b)

**Figura 4.49 :** (a): Micrografia de la fibra de jute modificada en diclorometà a 8 hores i posteriorment tractada amb estirè a 2000 augments; (b): Micrografia de la fibra de jute modificada en piridina a 1 hora i posteriorment tractada amb estirè a 2000 augments.

Les condicions de reacció són molt importants per la formació d'un recobriment uniforme en la superfície. S'observa que a mesura que la modificació s'incrementa s'aprecia un major nombre de rugositats, i en canvi quan es realitza el tractament de les fibres amb el monòmer estirè això condueix cap a un allisament de la superfície ja que el monòmer polimeritza formant una capa protectora que cobreix les rugositats que hi eren presents.

#### **4.3.8. Microscopia Òptica**

Amb aquesta tècnica es possible observar les fibres que són sotmeses a un procés de tinció. Les fibres de jute es posen en contacte amb una solució o dispersió d'un colorant, que rep el nom de reactiu de Herzberg, a fi que penetri les fibres provocant la seva coloració. De l'estructura química de la cel·lulosa pot deduir-se que és un compost hidrofílic, característica que permetrà comprobar si el colorant penetra o no la fibra. La coloració estarà relacionada amb l'afinitat del colorant aquòs per la fibra de manera que com més fàcilment sigui absorbit aquest per la cel·lulosa i major sigui la resistència de la fibra a eliminar-ne part de l'absorbit en el procés, major serà l'afinitat presentada entre fibra i colorant. El reactiu de Herzberg conté un elevat percentatge en aigua, de manera que les fibres que continguin major nombre de grups hidroxil lliures quedaran més tenyides pel colorant ja que l'afinitat entre els grups hidroxil i la solució de tinció serà superior.

Les fibres que s'han observat són la de jute sense modificar, la de jute modificada en piridina a 1, 3 i 24h (amb percentatges de modificació estequiòmètrics del 2, 4 i 44% respectivament); la de jute modificat en diclorometà a 3 i 10h (en un 1 i 3% respectivament); la de jute modificat en piridina 1h i posteriorment tractat amb estirè i la de jute modificat en diclorometà 8h i posteriorment tractat amb estirè. Les fotografies obtingudes es mostren a les figures 4.50-4.57.



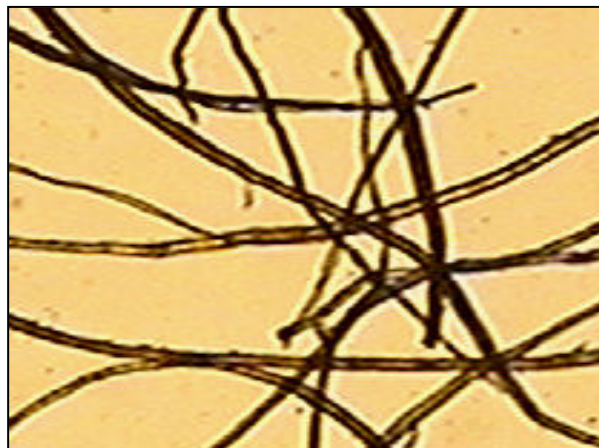
**Figura 4.50 :** Fotografia obtinguda per la fibra de jute sense tractar a 185 augments.

Es comprova de nou quina és l'efectivitat dels tractaments realitzats a la fibra. A través de la modificació química es canvia la composició de la fibra cel·lulòsica variant el comportament de la fibra vers determinades situacions.

Les fibres de jute pur tractades amb el reactiu de Herzberg presenten una coloració pardosa en tot el seu volum indicatiu de que el colorant ha estat capaç de penetrar i tenyir completament la fibra.



**Figura 4.51 :** Jute modificat en piridina en un percentatge del 2% durant 1 hora, a 185 augments.



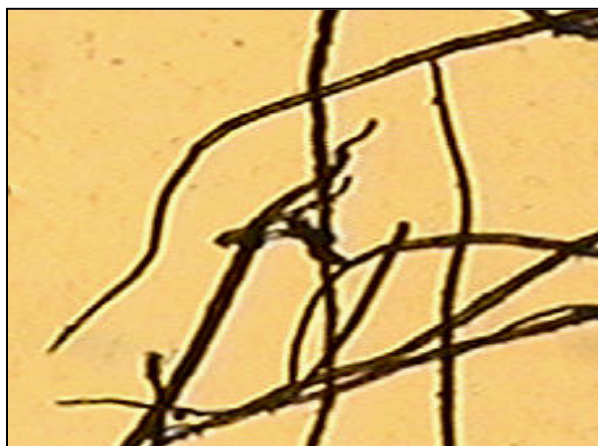
**Figura 4.52 :** Jute modificat en piridina en un percentatge del 4% durant 3 hores, a 185 augments.

Les fibres que han estat tractades amb el clorur d'oleïl, triguen més a ser tenyides. Tot i això, el tint acaba penetrant ja que l'agent d'acoblament ha reaccionat deixant hidroxils lliures que absorbeixen el reactiu degut a la seva naturalesa polar. La llargada de la cadena incorporada és força important, però no lo suficient com per privar l'accés del colorant cap a les parts internes de la fibra, accedint fins els grups -OH que encara resten lliures.



**Figura 4.53 :** Jute modificat en diclorometà en un percentatge de l'1% durant 3 hores, a 185 augments





**Figura 4.54 :** Jute modificat en diclormetà en un percentatge del 3% durant 10 hores, a 185 augments.

Tal i com s'observa a la figura 4.55, a mesura que el percentatge de modificació molar s'incrementa, disminueix l'afinitat per l'aigua i el grau de tinció disminueix. Es passa a un percentatge de modificació estequiomètric del 44% de manera que resten menys grups hidroxil lliures, reduint-se la tinció per acció del reactiu addicionat. La hidrofobicitat s'incrementa provocant una menor penetració del colorant, consegüentment la fibra esdevé menys colorejada. Es redueix la capacitat per formar enllaços per pont d'hidrogen ja que una part força elevada dels grups hidroxil ha reaccionat formant un enllaç ester reduint-se la capacitat d'interacció amb les molècules d'aigua.



**Figura 4.55 :** Fibra de jute modificada en un percentatge del 44% durant 24h en piridina, a 185 augments.

Les fibres que han estat modificades i tractades amb estirè al posar-les en contacte amb el reactiu de Herzberg, figures 4.56 i 4.57, mostren un color pàlid degut a que el tint no ha pogut penetrar tant intensament. Duplicant el nombre d'augment es pot comprobar com la tinció interior és molt dèbil vers aquelles fibres que només han estat tractades químicament amb l'agent d'acoblament. La capa de poliestirè formada, recobreix la superfície dificultant la penetració de la solució aquosa del reactiu. Es crea un impediment al reactiu de Herzberg, privant que aquest pugui accedir fins els grups polars.



**Figura 4.56 :** Fibra de jute modificada durant 1h en piridina i posteriorment tractada amb estirè, a 370 augments.



**Figura 4.57 :** Fibra de jute modificada durant 8h en diclorometà i posteriorment tractada amb estirè, a 370 augments.



La piridina s'addiciona en la quantitat necessària per a cobrir les fibres, és suficient una quantitat de 40mL per gram de fibra.

Com a temperatures d'assaig han estat escollides la de 20°C, a fi de realitzar una reacció a temperatura ambient i la temperatura de 50°C. Els assajos s'han realitzat sense atmosfera inert, addicionant un excés d'anhídrid vers la quantitat necessària per a modificar la totalitat de grups hidroxil presents en la fibra, relació OH-anhídrid metacrílic 1:1.5, tots ells en presència de catalitzador (un 10% de 4-dimetilaminopiridina respecte la quantitat d'anhídrid metacrílic).

Per a poder calcular quin ha estat el percentatge de modificació assolit, s'ha aplicat la tècnica de variació de pes experimentada per les fibres sotmeses a la modificació química. Aquesta tècnica, permet donar informació de tipus quantitatiu. Tot i la senzillesa del mètode, la manipulació de la fibra modificada s'ha de realitzar amb molta cura per evitar possibles pèrdues, per la qual cosa el mètode és susceptible de tenir certs errors. Tal i com mostren els resultats obtinguts, veure taula 4.25, la mostra modificada a major temperatura assoleix un grau de modificació superior. La temperatura afavoreix la reacció ja que els xocs actius produïts entre les molècules de reactius són més freqüents.

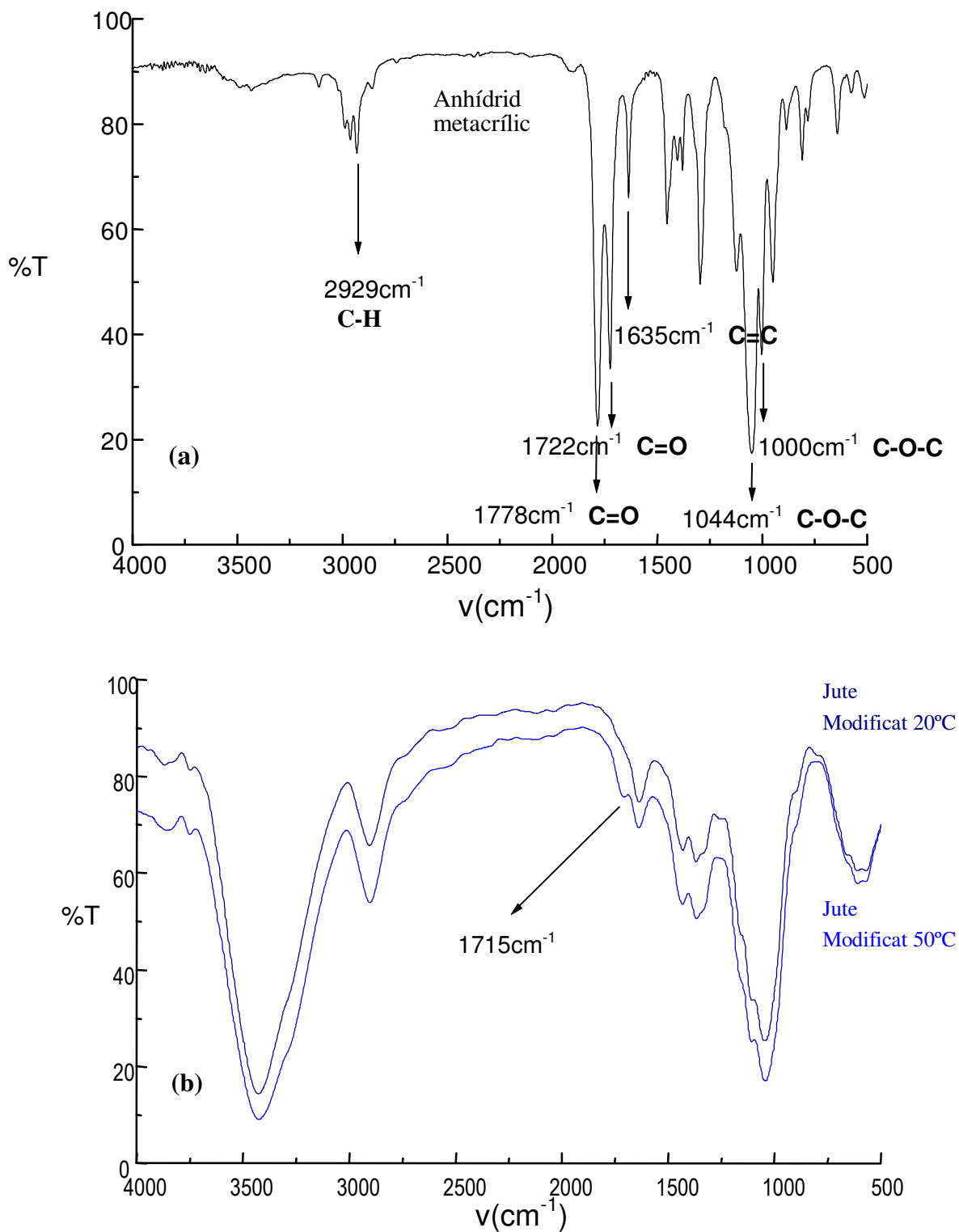
**Taula 4.25 :** Percentatges de modificació obtinguts al finalitzar les reaccions.

	<b>Pes fibra (g)</b>	<b>Pes final (g)</b>	<b>Percentatge Mod. ΔPes</b>
<b>Jute Py 24h/ 20°C</b>	5.0042	5.0321	0.44%
<b>Jute Py 24h/ 50°C</b>	5.0026	5.2068	3.20%

Els espectres obtinguts per espectroscopia d'infraroig (veure figura 4.59) permeten visualitzar quina ha estat la modificació experimentada per les fibres. Comparant l'espectre obtingut per l'anhídrid metacrílic amb els de les mostres resultants de les reaccions a 20° i

a 50°C, s'observa que en la reacció realitzada a major temperatura apareix un pic indicatiu de la substitució dels grups hidroxils per l'anhídrid metacrílic.

L'anhídrid metacrílic presenta diverses bandes característiques entre les quals cal destacar: la banda del doble enllaç **C-C** que correspon a la vibració "stretching" ubicada a  $1635\text{cm}^{-1}$ , la doble banda característica de la vibració "stretching" del grup carbonil **C=O dels anhídrids** a  $1778$  i  $1722\text{cm}^{-1}$  a on la banda superior presenta major intensitat i la banda de la vibració "stretching" asimètrica, a vegades desdoblada, de la funció **C-O-C** que per aquest anhídrid de cadena oberta s'ubica a  $1044\text{cm}^{-1}$ . En darrer lloc destacar el pic, sovint varis pics, donats per la vibració "stretching" de l'enllaç C-H dels grups **CH<sub>3</sub>** i **CH<sub>2</sub>=** a una freqüència de  $2929\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 4.59 :** (a): Espectre d'infraroig de l'anhidrid metacrílic; (b): Espectres obtinguts per la fibra de jute modificada amb anhidrid metacrílic a 20 i a 50°C en un temps de 24 hores.

La molècula de l'anhidrid metacrílic és de cadena oberta, simètrica i amb els dobles enllaços carboni-carboni conjugats als grups carbonil. Quan aquesta cadena es trenca alliberant l'àcid metacrílic, perd la seva simetria i un dels dobles enllaços C-O la qual cosa provoca la desaparició d'un dels pics i un desplaçament del pic del carbonil que queda a una freqüència menor, concretament de  $1715\text{ cm}^{-1}$ , indicant la reacció amb les funcions alcohol.

Els espectres mostren com en la reacció realitzada per la fibra de jute a la temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$  no s'aprecia la banda característica del grup carbonil de l'anhidrid i en canvi sí que esdevé apreciable en el procés realitzat a  $50^{\circ}\text{C}$ , degut a que una major temperatura de reacció resulta en un increment del grau de modificació fent apreciable la banda del grup ester format.

#### **4.4.2. Influència de les variables de reacció**

En aquest apartat s'estableix un pla experimental que incorpora reaccions realitzades en presència i en absència de catalitzador. El catalitzador utilitzat en els processos ha sigut la 4-dimetilaminopiridina, addicionant-ne un 10% respecte la quantitat d'anhidrid metacrílic utilitzada per a dur a terme la reacció.

A diferència de les reaccions realitzades en clorur d'oleïl en que s'utilitzaven dos solvents diferents, només serà utilitzada la piridina ja que tal i com s'ha pogut comprovar és un solvent que facilita la reacció per un inflament de les fibres.

S'escullen dues temperatures, per una banda un valor de  $20^{\circ}\text{C}$  amb la finalitat d'aproximar a una reacció realitzada a temperatura ambient i el valor de  $60^{\circ}\text{C}$ , que implica un increment força considerable de la temperatura i que ja havia estat utilitzat anteriorment amb el clorur d'oleïl.

L'aplicació de les variables descrites porta fins un total de 16 reaccions per la fibra de jute realitzades sota atmosfera de nitrogen. Si es té en compte que cada procés s'ha dut a terme dues vegades, s'han realitzat un total de 32 reaccions a 24 hores (veure taula 4.26).

**Taula 4.26 :** Condicions a les que s'han dut a terme les reaccions.

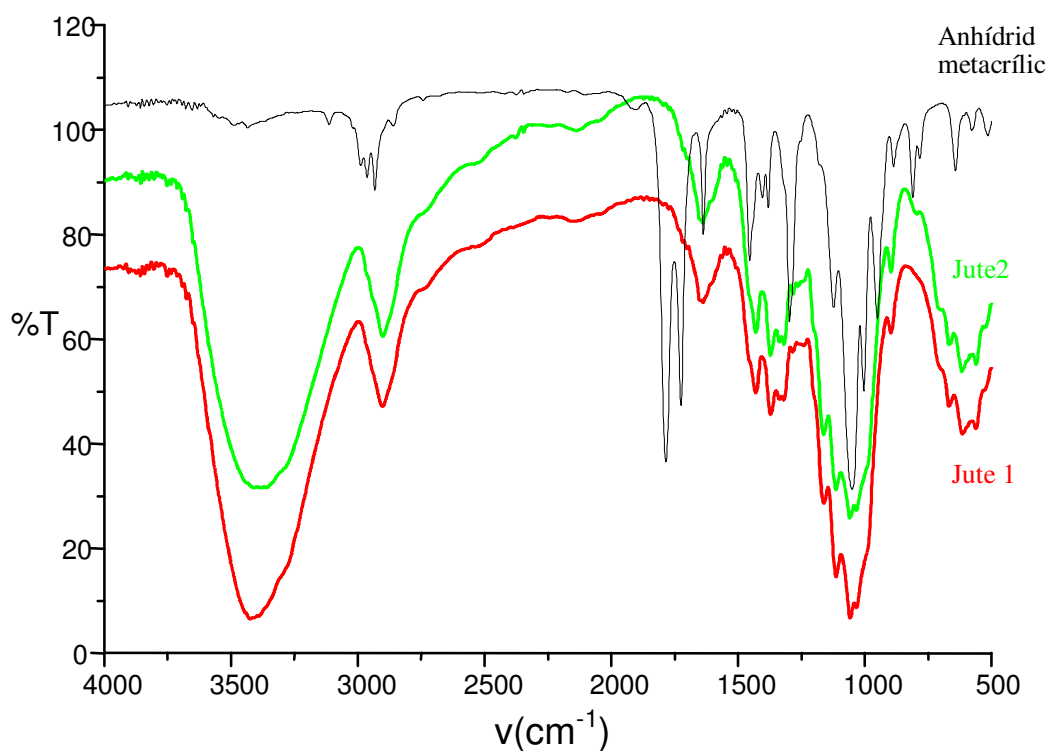
	<b>AM</b> <b>(mL)</b>	<b>Py</b> <b>(mL)</b>	<b>DMAP</b> <b>(g)</b>	<b>T</b> <b>(°C)</b>
<b>J1</b>	0.29	80	0.029	20
<b>J2</b>	0.29	80	-----	20
<b>J3</b>	0.29	40	0.029	20
<b>J4</b>	0.29	40	-----	20
<b>J5</b>	2.9	80	0.29	20
<b>J6</b>	2.9	80	-----	20
<b>J7</b>	2.9	40	0.29	20
<b>J8</b>	2.9	40	-----	20
<b>J9</b>	0.29	80	0.029	60
<b>J10</b>	0.29	80	-----	60
<b>J11</b>	0.29	40	0.029	60
<b>J12</b>	0.29	40	-----	60
<b>J13</b>	2.9	80	0.29	60
<b>J14</b>	2.9	80	-----	60
<b>J15</b>	2.9	40	0.29	60
<b>J16</b>	2.9	40	-----	60

Tal i com s'ha anat realitzant al llarg d'aquest estudi, les mostres resultants de les reaccions són caracteritzades per espectroscopia d'infraroig i anàlisi elemental.



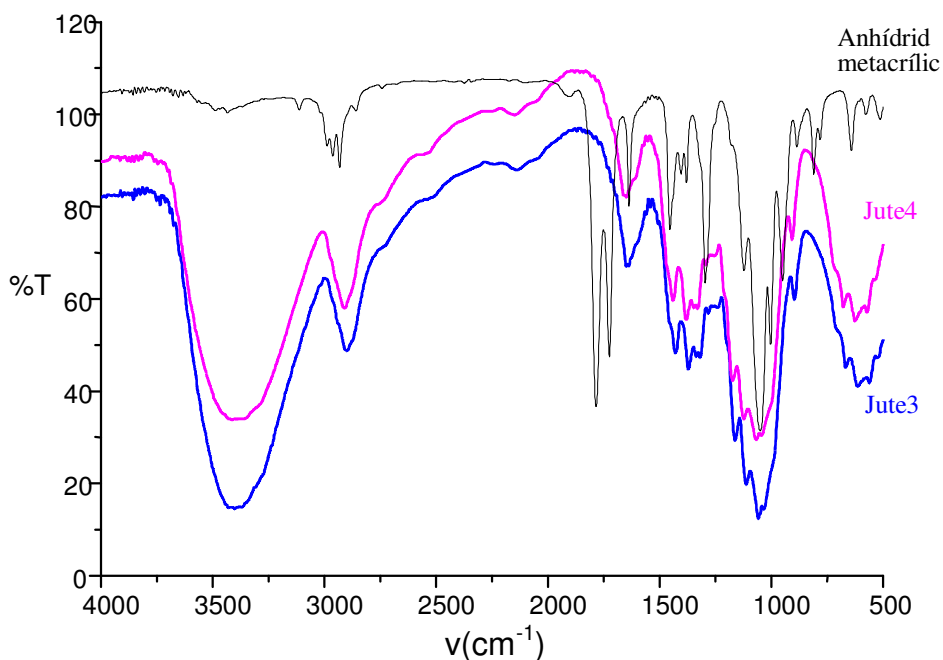
En primer lloc es mostrarà la totalitat dels espectres obtinguts per espectroscopia d'infraroig a fi de poder realitzar un anàlisi i establir si la reacció esperada ha tingut lloc. La comparació entre les bandes característiques de la molècula d'anhídrid metacrílic amb les presents en els espectres de les fibres de jute després de cada reacció, permetrà avaluar l'efectivitat de les condicions utilitzades.

Pel que fa referència a les dues primeres reaccions anteriorment tabulades, s'observa com els seus espectres d'infraroig no presenten pics indicatius de reacció amb l'anhídrid metacrílic.

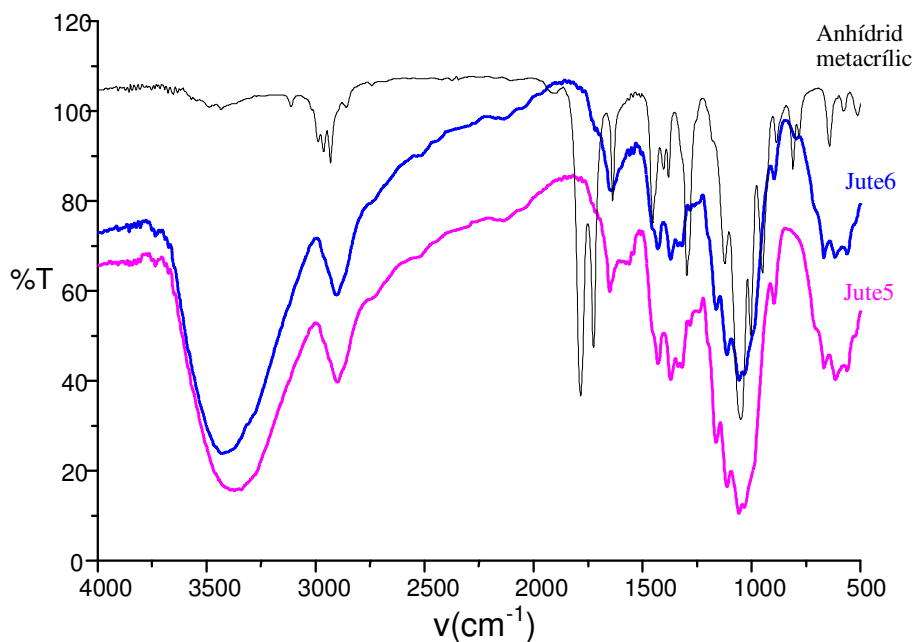


**Figura 4.60** : Espectre d'infraroig de l'anhídrid metacrílic comparat amb els obtinguts per les reaccions **J1** realitzada en presència de catalitzador i **J2**, sense catalitzador i amb 80mL de piridina.

Les figures 4.61 i 4.62 tampoc mostren la banda del carbonil indicativa de la reacció d'esterificació.

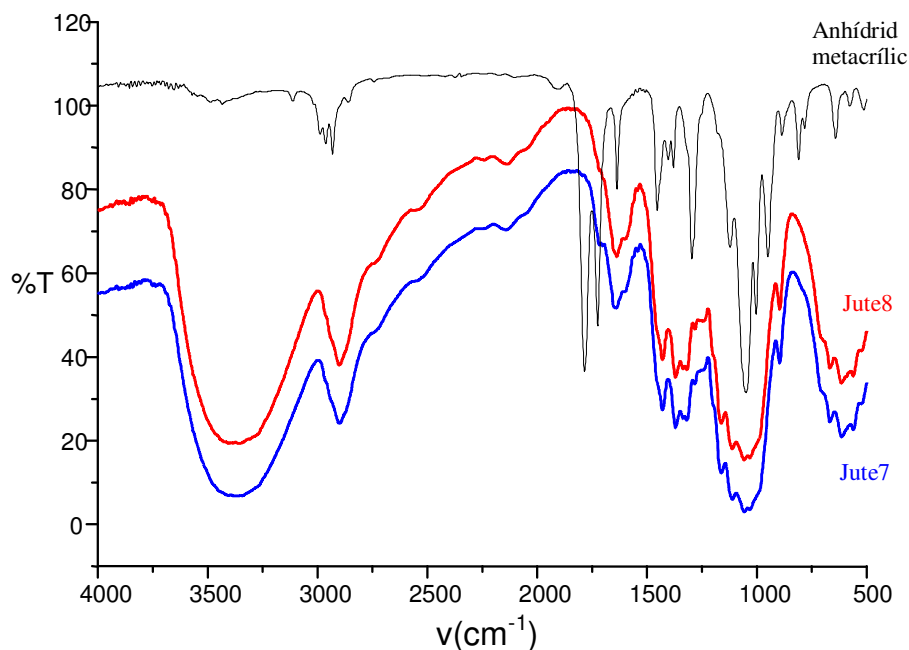


**Figura 4.61** : Espectre d'infraroig de l'anhídrid metacrílic comparat amb els obtinguts per les reaccions **J3** amb catalitzador i **J4**, sense catalitzador i amb 40mL de piridina.

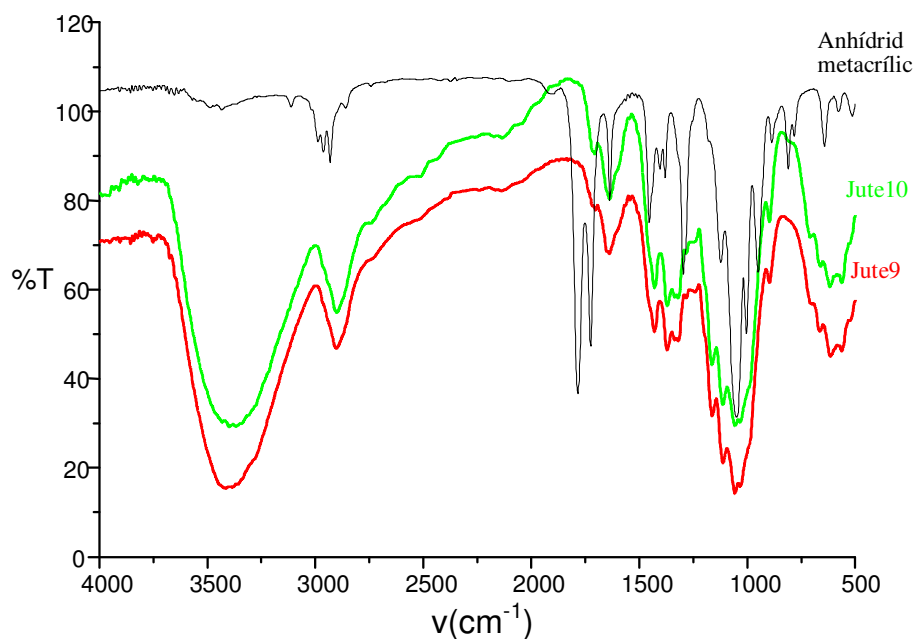


**Figura 4.62** : Espectre d'infraroig de l'anhídrid metacrílic comparat amb els obtinguts per les reaccions **J5** amb catalitzador i **J6**, sense catalitzador i amb 80mL de piridina.

En la reacció **J7** i en les **J9** i **J10**, figures 4.63 i 4.64, comença a observar-se la reacció entre l'anhídrid metacrílic i els grups hidroxils.

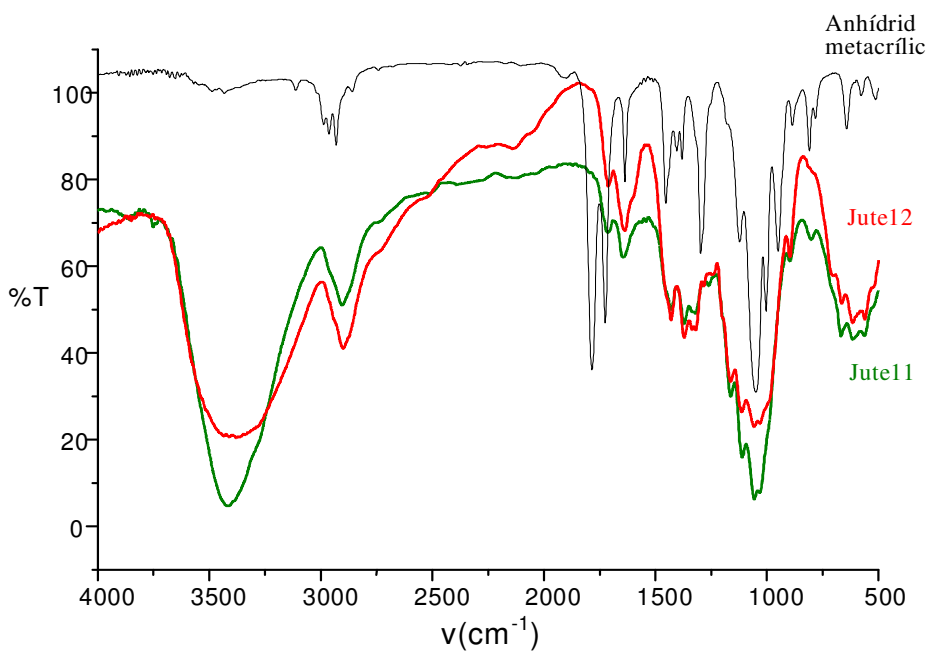


**Figura 4.63** : Espectre d'infraroig de l'anhídrid metacrílic comparat amb els obtinguts per les reaccions **J7** amb catalitzador i **J8**, sense catalitzador i amb 40mL de piridina.

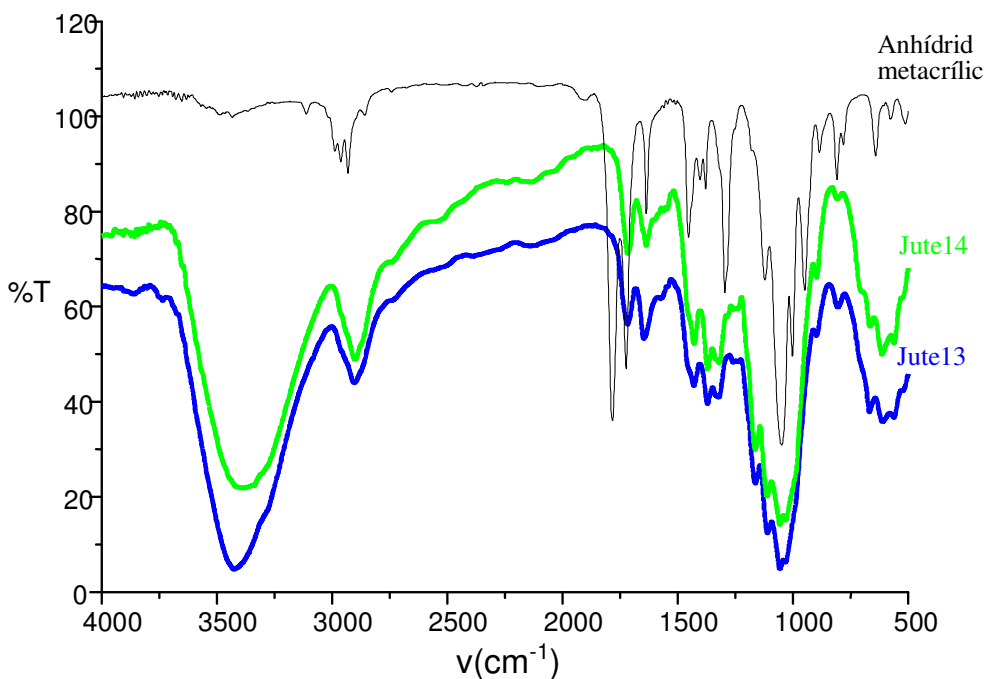


**Figura 4.64** : Espectre d'infraroig de l'anhídrid metacrílic comparat amb els obtinguts per les reaccions **J9** amb catalitzador i **J10**, sense catalitzador amb 80mL de piridina.

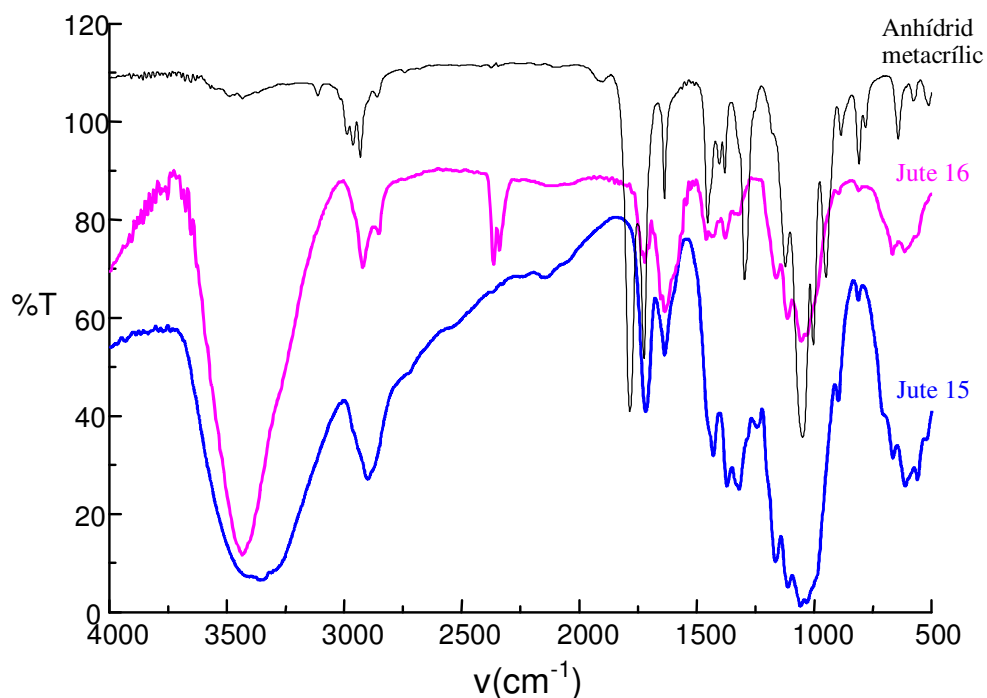
En les reaccions que es mostren a partir d'ara, figures 4.65, 4.66 i 4.67, ja s'observa clarament la banda característica del grup ester que es forma per reacció amb l'agent d'acoblament.



**Figura 4.65** : Espectre d'infraroig de l'anhídrid metacrílic comparat amb els obtinguts per les reaccions **J11** amb catalitzador i **J12**, sense catalitzador amb 40mL de piridina.



**Figura 4.66** : Espectre d'infraroig de l'anhídrid metacrílic comparat amb els obtinguts per les reaccions **J13** amb catalitzador i **J14**, sense catalitzador amb 80mL de piridina.



**Figura 4.67** : Espectre d'infraroig de l'anhídrid metacrílic comparat amb els obtinguts per les reaccions **J15** amb catalitzador i **J16**, sense catalitzador i amb 40mL de piridina.

L'evolució de la banda del grup carbonil introduït s'analitzarà en detall en el següent apartat a on junt amb els graus de modificació obtinguts per la tècnica d'anàlisi elemental (veure taula 4.27) farà possible avaluar la influència de cadascuna de les variables de reacció utilitzades sobre el grau de modificació.

Tal i com mostren els valors tabulats a continuació, les reaccions que mostren percentatges de modificació molt baixos són les que donen uns espectres en els quals no s'aprecia cap banda nova indicativa de modificació. Com era d'esperar aquests resultats són coherents.

En els següents apartats, només es mostraran els espectres corresponents a graus de modificació elevats centrant l'interès de discussió en aquests.

**Taula 4.27 :** Percentatges de modificació obtinguts per les reaccions estudiades.

<b>Mostra</b>	<b>%O</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>Percentatge Modificació molar</b>	<b>Percentatge Modificació <math>\Delta C</math></b>
<b>Jute pur</b>	53.04	40.82	6.13	-----	-----
<b>J1</b>	52.89	40.98	6.12	<b>0.44%</b>	<b>0.88%</b>
<b>J2</b>	52.98	40.83	6.19	<b>0.03%</b>	<b>0.05%</b>
<b>J3</b>	52.76	41.13	6.11	<b>0.85%</b>	<b>1.70%</b>
<b>J4</b>	52.69	41.19	6.11	<b>1.02%</b>	<b>2.03%</b>
<b>J5</b>	52.46	41.44	6.10	<b>1.72%</b>	<b>3.41%</b>
<b>J6</b>	52.68	41.15	6.16	<b>0.91%</b>	<b>1.81%</b>
<b>J7</b>	52.21	41.65	6.15	<b>2.33%</b>	<b>4.56%</b>
<b>J8</b>	52.55	41.38	6.06	<b>1.55%</b>	<b>3.08%</b>
<b>J9</b>	51.25	42.73	6.01	<b>5.57%</b>	<b>10.49%</b>
<b>J10</b>	52.09	41.83	6.07	<b>2.85%</b>	<b>5.55%</b>
<b>J11</b>	51.07	42.80	6.13	<b>5.79%</b>	<b>10.88%</b>
<b>J12</b>	51.68	42.09	6.23	<b>3.62%</b>	<b>6.98%</b>
<b>J13</b>	50.55	43.35	6.09	<b>7.55%</b>	<b>13.90%</b>
<b>J14</b>	51.07	42.89	6.04	<b>6.07%</b>	<b>11.37%</b>
<b>J15</b>	48.70	45.13	6.16	<b>13.80%</b>	<b>23.52%</b>
<b>J16</b>	50.95	42.93	6.11	<b>6.20%</b>	<b>11.59%</b>

#### 4.4.2.1. Influència del catalitzador

El catalitzador és una substància addicionada per afavorir el procés de reacció. El catalitzador utilitzat, la 4-dimetilaminopiridina, dóna lloc a la formació d'un intermedi elevadament reactiu que facilita l'interacció entre l'agent d'acoblament i els grups hidroxil lliures presents en les molècules de cel·lulosa. A fi de comprovar quina és la influència exercida per aquest compost en la reacció de modificació química, s'estableix comparació

entre aquelles reaccions realitzades sense catalitzador i aquelles en les que s'addiciona un 10% respecte la quantitat d'anhídrid metacrílic present en el medi.

Com ja s'ha dit anteriorment, les fibres que no han mostrat reacció de modificació química per les condicions de reacció a les que han estat sotmeses, no s'analitzen per espectroscopia d'infraroig. Es centra l'atenció en aquells resultats que mostren valors de modificació prou elevats com per ser observats a través d'espectroscopia.

En la taula 4.28, s'agrupen els resultats obtinguts per aquelles reaccions en que les condicions utilitzades han estat les mateixes exceptuant la presència o no de catalitzador. Es pretén avaluar l'efecte que implica la seva addició.

**Taula 4.28 :** Percentatges de modificació obtinguts per anàlisi elemental en presència o absència de catalitzador.

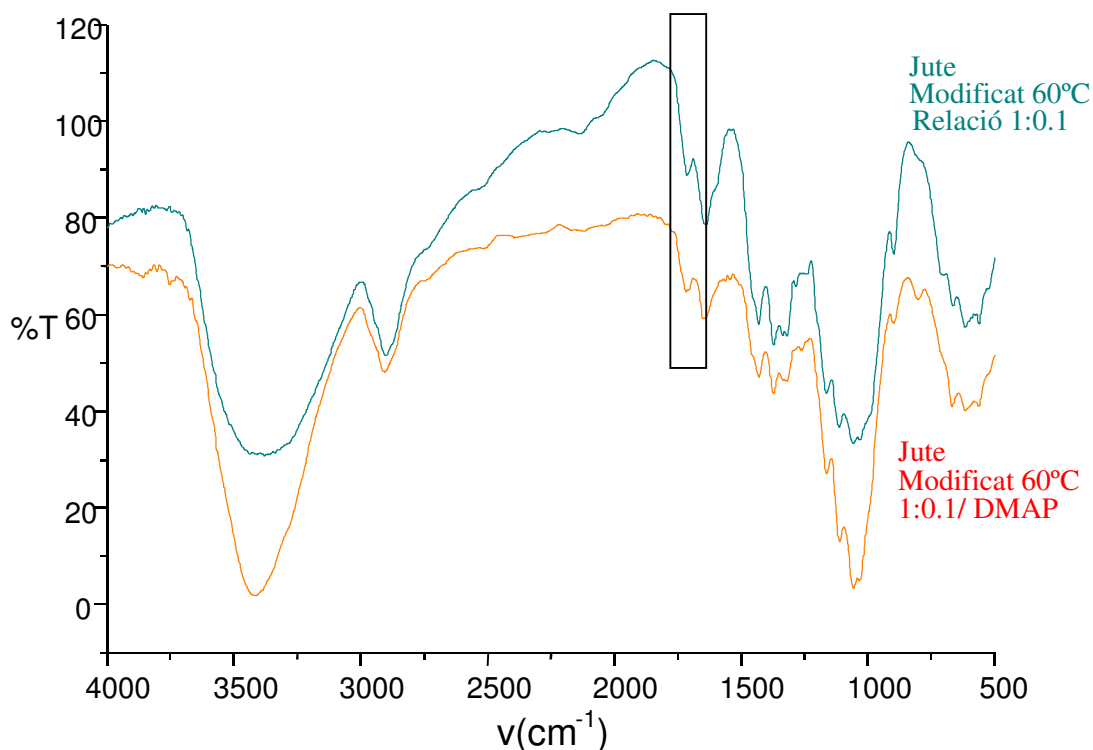
	<b>Cat.(%)</b>	<b>Percentatge Mod. molar</b>	<b>Percentatge Mod. molar</b>	<b>Cat.(%)</b>	
<b>J9</b>	10	5.57%	2.85%	0	<b>J10</b>
<b>J11</b>	10	5.79%	3.62%	0	<b>J12</b>
<b>J13</b>	10	7.55%	6.07%	0	<b>J14</b>
<b>J15</b>	10	13.80%	6.20%	0	<b>J16</b>

Com es pot observar en la taula esmentada, les reaccions amb catalitzador (DMAP) es veuen afavorides incrementant-se la modificació química. Té lloc un augment d'entre un 1.5 i fins un 7% en el grau de modificació assolit vers aquelles reaccions que no han estat dutes a terme en presència d'aquest.

Pel que fa referència als espectres d'infraroig obtinguts, s'estableix comparació entre una de les reaccions en presència de catalitzador amb una altre en la que no s'ha utilitzat, figura 4.68.

Es pot comprovar com l'espectre obtingut per la reacció J11 realitzada en presència de catalitzador, mostra un increment del pic del carbonil del grup ester format no gaire elevat, probablement això sigui degut a que es treballa amb la quantitat d'anhídrid metacrílic

necessària per a modificar només el 10% de totes les funcions alcohol presents en un gram de fibra.



**Figura 4.68** : Espectres obtinguts de les fibres modificades, **J11** amb catalitzador (4-DMAP) i **J12** sense catalitzador i una concentració d'anhidrid metacrílic de 0.048M.

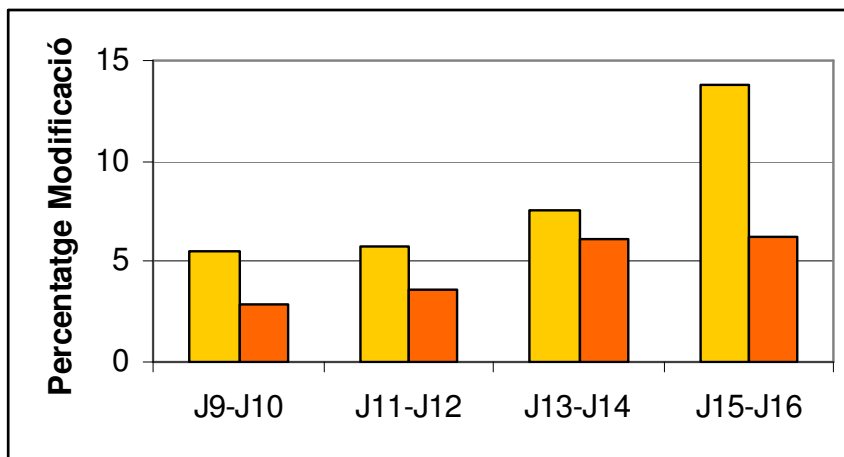
Per contra, si s'observen els espectres de la figura 4.69, treballant amb una relació OH-anhidrid metacrílic estequiomètrica 1:1, el canvi observat en la intensitat del pic és molt més acusat. La banda del carbonil que s'incorpora és força més intensa per la reacció en la que intervé el catalitzador (4-DMAP).

L'ús de DMAP beneficia el procés, proporcionant en tots els casos percentatges de modificació més elevats, això és degut a la formació de l'ió N-acilpiridini d'elevada reactivitat, veure figura 4.70. Independentment dels altres factors a tenir en compte, temperatura i quantitat de solvent entre d'altres; la catàlisi afavoreix la velocitat de reacció.





Tal i com es pot observar en el gràfic que es mostra en la figura 4.71 per a condicions de reacció totalment equivalents exceptuant la quantitat de catalitzador adicionada, la modificació és més elevada en aquelles reaccions dutes a terme amb catalitzador.



**Figura 4.71** : Comparació del percentatge de modificació per a les reaccions J9, J11, J13 i J15 realitzades en presència d'un 10% de catalitzador (DMAP) i per a les mateixes reaccions realitzades en absència: J10, J12, J14 i J16.

L'increment en quan a percentatge degut a la influència del catalitzador és força més elevat quan es passa de la reacció J16 a la J15. Aquestes dues reaccions han estat realitzades en condicions equivalents exceptuant la presència de catalitzador (DMAP), però a diferència de les altres que es mostren al gràfic, la quantitat de reactiu adicionada és superior, la quantitat de solvent és de 40mL enlloc de 80mL i a més s'han realitzat a una temperatura de 60°C. Per tant, les condicions inicials ja afavoreixen el grau de modificació i si a més es complementen amb l'addició del catalitzador es passa a conversions encara més elevades.

#### 4.4.2.2. Influència del temps de reacció

En aquest apartat s'analitzarà l'efecte sobre la modificació del temps de reacció. Tal i com es pot comprovar el percentatge més elevat de modificació obtingut fins ara s'ha assolit amb les condicions de reacció especificades en J15.

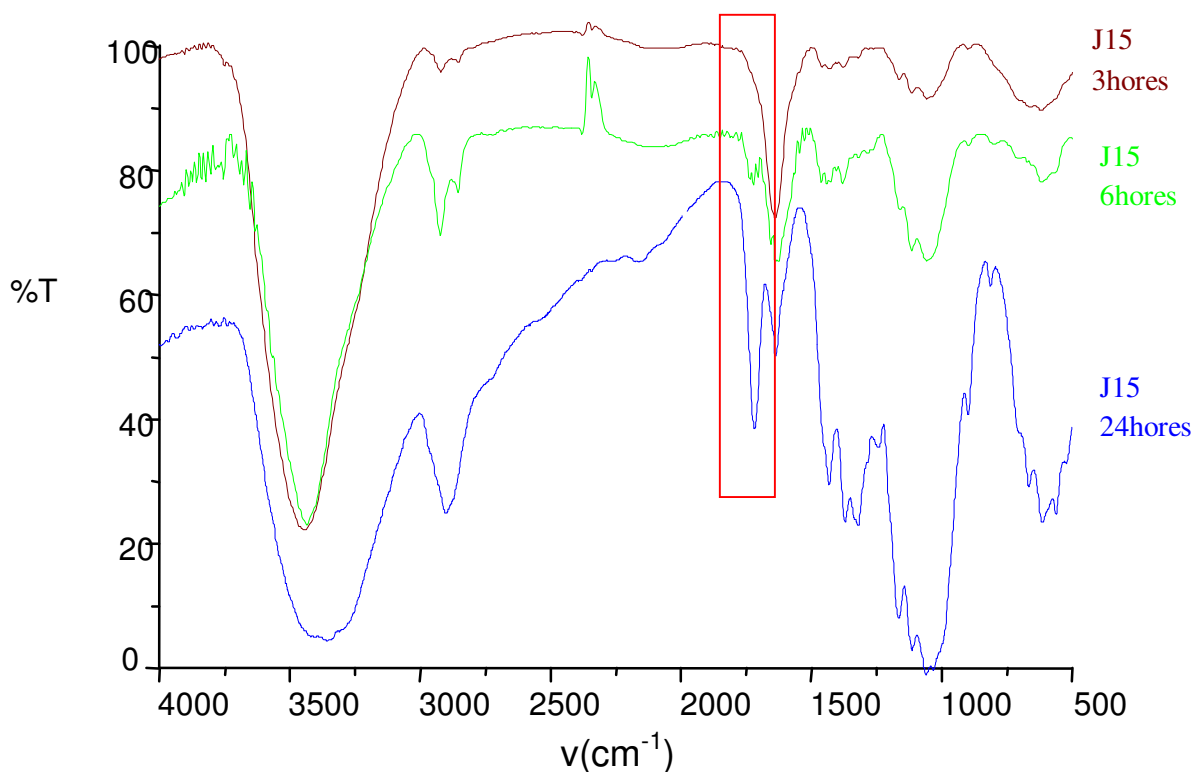
A fi de conèixer com afectaria el factor temps, s'utilitzen les condicions emprades en J15 variant el temps en 3 i 6 hores. Els percentatges de modificació obtinguts són els que es detallen en la taula 4.29.

**Taula 4.29 :** Graus de modificació obtinguts per anàlisi elemental.

	%O	%C	%H	Percentatge Mod. molar	Percentatge Mod. ΔC
<b>J15/ 3 hores</b>	52.49	41.25	6.26	0.85%	1.71%
<b>J15/ 6 hores</b>	51.80	42.10	6.10	5.69%	10.70%
<b>J15/ 24 hores</b>	48.70	45.13	6.16	13.80%	23.52%

Com s'observa a partir dels valors tabulats i en els espectres de la figura 4.72, la modificació és més intensa a mesura que s'incrementa el temps de reacció ja que durant les tres primeres hores de reacció no s'aprecia la banda característica del grup carbonil de l'ester, indicatiu de modificació química, i a les 6 hores està mal definida.

Per aconseguir graus de modificació elevats és necessari, a més de les condicions idònies, com són un agent d'acoblament reactiu, temperatura elevada i un medi dispersiu adequat, temps de reacció apreciables.



**Figura 4.72 :** Espectres obtinguts per la reacció **J15** a 3, 6 i 24 hores.

#### 4.4.2.3. Influència de la concentració d'anhidrid metacrílic

La variació de la concentració del reactiu es pot realitzar per dues vies, mantenir el volum de reacció incrementant la quantitat de reactiu, o mantenir la quantitat de reactiu i augmentar el volum del dissolvent de reacció.

##### 4.4.2.3.1. Influència de la quantitat de reactiu

Es parteix d'un gram de la fibra a modificar, afegint el volum d'anhidrid metacrílic necessari per a modificar tots els grups hidroxil de la fibra, tant els que es troben a nivell superficial com els interns. A fi d'establir comparació amb una altra quantitat, s'utilitza aquella necessària per a modificar el 10% de tots els grups hidroxil presents, passant dels 2.9mL estequiomètrics als 0.29mL per gram de fibra. Per tant, per una banda es selecciona una quantitat per a la reacció mol a mol entre l'agent d'acoblament i els grups hidroxil

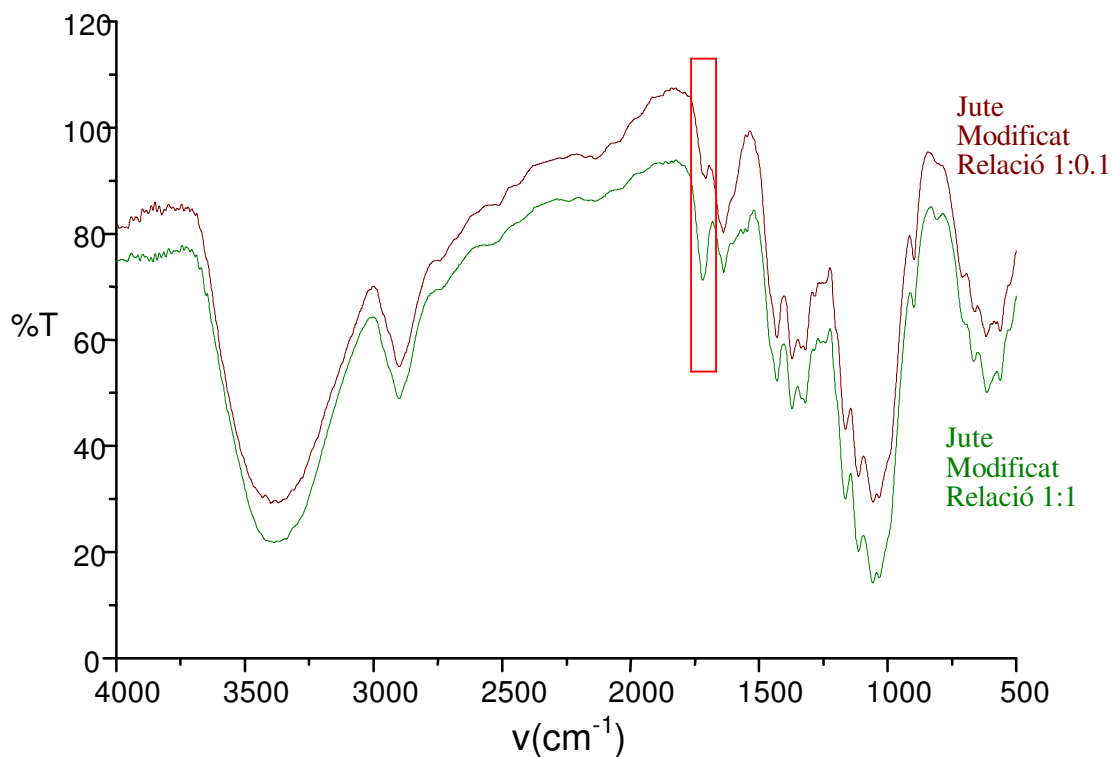
presentes en la fibra i, per una altra s'escull un segon valor que suposa una modificació aproximada del 10%.

Tal i com es mostrarà tot seguit, veure taula 4.30 i figura 4.73, es confirma com la relació estequiomètrica afavoreix el percentatge de modificació. Una menor quantitat d'anhídrid metacrílic, 0.29mL, redueix el percentatge final i a més dóna lloc a una banda de menor intensitat en l'espectre d'infraroig. Un increment en el nombre de mols del reactiu afavoreix la reacció de modificació.

**Taula 4.30** : Percentatges de modificació obtinguts per anàlisi elemental en funció de la quantitat d'anhídrid addicionada.

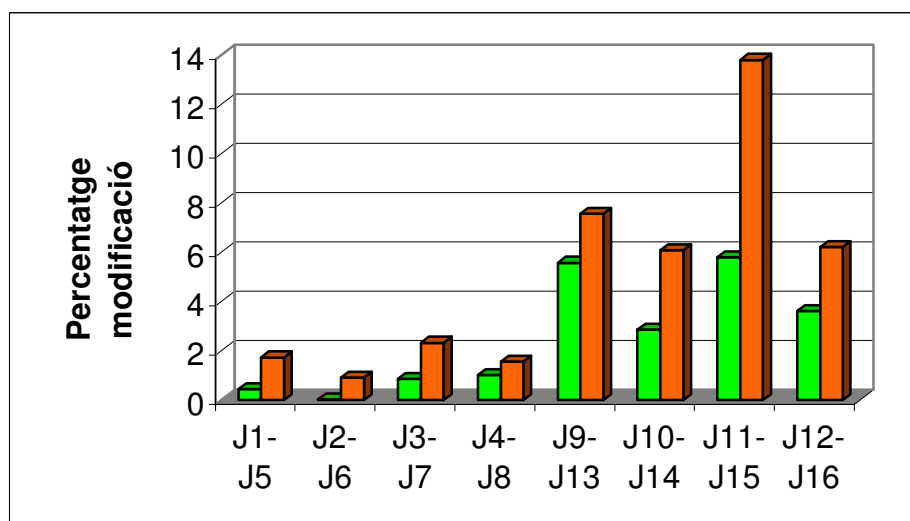
	<b>Concentració (mols/L)</b>	<b>Percentatge Mod. molar</b>	<b>Percentatge Mod. molar</b>	<b>Concentració (mols/L)</b>	
<b>J1</b>	0.024	0.44%	1.72%	0.23	<b>J5</b>
<b>J2</b>	0.024	0.03%	0.91%	0.23	<b>J6</b>
<b>J3</b>	0.048	0.85%	2.33%	0.44	<b>J7</b>
<b>J4</b>	0.048	1.02%	1.55%	0.44	<b>J8</b>
<b>J9</b>	0.024	5.57%	7.55%	0.23	<b>J13</b>
<b>J10</b>	0.024	2.85%	6.07%	0.23	<b>J14</b>
<b>J11</b>	0.048	5.79%	13.80%	0.44	<b>J15</b>
<b>J12</b>	0.048	3.62%	6.20%	0.44	<b>J16</b>

Quan s'estableix comparació entre les diferents reaccions realitzades amb una relació OH-anhídrid metacrílic 1:0.1 i aquelles que s'han dut a terme amb la relació 1:1, es pot comprovar que la diferència més elevada pel que fa als graus de modificació obtinguts s'observa en la comparació de les reaccions J11 i J15. Això probablement sigui degut a que les dues reaccions han estat realitzades en les condicions, de les probades, que més afavoreixen conversions superiors: presència de catalitzador (DMAP), menor quantitat de solvent i temperatura de 60°C. Es pot concloure que la influència de les restants variables esdevé més elevada en el cas de treballar amb una quantitat inicial de reactiu superior, com és el cas de la reacció J15.



**Figura 4.73** : Espectres obtinguts per les reaccions realitzades amb 40mL de solvent, 10% de DMAP a 60°C, i en dues concentracions d'anhídrid : 0.024 (**J10**) i 0.23M (**J14**).

Els percentatges de modificació es representen a la figura 4.74.



**Figura 4.74** : Percentages de modificació en funció de la relació d'agent d'acoblament utilitzada.

Incrementar la concentració assegura que en un mateix volum es trobi una major quantitat de molècules de l'agent d'acoblament, per tant la probabilitat de reacció amb el catalitzador per a formar l'intermedi reactiu e interaccionar amb les unitats de cel·lulosa es veu facilitada. Això es comprova en els casos estudiats perquè sempre predomina el grau de modificació obtingut a l'utilitzar la relació estequiomètrica 1:1.

#### **4.4.2.3.2. Influència de la relació de bany**

El solvent és el component que es troba present en major proporció. Per relació de bany s'entén la quantitat de solvent utilitzada respecte la quantitat total de fibres a modificar. Han estat escollits dos valors tenint en compte experiències anteriors. A fi de facilitar un bon contacte fibra-reactiu la quantitat habitual de fibra present en 1L de solvent és de 25g, i això aplicat a un gram de fibra equival a 40mL de piridina. Per comprovar l'efecte de la dilució sobre el grau de modificació s'ha dut a terme la modificació amb una concentració de les fibres de la meitat respecte a l'anterior. La quantitat de solvent utilitzada en aquest cas ha estat de 80mL.

L'efecte que pot provocar el dissolvent pot ser més important que l'exercit per d'altres factors. La selecció del solvent en particular pot ser el factor més important a l'hora de determinar la rapidesa d'una reacció i inclús a l'hora de veure si pot tenir lloc o no. En solució totes les espècies químiques que participen en el procés es troben solvatades, tant els reactius, els productes com l'estat de transició. L'aproximació d'un solvent a un substrat polar com és el cas de la cel·lulosa depèn principalment de la seva polaritat i en particular de la seva capacitat per formar ponts d'hidrogen. Les forces que uneixen entre si les molècules de substrat cel·lulòsic i solvent depenen de la similitud entre aquestes dues estructures. Les molècules de cel·lulosa contenen grups hidroxils polars, aquests grups contenen un hidrogen enllaçat a un element altament electronegatiu, l'oxigen. Per medi d'aquests grups, les molècules de cel·lulosa són capaces de formar ponts d'hidrogen entre elles i amb d'altres molècules polars com les de solvent si es dóna el cas. El solvent que ha estat utilitzat en aquestes reaccions de modificació és la piridina, de naturalesa polar i amb una elevada constant dielèctrica, és a dir esdevé capaç de disminuir l'atracció entre els ions de càrregues oposades una vegada han estat solvatats. La piridina permet aconseguir una

bona accessibilitat a la superfície de la cel·lulosa millorant l'aproximació de les molècules de reactiu vers els grups hidroxil de les cadenes de cel·lulosa degut a un bon inflament de les fibres. Per tant, consegüentment proporciona una constant de reacció més elevada [Chang, 1987].

Els resultats obtinguts en les diferents reaccions realitzades es mostren a la taula 4.31.

**Taula 4.31 :** Percentatges de modificació obtinguts per anàlisi elemental.

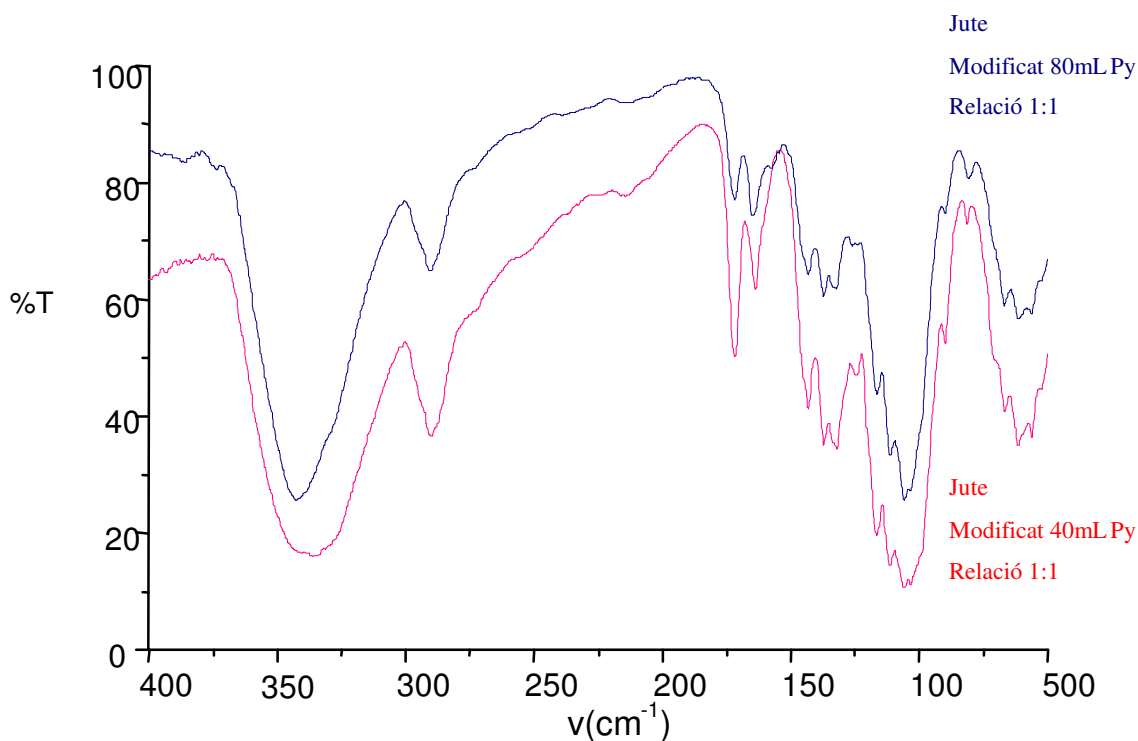
	<b>Relació de bany</b> (gfibra/100mL solvent)	<b>Percentatge</b> <b>Mod. molar</b>	<b>Percentatge</b> <b>Mod. molar</b>	<b>Relació de bany</b> (g fibra/ 100mL solvent)	
<b>J5</b>	1.25	1.72%	2.33%	2.5	<b>J7</b>
<b>J9</b>	1.25	5.57%	5.79%	2.5	<b>J11</b>
<b>J13</b>	1.25	7.55%	13.80%	2.5	<b>J15</b>

Es pot observar que tot i treballar amb un solvent de naturalesa similar a les fibres estudiades, un increment en la quantitat d'aquest no afavoreix la reacció de modificació.

Una solució més concentrada, facilita la interacció entre les molècules reaccionants ja que és més fàcil que les col·lisions siguin més freqüents.

Un increment de la quantitat de reactiu addicionada, augmenta la concentració d'anhídrid en el medi i en canvi un increment en la quantitat de solvent la disminueix. Aquest efecte és el que es pot observar en els espectres que s'han representat en la figura 4.75 i en el gràfic que es mostra en la figura 4.76. En 40mL de piridina, la banda del carbonil és més intensa, per contra la mateixa reacció realitzada en 80mL presenta menor grau de modificació, característic per la presència d'un pic de menor intensitat.

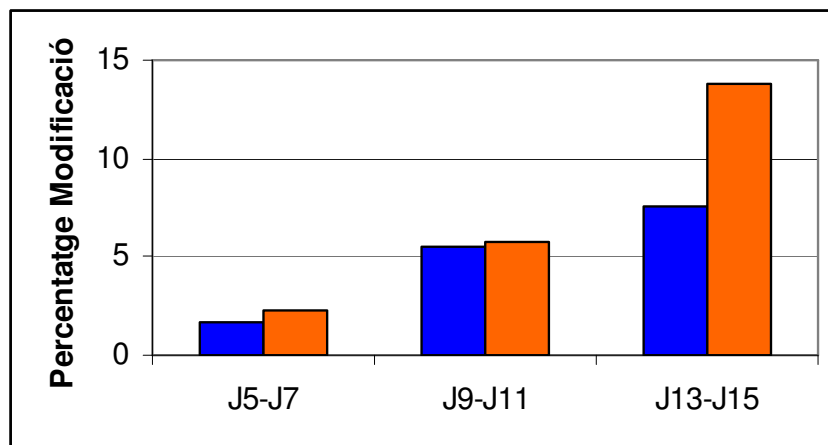




**Figura 4.75** : Espectres obtinguts per les reaccions **J13** i **J15**, realitzades a una temperatura de 60°C, 10% de DMAP i una relació de bany de 1.25 i 2.5g fibra/ 100mL solvent respectivament.

La majoria de reaccions en dissolució impliquen molècules polars com a reactius o intermedis de reacció, a on les forces electrostàtiques entre els reactius depenen de la constant dielèctrica del solvent. Per tant, la velocitat de les reaccions pot estar limitada per la velocitat a la que les molècules de reactiu poden difondre's a través del solvent per a trobar-se entre si [Ira N. Levine, 1994].

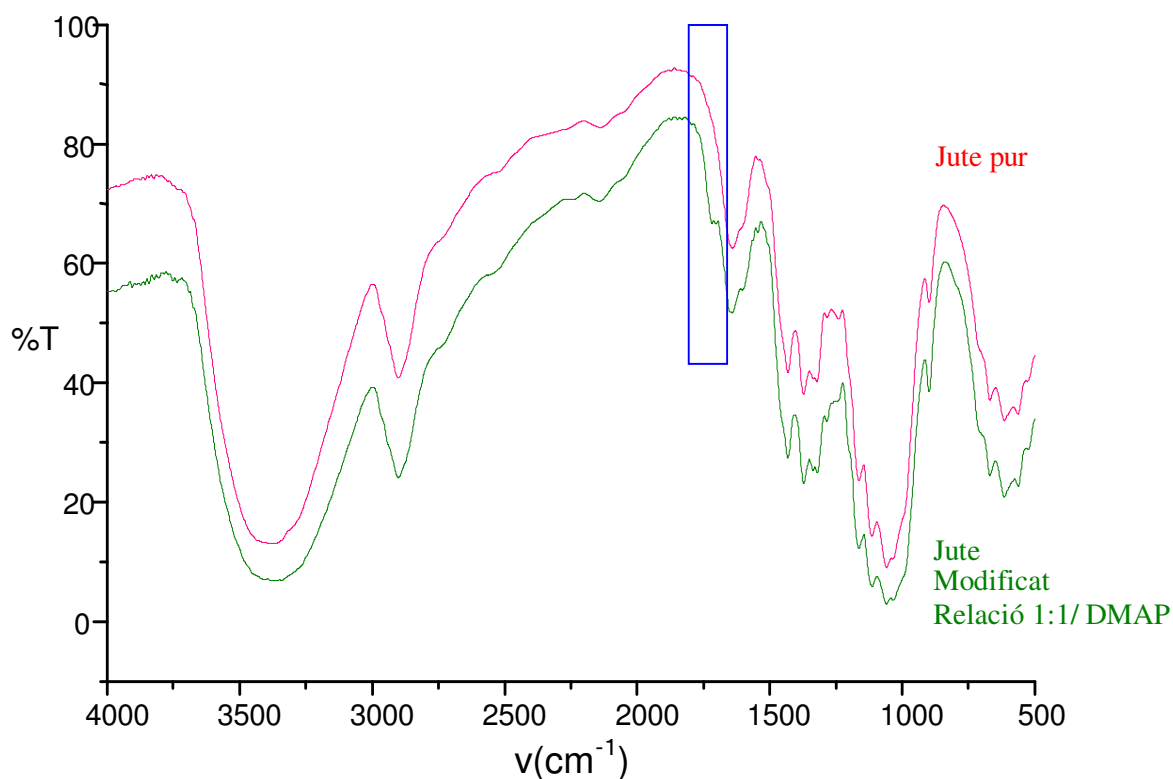
En el cas de les reaccions J9 i J11, veure figura 4.76, s'observa una menor diferència en quan a grau de modificació obtingut, concretament un valor del 0.22% entre els dos percentatges finals assolits, les segueixen les reaccions J5 i J7 amb una diferència del 0.61% i en darrer lloc les J13 i J15 amb un percentatge diferencial del 6.25%. Pel que fa referència a les reaccions J5, J7, J13 i J15, aquestes han estat realitzades amb una relació OH-anhídrid metacrílic 1:1, mentre que les J9 i J11 amb la relació 1:0.1. Es pot observar de nou, l'efecte que la quantitat de reactiu és capaç d'exercir ja que els graus de modificació es veuen molt més afectats en aquelles reaccions en les que intervenen quantitats d'anhídrid superiors.



**Figura 4.76** : Percentatge de modificació per les reaccions J5, J9 i J13 realitzades en 80mL de piridina i per les reaccions J7, J11 i J15 realitzades en igual condicions però en 40mL de piridina.

#### 4.4.2.4. Influència de la temperatura

Fins ara s'ha estudiat com influeixen la presència de catalitzador, el temps, la concentració del reactiu i la quantitat de solvent sobre la conversió cap al producte. La temperatura de reacció també influeix sobre l'evolució de les reaccions, per la qual cosa s'estudiarà el paper d'aquesta variable a fi de tenir en compte com pot afectar la velocitat de reacció i l'obtenció del producte. Tal i com ja s'ha comentat anteriorment, s'han aplicat dues temperatures de reacció: la de 20°C i la de 60°C. El valor de temperatura de 20°C per les reaccions que abarquen des de **Jute 1** a **Jute 8**, no mostra valors de modificació suficientment significatius. En cap de les reaccions realitzades a aquesta temperatura, s'observa un pic de la funcionalitat ester prou intens. Només pel cas de la reacció **J7** realitzada sota presència de 2.9mL d'anhídrid, 40mL de solvent i presència de catalitzador s'aprecia molt lleugerament el pic del grup carbonil, figura 4.77. Per tant, es confirma que l'addició de catalitzador, així com una major quantitat d'anhídrid, afavoreixen la reacció tot i que amb valors relativament baixos si la temperatura és de 20°C.



**Figura 4.77** : Espectres obtinguts per la fibra de jute sense tractar i la modificada en 40mL de piridina a una temperatura de 20°C, **J7**, utilitzant DMAP com a catalitzador.

La tècnica d'anàlisi elemental permet confirmar la reacció de modificació química de les fibres de jute per l'assaig **J7**, amb un percentatge del 2%. La resta de modificacions realitzades a aquesta temperatura mostren valors molt més baixos que no s'han considerat prou significatius degut a que no mostren el pic del grup carbonil per espectroscopia.

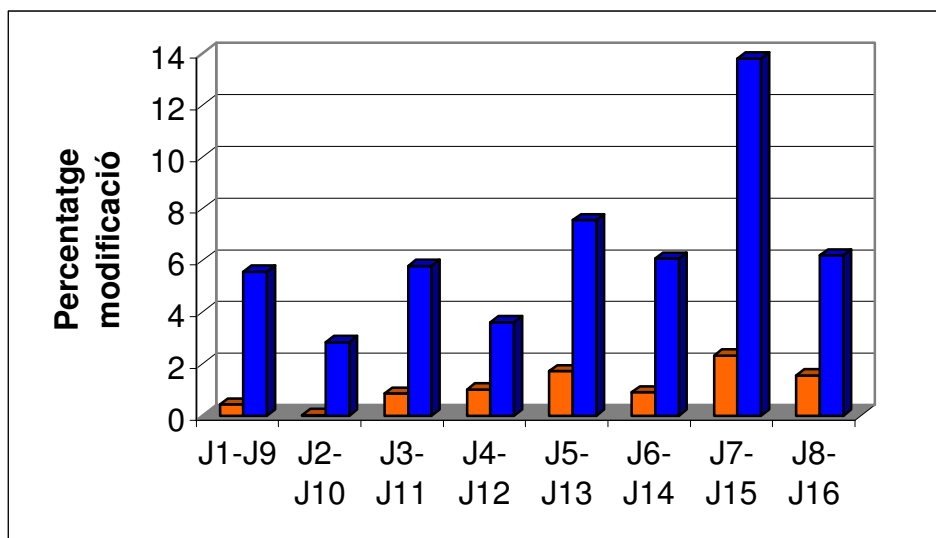
**Taula 4.32** : Percentatges de modificació obtinguts per anàlisi elemental per a les reaccions realitzades a 20 i 60°C.

	T(°C)	Percentatge Mod. molar	Percentatge Mod. molar	T(°C)	
<b>J1</b>	20°C	0.44%	5.57%	60°C	<b>J9</b>
<b>J2</b>	20°C	0.03%	2.85%	60°C	<b>J10</b>
<b>J3</b>	20°C	0.85%	5.79%	60°C	<b>J11</b>
<b>J4</b>	20°C	1.02%	3.62%	60°C	<b>J12</b>
<b>J5</b>	20°C	1.72%	7.55%	60°C	<b>J13</b>
<b>J6</b>	20°C	0,91%	6.07%	60°C	<b>J14</b>
<b>J7</b>	20°C	2.33%	13.80%	60°C	<b>J15</b>
<b>J8</b>	20°C	1.55%	6.20%	60°C	<b>J16</b>

Quan es treballa a la temperatura de 60°C, s'incrementa el valor en 40°C més, augment suficient com per afavorir la reacció i donar lloc a la formació de l'enllaç ester. Els percentatges de modificació assolits esdevenen molt més elevats, fins un grau del 14% pel cas del procés realitzat sota una relació OH-anhídrid estequiomètrica 1:1, presència de catalitzador, 40mL de piridina i 60°C de temperatura (reacció **J15**).

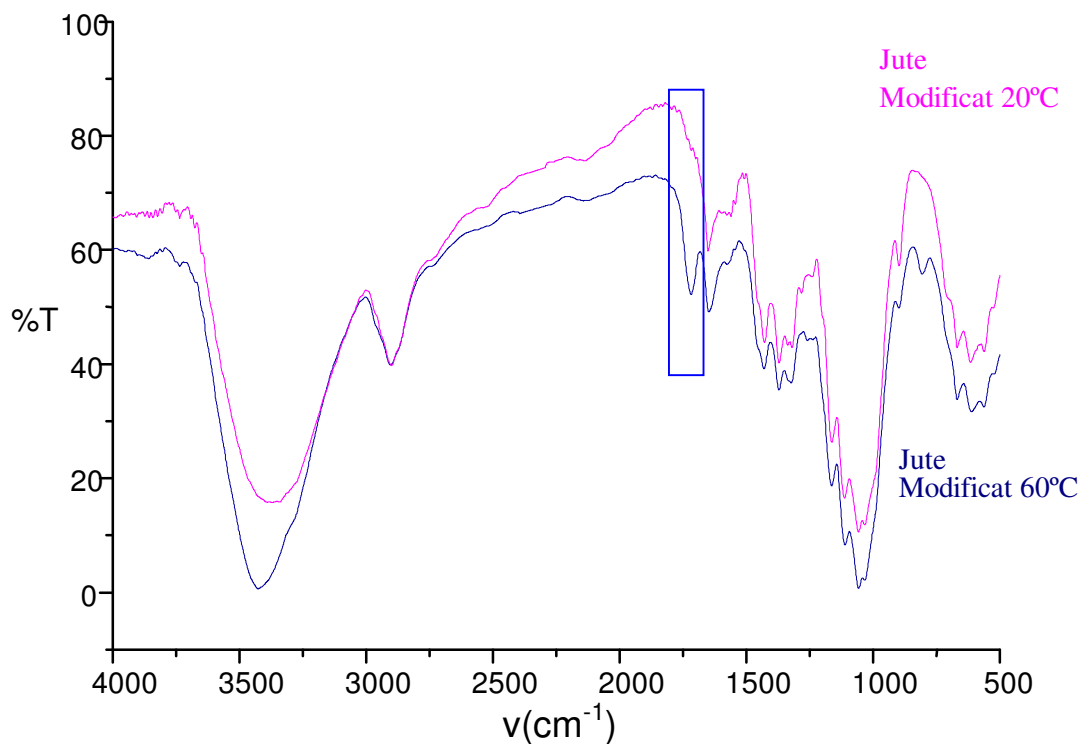
Es considera que una reacció es produeix degut a xocs entre les espècies reaccionants. La velocitat ha de ser proporcional al nombre de xocs per segon i generalment un augment de la temperatura augmenta la velocitat de reacció. Per tant, la temperatura afecta directament a la velocitat de reacció, ja que s'aporta energia cinètica a les molècules que han d'interaccionar; això comporta una major proporció de molècules capaces de superar la barrera d'activació i en definitiva d'assegurar que la reacció avanci.

Quan es comparen les reaccions anteriorment tabulades, s'observa que les diferències més grans en quan a percentatges finals assolits es donen quan es comparen les reaccions J7 i J15. En aquests processos la resta de condicions utilitzades tal i com s'ha anat comprovant esdevenen les més favorables a fi d'afavorir graus de modificació més elevats, de manera que una variació en el valor de la temperatura provoca un increment força notable en el grau de modificació final. Per contra, les diferències passen a ser més petites quan es comparen les reaccions J4 i J12, això és degut a que en aquestes reaccions la concentració de reactiu és més petita per la qual cosa una variació de la temperatura afecta en menor grau l'obtenció de l'ester.



**Figura 4.78** : Percentatges de modificació per a les reaccions J1, J2, J3, J4, J5, J6 , J7 i J8 realitzades a 20°C comparats amb els obtinguts per mateixes reaccions però realitzades a 60°C.

La modificació deguda a la incorporació del grup carbonil queda reflectida a la figura 4.79 a on es comparen dues condicions de reacció. Per aquest anàlisi realitzat per espectroscopia d'infraroig s'agafa com exemple la reacció J13 amb un percentatge de modificació molar proper al 8% i es compara amb la reacció J5 amb un percentatge del 1.7%, reacció realitzada en condicions equivalents a la primera exceptuant la temperatura que en el primer cas és de 60°C i en el segon de 20°C. Els espectres analitzats mostren la presència de la banda de la funció carbonílica per a la reacció realitzada a una temperatura superior, per contra l'altre espectre no mostra el pic del doble enllaç C=O indicatiu de la reacció (el percentatge assolit no s'aprecia per espectroscopia).



**Figura 4.79** : Espectre obtingut per la reacció **J5** realitzada a 20°C amb una relació OH-anhídrid metacrílic 1:1, comparat amb el de la **J13** realitzada sota condicions equivalents exceptuant la temperatura que és de 60°C.

#### 4.4.2.5. Influència de l'atmosfera inert

A fi d'analitzar l'efecte que podria causar el treballar en atmosfera no inert s'han realitzat diverses reaccions utilitzant la relació OH-anhídrid metacrílic 1:1/3 que implica la quantitat d'anhídrid metacrílic necessària per a modificar només un de cada tres grups hidroxil de la unitat de cel·lulosa i la 1:1.5 que implica un excés d'agent d'acoblament de 0.5 equivalents respecte la relació estequiomètrica.

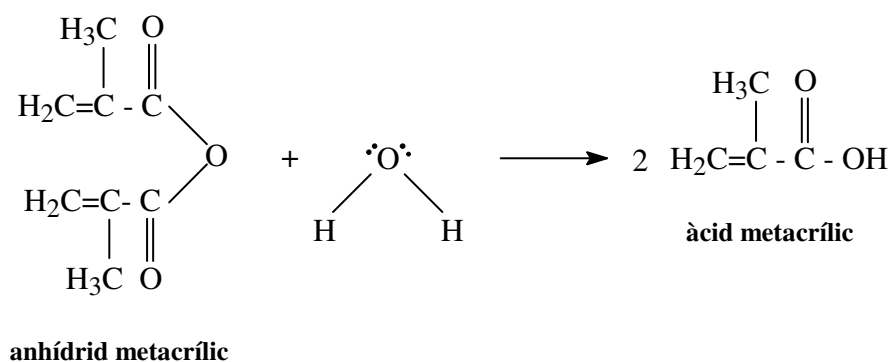
S'ha volgut comprovar la influència en el cas de treballar a tres intervals de temps diferents: 4h, 24h i 7 dies. Els valors que es tabulen a continuació resulten de la mitjana de les reaccions realitzades ja que cadascuna d'elles s'ha dut a terme per duplicat. En aquest cas i a diferència del que s'havia anat realitzant fins ara, el càlcul del percentatge de

modificació s'ha dut a terme a partir de l'increment de pes experimentat per les fibres sotmeses a reacció.

**Taula 4.33** : Grau de modificació assolit per les reaccions realitzades amb dues concentracions d'anhidrid metacrílic en presència d'un 10% de catalitzador.

	Concentració anhídrid (mols/L)	P <sub>0</sub> (g)	ΔP (g)	Percentatge Mod. ΔPes
<b>Jute Py 4h/ 60°C</b>	0.16	0.5047	0.0009	0.14%
	0.66	0.5038	0.0017	0.26%
<b>Jute Py 24h/ 60°C</b>	0.16	2.0314	0.0321	1.24%
	0.66	2.0886	0.1012	3.79%
<b>Jute Py 7d/ 60°C</b>	0.16	2.0041	0.0592	2.32%
	0.66	20104	0.1283	4.99%

Els valors tabulats permeten apreciar que per un mateix temps té lloc un increment de reacció amb l'augment de concentració de l'agent d'acoblament. També i tal i com era d'esperar, per un major temps d'exposició de les fibres a l'anhidrid metacrílic, més elevat és el grau de modificació final. Es comprova que els percentatges obtinguts són molt inferiors als mostrats per les reaccions descrites a l'apartat 4.12. Es pot observar que tot i treballar amb un excés d'anhidrid els graus de modificació obtinguts són inferiors als d'aquelles reaccions realitzades en atmosfera inert i amb una relació OH-agent d'acoblament 1:1. Així per exemple si s'estableix comparació entre la reacció realitzada a 24 hores amb una relació OH-agent d'acoblament 1:1.5 i aquella duta a terme a un mateix temps i relació OH-anhidrid metacrílic 1:1 però realitzada en atmosfera de nitrogen, els percentatge final assolit per cadascuna d'elles passa d'un 4% en el primer cas a un 14% en el segon cas. Aquesta diferència d'un 10% entre percentatges, porta a pensar que l'atmosfera de nitrogen en la qual s'han realitzat els anteriors processos esdevé de gran importància a fi que la reacció avanci en el sentit de la modificació química. La presència de traces d'humitat en el sistema pot perjudicar l'avanç de la reacció degut al trencament de la molècula d'anhidrid per a formar dues molècules d'àcid metacrílic inactives com agents d'acoblament, figura 4.80. Això provocaria pèrdues importants en els percentatges de modificació que es podrien arribar a tenir.



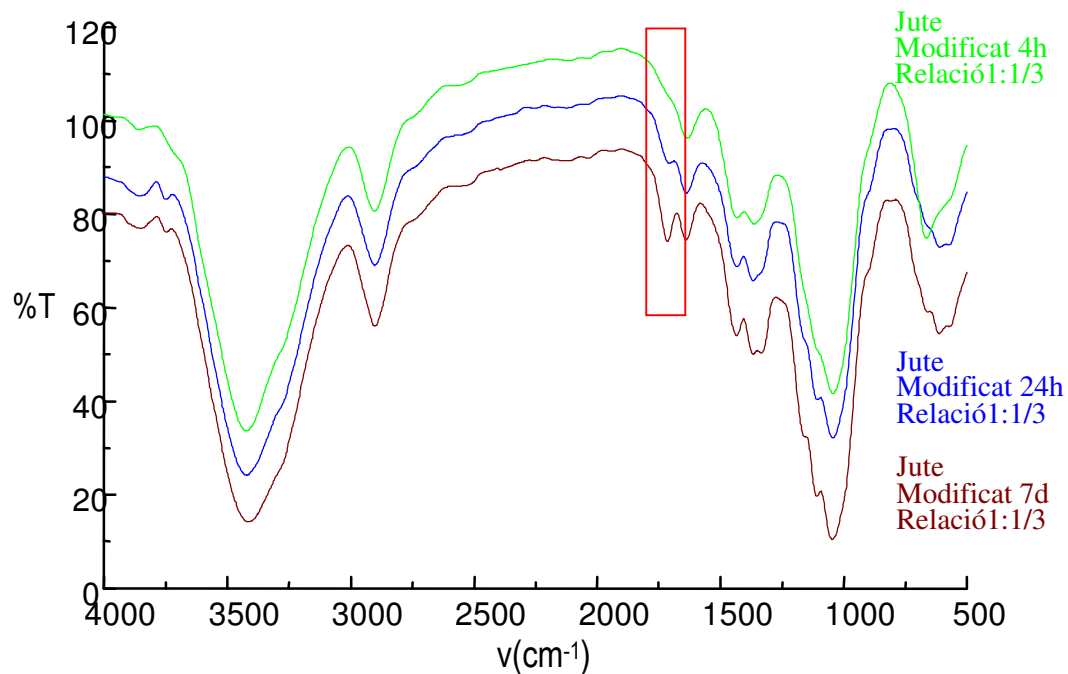
**Figura 4.80 :** Reacció entre l'anhídrid metacrílic i l'aigua present en el medi.

Probablement aquesta reacció secundària sigui la causa dels baixos percentatges de modificació assolits també en les reaccions mostrades en el test previ, realitzades a 20 i 50°C.

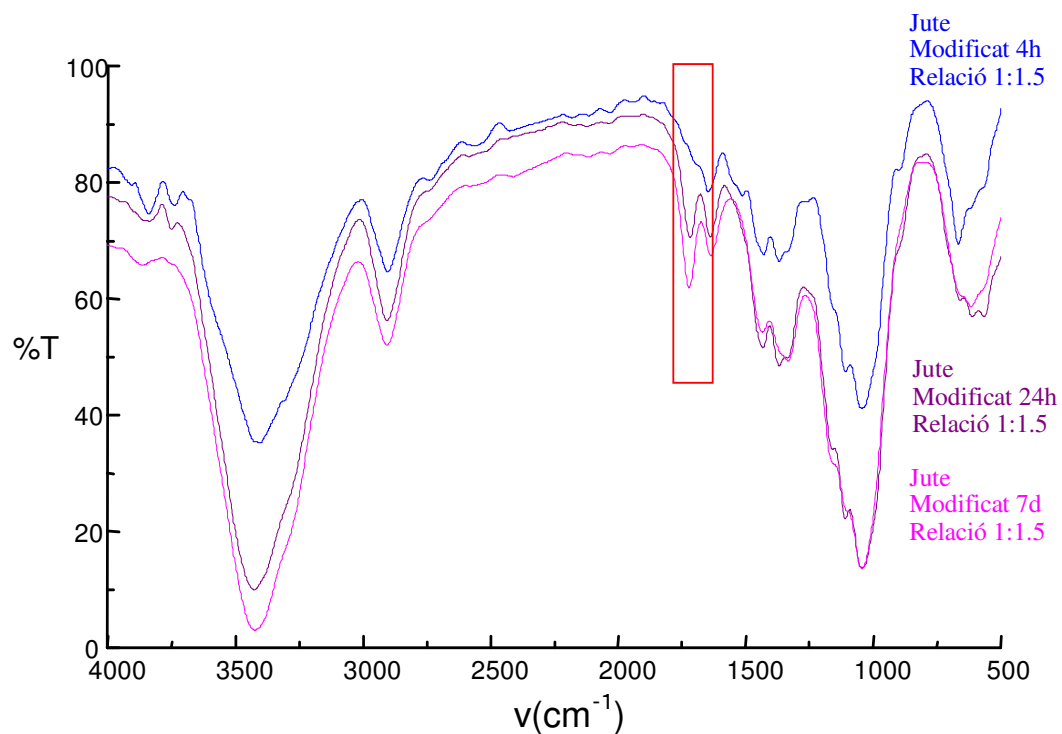
Els resultats obtinguts permeten comprovar que un temps de 4h en una atmosfera no inert, és insuficient per a produir la reacció de modificació. Els espectres d'infraroig de les reaccions realitzades a 4 hores careixen de la banda del grup carbonil característica de la incorporació de la molècula d'anhídrid, veure figures 4.81 i 4.82. Pel que fa a les restants reaccions, permeten comprovar la influència d'un increment en el temps de reacció i en la concentració. Es pot comprovar que en les reaccions en les que intervé un excés d'anhídrid metacrílic per un mateix volum de solvent, es soluciona el problema de la dilució ja que es facilita el contacte entre la superfície cel·lulòsica i l'agent d'acoblament, desplaçant la reacció cap als productes.

La intensitat de la banda del grup carbonil s'incrementa a mesura que s'augmenta la quantitat de reactiu i amb el temps d'exposició a l'agent d'acoblament. El percentatge de modificació de la reacció realitzada a 24 hores es duplica en incrementar el temps d'exposició fins a una setmana, passant d'un 1 a un 2% per una concentració d'anhídrid 0.16M. Tot i això els valors assolits no són molt elevats. Pel que fa a l'altra concentració d'anhídrid utilitzada, 0.66M, l'increment ve a ser força similar passant d'un 4 a un 5%.





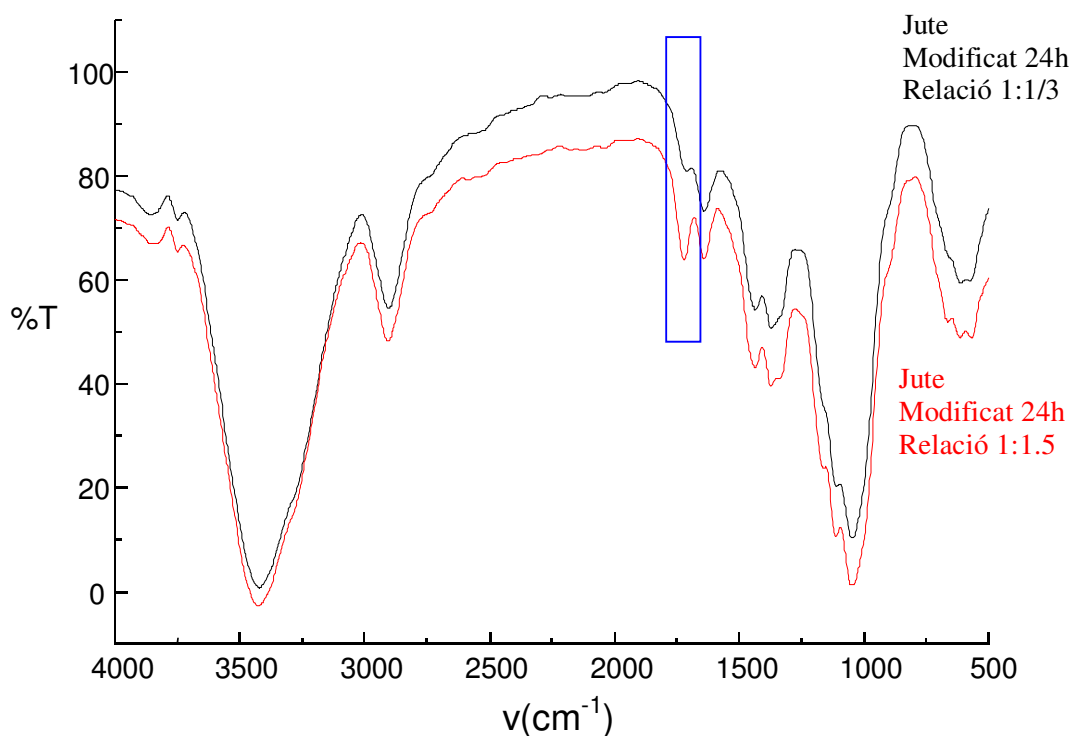
**Figura 4.81** : Espectres d'infraroig de les reaccions de modificació en piridina a 4, 24 i 168 hores; treballant amb una concentració d'anhídrid 0.16M.



**Figura 4.82** : Espectres d'infraroig de les reaccions de modificació en piridina a 4, 24 i 168 hores, treballant amb una concentració d'anhídrid metacrílic 0.66M.

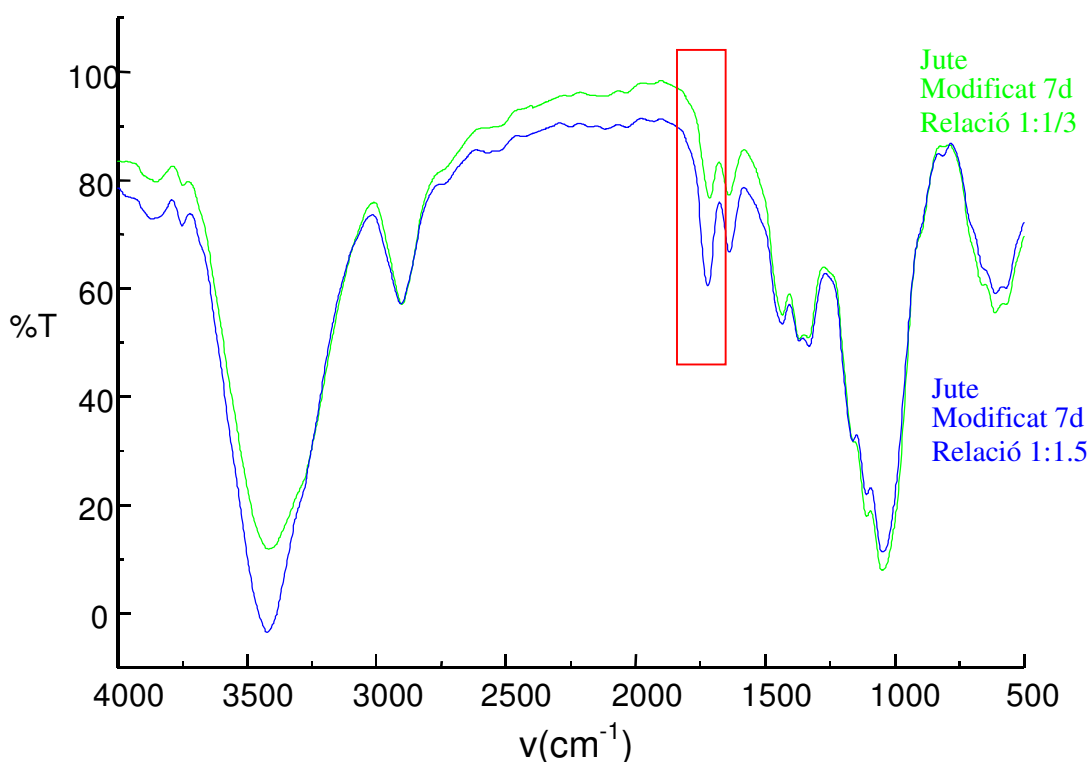
A major interval de temps, més gran és la possibilitat de que hi hagi contacte entre les molècules reaccionants, facilitant-se la reacció de modificació. Tant el temps com la concentració esdevenen variables capaces d'influenciar en el percentatge final obtingut.

Pel que fa a la quantitat d'anhídrid adicionada, tal i com mostren els espectres de les figures 4.83 i 4.84, un excés de 0.5 equivalents millora substancialment els resultats de la reacció. Un lleuger excés de l'anhídrid adicionat ofereix valors d'un 4% de modificació per la reacció a 24 hores, mentre que quan s'addiciona l'anhídrid necessari per a modificar un de cada tres grups hidroxil presents en la molècula de cel·lulosa, volta un 1%.



**Figura 4.83** : Espectres comparatius de les reaccions realitzades a 24 hores amb la quantitat necessària per a modificar un de cada tres grups hidroxil per unitat de cel·lulosa i amb un excés d'anhídrid.

Les reaccions a 7 dies amplien el percentatge fins un 5% treballant sota un excés i en canvi el valor passa a ser d'un 2% quan la quantitat addicionada és un terç de l'estequiròmica. L'espectroscopia d'infraroig permet observar un increment d'intensitat de la banda del grup carbonil introduït a una freqüència de  $1715\text{cm}^{-1}$ . Un increment en el temps facilita l'obtenció del producte desitjat, i si en el procés hi participa una major quantitat d'anhídrid encara s'obtenen millors resultats.



**Figura 4.84 :** Espectres comparatius de les reaccions realitzades a 7 dies per la fibra de jute modificada amb la quantitat necessària per a modificar un de cada tres grups hidroxil per unitat de cel·lulosa i amb un excés d'anhídrid de 0.5 equivalents.

#### 4.4.3. Tractament amb estirè de la fibra de jute modificada amb anhídrid metacrílic

Les fibres modificades en el test previ a  $50^{\circ}\text{C}$  amb un percentatge de modificació del 3% s'han fet reaccionar amb l'estirè per comprovar si es podia donar acoblament amb el doble enllaç incorporat a les cadenes cel·lulosa a partir de les molècules d'anhídrid metacrílic.

Igual que per la modificació realitzada inicialment a aquestes fibres, el càlcul del percentatge assolit es realitza per increment de pes. Tal i com es pot veure a la taula 4.34, les fibres prèviament modificades presenten un guany de pes considerable, directament associat al grau de polimerització assolit. El percentatge de grams d'estirè per 100 grams de fibra és prou significatiu, i encara ho és més el nombre de mols d'estirè incorporats per mols d'anhídrid metacrílic. Com més elevat sigui el nombre d'insaturacions introduïdes a partir de la molècula d'anhídrid metacrílic, més elevat serà el percentatge de modificació i major serà la quantitat d'estirè que podrà polimeritzar en la fibra.

**Taula 4.34** : Percentatge obtingut en el tractament de les fibres amb estirè a partir de l'increment de pes experimentat per les fibres prèviament modificades.

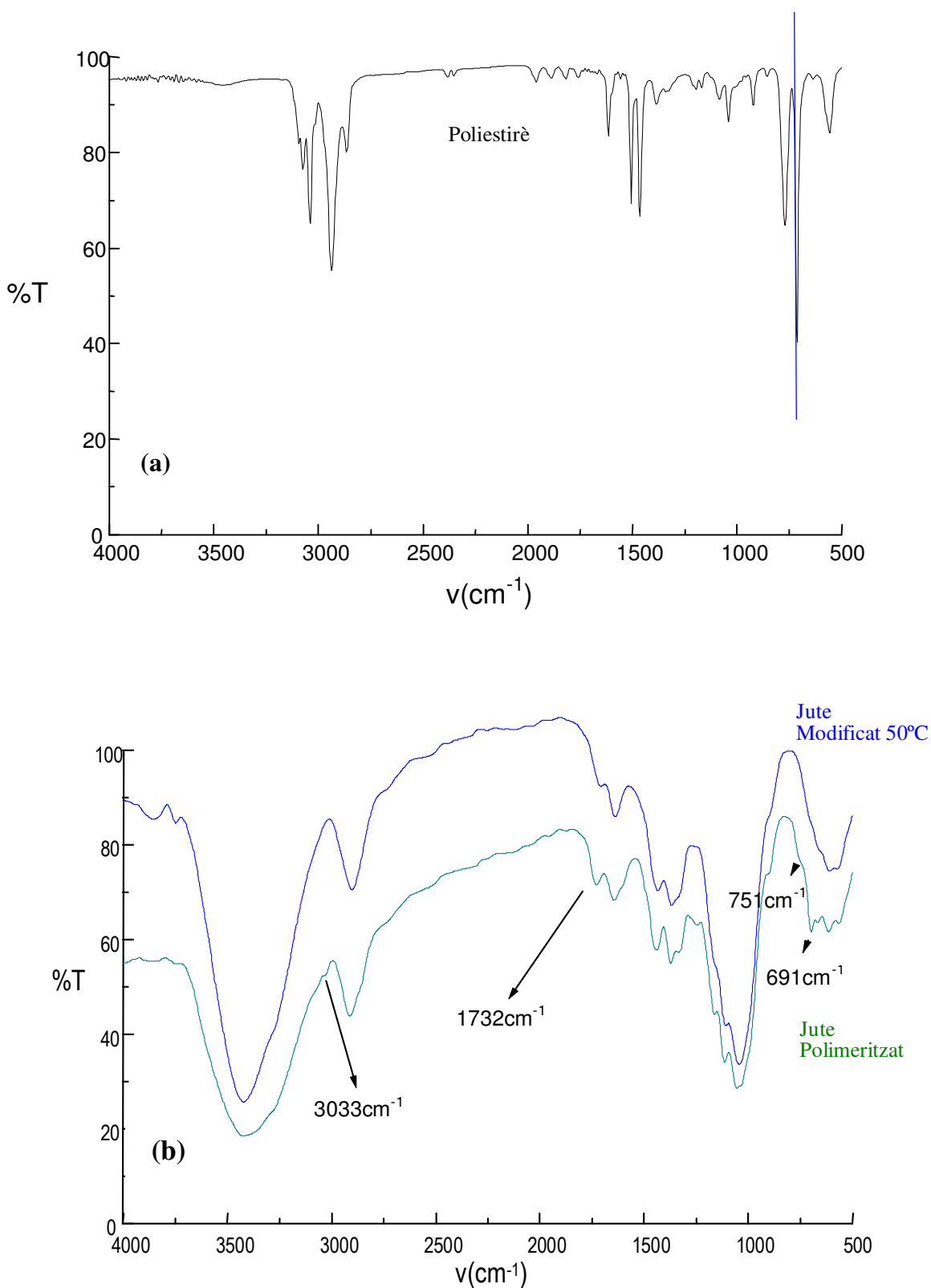
	<b>Percentatge Mod. ΔPes</b>	<b>Po (g)</b>	<b>Pf (g)</b>	<b>gS/100gF</b>	<b>mols S/mols AB</b>
<b>Jute Py 50°C tractat amb estirè</b>	3.20%	6.00	6.24	4%	64.97%

Comparant els espectres de les fibres que s'han sotmés a reacció amb l'anhídrid metacrílic i les obtingudes quan les mostres modificades han sigut tractades amb estirè, es pot observar que per la fibra modificada a 50°C i posteriorment tractada amb estirè (veure figura 4.85) té lloc un desplaçament de la banda del grup carbonil cap a freqüències superiors, concretament cap a  $1732\text{ cm}^{-1}$ , això és degut a la desaparició del **C=C** que es troba en posició  $\alpha$  respecte el grup carbonil per reacció amb els dobles enllaços de l'estirè, la qual cosa enforteix la funcionalitat desplaçant l'absorció a l'infraroig cap a un valor més elevat.

Per una altra banda també es pot observar la presència d'alguns dels pics corresponents als enllaços **C-H alifàtics** de l'estirè (a  $3033$  i  $3030\text{cm}^{-1}$ ), indicatius de la incorporació del monòmer. En darrer lloc, destacar els pics que corresponen a la torsió dels **hidrogens de**

**l'anell benzènic** a una freqüència de 751 i a 691  $\text{cm}^{-1}$  corroborant la presència de l'anell monosubstituit.

Si es comparen aquests resultats amb els que s'havien obtingut per aquelles fibres prèviament modificades amb clorur d'oleïl, es comprova que per a graus de modificació equivalents d'un 3%, el mols de monòmer adherit a la superfície esdevé superior en el cas de la fibra modificada amb l'anhídrid. L'explicació es troba en que mentres la molècula d'anhídrid metacrílic que s'ha unit a la fibra conté el doble enllaç en una posició terminal, el doble enllaç del clorur d'oleïl és intern i per tant més difícil d'accedir.



**Figura 4.85 :** (a): Espectre d'infraroig del poliestirè; (b): Comparació entre els espectres d'infraroig obtinguts per la fibra de jute modificada a 50°C durant 24 hores i per la modificada a 50°C i posteriorment tractada amb estirè.

#### 4.4.4. Absorció d'Humitat

La tècnica utilitzada consisteix en mesurar la humitat absorvida per part de les fibres tractades quan es troben en contacte amb una atmosfera d'humitat relativa constant del 98%.

El seguiment de l'absorció es realitza pesant periòdicament la mostra durant set dies, la qual cosa permet determinar la cinètica d'absorció. Les mostres estudiades són: la de la fibra sense tractar, la de la modificada en piridina amb anhídrid metacrílic a 50°C en un percentatge del 3% i la de la modificada a 50°C i posteriorment tractada amb estirè.

Les variacions de pes es detallen a la taula 4.35 i són una mitjana de les mesures realitzades per triplicat. Les dades tabulades permeten comprovar quina és la capacitat d'absorció de les fibres en funció del tractament al qual han estat exposades prèviament.

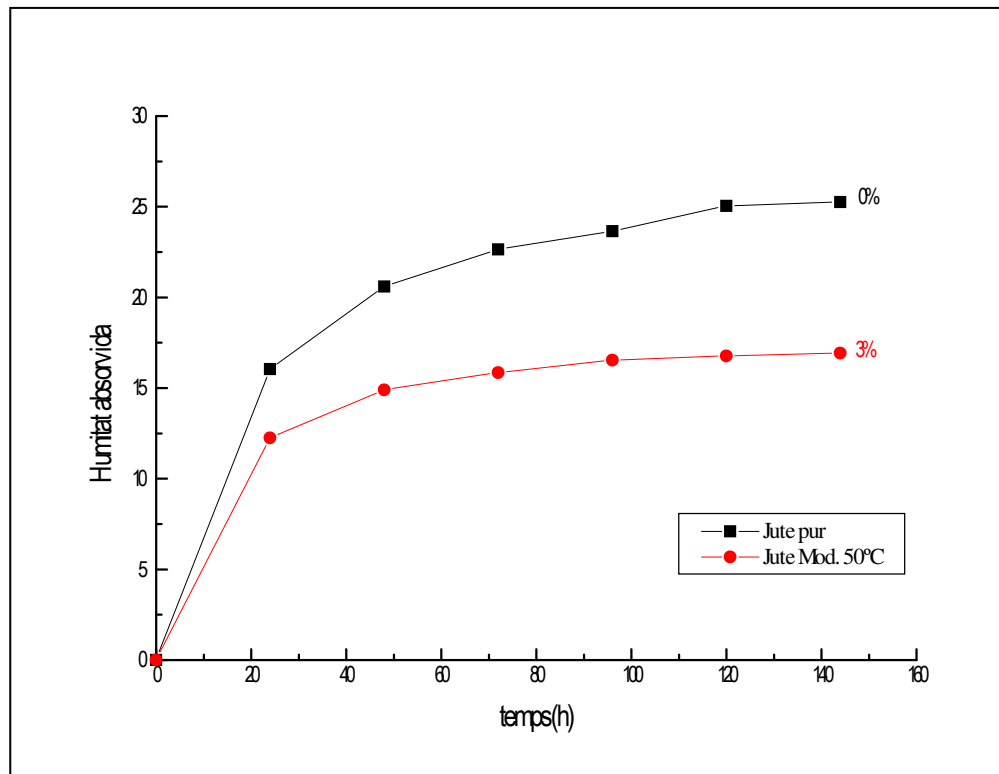
**Taula 4.35 :** Humitat absorvida després dels 7 dies d'assaig.

	<b>Increment de pes [1-7] (g)</b>	<b>Percentatge màxim d'humitat (%)</b>
<b>Jute sense tractar</b>	0.12	0.46
<b>Jute Py 24h/ 50°C</b>	0.08	0.30
<b>Jute Py 24h/ 50°C tractat amb estirè</b>	0.05	0.18

La humitat és la responsable de canvis en les dimensions de les fibres ja que les cadenes de cel·lulosa contenen grups hidroxil i d'altres grups hidròfils capaços de formar enllaços per pont d'hidrogen amb les molècules d'aigua que es troben en forma de vapor. Per tant, l'absorció d'humitat estarà relacionada amb les forces que uneixen entre si les molècules d'aigua i les de cel·lulosa, reemplaçant-se ràpidament per d'altres de similars que mantenen unides les molècules d'aigua amb les de cel·lulosa presents en la fibra.

L'absorció d'humitat més elevada té lloc en el cas de la fibra que no ha estat tractada. La segueix, aquella que s'ha modificat a 50°C.

La representació gràfica de la figura 4.86, permet observar quina és l'evolució vers el temps.

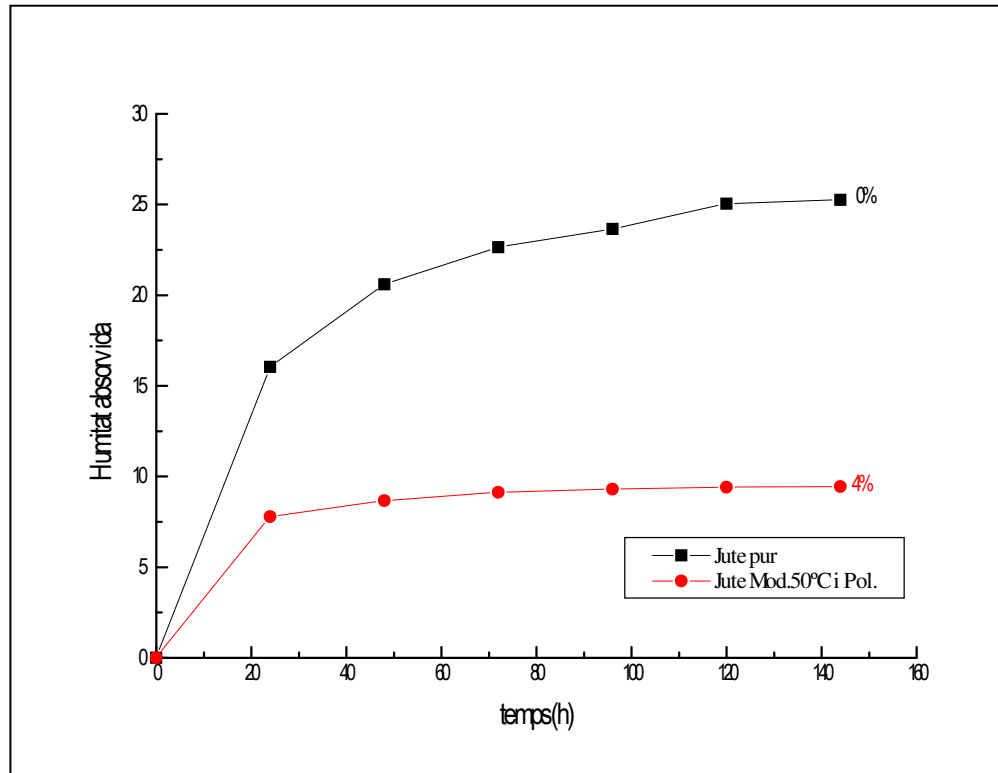


**Figura 4.86** : Evolució de la humitat absorvida per les mostres modificades amb el temps.

Les mostres sotmeses a humitat no presenten cap mena de fluctuació, segueixen el curs de l'assaig. A mesura que els dies van passant l'increment de pes va disminuint ja que la fibra es va saturant fins arribar a l'equilibri de saturació. Pel que fa a la mostra modificada i tractada amb estirè, tal i com s'observa a la figura 4.87, redueix notablement la capacitat d'absorció respecte la fibra no tractada. Si es comparen les fibres de jute tractades amb estirè amb les mostres que només havien estat modificades, es comprova com les primeres



són les que absorbeixen menor quantitat d'aigua. La capa de poliestirè adherida químicament priva que hi hagi una major absorció.



**Figura 4.87** : Evolució de la humitat absorbida per les fibres de jute modificades a 50°C i posteriorment polimeritzades (0.04g d'estirè/g fibra tractada).

Es corrobora com la fibra sense tractar és totalment accessible per part de les molècules d'aigua. Per contra, a mesura que el grau de modificació s'incrementa s'observa menor absorció, degut al caràcter més hidrofòbic de la fibra. En darrer lloc, comentar que la reacció de polimerització amb l'estirè frena encara més la capacitat d'absorció tot i que no l'elimina del tot.

A partir dels resultats obtinguts en l'assaig d'absorció es pot conèixer quina és l'eficàcia del tractament realitzat a les fibres. Si es parteix de l'absorció d'humitat experimentada per cadascuna de les mostres, es pot realitzar un càlcul que permeti conèixer quin és l'increment relatiu d'humitat.

Aplicant les equacions anteriorment especificades a l'apartat de materials i mètodes, es pot conèixer si els tractaments als quals ha estat sotmesa la fibra de jute han esdevingut més o menys efectius.

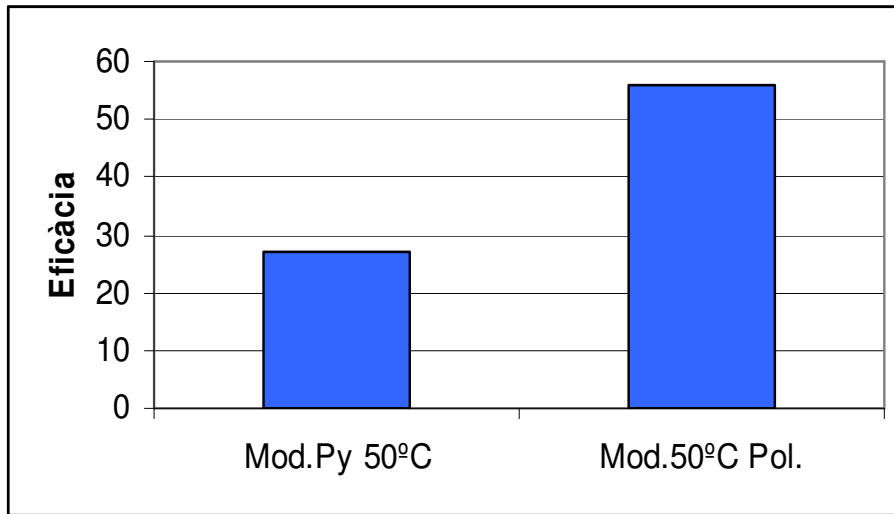
Cal recordar que a l'haver realitzat l'assaig d'absorció per triplicat, els valors de les diferents variables s'agafen com a mitjana. Els resultats que es tabulen a la taula 4.36, mostren quina és l'efectivitat de cadascun dels tractaments vers l'absorció d'humitat. La tendència que es segueix permet corroborar com el tractament amb estirè aconsegueix reduir la capacitat d'inflament de la fibra, incrementant l'eficàcia del tractament fins un 61%. Al darrera segueix el procés de modificació amb una eficàcia de l'ordre del 35% per les fibres modificades a 50°C.

**Taula 4.36 :** Eficàcia del tractament i humitat absorvida en funció del tractament realitzat.

	<b>Jute sense tractar</b>	<b>Jute Mod. 50°C</b>	<b>Jute Mod.50°C i Pol.</b>
<b>S</b>	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
<b>ASE</b>	0	35%	61%

Els resultats obtinguts són llògics, ja que la mostra modificada amb anhídrid metacrílic i tractada amb estirè és la que presenta major percentatge d'efectivitat privant en major grau l'absorció de molècules d'aigua, això es pot veure clarament en el gràfic que resta representat a la figura 4.88.

El recobriment realitzat amb el monòmer estirè que polimeritza per reacció amb les insaturacions introduïdes amb l'anhídrid, protegeix en major grau les fibres de la interacció amb les molècules d'aigua (vapor) presents en l'atmosfera tancada dins el recipient.



**Figura 4.88** : Eficàcia dels diferents tractaments realitzats a les fibres de jute en anhídrid metacrílic.

#### 4.4.5. Flotació

En aquest assaig es dipositen diverses mostres en quantitats equivalents a l'interior de recipients que contenen aigua. Es vol comprovar quina és la interacció de les diferents fibres amb aquest solvent.

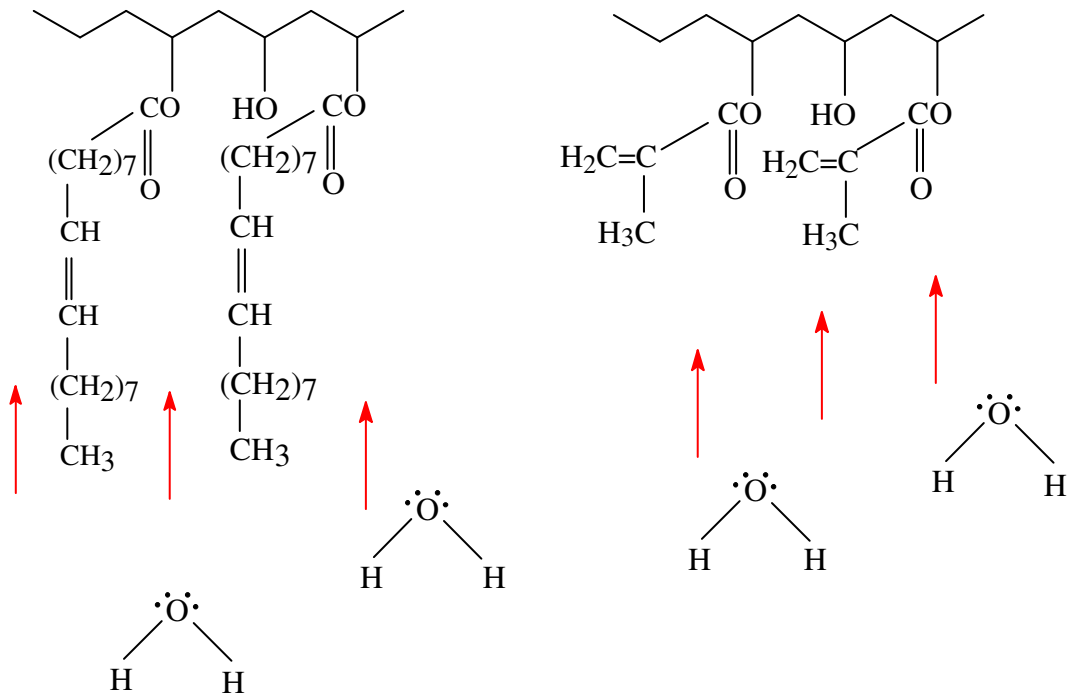
Una de les principals característiques de les fibres cel·lulòsiques és la seva elevada hidrofília. Quan l'aigua es posa en contacte amb la fibra pot donar lloc a un inflament més o menys visible en funció de les unions que tenen lloc. Després d'haver realitzat els assajos s'observa com la fibra sense tractar, degut a la gran quantitat de grups polars presents en la seva superfície, pot formar fàcilment enllaços per pont d'hidrogen amb les molècules d'aigua per la qual cosa s'infla i interacciona ràpidament depositant-se a la part de baix del recipient. Al cap de trenta minuts de posar-la en contacte amb el solvent i degut a l'elevat caràcter higroscòpic característic de la fibra, aquesta absorbeix aigua suficient per caure pel propi pes fins el fons.

La fibra que ha estat modificada a 20°C en un percentatge del 0.4%, triga més a interaccionar amb les molècules d'aigua, concretament 20 hores més respecte la fibra sense tractar. Tot i això, ho acaba fent ja que en la seva estructura cel·lulòsica resta una quantitat de grups hidroxil lliures molt elevada. La modificació s'ha donat en un percentatge molt baix, per la qual cosa la polaritat inicial s'ha reduït molt lleugerament.

La fibra que ha estat modificada a 50°C en un percentatge del 3%, presenta una major resistència al seu contacte amb l'aigua. A les 20 hores d'assaig comença a mullar-se restant sota la superfície de l'aigua, i a les 24 hores acaba per depositar-se al fons del recipient degut a l'entrada de les molècules d'aigua cap a l'interior de la fibra. L'agent d'acoblament incorporat redueix la polaritat inicial, però degut a que encara resten grups hidroxil que no han reaccionat, l'aigua s'introdueix quedant absorvida.

En darrer lloc es troba la fibra que ha estat modificada a 50°C i tractada amb l'estirè, en aquest cas l'estirè polimeritzat forma una capa que proporciona certa protecció vers l'atac extern de les molècules d'aigua presents en el medi, de manera que aquestes triguen més a penetrar. A les 20 hores, la mostra de fibra comença a interaccionar i a les 24 acaba per situar-se a la meitat de l'alçada. S'observa cert guany d'estabilitat.

Si es compara el comportament d'aquestes fibres amb el mostrat per les fibres que han estat modificades amb clorur d'oleïl, es comprova que les modificades amb l'anhídrid en un percentatge del 3% es mullen més ràpidament amb les molècules d'aigua que les modificades en igual percentatge amb clorur d'oleïl, això probablement sigui degut a que la molècula de clorur és més llarga per la qual cosa crea cert impediment estèric, privant en major grau que les molècules del solvent puguin penetrar i interaccionar amb les funcions alcohol que encara resten lliures, figura 4.89.



Fibra modificada amb clorur d'oleïl

Fibra modificada amb anhídrid metacrílic

**Figura 4.89** : diferent accessibilitat als grups hidroxils lliures per part de l'aigua.

D'aquests resultats es desprèn com els tractaments de modificació realitzats a la fibra de jute redueixen la naturalesa polar per la qual cosa s'interacciona en menor grau amb el solvent. Es redueix fins cert grau la hidrofília característica de les fibres naturals. Pel que fa al tractament amb estirè de les fibres modificades, dificulta encara més la mullabilitat per part de les molècules d'aigua. El polímer adherit a la superfície fa menys accessibles les fibres.

#### 4.4.6. Degradació Enzimàtica

Aquest assaig de durada 25 dies, consisteix en barrejar la fibra amb una solució aquosa que conté l'enzim cel·lulasa sintetitzat per *Trichoderma Reesei*. La barreja resultant es va controlar a fi d'observar com l'enzim ataca la cel·lulosa de les fibres i les degrada.

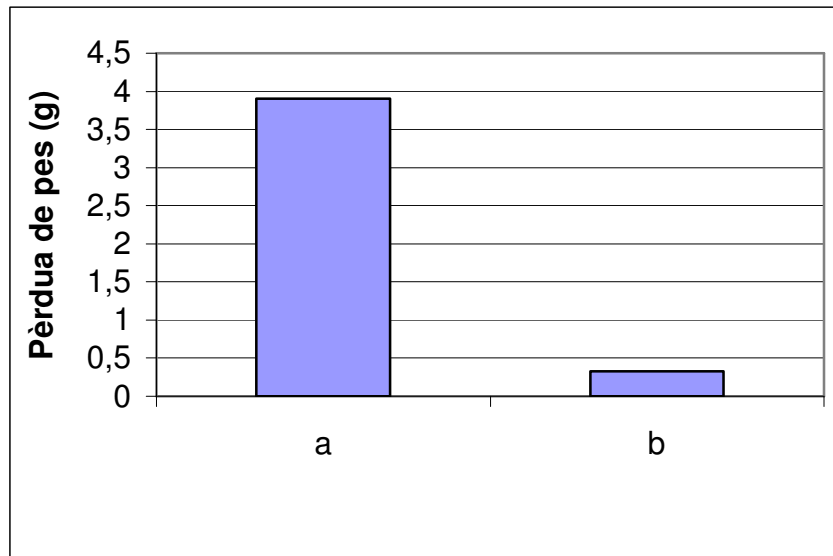
L'assaig es duu a terme per la fibra de jute pura i per la fibra de jute modificada a 50°C i posteriorment tractada amb estirè. Els resultats obtinguts es mostren en la taula 4.37.

**Taula 4.37:** Percentatge de degradació experimentat per les diferents fibres de jute.

	<b>Estirè extret (g)</b>	<b>Percentatge degradació</b>
<b>Jute sense tractar</b>	-----	97%
<b>Jute Py 50°C tractat amb estirè</b>	0.14	8%

El jute sense tractar és atacat completament, no presenta cap mena de protecció vers l'atac de l'enzim. Per contra, la mostra modificada i posteriorment polimeritzada redueix el percentatge de degradació en un 89%. L'estirè adherit químicament priva que l'enzim entri en contacte amb la cel·lulosa.

De la mateixa manera que amb el clorur d'oleïl i a fi de complementar l'estudi de la degradació es realitza la representació de la pèrdua de pes experimentada per cada mostra, veure figura 4.90.



**Figura 4.90** : Pèrdua de pes experimentada per les diferents mostres després de 25 de degradació: (a) Fibra de jute pura, (b) Fibra de jute modificada en piridina durant 24 hores a 50°C i posteriorment tractada amb estirè.

Dels 4g inicials de jute sense tractar ubicats a l'interior del recipient en són degradats 3.90g. L'atac produït per l'enzim s'ha donat gairebé en la seva totalitat. Per contra, si s'observa la pèrdua de pes soferta per les fibres modificades a 50°C i sotmeses a tractament amb estirè, s'aprecia una reducció notable del grau de degradació. Això bàsicament és degut a la polimerització de l'estirè damunt la superfície de les fibres modificades. La pèrdua de pes en aquest cas passa a ser de 0.33g, valor molt inferior al mostrat per les fibres pures. Degut al canvi experimentat en la superfície de la fibra per interacció amb les molècules de monòmer, l'enzim no reconeix la cel·lulosa com a tal, reduint-se la degradació de la fibra.

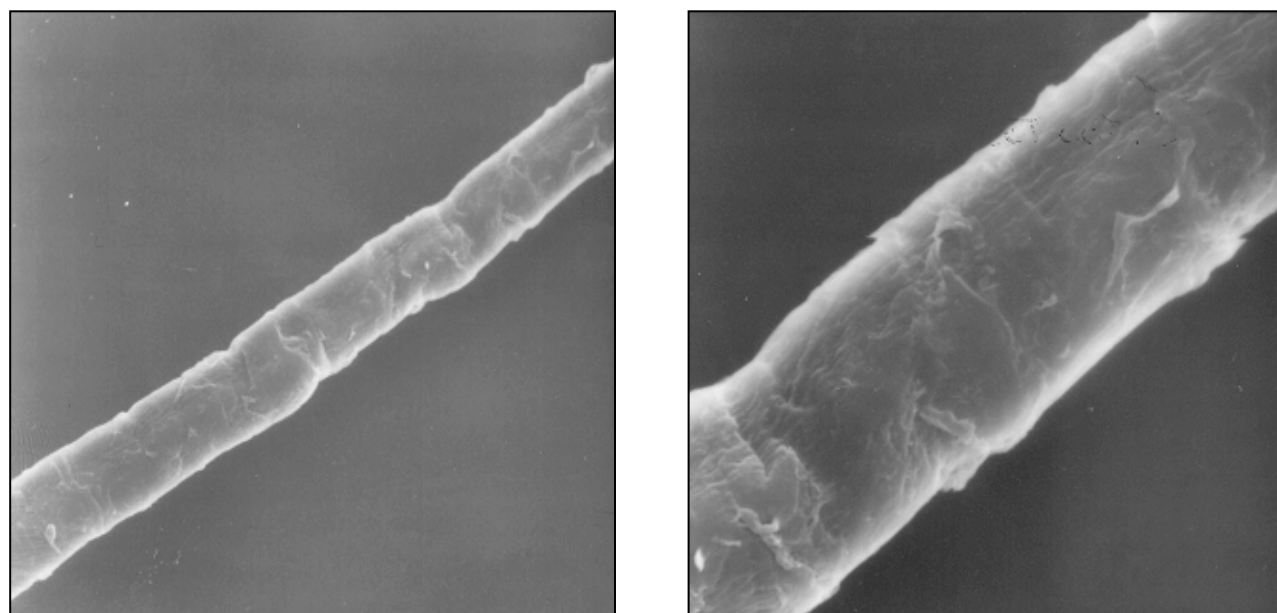
#### 4.4.7. Microscopia electrònica de rastreig

L'observació de la fibra per microscopia, permet visualitzar quin canvi experimenta la superfície quan aquesta es sotmet a diversos tractaments.

En primer lloc i de igual manera a com es va fer pel clorur d'oleïl s'analitzaran les micrografies obtingudes per la fibra de jute sense tractar a fi de poder establir comparació entre aquestes i les que s'obtenen per les fibres resultants de les reaccions a 50°C amb anhídrid metacrílic i de les fibres modificades a 50°C i posteriorment tractades a 70°C amb estirè.

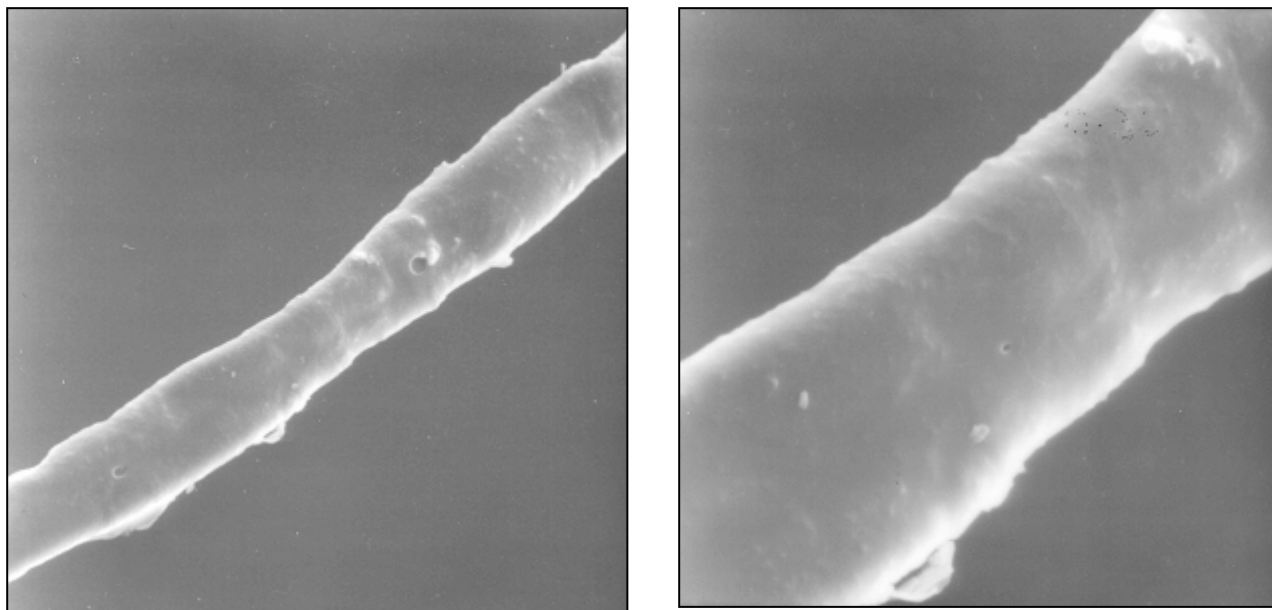


**Figura 4.91:** Micrografies del jute sense tractar a 1000 i 3000 augments.



**Figura 4.92 :** Micrografies obtingudes pel jute modificat en piridina a 50°C durant 24 hores (3% de modificació) a 1000 i 3000 augments.





**Figura 4.93 :** Micrografies obtingudes per la fibra de jute modificada 24 hores a 50°C i posteriorment tractada amb estirè a 1000 i 3000 augments.

Tal i com es podia preveure, les micrografies de la figura 4.92 mostren com la modificació química provoca un augment de la rugositat present en la superfície de la fibra, mentre que l'interacció amb el monòmer estirè, figura 4.93, el que fa és allisar-la. Cal tenir en compte que la molècula d'agent d'acoblament que s'incorpora és de poc tamany, per la qual cosa la rugositat observada tampoc serà excessiva. Pel que fa al tractament posterior amb el monòmer, 0.04 grams d'estirè per gram de fibra modificada, com a resultat s'observa un recobriment que proporciona una aparença més llisa i uniforme.

#### **4.4.8. Rendiment relatiu i grau de modificació per espectroscopia d'infraroig**

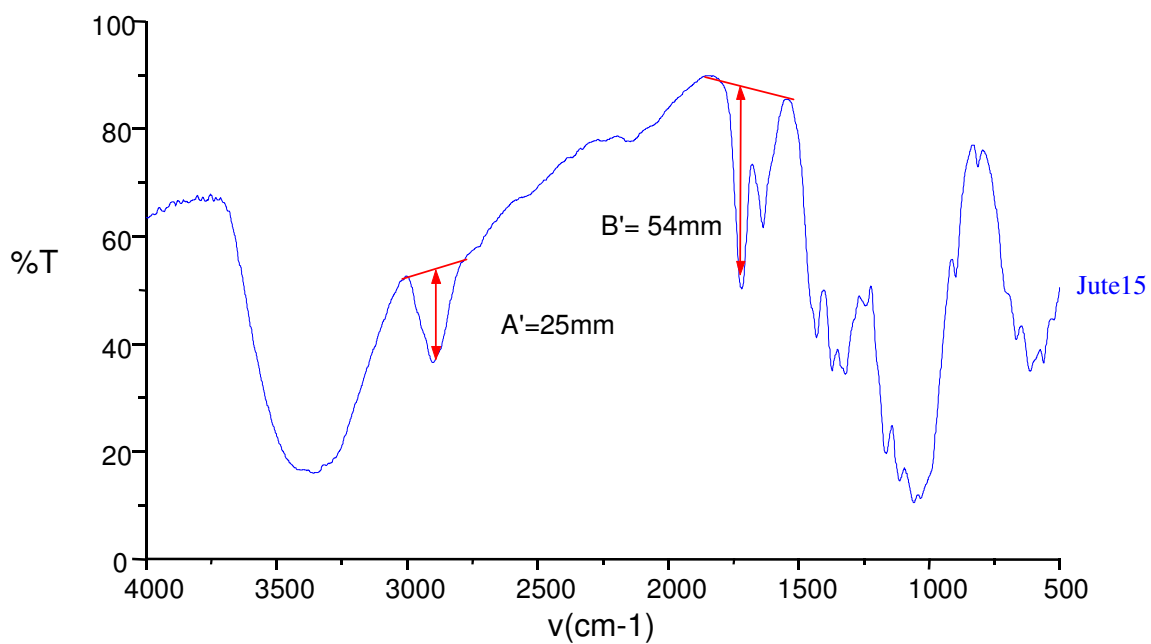
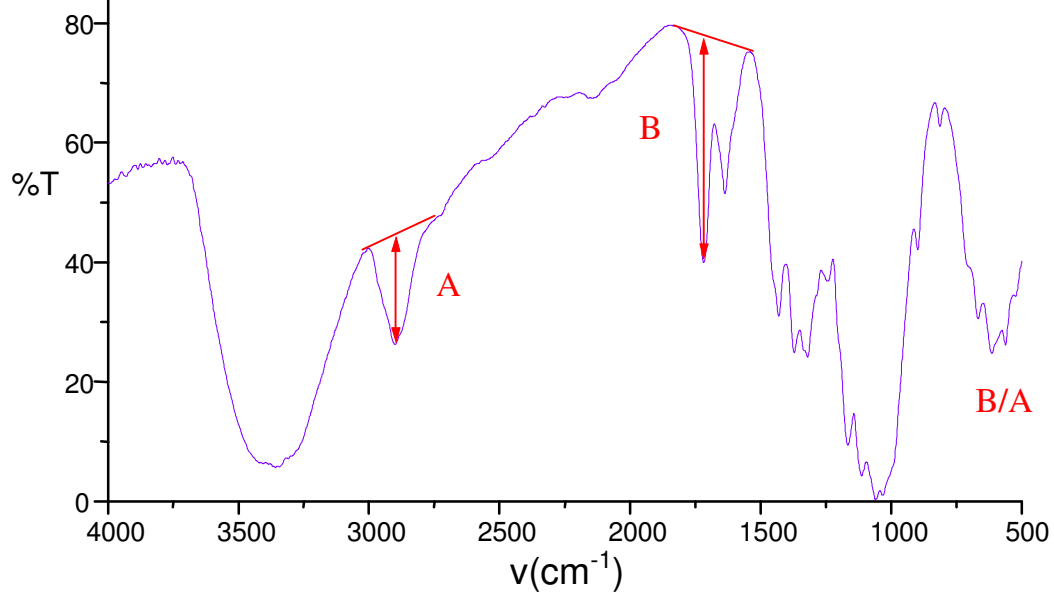
En aquest apartat s'ha fet un estudi comparatiu a fi de comprovar la relació entre els dos mètodes principalment utilitzats per a fer el seguiment de les reaccions: l'anàlisi elemental i l'espectroscopia d'infraroig. Degut a que l'anàlisi elemental proporciona dades més

exactes s'ha cregut convenient utilitzar el càlcul del rendiment relatiu només per a l'anhídrid metacrílic. Concretament, es vol fer un càlcul del rendiment relatiu aconseguit per a cadascuna de les reaccions realitzades. Se sap que rendiment és la relació entre el grau de reacció assolit vers el que s'hauria d'assolir. Agafant com a referència la reacció **J15** que proporciona un major grau de modificació, s'aconsegueix realitzar el càlcul utilitzant l'espectroscopia d'infraroig. Donat que la contribució en enllaços alifàtics per part de l'anhídrid metacrílic incorporat és molt petita, es pot considerar que la intensitat de la banda que correspon a aquests enllaços, aproximadament a  $2917\text{ cm}^{-1}$ , no varia. Centrant l'atenció en la banda del carbonil incorporada degut a la interacció de la molècula d'anhídrid metacrílic amb la superfície cel·lulòsica, a uns  $1715\text{ cm}^{-1}$ , s'avaluarà el percentatge d'agent d'acoblament incorporat.

En la figura 4.94 es mostra un exemple de càlcul del rendiment relatiu. Es pot comprovar quins han estat els pics escollits com a més significatius. Tal i com ja s'ha comentat aquest càlcul del rendiment relatiu de reacció no s'ha realitzat en el cas del clorur d'oleïl, un dels motius principals és degut a la doble banda presentada per la vibració "stretching" dels enllaços =CH- alifàtics dels grups alquenílics que s'introdueixen amb aquest agent d'acoblament i que s'ubica a la mateixa regió que els enllaços C-H alifàtics dels grups alquil. Això comporta dificultat en la interpretació de la banda que s'ha estudiat en el cas de l'anhídrid per la qual cosa no es realitza aquest càlcul.

Es calcula la relació existent entre la intensitat de la banda del grup carbonil de l'ester format (**B**) i la que correspon als enllaços C-H alifàtics (**A**). Aquesta relació és la que es compara amb la que s'obté per la reacció que s'ha agafat com a referència: **J15**. Pel que fa a aquesta reacció que s'agafa com a referència, correspon a aquella realitzada sota les condicions que es detallen tot seguit: temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$ , 10% de catalitzador, 40mL de piridina i una relació OH-agent d'acoblament 1:1. Dita reacció presenta el grau de modificació molar més elevat, concretament un percentatge del 14%.

**Figura 4.94** : Espectre d'infraroig a on es mostren les bandes que s'han utilitzat per a realitzar el càlcul del rendiment relatiu.



**Figura 4.95 :** Espectre obtingut per la reacció **J15**.

L'alçada de les bandes estudiades es mesura en mm. Es realitza el quocient entre el valor obtingut per **B** i el mesurat per **A**: **B/A** i aquest es divideix amb el valor obtingut per la reacció **J15** que s'ha agafat com a referència: **B'/A'**, valor de 2.16 mm, figura 4.95. Finalment, la relació entre els dos quocients permet calcular el rendiment aplicant l'equació 4.1 que es mostra a continuació.

$$\mu = \left[ \frac{(B/A)}{(B'/A')} \right] \times 100 \quad (4.1)$$

La presentació dels valors dóna idea de la influència exercida per la banda del carbonil. El rendiment relatiu permet conèixer quin és el grau de modificació obtingut referit a la reacció de referència, però no permet oferir un grau de modificació absolut.

L'anàlisi individual de cada procés permet comprovar millores en aquelles reaccions realitzades a una temperatura de 60°C, en presència de catalitzador i treballant sota una relació estequiomètrica OH-anhídrid metacrílic 1:1.

Tal i com es comprova a la taula 4.38, només s'han realitzat els càlculs per aquells processos que mostraven les dues bandes a analitzar per espectroscopia. Per tant, les reaccions amb valors de modificació química inferiors al 2% no han estat analitzades. Tal i com era d'esperar com més gran és la relació B/A calculada, major és el rendiment relatiu obtingut.

**Taula 4.38** : Rendiment relatiu absolut.

	T (°C)	Cat. (g)	AM (mL)	Py (mL)	B/A	B'/A'	μ
<b>J7</b>	20	0.29	2.9	40	0.5	2.16	23
<b>J9</b>	60	0.03	0.29	80	0.9	2.16	40
<b>J10</b>	60	-----	0.29	80	0.5	2.16	23
<b>J11</b>	60	0.03	0.29	40	1	2.16	46
<b>J12</b>	60	-----	0.29	40	0.6	2.16	30
<b>J13</b>	60	0.29	2.9	80	1.1	2.16	57
<b>J14</b>	60	-----	2.9	80	1.0	2.16	48
<b>J16</b>	60	-----	2.9	40	1.0	2.16	48

Un cop calculat el rendiment relatiu absolut, es pretén dur a terme un càlcul del percentatge de modificació total a partir de la tècnica d'espectroscopia d'infraroig a fi de comparar-lo amb el valor obtingut per anàlisi elemental. El percentatge de modificació obtingut per la reacció **J15**, s'utilitza per a conèixer el de les restants reaccions.

$$[ \mu_R \times (\%)RJ15 ] = (\%)R \quad (4.2)$$

A on,

$\mu_R$  és el rendiment relatiu per cada una de les reaccions en qüestió, calculat per espectroscopia d'infraroig,  $(\%)RJ15$  és el percentatge de modificació

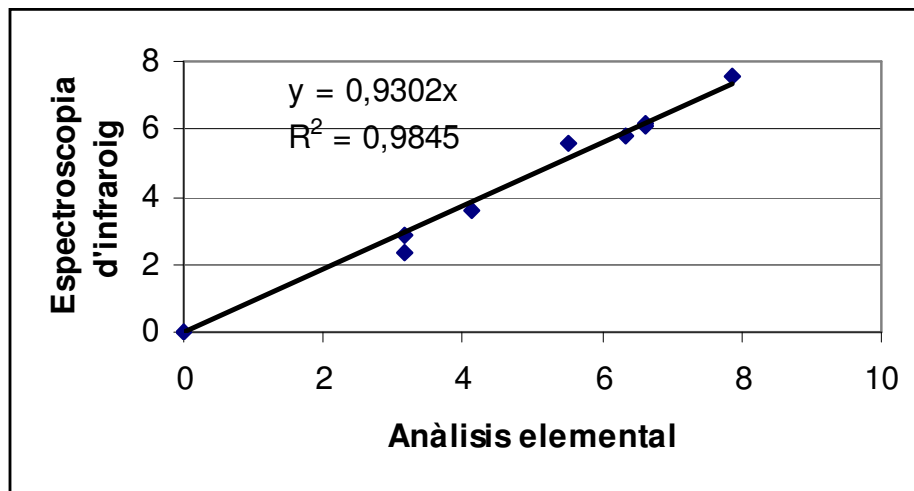
estequiomètric en t/l de la reacció **J15** obtingut per anàlisi elemental i (%)R és el percentatge de modificació de la reacció estudiada basat en l'espectroscopia d'infraroig.

La taula 4.39 compara els valors trobats a partir de les dues tècniques.

**Taula 4.39:** Percentatge total de modificació.

	$\mu_R$	RJ15	Percentatge Modificació IR	Percentatge Modificació molar
<b>J7</b>	23	0.1380	3.17%	2.33%
<b>J9</b>	40	0.1380	5.52%	5.57%
<b>J10</b>	23	0.1380	3.17%	2.85%
<b>J11</b>	46	0.1380	6.34%	5.79%
<b>J12</b>	30	0.1380	4.14%	3.62%
<b>J13</b>	57	0.1380	7.87%	7.55%
<b>J14</b>	48	0.1380	6.62%	6.07%
<b>J16</b>	48	0.1380	6.62%	6.20%

De la mateixa manera que en l'apartat anterior, el càlcul ha estat realitzat per aquelles reaccions que han mostrat la banda característica del grup carbonil indicativa de la modificació química. Aquest percentatge total permet observar que la correlació existent entre les dues tècniques, anàlisi elemental i espectroscopia d'infraroig, és força bona ( $R=0.9845$ ), figura 4.96. Si s'estableix comparació entre els valors tabulats, es comprova com els percentatges totals de modificació obtinguts a partir de la tècnica d'infraroig i els percentatges de modificació estequiomètrics calculats a partir de l'anàlisi elemental són molt similars, obtenint-se una relació lineal.



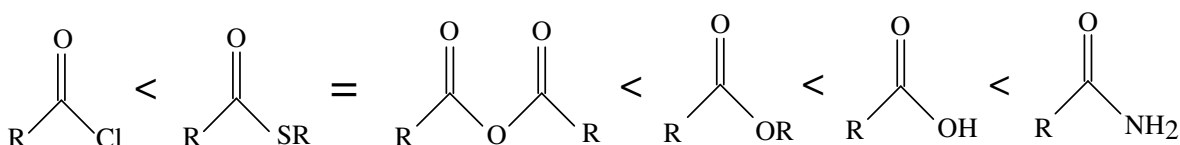
**Figura 4.96 :** Correlació entre les dues tècniques utilitzades per a calcular el percentatge de modificació.

#### 4.4.9. Comparació entre els agents d'acoblament utilitzats

D'una manera simplificada es vol establir comparació entre els dos agents d'acoblament objecte de l'estudi: el clorur d'oleïl i l'anhídrid metacrílic.

Les dues molècules són exemples de derivats d'àcids carboxílics que es transformen en d'altres a partir d'un procés de substitució nucleofílic, en el que un nucleòfil ataca el derivat d'àcid. Dins el grup de derivats d'àcid, el més reactiu és el clorur d'àcid i és una reactivitat determinada pel grau de deslocalització dels electrons de l'heteroàtom en el sistema  $\pi$  del carbonil. En el cas del clorur d'àcid aquesta deslocalització és poc important perquè el clor és relativament electronegatiu i perquè és més gran que el carboni. Conseqüentment, els orbitals de cadascun difereixen en quan a tamany. En el cas d'un anhídrid d'àcid carboxílic l'àtom d'oxigen central ha d'interactuar per igual amb cadascun

dels grups carbonils veïns; per tant, els seus parells d'electrons no compartits són repartits tot i que en menor extensió que la repartició que es dona en el cas dels esters, figura 4.97 [Mary Ann Fox, 2000].



**Figura 4.97 :** Ordre d'estabilitat de diversos derivats d'àcid carboxílic.

Segons això de les dues molècules provades, els valors de percentatge de modificació obtinguts haurien de ser inferiors al treballar amb l'anhídrid metacrílic ja que el grup metacrilat ofereix un grau de reacció inferior al grup que prové del clorur.

El grup carbonil és molt susceptible a l'atac nucleofílic en el seu carboni degut bàsicament a factors electrònics i estèrics: per una banda la tendència de l'oxigen és la d'adquirir electrons encara que per fer-ho guanyi una càrrega negativa i per una altra arribar fins un estat de transició relativament poc impedit. Aquests factors també són els que fan dels compostos acílics centres idonis a l'atac nucleofílic. Una de les principals diferències entre les dues substàncies estudiades està en el grup veí al grup carbonil, en funció de la facilitat amb que aquest grup pot perdre la seva substitució serà més o menys ràpida. La facilitat de pèrdua del grup sortint depèn de la seva basicitat, de manera que com més dèbil sigui la base més ràpidament es perdrà el grup. Per a clorurs i anhídrids d'àcid el grup és respectivament, la base molt dèbil  $\text{Cl}^-$  i la moderadament dèbil  $\text{RCOO}^-$ . Per tant, la reacció de substitució serà més ràpida en els clorurs que en els anhídrids. Per una altra banda trobem l'efecte estèric proporcionat per la longitud de cadena.

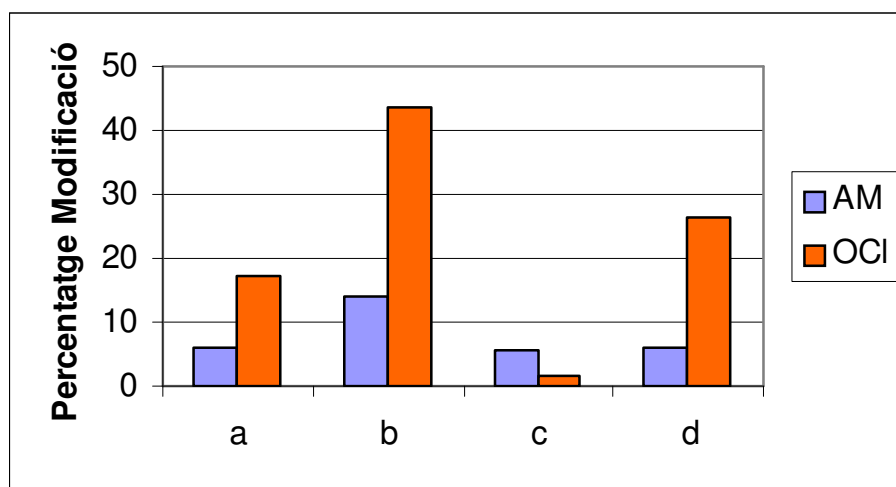


El fet d'allargar la cadena hidrocarbonada incrementa la hidrofobicitat i l'impediment estèric. Tot i això, les millores observades en el percentatge de modificació fan pensar com la llargada de la cadena no condiciona els resultats, aconseguint el màxim grau d'interacció quan es treballa amb el clorur d'oleïl, taula 4.40.

**Taula 4.40** : Comparació dels percentatges obtinguts amb els dos agents utilitzats treballant a 60°C durant un temps de 24 hores.

Reacció	Relació OH-agent acobl.	Py (mL)	DMAP (%)	Percentage Modificació molar	
				Anhídrid metacrílic	Clorur d'oleïl
<b>a</b>	1:1	40	0	6.1997%	17.3978%
<b>b</b>	1:1	40	10	13.8040%	43.6025%
<b>c</b>	1: 0.1	40	10	5.7895	1.7099%
<b>d</b>	1:1	80	10	6.0730%	26.5745%

Representant els valors tabulats, figura 4.98, es pot comprovar quina és la diferència entre els dos agents d'acoblament utilitzats. Tal i com era d'esperar, per a la majoria de reaccions realitzades els graus de modificació estequiomètrics són majors per el clorur d'oleïl. L'excepció es troba en la reacció en que la quantitat de reactiu addicionada només pretén realitzar una modificació del 10% de la totalitat de grups hidroxil.



**Figura 4.98** : Grau de modificació assolit per les reaccions tabulades utilitzant anhídrid metacrílic (AM) i clorur d'oleïl (OCI) com agents d'acoblament.

Pel que fa a les variables estudiades, es comprova com condicionen el grau de modificació assolit. La quantitat d'agent d'acoblament es presenta com una de les variables més significatives. Els graus de modificació més baixos es donen en aquelles condicions que condueixen cap a una menor fragmentació de les molècules en solució: absència de catalitzador, menor temperatura i menor concentració del medi. Pel que fa referència al solvent utilitzat, les dades mostren com l'ús de la piridina com a solvent esdevé significatiu en aquestes condicions experimentals. Les dues molècules alliberen un àcid en el medi (l'àcid metacrílic i el clorhídric) que necessita ser neutralitzat per la presència d'una base.

#### 4.5. Test d'efectes

Una manera de valorar la significància que presenten una sèrie de variables de reacció sobre un resultat obtingut és sotmetent-les a un anàlisi estadístic a fi d'avaluar la influència en el grau de modificació. Així, agafant aquest grau de modificació de referència es pot comprovar quin efecte exerceixen diverses variables sobre ell. Per tant, i a fi de conèixer quina ha estat la influència exercida per cadascuna de les variables aplicades, es duu a terme un test d'efetes sobre el conjunt de dades experimentals. Les variables de les reaccions realitzades se sotmeten a aquest test per a validar la importància relativa de cadascuna d'elles: temps de reacció, percentatge de catalitzador, temperatura a la que es realitza l'assaig, tipus de solvent utilitzat com a medi, concentració del reactiu modificant i tipus d'agent d'acoblament utilitzat.

Tot seguit es mostrarà el test d'efectes realitzat sobre les variables concentració, temps, presència de catalitzador, tipus d'agent d'acoblament i tipus de solvent (taula 4.4.1) a fi de comprovar la seva influència en el grau de modificació. El programa utilitzat per a l'avaluació de les diferents variables és el JMP.

**Taula 4.41 :** Test d'efectes realitzat sobre el grau de modificació obtingut.

PERCENTATGE MODIFICACIÓ	Camp	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob>F
	Concentració (mols/L)	7	610.06	2.49	0.033
	Temps (h)	8	2374.15	8.49	0.000
	Cat. (%)	2	100.53	1.44	0.250
	Tipus d'agent d'acoblament	1	310.18	8.87	0.005
	Tipus de solvent	1	4472.63	127.90	0.000

Agafant un nivell de confiança del 95% (significància de 0.05), les variables que presentin valors de Prob>F inferiors a 0.05 es consideraran significatives. Per una altra banda, el

valor de la suma de quadrats ens donarà el grau de significància de la variable, de manera que els valors més elevats indicaran una major contribució d'aquestes variables en els resultats obtinguts. Pel que fa al nombre de graus de llibertat es refereix al número de nivells de cada variable menys 1. Així per exemple en el cas de la temperatura s'ha treballat a quatre valors diferents (20, 40, 50 i 60°C), per tant el nombre de graus de llibertat serà de tres.

L'avaluació del test d'efectes realitzat permet observar que les variables més significatives sobre el grau de modificació obtingut són el tipus de solvent, seguit pel temps de reacció i el tipus d'agent d'acoblament i en darrer lloc la concentració inicial de reactiu. La variable que menys condiciona els resultats obtinguts és el percentatge de catalitzador ja que tal i com es pot comprobar presenta el valor de  $\text{Prob}>F$  superior a 0.05.

Tal i com era d'esperar, el tipus de solvent utilitzat esdevé decisiu en l'avanç cap al producte. Els canvis soferts en els valors de modificació en funció del tipus de solvent han estat evidents al llarg de tot el treball. D'entre els dos solvents estudiats, la piridina és la que ha permès aconseguir graus de modificació més elevats.

L'interval de temps de treball, també influencia substancialment el percentatge de modificació final obtingut afavorint la interacció de l'agent d'acoblament amb els hidroxils de la cel·lulosa. En l'estudi realitzat s'ha pogut comprobar com a mesura que s'incrementa el temps, més gran és la probabilitat de que la reacció d'esterificació tingui lloc.

Pel que fa al tipus d'agent d'acoblament, aquest també afecta els resultats obtinguts. Entre els dos reactius proposats s'observen diferències força apreciables pel que fa a la seva reactivitat, tal i com s'exposa en els apartats 4.2 i 4.4 de resultats.

Els valors de concentració dels reactius, anhídrid metacrílic i clorur d'oleïl, no han estat constants. Un increment de la quantitat d'agent d'acoblament en el medi ha permès la modificació d'un nombre més elevat de grups hidroxils. Es comprova que el nombre de molècules presents també condicionen el resultat final.

Es pot observar que a la taula que s'acaba de mostrar no apareix la variable temperatura. La influència d'aquesta s'estudiarà més endavant quan es realitzi el test d'efectes a cada solvent en particular.

Destacar que la presència o absència de catalitzador no esdevé significativa si es compara amb la resta de variables a les que s'ha efectuat el test. Això segurament sigui degut a que la majoria de reaccions han estat realitzades amb un 10% de catalitzador (DMAP) vers la quantitat d'agent d'acoblament utilitzada. El nombre de reaccions realitzades en absència i amb un 1% de catalitzador ha estat força inferior ja que es comprova que la incorporació d'un 10% d'aquest compost en el medi, afavoreix el procés.

Degut al fet de que la influència exercida pel tipus de solvent és important, es proposa l'estudi de cada un d'ells piridina i diclorometà, per separat. En primer lloc i agrupant les reaccions en les que ha estat utilitzada la piridina es realitza el següent test, taula 4.42.

**Taula 4.42 :** Test d'efectes realitzat sobre el grau de modificació per aquelles reaccions realitzades amb piridina.

PERCENTATGE MODIFICACIÓ	Camp	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob>F
	Concentració (mols/L)	7	733.50	5.65	0.000
	Temps (h)	7	2586.51	17.09	0.000
	Cat. (%)	2	106.64	2.47	0.105
	Temperatura (°C)	2	156.10	3.61	0.042
	Tipus d'agent d'acoblament	1	29.67	1.37	0.252

De nou l'ordre que segueixen les variables continua evidenciant la influència del temps, seguit de la concentració i la temperatura. En aquest cas, el tipus d'agent d'acoblament perd importància vers la resta de variables.

Ja s'ha vist quina és la influència exercida per part del temps. Si es centra l'atenció en alguna de les reaccions realitzades, concretament per la reacció duta a terme durant 3 hores en 40mL de piridina, 10% de catalitzador i relació OH-clorur d'oleïl 1:1, el grau de modificació obtingut és d'un 4%, mentre que la mateixa a un temps de 10 hores incrementa el valor fins un 39%.

Comentar que per a les reaccions realitzades en piridina s'han utilitzat tres valors de temperatura, el de 20°C, el de 50 i el de 60°C. Els resultats obtinguts difereixen clarament en funció de la temperatura emprada, així per exemple per a la reacció realitzada en presència de catalitzador, relació OH-anhídrid metacrílic 1:0.1, 40mL de piridina a una temperatura de 60°C el grau de modificació assolit ha estat d'un 6%, el mateix procés realitzat en condicions totalment equivalents exceptuant la temperatura que en aquest cas passa a ser de 20°C permet arribar fins a un valor només de l' 1%.

Pel que fa al diclorometà com a solvent, el test d'efectes només es realitzarà sobre les variables següents: concentració de reactiu, temps i percentatge de catalitzador. La temperatura i el tipus d'agent d'acoblament no s'incorporen en el test ja que les reaccions s'han realitzat totes a una temperatura constant de 40°C i amb el clorur d'oleïl com agent d'acoblament.

**Taula 4.43 :** Test d'efectes realitzat sobre el grau de modificació per aquelles reaccions realitzades amb diclorometà.

<b>PERCENTATGE MODIFICACIÓ</b>	<b>Camp</b>	<b>Graus de llibertat</b>	<b>Suma de quadrats</b>	<b>F Ratio</b>	<b>Prob&gt;F</b>
	Concentració (mols/L)	2	23.041	11.50	0.204
	Temps (h)	7	154.80	22.08	0.162
	Cat.(%)	2	12.84	6.41	0.269

Les dades obtingudes no mostren cap variable prou significativa. Probablement això sigui degut a que el nombre de reaccions realitzades en diclorometà és força inferior a les realitzades en piridina, per la qual cosa el test d'efectes no proporciona dades prou fiables. Tot i això, el valor més baix de probabilitat el mostra la variable temps, en segon lloc s'hi troba la concentració seguida pel percentatge de catalitzador.

Cal tenir en compte que els graus de modificació assolits per aquest conjunt de reaccions realitzades en diclorometà, abarquen valors d'un 1% per a la reacció a tres hores, fins un 15% per aquella realitzada a 168 hores (apartat 4.3.2.2 de resultats). Tal i com es pot observar l'increment de modificació per un interval de temps tant elevat, no és molt gran. Aquest podria ser el motiu pel qual el test d'efectes realitzat no considerès el temps com una variable amb prou pes sobre el grau de modificació final.

## **5. Resum del treball realitzat**

### **5.1. Resum**

#### **5.1.1. Part teòrica**

El primer capítol que es presenta en aquest treball pretén introduir el món dels materials compostos, fent referència als seus orígens i descrivint la seva situació actual.

Els productes agrícoles són recursos naturals renovables molt poc aprofitats. Presenten un temps de renovació curt, no tenen efectes negatius sobre el mediambient i a més estan a disposició de quasi tots els països. La preocupació creixent pel mediambient i el gran potencial d'aplicació que s'atribueix als materials compostos ha centrat l'atenció en la utilització de les fibres naturals com a material de reforç de matrius polimèriques, substituïnt aquelles substàncies minerals inorgàniques no- reciclables.

En el segon capítol d'introducció teòrica es realitza una breu descripció de les fibres naturals, detallant la seva composició i les propietats més característiques. L'interés es centra en la fibra de jute objecte d'aquest estudi. El mercat del jute com a matèria primera en la fabricació de diversos productes com ara alfombres i material d'embalatge, ha presentat un descens des de mitjans dels anys 60, motivat en gran part per l'aparició de sucedanis sintètics. La manipulació del jute té un cost competitiu i un ampli mercat on adquirir-lo, condicions que el fan econòmicament viable com a material de reforç.

Un cop coneguda la fibra que serà utilitzada com a matèria primera, es passa a fer una descripció detallada dels materials compostos. El component majoritari d'un material compost s'anomena matriu i sol ser més rígid i menys flexible que el minoritari –reforç-, repartit dispersament. Els materials que actuen com a reforç han de presentar unes bones propietats mecàniques i tenir bona compatibilitat química amb la matriu polimèrica ja que degut a la diferent naturalesa dels dos components, matriu i reforç, es donen unes zones d'interfase les característiques de les quals determinaran les propietats del producte final. Per tant, per a poder aprofitar la resistència i rigidesa que pugui aportar el reforç, aquest haurà d'estar fortament unit a la matriu.



Una bona interacció matriu-reforç assegura que els esforços que es puguin aplicar al polímer es transmetin per tot el volum del material compost (incloses les fibres cel·lulòsiques). A fi d'aconseguir aquesta unió un dels principals punts d'interés esdevé alterar químicament la hidrofilitat que poseeixen les fibres d'origen vegetal, en aquest punt és quan s'introdueix el concepte de modificació química. Es plantejen dues vies per a modificar la naturalesa polar del substrat cel·lulòsic: la via física i la química. La via química és la que es descriu àmpliament, centrant l'atenció en la modificació a través d'agents d'acoblament (ja siguin de tipus orgànic, inorgànic o mixte). La modificació a partir d'agents d'acoblament químics aconsegueix modificar els grups hidroxil de la cel·lulosa introduïnt en alguns casos dobles enllaços en la superfície de la fibra la qual cosa permet que les fibres modificades puguin reaccionar amb matrius polimèriques olefíniques.

Finalment, l'avaluació de les propietats mecàniques d'alguns materials compostos referenciats bibliogràficament, permet comprovar la viabilitat del procés de modificació a fi d'aconseguir materials competitius als mateixos però realitzats a partir de fibres naturals..

### **5.1.2. Part experimental**

En primer lloc es presenten els productes químics que intervenen en les reaccions i en el tractament posterior a aquestes, descrivint la composició i propietats característiques de tots ells. A continuació es descriuen els mecanismes de reacció teòrics que permetran l'obtenció de la fibra modificada i d'aquesta compatibilitzada amb la matriu d'estirè. Finalment, es justifiquen les variables i el pla experimental realitzat, especificant el muntatge realitzat a nivell de laboratori.. També, i previ a la presentació de resultats, es descriuen totes i cadascuna de les tècniques així com els procediments utilitzats en la caracterització de les mostres obtingudes en les reaccions realitzades, el desenvolupament de la tècnica en qüestió i els aparells utilitzats.

Pel que fa referència al capítol en el qual són descrits els resultats, s'analitza primerament la composició de la fibra de partida. Es descriu la fibra de jute que es pretén modificar a fi de poder avaluar com afecten les reaccions realitzades a la seva estructura cel·lulòsica. Tot seguit s'estudia la interacció d'aquesta fibra sense tractar amb una matriu polimèrica

d'estirè. En aquest punt, es comprovarà si és o no necessari modificar químicament la fibra a fi de compatibilitzar-la amb la matriu. Els resultats obtinguts es justifiquen per espectroscopia d'infraroig i anàlisi elemental.

A continuació, s'analitzen les reaccions realitzades utilitzant el clorur d'oleïl com agent d'acoblament. L'avaluació dels valors de modificació permet determinar quines són les variables més favorables a la reacció. Es proposen diverses reaccions observant la diferència de comportament que experimenten les fibres. El grau de modificació quantificat per anàlisi elemental permetrà valorar l'eficàcia del procés dut a terme.

Al final de l'apartat s'estudia l'efecte del percentatge obtingut vers l'atac de microorganismes i sobre l'absorció d'humitat, la qual cosa permet comprovar una millora respecte les propietats inicials de la fibra no tractada.

Finalitzada l'avaluació de la modificació amb el clorur d'oleïl es passa a analitzar les reaccions dutes a terme amb l'anhídrid metacrílic. De la mateixa manera que amb l'altre agent, un anàlisi de les variables de reacció conduirà fins els graus de modificació més significatius. Coneguts els processos més viables i l'efecte exercit per les condicions aplicades es determina el grau de modificació absolut a partir de la tècnica d'espectroscopia d'infraroig. S'estableix comparació entre el percentatge de modificació estequiomètric i el mateix però calculat a través de les bandes més característiques de l'espectroscopia d'infraroig.

Els darrers apartats es dediquen per una banda a la comparació dels dos agents d'acoblament utilitzats a partir de reaccions realitzades en condicions equivalents per a tots dos, i per una altra banda a l'estudi de les variables de reacció a partir d'un test d'efectes realitzat al conjunt de reaccions. Aquests resultats completen els anteriors, corroborant la influència del tipus d'agent modificant, la temperatura, el temps, tipus i quantitat de solvent i la concentració de reactiu en el medi.

## **5.2. Visió global del treball realitzat**

El treball que s'ha dut a terme es centra en la recerca d'agents modificants per a fibres cel·lulòsiques capaços de reduir la polaritat de les funcions alcohol de la seva estructura per formació de funcions ester.

Les fibres de jute se sotmeten a reacció en un sistema tancat provist d'atmosfera de nitrogen a fi d'evitar reaccions laterals que no són del nostre interès. L'obtenció dels resultats perseguits està lligat a les condicions experimentals aplicades durant les reaccions. La influència de les diferents variables escollides facilitarà en major o menor grau la reacció entre les molècules d'agent d'acoblament i cel·lulosa vinculades.

Una gran part de l'atenció es centrarà en l'estudi de l'etapa de modificació, sobretot en l'efectivitat dels reactius addicionats per la reacció amb els grups hidroxil. Un cop comparats els experiments realitzats tant amb clorur d'oleïl com amb anhídrid metacrílic, es conclou que la majoria de condicions provades permeten assolir valors de modificació prou significatius. L'excepció ve donada quan la temperatura utilitzada és de 20°C, llavors les mateixes condicions que a una temperatura de 60°C condueixen cap a resultats poc satisfactoris.

La reactivitat per part dels dos agents d'acoblament utilitzats no ha estat la mateixa. Els resultats per condicions experimentals del mateix tipus han conduït cap a valors força diferents.

Pel que fa a la determinació dels paràmetres òptims es conclou que les variables amb les que el grau de modificació millora considerablement són: una temperatura de 60°C, 10% de catalitzador respecte la quantitat de clorur d'oleïl o anhídrid addicionada, relació OH-reactiu estequiomètrica 1:1 i 40mL de solvent.

Un cop modificada la fibra, se sotmet a reacció amb el monòmer estirè. Es comprova que el grau de polimerització segueix el valor de modificació prèviament obtingut, a menor quantitat de funcions alcohol lliures major interacció amb el monòmer estirè.

Les propietats inicials de la fibra no es corresponen amb les obtingudes després del tractament, l'increment de la resistència a l'atac de microorganismes i a l'absorció d'humitat s'explica per una reducció de la presència de funcions alcohol polars i per la capa d'estirè polimeritzat per unió amb els dobles enllaços introduïts amb els agents d'acoblament.

Pel que fa referència a les dues tècniques de caracterització més utilitzades, l'anàlisi elemental permet quantificar d'una manera precisa la reacció de la fibra amb els agents d'acoblament i la posterior reacció de la fibra modificada amb el monòmer estirè. La caracterització per espectroscopia d'infraroig permet comprovar qualitativament la reactivitat del clorur d'oleïl i qualitativament-quantitativament la de l'anhídrid metacrílic amb les funcions alcohol de la cel·lulosa present en les fibres de jute. Els pics més característics apareguts seran utilitzats per avaluar la reactivitat de la funció carbonílica del reactiu modificant amb l'estructura cel·lulòsica i del doble enllaç de la cel·lulosa modificada amb la matriu polimèrica.

## **Resumen**

En los últimos años, gran parte del interés científico e industrial se ha centrado en el desarrollo de los materiales compuestos. El uso mayoritario de las fibras de vidrio como material de refuerzo en este tipo de materiales ha conducido hacia la búsqueda de refuerzos alternativos capaces de satisfacer requisitos tanto a nivel económico como medioambiental. Las fibras naturales se muestran como firmes candidatas a ejercer de refuerzo, ofreciendo una alternativa comercial. La fibra que se obtiene de la planta de yute es una fibra reciclable y biodegradable, y su fabricación está ligada a un consumo energético más bajo si se compara con la fabricación de las fibras sintéticas. Por lo tanto, es una fibra cuya manipulación tiene un coste competitivo y además ofrece un amplio mercado donde ser adquirida, condiciones que la hacen económicamente viable [Gómez, I. L. y col., 1998].

Muchos polímeros, especialmente termoplásticos son no-polares (hidrofóbicos), sustancias incompatibles con las fibras naturales (hidrofilicas) generándose una adhesión pobre. Con el fin de poder mejorar esta adhesión se utilizan los agentes de acoplamiento, compuestos con los que se trata la superficie de las fibras facilitando el enlace químico con la matriz polimérica.

El trabajo que se expone se divide en dos partes, una primera teórica y una segunda experimental. En la primera parte, se describen aspectos fundamentales de las fibras naturales y más concretamente de la fibra de yute que se pretende utilizar como refuerzo. También se habla de los materiales compuestos y de sus propiedades y finalmente se centra la atención en los procesos de modificación química con agentes de acoplamiento.

En la parte experimental se exponen todos y cada uno de los reactivos utilizados seguido por la descripción de las reacciones teóricas. Además, se describen las técnicas que van a aplicarse en la evaluación de los resultados con el fin de comprobar si las reacciones han tenido lugar y cuantificar el grado de modificación. Finalmente, se presentan los resultados obtenidos.

El objetivo global de este proyecto es la modificación química de las fibras de yute y estudiar sus propiedades con el fin de utilizarlas como refuerzo en un material compuesto. Este proceso requiere de dos pasos a seguir, por una parte modificar químicamente las fibras incorporando un agente de acoplamiento bifuncional capaz de reaccionar con los grupos hidroxilos. Por otra parte, y una vez realizada la modificación, unir el agente compatibilizante que ha reaccionado con las fibras, a los dobles enlaces del precursor del polímero, en el caso de este estudio el monómero estireno. Todo esto, conlleva a un estudio de la etapa de modificación con el fin de evaluar el enlace entre la fibra y el agente de acoplamiento y también comprobar, si es que realmente se da, un cambio en las propiedades de absorción de humedad responsables de las variaciones dimensionales de las fibras.

Haciendo referencia al primer apartado de los resultados, se realiza una caracterización previa de la fibra de yute. Se estudia su composición, concretamente el contenido en ceras, resinas, ésteres de los ácidos grasos y sustancias no saponificables, así como también el porcentaje de lignina. También se realiza una medida de la longitud de fibra utilizando el analizador de tamaño denominado "Kajaani". Sigue una caracterización morfológica de las fibras que permitirá conocer su aspecto longitudinal y transversal a través de las técnicas de microscopía óptica y electrónica. Las micrografías y fotografías obtenidas, muestran una fibra lisa sin nudos y con un grosor de pared que varía a lo largo de una misma fibra. Su lumen o canal interior, no es regular sino que presenta un tamaño variable. El diámetro y grosor de la pared primaria es variable observándose paredes más delgadas en los extremos de la fibra. Calculando el diámetro promedio por un número apreciable de fibras se obtiene un valor de  $14.3\mu\text{m}$  para el canal externo y uno de  $4.5\mu\text{m}$  para el interno. El análisis por espectroscopía infrarroja (FTIR) muestra una fibra básicamente formada por celulosa y, los resultados obtenidos por análisis elemental muestran ciertas diferencias entre su composición y la de la celulosa pura.

A partir del tratamiento con estireno de la fibra pura, se comprueba la falta de reacción entre la fibra de naturaleza polar y el estireno de naturaleza no-polar. Esto conduce hasta el tratamiento de la fibra con dos agentes de acoplamiento bifuncionales: el cloruro oleico y el anhídrido metacrílico. Con ambos agentes se pretende crear un punto de unión entre la fibra y la matriz termoplástica. La reacción de esterificación reduce el número de grupos

hidroxilos presentes en la fibra dando lugar a una funcionalidad ester de menor polaridad. Por otro lado, la cadena introducida proporciona un doble enlace carbono-carbono capaz de reaccionar con el doble enlace alifático de la molécula del monómero utilizado. Por lo tanto, se abre la posibilidad de inicializar la polimerización con el estireno.

El estudio de las diferentes variables de reacción utilizadas permite deducir el efecto de todas y cada una de ellas sobre el grado de modificación. Destacar que la presencia de catalizador en el medio, una menor cantidad de solvente, un valor más elevado de temperatura, un incremento en la cantidad de reactivo y tiempos de reacción largos favorecen el avance de la reacción.

En el caso de las reacciones realizadas con el cloruro oleico se han utilizado dos solventes de distinta naturaleza, la piridina de naturaleza polar y el diclorometano de menor polaridad. Con la adición de piridina se incrementa la superficie de contacto con el agente de acoplamiento, facilitando el acceso hacia los grupos hidroxilos libres. Por lo tanto, las reacciones de modificación realizadas en piridina mejoran la accesibilidad y reactividad con el sustrato celulósico debido a un incremento del contacto por hinchamiento. En el caso del diclorometano no se mejora la accesibilidad y se necesita de la adición de una base complementaria ya que a diferencia de la piridina este solvente no puede actuar como base y por lo tanto, el ácido liberado durante la reacción no es neutralizado. La adición de trietilamina desplaza la reacción hacia los productos evitando que el ácido clorhídrico quede libre.

Del ensayo de tinción realizado a las fibras de yute modificadas con el cloruro oleico, los resultados indican que las fibras que se han sometido a modificación presentan mayor resistencia a la tinción debido a una reducción del número de grupos hidroxilos.

El segundo bloque ha sido realizado con el anhídrido metacrílico. En este caso, y a diferencia del cloruro oleico sólo se utiliza la piridina como solvente. Las reacciones también muestran resultados significativos y de forma equivalente al cloruro son analizadas por espectroscopia infrarroja y análisis elemental. Alguno de los procesos también ha sido evaluado por incremento de peso.

En este segundo bloque, también se ha determinado el grado de modificación a partir de la técnica de espectroscopia de infrarrojo. El cálculo se ha realizado partiendo de las bandas de absorción en infrarrojo más características. Comparando los valores con los obtenidos a partir de análisis elemental se comprueba que los resultados experimentales han sido reproducidos satisfactoriamente.

También se ha evaluado la influencia del tratamiento con estireno de la fibra modificada tanto con el cloruro oleico como con el anhídrido metacrílico. La capa de polímero que se forma encima de la superficie de las fibras disminuye significativamente el ataque por parte de microorganismos y la absorción de humedad. El tratamiento protege la fibra aunque los resultados indican que esta protección no es total.

Se ha establecido comparación entre la reactividad de los dos agentes de acoplamiento y los resultados del grado de modificación para reacciones equivalentes indican reacciones más extensas en el caso del cloruro oleico. Ambos agentes de acoplamiento disminuyen significativamente la hidrofília característica de las fibras.

En último lugar se describe el test de efectos realizado al conjunto de reacciones. Se analiza el efecto de las variables de reacción sobre el grado de modificación, indicándose cuales son las variables más significativas en la reacción entre los agentes de acoplamiento y la fibra: tipo de solvente, tiempo, tipo de reactivo y su concentración en el medio.



## Summary

In the last years, great part of the scientific and industrial interest has been centered in the development of the composites. The majority use of material fiber glasses as of reinforcement in this type of materials has lead towards the search of alternative reinforcements able to satisfy requirements at economic level as much as environmental. The natural fibers are firm candidates to exert of reinforcement, being offered a commercial alternative. The fiber that is obtained from the jute plant is a recycleable and biodegradable fiber, and its manufacture is bound to a lower power consumption if it is compared with the manufacture of synthetic fibers. Therefore, it is a fiber whose manipulation has a competitive cost and in addition it offers an ample market where to be acquired, conditions that makes economically viable[Gomez, I. L. and col., 1998 ].

Many polymers, specially thermoplastic are not-polars (hydrophobic), incompatible substances with natural fibers (hydrophilic) being generated an adhesion poor. With the purpose of being able to improve this adhesion connection agents are used, reagents which the surface of fibers is treated facilitating the chemical connection with the polimeric matrix.

The work that is exposed divides in two parts, one first theoretic and one second experimental. In the first part, fundamental aspects of natural fibers and of the jute fiber are described more concretely that is tried to use like reinforcement. Also it is spoken of the composites and of its properties and finally the attention in the processes of chemical modification with connection agents is centered.

In the experimental part are exposed all and each one of the used reagents followed by the description of the theoretic reactions. In addition, the technique that are described are going to be applied in the evaluation of the results with the purpose of verifying if the reactions have taken place and quantifying the modification degree. Finally, the obtained results appear.

The global objective of this project is chemical modification of jute fibers and to study its properties with the purpose of using them like reinforcement in a composite material. This process requires two steps, first modify fibers incorporating a bifunctional agent able to react with the hydroxil groups. On the other hand, and once made modification, to unite the agent who has reacted with fibers, to the double connections of the precursor of the polymer, in the case of this study the monomer styrene. All this, entails to a study of the stage of modification with the purpose of evaluating the connection between the fiber and the agent and to verify, if it is that really it occurs, a change in the properties of humidity absorption responsible for the dimensional variations of fibers.

Making reference to the first section of the results, one is made characterization previous of the jute fiber: his composition, concretely the wax content, resins, measurement of the fiber length with the "Kajaani" analyzer, ...

Morphologic characterization of the fibers occurs to know its longitudinal and cross-sectional aspect.

This study shows a smooth fiber without knots and with a variable thickness of the primary wall. Analysis by infrared spectroscopy (FTIR) shows a fiber formed by cellulose and, the results obtained by elemental analysis show certain differences between its composition and the one of the pure cellulose.

The esterification reaction with two bifunctional reagents reduces the number of present hydroxyl groups in the fiber giving rise to an ester functionality of smaller polarity. On the other hand, the introduced chain provides a double connection carbon-carbon able to react with the double aliphatic connection of the molecule of used monomer. Therefore, the possibility is opened of initializing the reaction with styrene.

The study of the different used variables of reaction allows to deduce the effect of all and each one of them on the modification degree. To emphasize that the presence of catalyst in means, a smaller amount of solvent, more elevated value of temperature, an increase in the amount of reagent and long times of reaction favor the advance of the reaction.

In the case of the reactions made with the oleyl chloride two solvents of different nature have been used, the pyridine of polar nature and the dichloromethane of smaller polarity. With the addition of pyridine the faying surface with the connection agent is increased, facilitating the access towards the free hydroxyl groups. Therefore, the reactions of modification made in pyridine improve the accessibility and reactivity with the cellulose substrate due to an increase of the contact by swelling. In the case of the dichloromethane the accessibility does not improve and it is needed the addition of a complementary base because this solvent cannot act as it bases and therefore, the acid released during the reaction is not neutralized. The addition of triethylamine moves the reaction towards the products avoiding that the hydrochlorate acid is freed.

Of the test of dyeing made to fibers of jute modified with the oleyl chloride, the results indicate that the fibers that have been put under modification offer greater resistance due to a reduction of the number of hydroxyl groups.

The second block has been made with the methacrylic anhydride one. The reactions also show significant results. Some of the processes also has been evaluated by increase of weight.

In this second block, also the degree of modification from the technique of infrared spectroscopy has been determined. The calculation has been made starting off of the more characteristic absorption bands in infrared. Comparing the values with the obtained ones from elemental analysis it is verified that the experimental results have been reproduced satisfactorily.

Also the influence of the treatment with styrene of the modified fiber has been evaluated so much with the oleyl chloride as with the methacrylic anhydride one. The polymer layer that forms upon the surface of fibers significantly diminishes the attack on the part of microorganisms and the humidity absorption. The treatment protects the fiber although the results indicate that this protection is not total.

Comparison between the reactivity of both connection agents has settled down and the results of the degree of modification for equivalent reactions indicate more extensive

reactions in the case of the oleyl chloride. Both agents of connection diminish hydrofobicity of fibers.

Last the test of effects is described made to the set of reactions. The effect of the reaction variables is analyzed on the modification degree, indicating itself the most significant variables in the reaction between the coupling agents and the fiber: type of solvent, time, type of reagent and its concentration in means.

## 6. Conclusions

A continuació es detallen les conclusions que es poden extreure del treball presentat en aquesta tesi.

Tot i que en la bibliografia hi ha molts treballs descrits sobre la modificació química de la cel·lulosa, fusta i fibres lignocel·lulòsiques, molt pocs són els treballs que han tractat la modificació de fibres lignocel·lulòsiques anuals utilitzant reactius bifuncionals per aconseguir una unió química entre la fibra i la matriu polimèrica en la formació del material compost.

L'elecció de la fibra de jute vers l'àmplia diversitat de fibres vegetals resideix en que aquesta és una de les fibres renovables de major producció a nivell mundial, és barata i presenta unes bones propietats mecàniques. Les fibres de jute són una alternativa viable per a substituir les fibres sintètiques en materials compostos, tant pel que fa referència a aspectes econòmics, mediambientals i de propietats mecàniques.

L'estudi morfològic, mitjançant la microscopia electrònica de rastreig, mostra una fibra de jute amb una secció transversal més aviat elíptica i amb un lumen irregular. Es pot observar una fibra llisa de diàmetre variable al llarg de la seva longitud.

L'anàlisi qualitatiu de l'espectre d'infraroig (FTIR) obtingut per la fibra sense tractar, indica que aquesta està constituïda bàsicament per cel·lulosa. Aquest anàlisi també permet diferenciar de forma clara les fibres que no han estat modificades amb les que han sofert l'atac dels agents d'acoblament i amb aquelles que després de ser modificades han estat sotmeses al tractament amb estirè. Per tant, aquesta és una tècnica potent i fiable.

L'anàlisi elemental permet quantificar el grau de modificació i el de polimerització assolit per les diferents reaccions estudiades. En comparació amb la tècnica d'increment de pes, la primera és més fiable ja que es produeix menys errors.

Els assajos de flotació i absorció d'humitat són tècniques complementàries que donen informació del grau de hidrofília de les fibres modificades i ajuden a establir la relació entre el grau de modificació i les propietats de les fibres.

La tècnica de degradació enzimàtica és útil per determinar la resistència a l'atac de microorganismes de les fibres modificades i tractades amb estirè.

Pel que fa referència a la microscopia electrònica de rastreig, els aspectes visuals presenten dificultats d'interpretació i només és possible apreciar diferències clares quan la modificació de la fibra és molt elevada. Tot i això és una eina que esdevé força útil en la caracterització estructural de la fibra.

La quantificació del grau de modificació de les reaccions amb anhídrid que es realitza a partir d'espectroscopia d'infraroig és funció de la intensitat de banda del carbonil format i dels enllaços C-H alifàtics presents. Aquesta tècnica d'avaluació de la reacció esdevé complementària a la d'anàlisi elemental i es limita a processos a on la interpretació de l'espectre no presenti dificultat.

La naturalesa del solvent utilitzant clorur d'oleïl com agent d'acoblament influeix significativament sobre el grau de modificació sigui quina sigui la temperatura, la quantitat inicial de reactiu, la presència de catalitzador i el temps de reacció. S'observa que la polaritat del solvent afavoreix la reacció entre les molècules d'agent d'acoblament i els grups hidroxils.

En el cas del clorur d'oleïl, la presència d'una base en el medi de reacció millora l'eficàcia del procés quan el solvent utilitzat és el diclorometà. En el cas de la piridina no és necessària l'addició de cap base complementària ja que ella mateixa facilita la reacció al ser capaç de neutralitzar l'àcid alliberat durant la reacció.

Tant per l'anhídrid metacrílic com pel clorur d'oleïl, la concentració inicial de reactiu afecta en el grau de modificació. Una quantitat inferior de solvent, per una mateixa quantitat de reactiu, dona lloc a un major nombre de molècules per unitat de volum conduïnt cap a un grau de modificació superior. Quan la quantitat de solvent augmenta es

produeix l'efecte contrari. Els resultats obtinguts permeten deduir que a valors de concentració inicial d'agent d'acoblament més elevats, major reacció amb els grups hidroxil.

El tipus d'agent d'acoblament utilitzat afecta significativament el grau de modificació. Com era d'esperar l'agent d'acoblament de cadena més llarga, el clorur d'oleïl, presenta major reactivitat vers l'anhídrid metacrílic treballant sota condicions equivalents.

La presència de catalitzador afavoreix significativament el grau de modificació. Aquest efecte és més important en el cas d'utilitzar el diclorometà com a solvent ja que en el cas de la piridina ella mateixa és capaç d'actuar com a catalitzador.

Les fibres obtingudes de les reaccions de modificació química amb el clorur d'oleïl resten més protegides vers l'absorció d'humitat tal i com es demostra en els assajos de flotabilitat i d'absorció. Per un mateix percentatge de modificació, la presència de la cadena de clorur en la fibra millora la resistència vers la humitat. El tractament amb l'anhídrid metacrílic també millora la hidrofobicitat però ho fa en menor grau.

A temperatura ambient el grau de modificació és baix, especialment quan l'agent d'acoblament és l'anhídrid metacrílic. En el cas del clorur d'oleïl els percentatges són més elevats. No obstant, increments de temperatura dins el rang de temperatures moderades dóna lloc a percentatges de modificació força significatius.

Cal posar de manifest la influència exercida pel temps de reacció, observant que a mesura que es tendeix a un temps de reacció més gran, més elevat és el percentatge de modificació fins un punt en que s'estabilitza. Temps superiors a les 24 hores ofereixen graus de modificació força elevats, així per exemple per la reacció realitzada a 48 hores utilitzant clorur d'oleïl i la piridina com a solvent, el percentatge assolit és d'un 47%. Per temps de reacció més baixos també s'aconsegueixen nivells de modificació acceptables, a 3 hores el percentatge passa a ser del 4%.

Analitzat tot el ventall de possibilitats en que pot tenir lloc la reacció de modificació i tenint en compte les consideracions de caràcter tècnic, de cost i d'operabilitat entre d'altres, es proposa que les condicions en que s'han de dur a terme les modificacions són

aquelles en que la reacció es realitza amb diclorometà com a solvent, a un temps de 8 hores i amb un 10% de catalitzador. S'aconsellen aquestes i no unes altres degut a que el diclorometà és més fàcil d'eliminar que la piridina ja que no s'enllaça a les fibres per enllaços per pont d'hidrogen. Per una altra banda, s'obté un grau de modificació de l'ordre d'un 3%, percentatge que tal i com s'ha comprovat esdevé suficient per a millorar les propietats de la fibra durant l'absorció d'humitat abans i després de ser tractada amb l'estirè. No obstant això, s'hauria d'intentar reduir el temps de reacció i realitzar els assajos mecànics necessaris al material compost al qual anirien destinades.

En el cas de les reaccions realitzades amb el clorur d'oleïl però utilitzant el diclorometà com a solvent s'aprecia una tendència a obtenir menors graus de modificació. Quan el dissolvent és diclorometà i a partir de temps superiors a les 24 hores per aquelles reaccions realitzades amb un 10% de catalitzador, presència de trietilamina i amb una relació OH-clorur d'oleïl estequiomètrica, els graus de modificació superen el 5%. Si s'utilitza piridina com a solvent i treballant sota condicions equivalents, aquest valor ja és superat quan el temps de reacció és inferior a les 6 hores.

Per als dos agents d'acoblament utilitzats i en presència d'un 10% de catalitzador, relació estequiomètrica d'agent d'acoblament, 40mL de solvent piridina per gram de fibra i una temperatura de 60°C s'han obtingut les conversions més elevades, en el cas del clorur d'oleïl superiors al 50%.

Quan l'agent d'acoblament és l'anhídrid metacrílic, d'entre les condicions de reacció probades les realitzades en absència de catalitzador, una relació OH-agent d'acoblament 1:0.1 i 20°C de temperatura són les que han mostrat menor grau de modificació. En el cas del clorur d'oleïl les condicions menys favorables són aquelles que es caracteritzen per una temperatura de 20°C, presència de catalitzador, diclorometà com a solvent en absència de trietilamina i una relació OH-agent d'acoblament 1:1. En aquest darrer cas, la reacció no avança degut a que l'àcid clorhídric que s'allibera no esdevé neutralitzat.

El doble enllaç incorporat a les cadenes de cel·lulosa a partir de la reacció de modificació amb els dos agents d'acoblament, permet dur a terme la posterior reacció amb la matriu de poliestirè. Les conversions obtingudes han sigut significatives tal i com es comprova a partir de la tècnica d'espectroscopia d'infraroig i microscopia electrònica. En l'anàlisi

visual de les micrografies obtingudes per microscopia electrònica s'observa una superfície més uniforme i més llisa degut al recobriment realitzat per la capa de poliestirè.

Pel que fa referència a l'assaig de degradació enzimàtica es constata com les fibres modificades i tractades amb estirè estan protegides de l'atac extern per part de microorganismes. També s'observa en aquestes fibres, una disminució en l'absorció d'humitat i una menor hidrofília.

En els resultats obtinguts en el tractament amb l'estirè s'observen diferències en funció del tipus d'agent d'acoblament utilitzat. La fibra modificada i polimeritzada presenta un comportament diferencial en funció del reactiu amb el que s'ha dut a terme la modificació. Els percentatges de polimerització obtinguts per les fibres que han estat modificades amb anhídrid metacrílic són més elevats. Això és degut a que el doble enllaç present en l'anhídrid metacrílic és més reactiu al ser terminal, mentre que el que es troba en les molècules de clorur d'oleil és intern i més difícil d'accedir.

El test d'efectes realitzat al conjunt de reaccions, permet dir que les variables més significatives sobre el grau de modificació són el tipus de solvent, el temps i el tipus d'agent d'acoblament. Tot i que el test d'efectes no mostra el percentatge de catalitzador com una variable significativa, de les dades experimentals s'observa influència en aquelles reaccions realitzades en presència i en absència de catalitzador. Així per exemple, per a la reacció realitzada amb anhídrid metacrílic a una temperatura de 60°C, relació OH-anhídrid 1:1 i 40mL de solvent per un temps de 24 hores s'obté un grau de modificació del 6% mentre que el mateix procés realitzat amb un 10% de 4-dimetilaminopiridina passa a un valor del 14%.

### **6.1. Valoració final i perspectives de futur**

L'eficàcia de la modificació química, a partir d'agents d'acoblament, a fi de disminuir la hidrofobicitat de les fibres s'ha comprovat per la reacció de les fibres de jute modificades amb l'estirè, per contra les no tractades no presenten cap interacció amb el monòmer. S'evidencia de nou que a fi de facilitar la reacció, la naturalesa química dels dos compostos



que s'han d'unir hauria de ser similar. La introducció de cadenes no-polars alqueníliques en l'estructura de les fibres hauria de millorar les propietats d'adhesió a la interfase.

Les propietats de la fibra que s'haurien de modificar són les superficials per la qual cosa no cal arribar fins a percentatges de modificació molt elevats evitant una possible degradació de l'estructura interna de la fibra.

Com a perspectiva possible per a treballs posteriors es proposa l'estudi més aprofundit del tipus de solvent sobre el grau de modificació, interessaria aconseguir un solvent més viable a nivell industrial. També es proposa l'ús d'altres matrius termoplàstiques a fi d'ampliar i optimitzar la reacció de polimerització.

En un futur es proposa realitzar l'esterificació amb àcids carboxílics de cadena llarga, ja que fins ara no s'han descrit treballs que utilitzin aquest tipus de compostos com agents d'acoblament.

Les fibres de jute que han estat estudiades es mostren com a fermes candidates a fer la funció de reforç en materials compostos. S'obre la possibilitat de modificar la superfície de diferents materials cel·lulòsics alternatius a la fibra de jute, com ara el cànem que es produeix a Catalunya.

El present treball representa una via per a l'ús d'aquestes fibres modificades com a reforç de materials compostos, via important a fi de comprovar i optimitzar les propietats del producte que en pot resultar.

En un futur es pot partir d'una metodologia anàloga a la descrita en aquest treball i complementar-la amb l'extrusió de les fibres modificades i d'aquelles modificades i polimeritzades amb matrius termoplàstiques i injectar-les a fi de poder verificar l'efecte sobre el producte final.

## 7. BIBLIOGRAFIA

### A

**Aboul-Fadl, A. M., Zeronian, S. H., Kamal, M. M., Kim, M. S., (1985),** Textile Res. Inst. 55: 461-469.

### B

**Bach, Sylvie, (2000),** “Modification chimique du bois en vue de son utilisation en milieu extérieur”, These Institut National Polytechnique de Grenoble.

**Bechay, A. D., Kokta, B. V., Daneault, C., (1985),** “Use of wood fibers in polymer composites”, J. Appl. Polym. Sci.

**Belgacem, M. N., Bataille, P., Sapiha, S. J., (1993),** J. Appl. Polym. Sci., 53:379-385.

**Belgacem, M. N., Bataille, P., Sapiha, S., (1994),** J. Appl. Polym. Sci., 53: 379-385.

**Bernis Mateu, F. J.,** “Atlas de microscopia”, Observaciones industriales.

**Bigorra, P.,** “Fibras naturales de celulosa”, Manual práctico de fibras textiles, LCQ.

**Bisanda, E. T. N., Ansell, M. P., (1991),** Compos. Sci. Technology 41, 165.

**Bledzki, A. K., Reihmane, S., Gassan, J., (1996),** J. Appl. Polym. Sci. 59: 1329-1336.

**Bledzki, A. K., Gassan, J., (1997),** “Handbook of Engineering Polymeric Materials”, Marcel Dekker Inc., New Jersey, p-787.

**Bledzki, A. K., Gassan, J., (1999),** “Methods for surface modification of natural fibres”, Prog. Polym. Sci. 24: 221-274.

**Bledzki, A.K., Gassan, J., (1999),** “Methods for surface modification of natural fibers”, Prog. Polym. Sci. 24: 221-274.

**Buback, M., Huckestein, B., (1994),** “Eficàcia de l’iniciador AIBN en polimeritzacions via radicals lliures de l’estirè”, *Macromol. Chem. Phys.* 195: 2117-2140.

**Buback, M., Huckestein, B., Leinhos, N., (1987),** “Polimerització per radicals lliures induïda per làser. Estudi dels detalls cinètics i aspectes de l’aplicació tècnica”, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* 8, 473-479.

## C

**Cañavete, J., Pagés, P., Saurina, J., Colom, X., Carrasco, F., (2000),** “Determinació de petites interaccions en composites polímer per FTIR i DSC”, *Polymer Bulletin*.

**Cavin, L., Rouge, A., Meyer, Th., Renken, A., (2000),** “Kinetic modeling of free radical polymerization of styrene initiated by the functional initiator 2,5-dimethyl-2,5-bis(2-ethyl hexanoyl peroxy) hexane”, *Polymer* 41:3925-3935.

**Challa, G., (1993),** “Polymer Chemistry”, An Introduction, Ellis Horwood Limited.

**Chrétien, G., Hatat, D.,** “Initiation aux plastiques et aux composites”.

**Chtourou, H., Riedl, B. i Ait- Kadi, A., (1922),** “Reinforcement of recycled polyolefins with wood fibers”, *J. Reinf. Plast. Comp.*, 11: 372-394.

**Chun, I., Woodhams R. T., (1984),** “Use of processing aids and coupling agents in mica-reinforced polypropylene”, *Polym. Comp.* 5(4): 250-257.

**Collins, E. A., Bares, J., Billinger, F. W.,** “Experiments in polymer science”.

**Connors, K. A, Albert, K. S, (1973);** *J. Pharm. Sci.* 62: 845.

**D**

**Dälvag, H., Klason, C., Stromvall, H. E., (1985),** “The efficiency of cellulosic fillers in common thermoplastics, part II. Filling with processing aids and coupling agents”, *Int. J. Polym. Mater.* 11: 9-38.

**E**

**Eichhorn, S. J., Baillie, C. A., Mwaikambo, L. Y., (2001),** “Review: Current international research into cellulosic fibres and composites” *Journal of materials Science* 36, 2107-2131.

**Enciclopedia Universal Ilustrada. Europeo-Americana, (1930),** Espasa calpe S.A Editores.

**Ellwood, E. L., Gilmore, R. C., Stamm, A. J., (1972),** “Dimensional stabilization of wood with vinyl monomers”, *Wood Sci.* 4(3): 137-141.

**F**

**Felix, M., Gatenholm, P., (1993),** “Characterization of cellulose fibers using inverse gas chromatography/ Applied paper chemistry”, *Nordic Pulp and Paper Research Journal* n°1.

**Fernández M. J., Casinos I. I Guzmán G. M., (1990),** “Grafting of vinyl acetate-methyl acrylate mixture onto cellulose”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 2221-2240.

**Field, B. C., (1995),** “Economia ambiental”, Mc Graw-Hill.

**Fonatanador, (1998),** Primer Fòrum de l'automòbil i medi ambient, Girona 3-4 desembre.

**Fox Mary Ann, (2000),** “Química orgánica”, 2ª edició, Merrow Press.

**G**

**Gandini A., Guo Z. X., (1992)**, “Polyesters from lignin: the reaction of kraft lignin with dicarboxylic acid chlorides”, *Polym. Intern.*, 27, 17.

**Gandini A., (1992)**, “Polymers from Renewable Resources”, *Comprehensive Polymer Science*, S.L. Aggraval and S. Russo eds., Pergamon Press, Oxford, p.527.

**Gatenholm, P., Felix,C., Klason, C., Kubat, J., (1993)**, “ Methods for improvement of properties of cellulose-polymer composites”, 1<sup>st</sup> Wood fiber-plastic composite conference, Madison, WI, pages 20-24.

**Gatenholm, P., Henderberg, P., Klason, C., (1995)**, “Recycling of mixed plastics using cellulosic reinforcement”, *American Chemical Society*, Chapter 30, 367-377.

**Geotler, L. A., (1983)**, *Us Patent* 4, 376, 144.

**Gómez J. L., Jarones C i Gañán P., (1998)**, “Refuerzos naturales para materiales plásticos”, *Revista de plásticos modernos*, vol. 76, nº 506.

**Gordon I., Cook, B.Sc., (1984)**, “Natural fibers”, *Handbook of textile fibers*, 5<sup>a</sup> edición, Merrow Technical Library.

**Gros, B., (1994)**, “L’activité de l’eau- une information “procédé”?”, *Viandes Prod. Carnés*, Vol.15 (6).

**H**

**Hamed, P., Coran, A.Y., (1978)**, “Reinforcement of polymers throught short cellulose fibers”, page 29-50 in Seymour, R. B., ed. *Additives for plastics*, vol.I, State of the art. Academic Press, New York.

**Hanselka, H., Herrmann, A. S., (1995)**, “Automobil\_Leichtbau durch den Einsatz von Naturfaser-Verbundwerkstoffen”, *VDI Berichte* Nr. 1235.

**Hart Craine, (1998)**, “Química orgánica: Seyhan Ege”, Mc Graw Hill, Pp: 472-480.

**Harwood Petrucci, (1998)**, “Química general”, Prentice Hall Iberia, 7ª edición.

**Hedenberg, P., Gatenholm, P., (1995)**, “Conversion of plastic/ cellulose waste into composites, I. Model of interphase”, J. Appl. Polym. Sci. 56: 641-651.

**Herrmann, A. S., Nickel, J., Riedel, U., (1998)**, Polymer Degrad. Stab. 59:251.

**Herrmann, A. S., Hanselka, H., Nickel, H., Riedel, U., (1996)**, “Biodegradable fibre reinforced plastics based upon renewable resources”, TECNITEX, Torinto.

**Holik, H.**, Engineering Conference.

**Hua, L., Zadorecki, P., Flodin, P., (1987)**, “Cellulose fiber-polyester composites with reduced water sensitivity. I. Chemical treatment and mechanical properties”. Polym. Comp. 8(3): 199-202.

## **I**

**Ira N. Levine, (1994)**, “Físico-Química”, Mc Graw Hill, 3ª edición.

## **J**

**John, W. E., (1982)**, “Isocyanate as good binders: A review”, J. Adhes. 15:59-67.

**Joly, C., (1995)**, “Greffage de fibres cellulosiques et localisation des agents de greffage dans la microstructure: conséquences sur les propriétés adhésives d’un composite à matrice polypropylène”, Thèse, Université Claude Berbard Lyon. I., Mars.

## **K**

**Kerekes, K. J., (1996)**, “Characterization of fibers suspensions”, Engineering Conference.

**Kevin, J., Buchanan, M., Debenham J., Rundquist, P., Seieler, B., Shelton, M., Tindall, D., (2001)**, “Advances in cellulose ester performance and application”, *Progress in polymer science*, 26: 1605-1688.

**Klason, C., Kubat, J., Strömvall, H. E., (1984)**, “The efficiency of cellulosic fibers in common thermoplastics, parts I. Filling without processing aids or coupling agents”. *Int. J. Polym. Mater.* 10:159-187.

**Kokta, B. V., Valade, J. L., Maldas, D., Daneault, C., Béland , P., (1990b)**, “Composites of polyvinyl chloride and wood fibers, part II: Effect of chemical treatment”, *Polym, Comp. (2)*: 84-89.

**Kokta, B. V., Valade, J. L., Maldas, D., Daneault, C., Béland , P., (1990c)**, “Composites of polyvinyl chloride-wood fibers, III: Effect of silane as coupling agent”. *J. Vinyl Technol.* 12(3): 146-153.

**Krzysik, A. M., Youngquist, J. A., (1990)**, “Bonding of air-formed wood fiber/polypropylene fiber composites”, *Int, Adhes. Adhesives* 11(4): 235-240.

## L

**Labuza, T. P., Acott, K., Tatini, S. R., Lee, R. Y., (1976)**, “Water activity determination: a collaborative study of different methods”, *Journal of food science* vol.41.

**Leao, A. L., Rowell, R., tavares, N., (1998)**, “Application of natural fibers in automitive industry in Brazil- Thermoforming process”, *Science and Technology of Polymers and Advanced Materials*, p 755.

**Lewin, M. L., Pearce, E. M., (1985)**, “Handbook of fiber science and technology”, Vol.IV *Fiber Chemistry*, Marcel Dekker, N.Y

**Liang, B. H., Mott, L., Shaler, S. M., Caneba, G. T., (1994)**, “Propeties of transfer-molded wood-fiber/ polystyrene composites”, *Wood Fiber Science* 26(3):382-389.

**Lluís Gassull i Poch, (1998)**, “Legislació i reglamentació mediambiental en el camp de l’automòbil”, delegació Territorial d’Indústria, Comerç i Turisme de la Generalitat de Catalunya.

**Lu. J. L., Wu, Q., Mc Nabb, H. S., (1998)**, “Chemical coupling in wood fiber and polymer composites a review of coupling agents and treatments”, Society of wood science and technology.

### M

**Madhuban Gopal, Bhaduri, S. K., banerjee, S. K., Sao, K. P., (1985)**, “Acetylation of jute and infrared spectra of acetylated jute”, Indian Journal of Textile Research, Vol. 10, Pp. 68-70.

**Magurno Antonio, (1999)**, “Vegetable fibres in automotive interior components”, Die Angewandte Chemie 272, 99-107 (nr 4751).

**Maldas, D., Kokta, B.V., (1989)**, “Improving adhesion of wood fiber with polystyrene by chemical treatment of fiber with coupling agent and the influence on the mechanical properties of composites”, J. Adhes. Sci. Technol. 3(7): 529-539.

**Maldas, D., Mott, H. L., Shaler, S. M., Camba, G. T., (1991<sup>a</sup>)**, “Surface modification of wood fibers using maleic anhydride and isocyanate as coating components and their performance in polystyrene composites”, J. Adhes. Sci. Technol. 5(9): 727-740.

**Maldas, D., Mott, H. L., Shaler, S. M., Camba, G.T., (1989<sup>a</sup>)**, “Influence of coupling agents and treatments on the mechanical properties of cellulose fiber-polystyrene composites”, J. Appl. Polym. Sci. 37:751-775.

**Maldas, D., Mott, H. L., Shaler, S. M., Camba, G.T., (1989<sup>b</sup>)**, “Thermoplastic composites of polystyrene: Effect os different wood species on mechanical properties”, J. Appl. Polym. Sci. 38: 413-439.



**Maldas, D., Kokta, B. V., (1990a)**, “ Effects of coating treatments on the mechanical behavior of wood fiber-filled polystyrene composites II”, *J. Reinf. Plast. Comp.* 8:2-12.

**Maldas, D., Kokta, B. V., (1990b)**, “ Effects of coating treatments on the mechanical behavior of wood fiber-filled polystyrene composites I”, *J. Appl. Polym. Sci.* 40:917-928.

**Maldas, D., Kokta, B. V., (1990c)**, “influence of phthalic anhydride as a coupling agent on the mechanical behavior of wood fiber-polystyrene composites”, *Int. J. Polym. Mater.* 14(3-4): 154-189.

**Maldas, D., Kokta, B.V., (1990d)**, “Influence of polar monomers on the performance of wood fiber reinforced polystyrene composites”, *J. Polym. Mater.* 14(3-4): 165-189.

**Maldas, D., Mott, H. L., Shaler, S. M., Camba, G.T., (1990d)**, “Influence of maleic anhydride as coupling organic agent”, *Polym. Eng. Sci.*.

**Maldas, D., Mott, H. L., Shaler, S. M., Camba, G.T., (1991b)**, “Influence of maleic anhydride as coupling agent on the performance of wood-fiber-polystyrene composites”, *Polym. Eng. Sci.* 31(18): 1351-1357.

**Maldas, D., Mott, H. L., Shaler, S. M., Camba, G.T., (1991c)**, “Influence of organic peroxide on the performance of maleic anhydride coated cellulose fiber-filled thermoplastic composites”, *Polym. J.* 23(10): 1163-1171.

**Mantis, G. I., Young R. A. I Rowell R. M., (1995)**, “Swelling of compressed cellulose fiber webs in organic liquids”, *Cellulose*, 2: 1-22.

**Manual d'instruccions per a l'analitzador Kajaani FS-100**, Kajaani Electronics Ltd., Kajaani, Finlàndia.

**Martínez, A., Bigorra, J.**, “Disseny i manufactura de nous productes compatibles amb el medi ambient”, Departament d'Enginyeria Química URV.

**Mohanty, A. K., Mubarak A. Khan, G. Hinrichsen, (2000)**, “Surface modification of jute and its influence on performance of biodegradable jute-fabric”, *Composites Science Technology* 60 (2000), 1115-1124.

**Mohanty, A. K., Misra, M., Hinrichsen, G., (2000)**, “Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview”, *Macromol. Mater. Eng.* 276/277, 1-24.

**Morrison, R. T., Boyd, R. N., (1992)**, “Organic chemistry”, 6<sup>th</sup> ed., Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ., Pp. 971-985.

**Myers, G. E., Chahyadi, I. S., Coberly, C. A., Ermer, D. S., (1991)**, “Wood flour/polypropylene composites: influence of maleated polypropylene and process and composition variables on mechanical properties”, *Int. J. Polym. Mater.* 15: 21-44.

**Myers, G. E., Chahyadi, I. S., Coberly, C. A., Ermer, D. , Gonzalez, C., Coberly, D. S., (1993)**, “Wood flour and polypropylene or high-density polyethylene composites: influence of maleated polypropylene concentration and extrusion temperature on properties”, 1<sup>st</sup> Wood fiber- Plastic Composite Conference, Madison, WI, pages 49-56.

## N

**Nurelegne Tefera, (1994)**, “Free radical suspension polymerization kinetics of styrene up to high conversion”, *Macromol. Chem. Phys.* 195: 3967-3085.

## O

**Oksman, K., Lindberg, H., (1998)**, “Influence of thermoplastics elastomers on adhesion in polyethylene wood flour composites”, *J. Appl. Polym. Sci.* 68: 1845-1855.

**Olsen , D. J., (1991)**, “Effectiveness of maleated polypropylenes as coupling agents for wood flour/ polypropylene composites”, *Society of plastics engineers, 49<sup>th</sup> annual technical conference*, pages 1886-1891.

**P**

**Padhye, R. N., Rathi, D., (1990)**, “Effect of mordants on dyeing of cotton with vegetable dyes”, Textile Dyer & Printer.

**Pan, N. C., Day, A., (1998)**, “Jute bleaching-a brief review”, Textile Dyer & Printer.

**Pasto, D. J., Johnson, C. R., (1974)**, “Determinación de estructuras orgánicas”, Ed. Reverté S.A.

**Porter, M. R., (1994)**, Handbook of surfactants, Blackie Academic & Professional, Glasgow G64 2NZ, UK. P. 80.

**Pritchard, G., (1998)**, “Quick reference guide”, Plastic additives: An A-Z reference, NY, page 12.

**R**

**Raj, R. G., Kokta, B. V., Maldas, D., Daneault, C., (1988)**, “Use of wood fibers in thermoplastics VII. The effect of coupling agents in polyethylene-wood fiber composites”, J. Appl. Polym. Sci. 37: 1089-1103.

**Raj, R. G., Kokta, B. V., Maldas, D., Daneault, C., (1989)**, J. Appl. Polym. Sci. 37:1089.

**Raj, R. G., Kokta, B. V., Maldas, D., Daneault, C., (1991)**, Polym. Engng. Sci. 31(18): 1358-1362.

**Rigola, M., (1998)**, “Producció més neta”, Generalitat de Catalunya, Departament de Medi Ambient, Rubes Editorial S. L.

**Ritz, L. A., Belkoura, L., Woermann, D., (1999)**, “Static and dynamic light scattering experiments in semidilute solutions polystyrene in cyclohexane between the Q.temperature and the binodal curve”, Phys. Chem. Chem. Phys. 1: 1947-1955.

**Rosen, M. J., (1978)**, “Surfactants and interfacial phenomena”, John & Wiley sons, NY, 266.

**Rowell, R., Sanadi, A., Caulfield, D., Jacobson, R., (1994)**, “Utilization of natural fibres in plastic composites”, Lignocellulosic-plastic composites, Wisconsin.

**Rowland, S. P. i Roberts, E., (1972)**, “The nature of accessible surfaces in the microstructure of cotton cellulose”, J. Polym. Sci., Part A1: 10, 2447-2461.

**Rowland, S. P. i Howley P., (1969)**, “Structure in amorphous regions, accessible segments of fibrils, of the cotton fiber”, J. polym. Sci., Part A1: 7, 1225-1235.

## **S**

**Sain, M. M., Imbert, C., Kokta, B. V., (1993)**, Angew Makromol. Chem. 210: 33-46.

**Sakata, I., Morita, M., Tsuruta, N., Morita, K., (1993)**, J. Apply. Polym. Sci. 49: 1251-1258.

**Sanadi, A. R., Rowell, R. M., Young, R. A., (1992)**, “Estimation of fiber matrix interfacial shear strenghts in lignocellulosic-thermoplastic composites”, Materials interactions relevant to recycling of wood-based materials, vol.266, Materials Research Society, PA.

**Schneider, M. H., (1994)**, “Wood polymer composites”, Wood fiber Sci. 26(4): 142-151.

**Schneider, M. H., Brebner, K. I., (1985)**, “Wood-polymer combinations. The chemical modification of wood by alkoxy silane coupling agents”, Wood Sci. Technol. 19(1):57-73.

**Schuster, K., “Materias primas téxtiles”, Biblioteca técnica téxtil (Montesó-editor), Pp.90-100.**

**Sengupta, A. K., Sinha, A. K., (1985)**, “Needle-punched non-wovwn jute floor coverings: Part II. Air permeability and thermal conductivity”, *Indian Journal of textile research* vol.10: 147-151.

**Sengupta, A. K., Sinha, A. K., (1985)**, “Needle-punched non-wovwn jute floor coverings: Part II-Dynamic loading behaviour and abrasion resistance”, *Indian Journal of textile research* vol.10: 91-96.

**Shiro Saka**, “Structure and chemical composition of wood as a natural composite material”, *Structure and chemical composition of wood*.

**Simonsen, J., Jacobsen, R., Rowell, R., (1998)**, “Wood-fiber reinforcement of styrene-maleic anhydride copolymers”, *J. Appl. Polym. Sci.* 68: 1567-1573.

**Simonsen, J., Rials, T., (1992)**, “Enhancing the interfacial bond strenght of lignocellulosic fiber dispersed in synthetic polymer matrices”, *Materials Research Society*, 105-111, PA.

**Simonsen, J., Rials, T., (1996)**, “Morphology and properties of wood-fiber reinforced blends of recycles polystyrene and polyethylene”, *J. Thermoplastic Comp. Mater.* 9: 292-302.

**Solomons, T.W., (1998)**, “Organic Chemistry”, 7<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons, Inc.

**Steppek, J., Daoust, H., (1983)**, “Additives for plastics. Polymer/ properties and applications 5”, Springer-Verlag, New York, P. 84.

**Stevens, M. P., (1990)**, “Polymer Chemistry”, 2ond edition, Oxford University Press.  
thermoplastic composites II: Polyethylene, *Polym. Comp.* 6(4): 261-271.

**T**

**Takase, S., Shiraishi, N., (1989)**, “Studies on composites from wood and propylene, II”, J. Appl. Polym. Sci. 37: 645-659.

**Trejo J. A., Cavallé J. Y. I Gandini A., (1995)**, “Cationic copolymerization involving NCO- bearing monomers and reaction of the ensuing materials with the superficial hydroxy groups of cellulosic fibres”, Polym. Bull., 34: 165.170.

**V**

**Van Hook, J.P., Tobolsky, A. V., (1957)**, “Descomposició tèrmica de l’AIBN”, Macromol. Chem. Phys. Vol.80.

**Van Hook, J.P., Tobolsky, A. V., (1994)**, “Descomposició tèrmica de l’AIBN”, Macromol. Chem. Phys. 195.

**Varma, D. S., Varma, M., Varma, I. K., (1984)**, Textile Rest. Inst. 54:349.

**Vidal Daniel, Gimeno Vicente, (1986)**, “La actividad del agua en alimentos”, Alimentación: equipos y tecnología.

**Vilarrassa. J., (1978)**, “Introducción al análisis orgánico”, Emibar, Ed. Universitaria de Barcelona.

**W**

**Wang, Q., Kalraguine, S., Ait-Kadi, A., (1993)**, J. Appl. Polym. Sci. 48: 121-136.

**Woodhams, R. T., Thomas, G., Rodgers, D. K., (1984)**, “Wood fibers as reinforcing fillers for polyolefins”, Polym, Eng. Sci. 24(15): 1166-1171.

**Wulf, M., Michel, S., (1999)**, “Simultaneous detremination of surface tension and density of polymer melts using axisymmetric drop shape analysis”, Journal of colloid and interface science 210: 172-181.

## **X**

**Xanthos, M., (1983)**, “Processing conditions and coupling agent effects in polypropylene/wood flour composites”, *Plast. Rubber Process. Appl.* 3(3): 223-228.

## **Y**

**Youngquist, J., (1991)**, *Composite applications. The role of matrix, fibre and interface.*

## **Z**

**Zadorecki, P., Flodin, P., (1985)**, “Surface modification of cellulose fibers II. The effect of cellulose fiber treatment on the performance of cellulose-polyester composites”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30: 3971-3983.

### ***Adreces d’Internet consultades:***

<http://www.ntgi.net/ICCF&D/plant.htm>

[http://www.ntgi.net/ICCF&D/textil\\_dictionary.htm](http://www.ntgi.net/ICCF&D/textil_dictionary.htm)

<http://www.psrc.usm.edu/macrog/fiber.htm>

<http://www.psrc.usm.edu/macrog/crystal.htm>

<http://www.psrc.usm.edu/macrog/glass.htm>

<http://www.psrc.usm.edu/macrog/early.htm>

<http://www.psrc.usm.edu/macrog/cell.htm>

<http://www.psrc.usm.edu/macrog/composite.htm>

<http://132.248.130/organica/q02/acidos2/acidos.htm>

<http://Google.com>

## **8. ANNEX**

### **8.1. Abreviatures**

**Py-** Piridina

**dcm-** diclormetà

**AIBN-** Azobis isobutironitril

**DMAP-** dimetilaminopiridina

**AM-** anhídrid metacrílic

**OCI-** clorur d'oleïl

**PE-** polietilè

**PVC-** clorur de polivinil

**MA-** anhídrid maleïc

**PP-** polipropilè

**MAPP-** polipropilè modificat amb anhídrid maleïc

**PHA-** anhídrid fenílic

**TMP-** pulpa termomecànica

**PMPPIC-** poli[metilè(polifenil isocianat)]



**MAPP-** polipropilè maleat

**MAPE-** polietilè modificat amb anhídrid maleïc

**SMA-** estirè modificat amb anhídrid maleïc

**AA-** anhídrid acètic

**AS-** anhídrid succínic

**PMPPIC-** polimetilè-polifenil isocianat

**TDIC-** diisocianat

**HMDIC-** hexametilè diisocianat

**HMPP-** hexametilè polipropilè

**EIC-** etil isocianat

**PS-** poliestirè

**DMM-** dimetilolmelanina

**MAA-** àcid metacrílic

**MMA-** metacrilat de metil

**EPMA-** metacrilat d'epoxipropil

**GMA-** metacrilat de glicidil

**LAC-** àcid linoleïc

**PTFE-** polifluroetilè

**UP-** poliuretà

**DCP-** peròxid de dicumil

**BPO-** peròxid de benzoil

**DTBPO-** di-terbutil peròxid

**LPO-** peròxid de lauroil

**TBPB-** benzoat de terbutil peròxid

**Silà A-172-** vinil tri(2-metoxi etoxi)silà

**Silà A-174-**  $\gamma$ -metacril oxi propil tri metoxi silà

**Silà A-186-**  $\beta$ -(3,4-epoxi ciclohexil) etil tri metoxi silà

**Silà A-187-**  $\gamma$ - glicidoxi propil tri metoxi silà

**Silà A-1100-**  $\gamma$ - amino propil tri metoxi silà

**Pa-** pascals

**T-** transmitància

**$\nu$** - freqüència

**Pol.-** polimerització

**L-** litres

**mL-** mil·lilitres

**cm-** centímetres

**Kg-** quilogram

**g-** gram

**s-** segon

**KJ-** quilojoules

**UV-** ultraviolat

**EU-** Estats Units

**USA-** Estats units

**US\$-** dòlars americans