



Análisis por el método de calorimetría diferencial de barrido no isotérmico de la polimerización de alcohol furfurílico catalizada con una arcilla modificada Magnita-H+

María de los Ángeles Vargas Hernández

Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, Av. Tecnológico S/N,
Valle de Anáhuac, 55210, Ecatepec de Morelos, México
angelesvh@yahoo.com

Resumen

Se prepararon biocompuestos de alcohol polifurfurílico (PFA) con arcilla monmorillonita modificada (Maghnita-H⁺) a tres concentraciones diferentes de arcilla mediante una polimerización *in situ*. Las muestras se analizaron de forma no isotérmica por calorimetría diferencial de barrido (DSC), con el propósito de evaluar el efecto catalítico de la arcilla. La polimerización de FA con la arcilla Mag-H⁺ (FA/Mt) presenta tres etapas de reacción. La reacción con mayor entalpia de reacción fue a la concentración de 4 % en masa de arcilla. El producto de la reacción de polimerización se analizó por espectros-

copia FTIR (Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier) para dilucidar la estructura del polímero PFA.

Palabras clave:

Maghnita-H⁺; Montmorillonita; alcohol furfurílico; análisis DSC.

Introducción

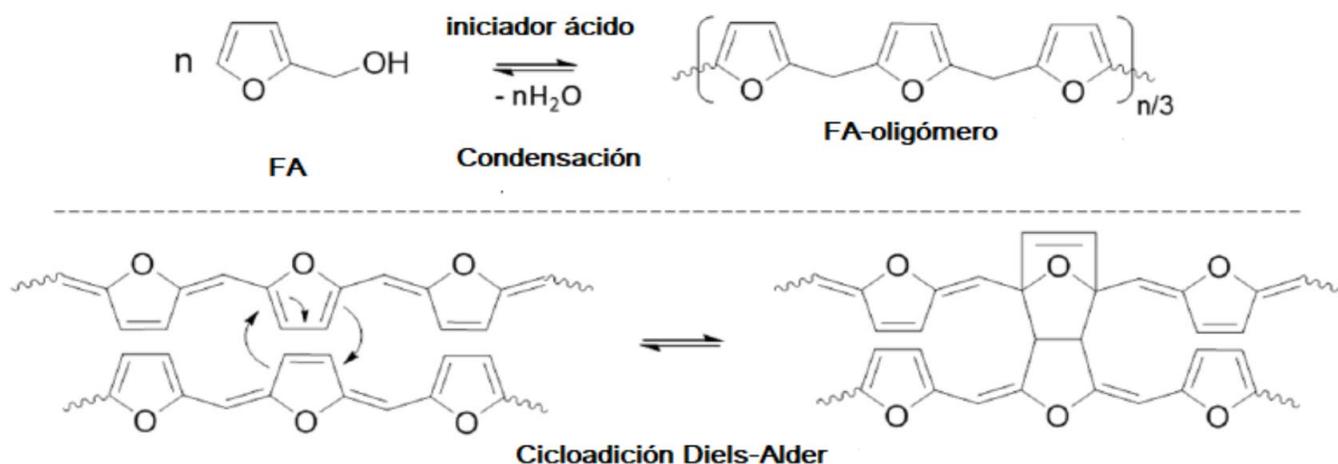
En la actualidad existe especial atención por el uso de recursos renovables para sustituir a los productos derivados del petróleo, debido al daño ecológico que éstos causan. Un gran desafío es encontrar los métodos o procesos más efectivos para convertir los

recursos naturales en combustibles, productos químicos o materiales con buenas propiedades mecánicas, térmicas y químicas [1]. En este contexto, hay especial interés en el desarrollo de los polímeros basados en recursos renovables y biodegradables por diferentes sectores, incluyendo al científico, industrial, social, etc. El alcohol polifurfurílico (PFA) es una alternativa atractiva debido a que proviene de recursos renovables, presenta buenas propiedades mecánicas y térmicas, resistencia a condiciones ácidas, etc. [2]. Por su alta estabilidad y estructura reticulada, el PFA tiene una amplia gama de aplicaciones, en la industria de la fundición, adhesivos para madera, hormigones poliméricos y precursores de productos carbonosos [3]. Cuando se utiliza PFA en materiales compuestos, su presencia mejora las propiedades mecánicas de dichos materiales, como la tracción, módulo de flexión, resistencia al impacto, etc. [2].

La biorresina de alcohol polifurfurílico (PFA) se obtiene mediante la polimerización de alcohol furfurílico (FA) utilizando catalizadores ácidos como los ácidos orgánicos (anhídrido maleico, ácido oxálico y ácido

p-tolueno sulfónico); ácidos minerales (Maghnita); ácidos inorgánicos (ácido sulfúrico, ácido clorhídrico) y ácidos de Lewis (SnCl_4 , ZnCl_2), Esquema 1. La reacción de polimerización del FA puede realizarse de una manera sostenible, utilizando arcillas del tipo montmorillonita (Maghnita) [4,5].

La montmorillonita (Mt) exhibe sitios ácidos de Brønsted y de Lewis. Por su carácter ácido dual, es de gran interés en la polimerización del FA, ya que podría catalizar la reacción de condensación y la reacción de adición [7]. Esta arcilla pertenece a la familia de las arcillas esmectitas, es considerada como un iniciador selectivo, seguro, eficiente y ecológico. Es un aluminosilicato en el que la sílice y la alúmina forman una estructura similar a una lámina. La Maghnita activada con un ácido fuerte (Maghnita- H^+) se ha utilizado como catalizador en diferentes reacciones de polimerización, como por ejemplo: ϵ -caprolactona, 1,3-dioxolano, óxido de 1,2-ciclohexeno, etc. [8,9]. Algunas de las ventajas que tiene este catalizador es que no es tóxico, es fácil de recuperar al final de la reacción por una simple filtración, su lavado es con agua destilada y se puede reactivar con ácido.



Esquema 1. Mecanismo de polimerización del FA [6]

En este trabajo se estudió la actividad catalítica de la arcilla Maghnita-H⁺ *in-situ* en la polimerización del monómero de FA mediante un análisis dinámico por calorimetría diferencial de barrido (DSC) no isotérmico utilizando diferentes concentraciones de arcilla. El producto obtenido se verificó por análisis de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). La actividad catalítica de la arcilla se comparó con la de polimerización de FA catalizada con ácido p-toluensulfónico.

La arcilla Maghnia (Argelia) fue amablemente donada y caracterizada por los Profesores Dr. Abdelkader Rahmouni y Dr. Mohammed Belbachir. Esta arcilla fue suministrada por (ENOF Maghnia, Occidente de Argelia). La composición de la arcilla es la siguiente; SiO₂ (55-65 %), Al₂O₃ (12-18 %), Fe₂O₃ (1-3 %), Na₂O (1-3 %), CaO (1-5 %), K₂O (0.76-1,75 %) y MgO (2-3 %) [10]. Se usó FA (grado 99 %, Aldrich Chemical, México) sin purificación adicional. La forma protonada del catalizador de maghnita (Mag-H⁺) se preparó mediante un método similar al descrito por Belbachir [11,12].

Los compuestos se analizaron en un espectro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), Spectrum GX System (Perkin Elmer, Waltham, MA, EE. UU.), se emplearon 32 escaneos en el intervalo de longitud de onda de 600- 4000 cm⁻¹ y resolución de 2 cm⁻¹.

Se utilizó la técnica analítica de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) con el propósito de comprender el efecto que tiene la arcilla como catalizador en la estructura química del biopolímero (PFA). Este método permite identificar los grupos funcionales formados durante el proceso de polimerización, proporciona información sobre las interacciones que

ocurren entre la arcilla y la matriz de la biorresina y es posible determinar el avance de la reacción de manera cualitativa. La espectroscopia por infrarrojo estudia la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material en estudio. Las moléculas tienen la posibilidad de rotar y vibrar a distintas frecuencias. Existe un comportamiento característico para un enlace con un tipo de átomo, un entorno químico y una concentración de enlaces determinados [13]. En el espectro IR se pueden manifestar bandas asociadas a prácticamente todos los compuestos moleculares y estas bandas corresponden a un movimiento de vibración de uno de los enlaces dentro de la molécula; este conjunto constituye la huella dactilar del compuesto [13].

Los experimentos de calorimetría diferencial de barrido se realizaron en un Calorímetro de METTLER TOLEDO con software STARE (DSC). Se realizaron mediciones no isotérmicas en muestras de aprox. 10 mg bajo un flujo de N₂ a diferentes velocidades de calentamiento 5, 10, 15 y 20 K min⁻¹. Las muestras contienen diferentes concentraciones de Mag-H⁺ (2, 4 y 6 % en masa con respecto a la masa del monómero) y se identificaron de la siguiente manera: FA/Mt-2, FA/Mt-4 y FA/Mt-6.

Se utilizó la técnica de calorimetría diferencial de barrido para monitorear y entender el proceso de polimerización y de curado de la biorresina FA en presencia de la arcilla modificada Mag-H⁺ como catalizador. Esta técnica analítica analiza el cambio de la capacidad calórica de un material (C_p) con la temperatura [14]. Una muestra de masa conocida es calentada o enfriada y los cambios de la capacidad calórica son deter

minados como cambios en el flujo de calor [14,15]. Las reacciones producen cambios de energía, por lo tanto pueden medirse por DSC. El resultado de estos procesos térmicos son relacionados con las curvas (picos, discontinuidades o cambios de pendiente) presentes en los termogramas [15].

Por otro lado, antes del análisis por DSC, la arcilla Mag-H⁺ se secó a 120 °C durante la noche y se transfirió a un desecador que contenía P₂O₅ a temperatura ambiente. La polimerización se realizó al mezclar el monómero FA y la cantidad de arcilla establecida. La muestra se agitó durante 15 minutos en un baño de ultrasonido, posteriormente, las mezclas se analizaron por DSC, Figura 1. Se preparó una muestra de referencia que consiste en agregar al FA 3 % en masa de una disolución de ácido p-toluen sulfónico como catalizador (FA/p-TSA).

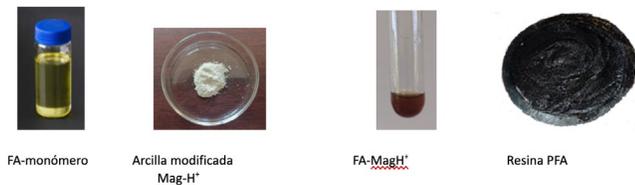


Figura 1. Reactivos y producto de la reacción de polimerización de FA con Mag-H⁺

Los espectros FTIR de PFA/p-TSA (polímero de referencia) y compuestos PFA/Mag-H⁺ se muestran en la Figura 2. Los espectros de los compuestos FA/Mt y del polímero de referencia son similares, se observa que la señal de νOH alrededor de 3437 cm⁻¹ disminuye por la reacción de policondensación. El hidrógeno en la posición C5 del anillo de furano se ubica a 3120 cm⁻¹. La presencia de los grupos metilo están alrededor de la banda de 2925 cm⁻¹, mientras que la señal en 1712 cm⁻¹ corresponden al C=O de las γ-dicetonas formadas por la apertura de algunos anillos de furano. La intensidad del

pico a 1556 cm⁻¹ corresponde al estiramiento del anillo de furano y es tomada como referencia cualitativa interna. La polimerización del FA se caracteriza por la escisión hidrolítica de los anillos de furano para formar grupos γ-dicetona, en el caso de compuestos de PFA/Mag-H⁺ la escisión del anillo es considerablemente menos dominante. Se observaron señales en la región de 2915, 1712 y 1556 cm⁻¹ que indican que los oligómeros furánicos se han intercalado entre las capas de arcilla. Las señales de 900 a 500 cm⁻¹ es otra característica de PFA catalizado con arcilla, donde la señal 520 cm⁻¹ corresponde al grupo AIAO de la arcilla. Esta señal aumenta conforme aumenta la concentración de arcilla. Estos resultados demuestran que la arcilla funcionalizada Mag-H⁺, cataliza la reacción de polimerización de FA y la cantidad de polímero obtenido depende de la concentración de la arcilla.

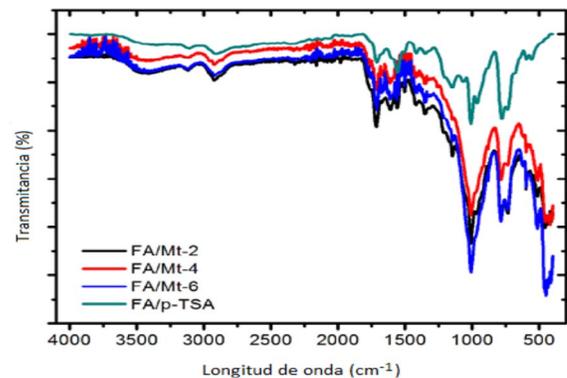


Figura 2. Espectros FTIR para las mezclas de FA/Mag-H⁺ y referencia FA/p-TSA

Los termogramas de los compuestos FA/Mag-H⁺ a diferentes velocidades de calentamiento y concentración de arcilla se muestran en la Figura 3. Se observa que las muestras presentan tres picos exotérmicos a baja y alta temperatura y un pico endotérmico. La posición exacta de la línea base resultó difícil de establecer debido a los cambios físicos y químicos que tienen

lugar durante la polimerización. Con base a esta evidencia experimental se puede suponer que la polimerización de FA ocurre por medio de reacciones consecutivas.

La estructura del PFA obtenida con el catalizador Mag-H^+ es similar a la estructura reportada en la polimerización de FA con catalizadores de Brönsted y Lewis. Los tres procesos que ocurren son: 1) El pico exotérmico a bajas temperaturas (350-413 K) corresponde a la reacción de condensación; 2) el pico endotérmico en el rango 413-450 K es asignado a la evaporación de componentes de baja masa molecular y agua (subproducto de la reacción de condensación), y 3) un gran pico exotérmico a 450-490 K con un hombro superpuesto muestra la reacción de cicloadición de Diels-Alder entre los anillos de furano (dieno) en moléculas oligoméricas y las secuencias dihidrofuránicas conjugadas (dienófilas) [16,17].

Las reacciones de reticulación de PFA son complejas, durante este proceso se forma agua y formaldehído. El formaldehído se produce principalmente por la descomposición de los enlaces éster del dimetileno durante la etapa inicial de la homopolime-

rización de FA [17]. Al final de esta etapa de reacción, el proceso de reticulación se encuentra limitado por la movilidad de cadenas poliméricas más largas y la difusión.

La entalpía de reacción de las diferentes etapas de polimerización de FA/Mag- H^+ se muestra en la Tabla I. La entalpía de reacción de curado total (ΔHT) para los diferentes sistemas están en el intervalo de 84.07 a 174 J g^{-1} , estos valores son inferiores a los reportados por Domínguez et al. [18] quienes utilizaron un catalizador de ácido p-toluensulfónico (p-TSA) disuelto en agua y obtuvieron un calor de reacción de $284 \pm 25 \text{ J g}^{-1}$ - $208 \pm 21 \text{ J g}^{-1}$, mientras que Guigo et al. [19] encontraron un calor de reacción de $\Delta\text{H} = 593\text{-}709 \text{ J g}^{-1}$ para el PFA.

Los resultados de la reacción de polimerización de FA/Mag- H^+ monitoreada por calorimetría diferencial de barrido (DSC) muestran la complejidad de este proceso, con tres reacciones consecutivas. El sistema FA/Mt-4 presentó la entalpía de reacción más alta (174.45 J g^{-1}) a la tasa de calentamiento de 5 K min^{-1} con respecto a las otras muestras, mientras que a baja concentración de arcilla (FA/Mag- H^+ , 2 % masa) los

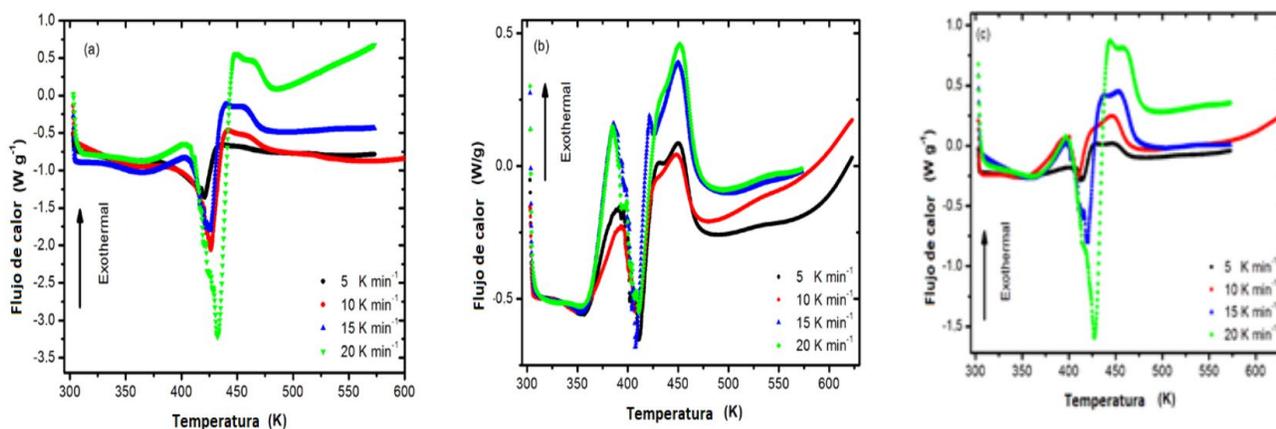


Figura 3. Termogramas de las muestras; (a) FA/Mag- H^+ con 2 % masa de arcilla; (b) FA/Mag- H^+ con 4 % masa de arcilla; y (c) FA/Mag- H^+ con 6 % masa de arcilla

Sistema	β (K min ⁻¹)	Tp ₁ (K)	ΔH_1 (J g ⁻¹)	Tp ₂ (K)	ΔH_2 (J g ⁻¹)	Tp ₃ (K)	$\Delta H_{3,1}$ (J g ⁻¹)	$\Delta H_{3,2}$ (J g ⁻¹)	$\Sigma \Delta H_i$ ($\Delta H_1 + \Delta H_2$)
FA/Mt-2	5	374	16.14	435	91.11	453	15.14	75.97	107.25
	10	392	27.63	443	85.30	459	10.30	75.00	112.93
	15	405	29.74	442	74.11	458	19.56	54.55	103.85
	20	407	37.95	450	103.27	465	15.90	87.37	141.22
FA/Mt-4	5	396	68.01	431	106.44	451	30.51	75.97	174.45
	10	394	39.01	427	93.31	449	19.16	74.15	132.32
	15	388	54.04	431	107.97	451	7.97	100	162.01
	20	386	45.54	432	74.03	454	18.35	55.68	119.57
FA/Mt-6	5	403	23.54	430	60.53	448	14.73	45.90	84.07
	10	395	45.57	427	76.11	449	22.73	53.38	121.68
	15	399	50.19	436	101.18	456	27.32	73.86	151.37
	20	400	51.42	446	116.43	462	26.40	90.0	167.85

Tabla 1. Resultados de las entalpías de curado y temperaturas de los picos para la polimerización de FA

valores de la entalpia son los más bajos, por lo que se considera que la reacción de polimerización es incompleta. A la concentración del 6 % masa de arcilla, la mezcla presentó problemas de aglomeración, y las entalpías de reacción son relativamente menores a las del sistema FA/Mt-4.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el proyecto TNM 5503.19P. Agradezco a los profesores Abdelkader Rahmouni y Mohammed Belbachir, del Laboratory of Polymer Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Exact and Applied Sciences y Oran University, en Argelia, por la donación y caracterización de la arcilla Montmorillonita (Maghnia).

Referencias

- [1] R. Dinu, A. Mija. Cross-linked polyfuran networks with elastomeric behaviour based on humins biorefinery by-products. *Green Chem.* 21 (2019) 6277.
- [2] F. D'Amico, M.E. Musso, R.J.F. Berger, N. Cefarin, G. Birarda, G. Tondi, D.B. Menezes, A. Reyer, L. Scarabattoli, T. Sepperer, T. Schnabel, L. Vaccari. Chemical constitution of polyfurfuryl alcohol investigated by FTIR and Resonant Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 262 (2021) 120090.
- [3] N. Guigo, A. Mija, R. Zavaglia, L. Vincent, N. Sbirrazzuoli. New insights on the thermal degradation pathways of

neat poly(furfuryl alcohol) and poly(furfuryl alcohol)/SiO₂ hybrid materials. *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009) 908.

[4] V. Korolova, O. Kikhtyanin, E. Grechman, V. Russo, J. Warnå, D.Y. Murzin, D. Kubicka. Kinetics of furfural aldol condensation with acetone. *Catal. Today* 423 (2023) 114272.

[5] T.P. Cao, C. N. Hang, H. Vu-Quang, D.M. Kabtamu, S. Kumar, V.C. Nguyen, X.T. Cao. Catalyst-free synthesis of poly(furfuryl alcohol). *New J. Chem.* 46 (2022) 31.

[6] G. Falco, N. Guigo, L. Vincent, N. Sbirrazzuoli. FA Polymerization Disruption by Protic Polar Solvents. *Polymers* 10 (2018) 529.

[7] G. Nanni, J.A. Heredia-Guerrero, U.C. Paul, S. Dante, G. Caputo, C. Canale, A. Athanassiou, D. Fragouli, I.S. Bayer. Poly(furfuryl alcohol)-Polycaprolactone Blends. *Polymers* 11 (2019) 1069.

[8] A. Harrane, M. A. Belaouedj, R. Meghabar, M. Belbachir. Bulk polycondensation of lactic acid by Maghnite-H⁺ a non-toxic catalyst. *J Polym Res* 19 (2012) 9785.

[9] D.E. Kherroub, M. Belbachir, S. Lamouri. Study and Optimization of the Polymerization Parameter of Furfuryl Alcohol by Algerian Modified Clay. *Arab J Sci Eng* 40 (2015) 143.

[10] F. Benhacine, N. Abdellaoui, O. Arous, A.S. Hadj-Hamou. Behaviours of poly(ϵ -caprolactone)/silver-montmorillonite nanocomposite in membrane ultrafiltration for wastewater treatment. *Environmental Technology* 41(16) (2020) 2049.

[11] R.S. Rocha da Silva, S.S. Oishi, L. dos Santos Conejo, E.C. Botelho, N.Gomes Ferreira. Processing of carbon-polymer porous composite from expanded graphite addition on poly(furfuryl alcohol). *Revista Matéria* 27 (2) (2022).

[12] Z. Wang, S. He, J. Shi, X. Zhang, W. Leng. Mechanistic Study of the Synergistic Interaction of FurfurylAlcohol and Caprolactam in the Modification of Pinus massoniana Earlywood and Latewood. *Forests* 14 (2023) 1242.

[13] T.M. Piqué, A. Vázquez. Uso de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento. *Concreto y cemento. Investigación y desarrollo* 3(2) (2012) 62-71.

- [14] S. Suriñach, M.D. Baro, S. Bordas, N. Clavaguera, M.T. Clavaguera-Mora. La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 31(1) (1992) 11-17.
- [15] D.V. Vásquez. Calorimetría diferencial de barrido (2017).
- [16] E. M. Wewerka, K.L. Walters, R.H. Moore. Differential thermal analysis of furfuryl alcohol resin binders. Carbon 7 (1969) 129.
- [17] F.A. Magrupov, M.G. Alimukhamedov, A.F. Magrupov, T.A. Nizamov, Z.F. Radzhabova, R.I. Adilov, A.B. Zhuraev. Features of the mechanism of formation of crosslinked furfuryl polymers. Plasticheskie Massy 3-4 (2014) 11.
- [18] J.C. Domínguez, M.V. Alonso, M. Oliet, E. Rojo, F. Rodríguez. Kinetics study of a phenolic-novolac resin curing process by rheological and DSC analysis. Thermochim. Acta 498 (2010) 39.
- [19] N. Guigo, A. Mija, L. Vincent, N. Sbirrazzuoli. Chemorheological analysis and model free kinetics of acid catalysed furfuryl alcohol polymerization. Phys. Chem. Chem. Phys. 9 (2007) 5359.