

**EFFECTOS DE LA MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE BIOMASA CON ÓXIDO
DE ZINC E HIDRÓXIDO DE SODIO EN LA DEGRADACIÓN TÉRMICA Y
FOTOQUÍMICA**

**KARINA ALEXANDRA BOLAÑOS MORENO
JOHN ANTONY OSPINO DIAZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIA FISICOQUÍMICA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

**EFFECTOS DE LA MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE BIOMASA CON ÓXIDO
DE ZINC E HIDRÓXIDO DE SODIO EN LA DEGRADACIÓN TÉRMICA Y
FOTOQUÍMICA**

**KARINA ALEXANDRA BOLAÑOS MORENO
JOHN ANTONY OSPINO DIAZ**

Trabajo de grado para optar el Título de Ingeniero Químico

Director

**Martha Juliana Barajas Meneses
Ingeniera Química, PhD**

Codirector

**Gustavo Emilio Ramírez Caballero
Ingeniero Químico, PhD**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIA FISICOQUIMICA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2015

DEDICATORIA

A mi hermosa madre Cruz Neida Moreno Zambrano, por su aliento de vida, su esfuerzo y dedicación en mi formación infantil y juvenil.

A mi padre José Hugo Bolaños, por su ayuda económica y moral en este proceso educativo.

A mi querido Papito Eulices Carreón Valencia, que enfocó mi vida y mi camino desde mis 7 años.

A la Reina de mi vida y mi corazón, Ángela María Carreón Moreno, porque desde su existencia ha alimentado mi vida de amor y que por ella son los esfuerzos y las ganas de ser mejor cada día.

A mis más antiguos amores, Yolanda Zambrano y Pablo Moreno, que como mis segundos padres, fueron y son el mayor ejemplo que la vida colocó en mi camino.

Al amor de mi vida, Diego E. Berdugo, mi compañero, mi pilar, mi pie derecho para que mi cuerpo y alma nunca desfallezcan.

A mis amigas Jessica y Lu!, por ser incondicionales, estando en las alegrías y tristezas estos últimos años.

A Juan David Quiñonez, mi más cercano ejemplo de salir adelante y luchar por lo que se quiere, mi querido primo y próximamente mi colega.

A mis otras hermanas Jazmín y Carolina, a mis pequeñas sobrinas: Anita y Thael para que reciban el mejor ejemplo.

A Mile, Anthony, Juliana, Andrea, Laura, Edna, Carolina, Alejandra, Rafa, Humberto, Danavis, y demás compañeros que han cruzado palabras y consejos durante estos últimos años.

Karina A. Bolaños Moreno.

DEDICATORIA

A mi madre Dalgy Diaz Miraval quien me apoyo en todo momento y lograr alcanzar mis metas trazadas.

A mis amigos quienes me acompañaron que me ayudaron en este proceso de elaboración del proyecto.

A mi compañera de tesis Karina Alexandra Bolaños Moreno quien formo gran parte de este proyecto y logramos culminar con gran satisfacción.

Finalmente a mi profesora Martha Juliana Barajas Meneses quien dispuso mucho de su conocimiento y tiempo para lograr este proyecto.

John Antony Ospino Díaz.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander y a los profesores quienes transmitieron sus conocimientos a nosotros.

Especialmente a la Doctora Martha Juliana Barajas Meneses, por su orientación y aporte de conocimiento y tiempo para la realización de este proyecto.

Queremos expresar agradecimientos al Ing. Guillermo Aceros y otros Técnicos que nos colaboraron en lo necesario para elaborar esta investigación.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. MARCO TEORICO	20
1.1 RESIDUOS	20
1.2 DISPOSICION Y TRATAMIENTOS DE RESIDUOS	20
1.2.1 Rellenos sanitarios	20
1.2.2 Incineración de Residuos	21
1.3 PIRÓLISIS	22
1.4 PIRÓLISIS OXIDATIVA	23
2. METODOLOGÍA	25
2.1 DIAGRAMA DE FLUJO	25
2.2 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	25
2.2.1 Tratamiento de las Fibras de Fique con NaOH	25
2.2.2 Impregnación de las fibras de Fique con Óxido de Zinc (ZnO)	26
2.3 CARACTERIZACIÓN DE FIBRAS DE FIQUE MODIFICADAS	26
2.3.1 Análisis Próximo	26
2.3.2 Espectroscopía de Infrarrojo	26
2.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido/Espectroscopía de Dispersión de Rayos X (SEM/EDX)	27
2.4 ESTUDIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS DE DEGRADACIÓN TÉRMICA EN NITROGENO Y AIRE	27
2.5 ESTUDIOS CALORIMÉTRICOS DE DEGRADACION TÉRMICA EN NITROGENO Y AIRE	27

2.6 ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN FOTOQUÍMICA	28
3. ANÁLISIS Y RESULTADOS	29
3.1 ANÁLISIS PRÓXIMO	29
3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	30
3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	32
3.4 ESTUDIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS Y CALORIMÉTRICOS DE DEGRADACION TÉRMICA EN NITROGENO	33
3.5 ESTUDIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS Y CALORIMÉTRICOS DE DEGRADACION TÉRMICA EN AIRE	35
3.6 ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN FOTOQUÍMICA	39
4. CONCLUSIONES	41
5. CITAS BIBLIOGRÁFICAS	42
BIBLIOGRAFIA	45
ANEXOS.....	47

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Diagrama de Flujo que refleja la metodología seguida Durante este trabajo.	25
Figura 2. Espectro Infrarrojo de la muestra de fique con Óxido de Zinc(a). Espectro Infrarrojo de la muestra de fique modificado con NaOH(b).Espectro Infrarrojo de fique sin ningún tratamiento(c).	31
Figura 3. Muestra de fique con ZnO a una resolución de 50 μm en el microscopio SEM(a). Muestra de fique con ZnO, análisis de un punto específico de la muestra(b).	32
Figura 4. Análisis de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X de la muestra de fique con ZnO.	32
Figura 5. Curvas de TGA de fique modificado con NaOH, ZnO y sin tratamiento, en una atmosfera inerte(a). Curvas de DSC de las muestras de fique modificado con NaOH, ZnO y sin tratamiento en una atmosfera inerte(b).	37
Figura 6. Curvas de TGA de fique modificado con NaOH, ZnO y sin tratamiento, en aire(a). Curvas de DSC de las muestras de fique modificado con NaOH, ZnO y sin tratamiento en aire(b).	38
Figura 7. Curvas de pérdida de peso de fique modificado con NaOH y ZnO.	39

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Resultados obtenidos en el Análisis próximo de los materiales estudiados.	29
Tabla 2. Datos del cambio de entalpia y temperatura máxima alrededor de los eventos térmicos durante la degradación térmica en N ₂ .	35
Tabla 3. Datos del cambio de entalpia y temperatura máxima alrededor de los eventos térmicos durante la degradación térmica en aire.	36

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. RESULTADOS CURVAS DTG	47
ANEXO B. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO SEGÚN LA ESTRUCTURA QUÍMICA	48

RESUMEN

TITULO: EFECTOS DE LA MODIFICACION SUPERFICIAL DE BIOMASA CON OXIDO DE ZINC E HIDROXIDO DE SODIO EN LA DEGRADACIÓN TÉRMICA Y FOTOQUIMICA*

AUTORES: KARINA ALEXANDRA BOLAÑOS MORENO, JOHN ANTONY OSPINO DIAZ**

PALABRAS CLAVES: Fotoquímica, termogravimetría, pirólisis, degradación.

El presente trabajo muestra los efectos de la modificación de la biomasa, con Hidróxido de Sodio y Óxido de Zinc. La biomasa escogida corresponde a fibras de fique. La efectiva modificación química de las fibras de fique con Hidróxido de Sodio y Óxido de Zinc se comprobó con Espectroscopía de Infrarrojo (IR) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). El efecto de estos tratamientos fue evaluado en la pirólisis, en presencia de nitrógeno gaseoso y pirólisis oxidativa, en presencia de aire. Las técnicas escogidas para el estudio térmico fueron Termogravimetría (TGA) y Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC). Ambos tratamientos fueron estudiados desde 25°C hasta 400°C. El tratamiento con Hidróxido de Sodio fue muy efectivo en la pirólisis oxidativa disminuyendo la temperatura donde ocurre la máxima degradación, mientras que el tratamiento con Óxido de Zinc resultó muy efectivo en la pirólisis disminuyendo la temperatura donde ocurre la máxima degradación. Adicionalmente se estudió la degradación fotoquímica en presencia de luz ultravioleta por gravimetría durante 3 horas. Los resultados mostraron la efectividad del Óxido de Zinc como fotocalizador en la degradación cuando se comparó con las fibras modificadas con Hidróxido de Sodio. En general, los tratamientos demostraron su efectividad en tratamientos térmicos y fotoquímicos.

*Trabajo de grado

**Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de ingeniería Química. Director: Martha Juliana Barajas Meneses, PhD. Codirector: Gustavo Emilio Ramirez Caballero.

ABSTRACT

TITLE: SUPERFICIAL BIOMASS MODIFICATION EFFECTS DUE TO ZINC OXIDE AND SODIUM HYDROXIDE ON THERMAL DEGRADATION AND PHOTOCHEMISTRY*

AUTHORS: KARINA ALEXANDRA BOLAÑOS MORENO, JOHN ANTONY OSPINO DIAZ**

KEYS WORDS: Photochemistry, thermogravimetry, pyrolysis, degradation.

The present work shows the effects of the modification of the biomass, with Sodium Hydroxide and Zinc Oxide. The chosen biomass corresponds to sisal fiber. The efficient chemical modification of the fibers with Sodium Hydroxide and Zinc Oxide was proved by Infrared Spectroscopy (IR) and Scanning Electronic Microscopy (SEM). The effect of these treatments was evaluated in the pyrolysis, under nitrogen, and oxidative pyrolysis, under air. The chosen techniques for the thermal study were Termogravimetry Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). Both treatments were studied from 25°C to 400°C. The treatment with Sodium Hydroxide was very effective in the oxidative pyrolysis by decreasing the temperature where the maximum degradation occurs while the treatment with Zinc Oxide was very effective in the pyrolysis by decreasing the temperature where the maximum degradation occurs. Besides, the photochemical degradation under uv-vis by gravimetry during three hours was studied. The results showed the effect of the Zinc Oxide as photocatalyst. In general, the treatments were effective in thermal and photochemical treatments.

*Graduation Project

**Physical Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering Department. Director: Martha Juliana Barajas Meneses, PhD. Co-director: Gustavo Emilio Ramírez Caballero.

INTRODUCCIÓN

Los problemas asociados con el manejo de los residuos sólidos municipales en países en vía desarrollo enfrenta cada vez más desafíos. Una alta tasa de crecimiento de la población, un incremento en las actividades económicas en las áreas urbanas y la falta de entrenamiento en gestión de residuos sólidos complica los esfuerzos para minimizar los efectos de los residuos. Si comparamos las cifras, los países en vía desarrollo generan por persona de 0,5 a 0,9 Kg de basura/día mientras que los países desarrollados generan por persona de 1,5 a 3 kg de basura/día. Sin embargo, la capacidad de los países desarrollados para recoger, procesar, disponer y reusar los residuos sólidos es mucho más alta [1].

En Colombia durante el 2013, la cantidad de residuos recolectados por el Servicio Nacional de Aseo fue de 26726 toneladas/día recogidos principalmente en Bogotá, D.C., Medellín, Cali, Barranquilla, Cartagena y Cúcuta. En cifras generales, el 72% de los municipios en Colombia cuenta con rellenos sanitarios y solo un 12% de los municipios cuenta con plantas integrales y celdas transitorias. Estas cifras demuestran que en Colombia hay mucho por hacer en el procesamiento, tratamiento de residuos y aprovechamiento de energía a partir de estos [2].

El tratamiento y procesamiento de residuos sólidos es una alternativa para minimizar el impacto ambiental de los residuos y obtener energía a partir de estos. Aunque la primera generación de incineradores fue diseñada únicamente para la reducción del volumen y sin ningún interés en la recuperación de la energía y la reducción de emisiones, esta situación ha cambiado notablemente. Las regulaciones cada vez más estrictas requieren de alternativas de disposición que sean cada vez menos contaminantes y se haga aprovechamiento de la energía.

Estas alternativas pueden ser la pirólisis y la pirólisis oxidativa [3,4], que contribuyen con la minimización de los volúmenes de residuos, la simultánea disminución de emisiones y el aprovechamiento de energía. Puesto que la temperatura es mucho más baja hay menos probabilidad de producir NO_x.

Adicionalmente, la utilización de catalizadores es atractiva para reducir la temperatura a la que ocurre la degradación y a su vez para proveer control sobre la composición de los productos.

Por ejemplo, en el año 2011, la pirólisis catalítica de xilano, un componente relevante de la hemicelulosa, fue estudiada utilizando tres catalizadores de zeolita, con tres áreas superficiales diferentes a través de termogravimetría en presencia de nitrógeno. La degradación de xilano ocurrió en 4 etapas cinéticas. La primera corresponde a la evaporación y deshidratación, la segunda corresponde al rompimiento de enlaces glicosídicos, la tercera al rompimiento de los enlaces en los residuos monoméricos y la cuarta etapa corresponde a una pérdida de masa lineal con respecto a la temperatura. Las tres zeolitas catalizan la primera etapa, mientras que la segunda etapa es inhibida por la zeolita con menor área superficial y la tercera etapa es catalizada por la zeolita con mayor área superficial [5]. Estos resultados demuestran el efecto de catalizadores en la cinética de la degradación termal.

En el año 2012 fueron publicados los resultados de degradación termal de la madera del árbol de Álamo. La madera fue lavada con una solución de 3% v/v de ácido fluorhídrico, HF, con el objetivo de desmineralizar las muestras de biomasa y evitar que los metales presentes en la madera interfirieran con el análisis. El HF es un ácido que además evita la degradación del material orgánico de la madera. Seguidamente, las muestras fueron impregnadas con calcio, potasio y magnesio, lavando con las respectivas sales de cloruro por una hora a 100°C. Análisis termogravimétricos en presencia de nitrógeno gaseoso fueron conducidos. Las muestras de biomasa demuestran que la temperatura a la máxima velocidad de pirólisis disminuye de 367 a 333°C cuando la muestra es lavada con una solución de 1% de KCl. Cuando las muestras son modificadas con una solución de 1% v/v de CaCl₂, el desplazamiento del pico de máxima velocidad de degradación cambia de 367 a 352°C, mientras que las muestras modificadas con [6]. Estos resultados

demuestran que la presencia de metales en las muestras contribuyen a disminuir la temperatura a la que ocurre la pirólisis.

En ese mismo año, un estudio similar fue hecho en madera obtenida de árboles de sauces, y las muestras fueron desmineralizadas con una solución de Ácido clorhídrico 2,0 M. Las muestras obtenidas antes y después de la desmineralización fueron tratadas con cenizas. Adicionalmente, las muestras desmineralizadas fueron tratadas con soluciones de Nitrato de Sodio, Magnesio, Calcio, Zinc, Cadmio, Plomo y Hierro. Los análisis de termogravimetría demuestran que la temperatura máxima de degradación aumentó para muestras de biomasa cuando fueron desmineralizados y que la temperatura disminuyó cuando las cenizas fueron agregadas. Se observa que la desmineralización degrada la hemicelulosa y que las muestras enriquecidas con metales no presentan significativas diferencias. Aunque se observa un efecto leve de favorecimiento de la catálisis por parte de hierro y zinc, calcio y plomo inhiben la catálisis [7].

La pirólisis de los residuos de la uva ha sido estudiada en presencia de un catalizador obtenido al filtrar y secar el fango residual y rojizo (Red Mud) obtenido en la industria del aluminio, y ReUS-Y, un catalizador comercial, utilizado para el cracking catalítico en refinerías. Los resultados por termogravimetría demuestran que el catalizador obtenido del fango rojizo disminuye la temperatura máxima de degradación desde 390°C para las semillas de la uva a 320°C y en presencia de ReUS-Y, la temperatura disminuye de 390 a 360°C para el catalizador obtenido del fango rojizo [8].

De esta manera, el presente estudio se enfocó en la modificación superficial de las fibras de fique, biomasa muy abundante en el departamento de Santander, con Óxido de Zinc a través de precipitación química. El efecto de esta modificación química fue estudiado en los procesos de pirólisis en una atmósfera de N₂ y pirólisis oxidativa en una atmósfera de aire. Su comportamiento fue comparado con la muestra de fibras de fique sin ningún tratamiento y las fibras de fique modificadas

con NaOH. Adicionalmente se estudia el efecto de este tratamiento en degradación fotoquímica.

1. MARCO TEORICO

1.1 RESIDUOS

Residuos pueden ser definidos como subproductos de procesos que representan oportunidades perdidas para disminuir costos y mejorar la eficiencia. Estos residuos aumentan costos pero no agregan ningún valor. Los residuos pueden ser clasificados como evitables y no evitables. Los residuos evitables son esos para los cuales los costos de prevenirlos son más bajos que los costos de generarlos mientras que los residuos no evitables son esos para los cuales los costos de prevenirlos son más altos que los costos de generarlos [9].

1.2 DISPOSICION Y TRATAMIENTOS DE RESIDUOS

Algunos procesos para disponer y tratar los residuos generados son los rellenos sanitarios, incineración de residuos, pirólisis y pirólisis oxidativa. A continuación se revisan algunos conceptos de cada una de estas opciones.

1.2.1 Rellenos sanitarios

Los rellenos sanitarios son la ruta más común para la disposición de residuos a través del mundo. La principal ventaja asociada con el relleno de residuos es el costo bajo comparado con otras opciones y el hecho que una amplia variedad de residuos son apropiados para el relleno. De hecho, que muchas opciones de tratamiento de residuos requieren que la disposición final para los residuos sean los rellenos. Por ejemplo, las cenizas obtenidas de la incineración son dispuestas en sitios de relleno.

La recolección y utilización del gas de relleno como combustible para la generación de energía agrega ventajas al proceso. Sin embargo, el relleno logra una conversión más baja de los residuos en energía cuando se compara con incineración. Esto es principalmente debido a la conversión de materiales

orgánicos en los residuos a gases no combustibles, lechados y pérdidas generales del sistema.

Como puntos negativos de este proceso, se encuentran algunos rellenos sanitarios que fueron construidos antes de que los impactos de lixiviados y gases de relleno fueran conocidos, lo que los hace fuentes de contaminación a través de fugas descontroladas. Los gases son peligrosos debido al metano, componente principalmente explosivo [9].

1.2.2 Incineración de Residuos

Esta alternativa corresponde a la segunda opción más común para el tratamiento y disposición de residuos en muchos países. Esta opción corresponde a la oxidación del material combustible en los residuos para producir calor, vapor de agua, nitrógeno, dióxido de carbón, oxígeno, monóxido de carbón, carbón orgánico volátil, furanos y bifenilos policlorado.

La remoción de tales emisiones contaminantes de los gases del incinerador implica sistemas de limpieza costosos y complejos. Generalmente, la incineración ha sido usada para la descomposición de residuos, aunque ahora la incineración de los residuos incluye medios para recuperar y usar la energía. La incineración de residuos tiene algunas ventajas sobre los rellenos como que esta puede ser llevada a cabo sobre el punto de recolección de los mismos, evitando el transporte de los residuos a grandes distancias. Los residuos son convertidos en productos de cenizas a aproximadamente 33% de su peso antes de quemar y no produce metano a diferencia del relleno sanitario. Adicionalmente, esta puede ser usada como fuente de energía de bajo costo para producir vapor para la generación de potencia eléctrica. La gran preocupación sobre los incineradores es el cumplimiento con la legislación existente de emisiones, y la reducción de los niveles emitidos por los efectos adversos a la salud [9].

1.3 PIRÓLISIS

La pirólisis, llevada a cabo en una atmósfera inerte como nitrógeno gaseoso.³ La pirólisis es la degradación termal de residuos orgánicos en la ausencia de oxígeno para producir material sólido carbonáceo, aceites y gases combustibles y es llevada a cabo entre 400 y 800 °C. Este proceso consiste en el rompimiento de cadenas largas en cadenas y moléculas de peso molecular más pequeño que conducen a la formación de aceites usados como combustibles. El aceite tiene una alta densidad de energía que es más alta que el contenido por unidad de peso del residuo. Los sólidos carbonáceo pueden ser usados como combustibles sólidos, carbón activado o negro de carbón [10].

Las condiciones de los procesos de pirólisis pueden ser optimizadas para favorecer la producción de tanto sólido carbonáceo como gas o productos líquidos. La pirólisis lenta de madera ha sido usada para producir productos sólidos carbonáceos con un rendimiento entre 30-40% para ser usados como combustibles mientras que la pirólisis de residuos sólidos municipales produce un producto sólido carbonáceo con un rendimiento de 35%. Mientras que la pirólisis de llantas produce un sólido con un rendimiento de 50%. Estos materiales pueden ser usados directamente como combustibles, y materiales de adsorción.

Para favorecer la producción de combustibles líquidos o aceites combustibles, una pirólisis rápida con bajos tiempos de retención es escogida. El aceite puede ser una mezcla de aceite y fase acuosa o fases separadas de aceite y agua. La composición del aceite depende de la composición química de la materia prima con la que fue elaborado. Por ejemplo, aceites derivados de la biomasa tiene un alto contenido de oxígeno, 35% de su peso. Similarmente los residuos municipales también tienen un alto contenido de oxígeno debido a la presencia de componentes celulósicos provenientes de papel y madera [10].

Para vencer los problemas de alto contenido de oxígeno, alta viscosidad, y acidez se han utilizado catalizadores para producir aceites de mayor calidad. El hidrotratamiento catalítico a alta presión y la catálisis a bajo presión usando catalizadores de tipo zeolita son alternativas para el mejoramiento de los aceites. En el primer caso, el tratamiento de los aceites con hidrógeno ó hidrógeno y monóxido de carbón contribuyen a aceites más similares a la gasolina, mientras que en la segunda alternativa, las zeolitas contribuyen a la desoxigenación de los aceites [5].

Los gases producidos de la pirólisis de biomasa y residuos sólidos municipales son dióxido de carbono, monóxido de carbón, hidrogeno, metano y gases de la pirólisis sin condensar. La pirólisis de llantas produce un gas con concentraciones más altas de hidrogeno y metano puesto que el material original es menos oxigenado. Los gases son producidos de las reacciones de degradación termal de los residuos cuando ellos se rompen a través de reacciones de cracking secundario de los productos primarios. Los rendimientos más altos de gases se deben a un mayor tiempo de residencia en la zona más caliente del reactor en temperaturas sobre 750°C.

1.4 PIRÓLISIS OXIDATIVA

Pirólisis es usualmente entendida por ser una descomposición termal que ocurre en una atmósfera libre de oxígeno, mientras que la pirólisis oxidativa implica la conversión química termal en la presencia de una atmósfera con oxígeno a una concentración suficientemente baja para evitar efectos por reacciones de combustión en el proceso y evitar la llama. Este término ha sido usado por otros autores [12-14].

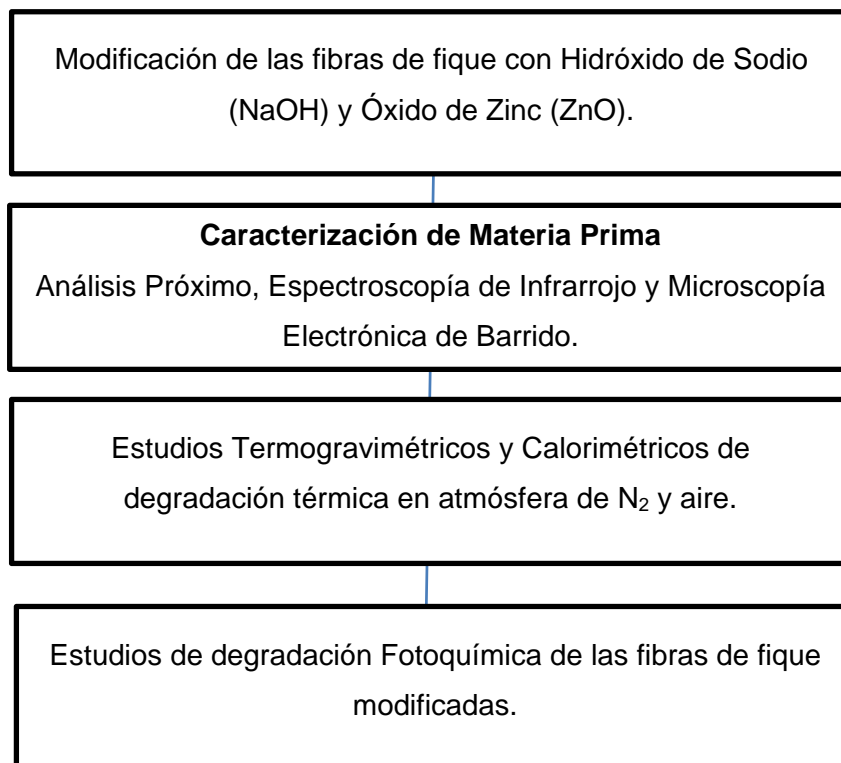
Estos procesos ocurren a una velocidad más lenta y a una temperatura más baja que en la combustión con llama. De esta manera la energía requerida es suplida

por el proceso de pirólisis a través de la oxidación de una parte de los productos. Como resultado el régimen es autotermal lo cual reduce los costos de operación [4]. La oxidación ocurre en la superficie del material sólido en contraste con la de la combustión en llama que ocurre dentro de fase gaseosa alrededor del material. Es considerado una combustión incompleta debido a las bajas temperatura, con la desventaja de producir una mayor cantidad de gases tóxicos que la combustión por llama.

2. METODOLOGÍA

2.1 DIAGRAMA DE FLUJO

Figura 1. Diagrama de Flujo que refleja la metodología seguida durante este trabajo.



2.2 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

2.2.1 Tratamiento de las Fibras de Fique con NaOH

4 g de fibras de fique fueron lavadas con una solución acuosa 2.5 M de hidróxido de sodio (NaOH) controlando la temperatura a 50°C. El volumen fue mantenido a 50 mL agregando agua para compensar el agua que se evaporaba. Después de 2 horas de calentamiento, las fibras de fique fueron retiradas de la solución

y se lavaron con una solución de ácido acético al 50% v/v para neutralizar las fibras. Las fibras se secaron en un horno a 120° C por 30 minutos [15].

2.2.2 Impregnación de las fibras de Fique con Óxido de Zinc (ZnO)

Para la impregnación de las fibras se siguió un procedimiento publicado previamente con algunas modificaciones [16]. 2 g de $Zn(NO_3)_2$ fueron disueltos en 10 mL de Ácido Acético. Seguidamente, 0.5 g de fibras de fique tratadas con NaOH fueron inmersas y agitadas en la solución a temperatura ambiente. Después de 30 minutos y continuando la agitación, una solución de NaOH preparada con 19 g de NaOH y 140 mL de agua fue agregada gota a gota hasta obtener un pH de 8. Este procedimiento fue hecho gota a gota para tratar de obtener tamaños de partícula más uniformes. Después de 30 minutos de agitación, las fibras fueron retiradas, se lavaron con agua destilada y se secaron a 80°C por 24 horas [16].

2.3 CARACTERIZACIÓN DE FIBRAS DE FIQUE MODIFICADAS

2.3.1 Análisis Próximo

El análisis próximo es un análisis termogravimétrico que permitió determinar la composición de materiales en cuanto a porcentajes de humedad, materia volátil, carbón fijo y cenizas. Este análisis fue realizado con una balanza termogravimétrica TA Instruments TGA 2050, siguiendo la norma ASTM D7582-12.

2.3.2 Espectroscopía de Infrarrojo

Este análisis fue realizado en un Espectrofotómetro Infrarrojo transformada de Fourier marca Shimadzu Modelo FTIR 8400S sobre pastillas. Los espectros se tomaron dentro de un rango 400 y 4000 cm^{-1} .

2.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido/Espectroscopía de Dispersión de Rayos X (SEM/EDX)

El análisis microscópico de las fibras de fique modificadas se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio electrónico QUANTA FEG 650. Este utiliza cintas de carbono doble faz como soporte. Las condiciones analíticas del equipo fueron alto voltaje: 10.00-20.00 keV, magnificación: 150x- 10000x y presión de vacío de $1.44 \cdot 10^{-3}$ Pa. A su vez los electrones acelerados se utilizaron para excitar los electrones de la muestra y obtener el análisis elemental a través de la Espectroscopía de Dispersión de Rayos X.

2.4 ESTUDIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS DE DEGRADACIÓN TÉRMICA EN NITROGENO Y AIRE

Los datos de pérdida de masa de degradación térmica se obtuvieron usando una balanza termogravimétrica TA Instruments TGA 2050. Se llevó a cabo la degradación térmica a presión atmosférica con un flujo de 56 mL/min. Se tomó una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto hasta llegar a 400°C. El peso promedio de las muestras ensayadas fue de 3 mg aproximadamente. Los datos fueron tratados para obtener curvas de termogravimetría diferencial y encontrar temperaturas de máxima degradación.

2.5 ESTUDIOS CALORIMÉTRICOS DE DEGRADACION TÉRMICA EN NITROGENO Y AIRE

Los datos calorimétricos de degradación térmica fueron obtenidos en un equipo de calorimetría diferencial de barrido DSC Q10 un TA Instruments, a una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto tanto en atmósfera de aire como de nitrógeno. El flujo de gas fue de 50 mL/min.

2.6 ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN FOTOQUÍMICA

Las muestras de fibras de fique modificadas con NaOH y ZnO, fueron expuestas cada 15 minutos a una lámpara de luz UV, durante 3 horas, en atmósfera de aire y temperatura ambiente. La degradación fotoquímica fue estudiada obteniendo datos de masa de las muestras expuestas en una balanza Precisa XB220A.

3. ANÁLISIS Y RESULTADOS

3.1 ANÁLISIS PRÓXIMO

En los datos, mostrados en la **Tabla 1**, se observa que el fique modificado con ZnO, refleja casi el doble de las cenizas que son obtenidas del fique sin ningún tratamiento. Este resultado confirma la modificación de las fibras de fique con ZnO. Precisamente es el ZnO depositado en las fibras el que contribuye al aumento en el porcentaje de las cenizas. También se observa que el fique modificado con NaOH tiene una menor composición de ceniza en comparación al fique sin ningún tratamiento. Estos mismos resultados fueron observados anteriormente por otros autores, cuando la cascarilla de arroz fue sometida a soluciones con diferentes concentraciones de Hidróxido de Sodio. Los autores observaron que a mayor concentración de NaOH, el porcentaje de cenizas disminuyó desde 0.04% cuando no se somete al tratamiento hasta 0.02% cuando se utilizó una solución de 8% de NaOH [17]. Esto probablemente se debe a la formación de “fly ash” que conduce a una disminución de cenizas. Se debe aclarar acá que estos datos de la **Tabla 1** corresponden solo a una réplica y puesto que los materiales sufrieron modificaciones que no fueron homogéneas en toda la superficie, se recomienda un mayor número de réplicas para obtener datos más representativos de la muestra.

Tabla 1. Resultados obtenidos en el Análisis próximo en base seca de los materiales estudiados.

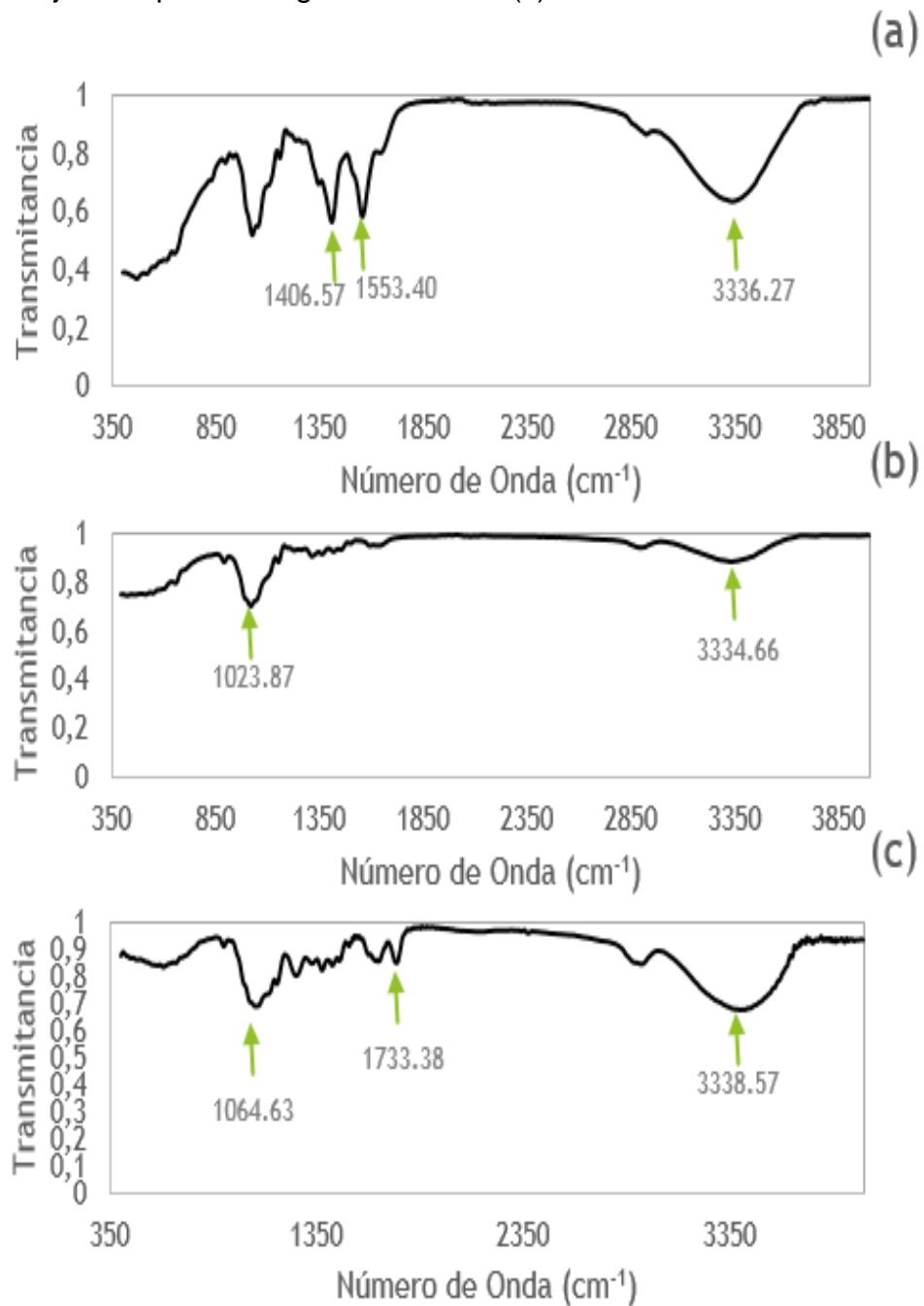
	Fique sin tratamientos	Fique modificado con NaOH	Fique modificado con ZnO
MATERIAL VOLATIL (%)	97,16	99,02	94,62
CARBON FIJO (%)	0,048	0,34	0,22
CENIZAS (%)	2,79	0,63	5,2

3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

La **Figura 2** muestra los espectros de Infrarrojo para las tres muestras. La **Figura 2a** correspondiente al espectro de las fibras de fique modificadas con ZnO, ésta muestra dos bandas características 1553.40 y 1406 cm^{-1} . Estas bandas corresponden a las vibraciones de estiramiento de los enlaces COO-Zn. Estas bandas no están presentes en el espectro Infrarrojo del fique modificado con NaOH. **Figura 2b**. De esta manera el espectro infrarrojo evidencia la modificación de la superficie de las fibras con ZnO. Otros autores han indicado la presencia de estas bandas en la síntesis de nanopartículas de ZnO [18,19].

El espectro infrarrojo de las fibras de fique modificadas con NaOH conduce a la disminución de la banda de OH a 3334.66 cm^{-1} , cuando se compara con el espectro de la **Figura 2c** de la muestra de Fique sin ningún tratamiento. Esto es explicado debido a que en el fique sin ningún tratamiento, los grupos OH de la celulosa y de la hemicelulosa no presentan ninguna modificación, mientras que los grupos en la muestra tratada con NaOH, los grupos O-H han sido reemplazados parcialmente por grupos O-Na. Adicionalmente, el espectro de la **Figura 2b** no presenta las bandas correspondientes a los grupos carboxílicos que si están presentes en la **Figura 2c**. La disminución de grupos carboxílicos en las muestras tratadas con NaOH se debe a la reducción de lignina y hemicelulosa que tienen en sus estructuras grupos carboxílicos [18,19].

Figura 2. Espectro Infrarrojo de la muestra de fique con Óxido de Zinc(a). Espectro Infrarrojo de la muestra de fique modificado con NaOH(b). Espectro Infrarrojo de fique sin ningún tratamiento(c).



3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La **Figura 3a** muestra un acercamiento de la muestra de fique que fue tratada con ZnO, donde se logran ver ciertas las estructuras fibrosas del fique y estructuras irregulares sin distribución uniforme en diversos puntos [15,17]. La **Figura 3b** corresponde a una imagen más ampliada. La escala es observada en la **Figura 3**. Se procede a investigar un punto específico de la muestra. El análisis elemental es observado en la **Figura 4**.

Figura 3. Muestra de fique con ZnO a una resolución de 50 μm en el microscopio SEM(a). Muestra de fique con ZnO, análisis de un punto específico de la muestra(b).

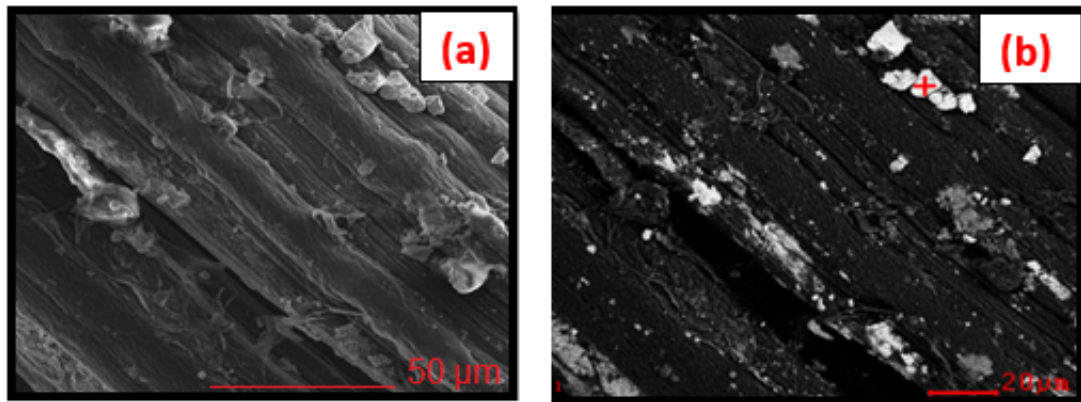
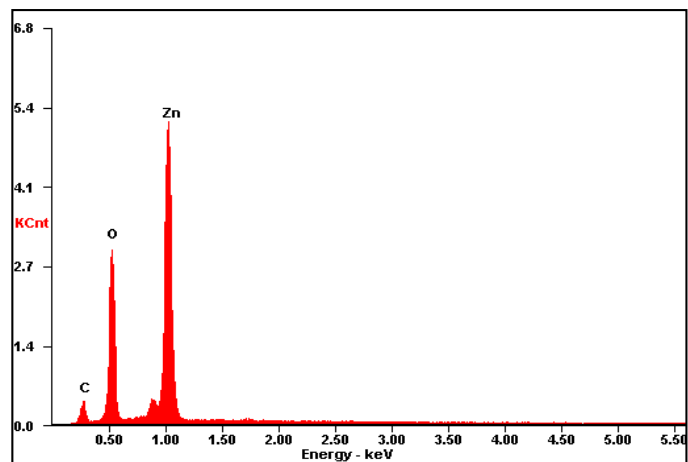


Figura 4. Análisis de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X de la muestra de fique con ZnO.



Aquí se observa que la muestra del punto enfocado tiene ZnO. Se debe aclarar que los picos de la **Figura 4** no están relacionados con la composición cuantitativa, sino que corresponde a un análisis cualitativo que confirma la presencia de Zinc y Oxígeno. La presencia de carbón indicada por el espectro no aplica a las muestras sino a los materiales usados para soportar las muestras.

3.4 ESTUDIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS Y CALORIMÉTRICOS DE DEGRADACION TÉRMICA EN NITROGENO

La pirólisis en atmosfera de N₂ de las muestras de fique correspondientes a fique sin tratar, fique modificado con NaOH y fique tratado con ZnO, fue analizada por termogravimetría. Las muestras fueron calentadas desde una temperatura de 25 hasta 400°C con incremento de 10°C/min. Los datos termogravimétricos son mostrados en la **Figura 5a** donde la curva azul es la de la muestra de fique modificado con NaOH, la curva roja es de la del fique natural que no recibió ningún tratamiento químico y la curva verde corresponde a la muestra de fique que fue modificada con ZnO.

Se debe aclarar que las tres muestras presentan cambios químicos en su estructura química debido a los pretratamientos efectuados, lo que cambia la actividad química de cada muestra durante la degradación termal, así que cada muestra sigue reacciones químicas diferentes dependiendo de su estructura. Puesto que la reacción química ni la actividad química es la misma para las tres muestras, no podemos hacer comparaciones de energías de activación. Estos cálculos se podrían hacer solo si esas tres muestras fueran la misma y siguieran la misma reacción química.

En la gráfica se observa un comportamiento similar para la muestra de fique sin tratar y la muestra de fique modificado con NaOH, donde la degradación termal ocurre entre 280 y 350°C para ambas muestras. De manera diferente, el fique modificado con ZnO muestra una degradación termal a un rango de temperatura más bajo, entre 225 y 275°C. El análisis de termogravimetría diferencial es mostrado en el Anexo A. Un análisis más detallado de la descomposición en cuanto a la lignina, y celulosa se observa en el Anexo B [20,21].

Los resultados de los estudios calorimétricos de la pirólisis en atmósfera de nitrógeno son mostrados en la **Figura 5b**. Estas curvas muestran dos eventos termales correspondientes a las dos pérdidas de masa principales observadas en el análisis termogravimétrico. El primer evento ocurre a una temperatura menor de 150°C y el segundo evento termal que ocurre entre 250 y 400°C. El análisis de estos resultados permite observar el consumo o la liberación de energía de los eventos termales y la temperatura crítica correspondiente a estos eventos. Ver **Tabla 2**. Se puede observar que cuando la muestra es tratada con ZnO, el segundo evento termal corresponde a una liberación de energía, de -76.83 J/g es decir, un proceso químico exotérmico, y una temperatura crítica de la transición de 309.67°C. Mientras que la muestra de fique sin tratar permite ver que el segundo evento corresponde a un consumo de energía de 103.2 J/g, es decir que es un proceso endotérmico, con una temperatura crítica de 366.90 °C. Adicionalmente, la muestra tratada con NaOH presenta un segundo evento con una muy pequeña liberación de energía de energía de -12.89 J/g, y que está alrededor de 358.90°C.

Se debe aclarar que cada una de estas muestras tuvo diferentes pretratamientos químicos, así que el cambio de entalpías observadas se debe a que son muestras muy diferentes así que las reacciones de degradación termal obedecerán reacciones químicas diferentes con diferentes cambios de entalpía. Es decir estos pretratamientos cambian las reacciones químicas que ocurren debido a los cambios estructurales que ocurrieron en la biomasa.

Estos datos confirman la ventaja de modificar las muestras de Fique con NaOH, al cambiar el proceso endotérmico de las fibras de fique sin tratamiento, a un proceso levemente exotérmico, y a un proceso totalmente exotérmico cuando se modifican con ZnO.

Tabla 2. Datos del cambio de entalpía y temperatura máxima de los eventos térmicos durante la degradación térmica en N₂.

Muestra	Entalpía del primer evento (J/g)	Temperatura de máxima degradación (°C)	Entalpía del segundo evento (J/g)	Temperatura de máxima degradación (°C)
Fique modificado con ZnO	+421.8	100.64	-76.83	309.67
Fique modificado con NaOH	+199.7	82.36	-12.89	358.56
Fique sin tratamiento	+133.8	48.21	+103.2	366.90

3.5 ESTUDIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS Y CALORIMÉTRICOS DE DEGRADACION TÉRMICA EN AIRE

En la **Figura 6a** se observan los datos termogravimétricos de la pirólisis oxidativa en presencia de aire, realizada desde 25°C hasta 400°C con un incremento de 10°C/min. Aquí se observa, que la muestra de fique tratada con ZnO presenta una degradación a un rango de temperatura más bajo, alrededor de 270°C, mientras que las otras muestras de fique presentan el segundo evento termal alrededor de 325°C. Este comportamiento es muy similar con respecto a la pirólisis en presencia de N₂.

Al analizar los datos calorimétricos de la pirólisis oxidativa de las tres muestras de fique, **Figura 6b**, se observa que los eventos termales donde ocurre consumo o liberación de energía coinciden con las principales pérdidas de masa observadas en las curvas termogravimétricas. En el análisis de las curvas de la calorimetría, presentado en la **Tabla 3**, se evidencia que el fique modificado con ZnO presentan un evento termal exotérmico en el que se libera -601.3 J/g alrededor de 317°C. La muestra modificada con NaOH presenta un comportamiento altamente exotérmico donde se libera -1588 J/g. Esto es debido al alto contenido de sodio, lo que favorece el mecanismo de oxidación. En el caso del fique sin tratamiento hay un leve consumo de energía de 114 J/g en el segundo evento termal. Nuevamente en el caso de pirólisis oxidativa se observa un beneficio de recubrir superficialmente las fibras con metales como Zn y Na, siendo mejor el papel jugado por Na que Zn al dar una naturaleza netamente exotérmica durante la pirólisis oxidativa.

Nuevamente aquí se debe aclarar que los cambios de entalpía observados se deben a los cambios estructurales debido a los pretratamientos que afectan la actividad química de las tres muestras tratadas. Al obedecer una actividad química diferente, el fique pretratado obedece reacciones químicas diferentes con diferentes cambios de entalpía.

Tabla 3. Datos del cambio de entalpía y temperatura máxima de los eventos térmicos durante la degradación térmica en aire.

Muestra	Entalpía del primer evento (J/g)	Temperatura de máxima degradación (°C)	Entalpía del segundo evento (J/g)	Temperatura de máxima degradación (°C)
Fique modificado con ZnO	+131.2	41.76	-601.3	317.76
Fique modificado con NaOH	+71.84	39.48	-1588	342.76
Fique sin tratamiento	+138.6	48.34	+114.6	367.10

Figura 5. Curvas de TGA de fique modificado con NaOH, ZnO y sin tratamiento, en una atmosfera inerte(a). Curvas de DSC de las muestras de fique modificado con NaOH, ZnO y sin tratamiento en una atmosfera inerte(b).

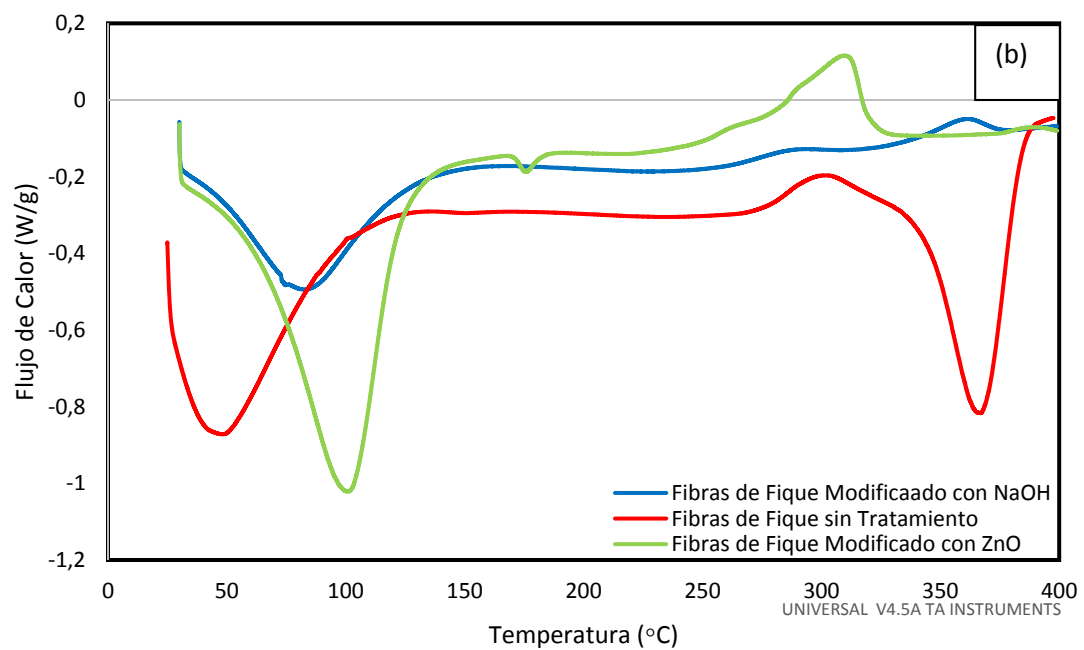
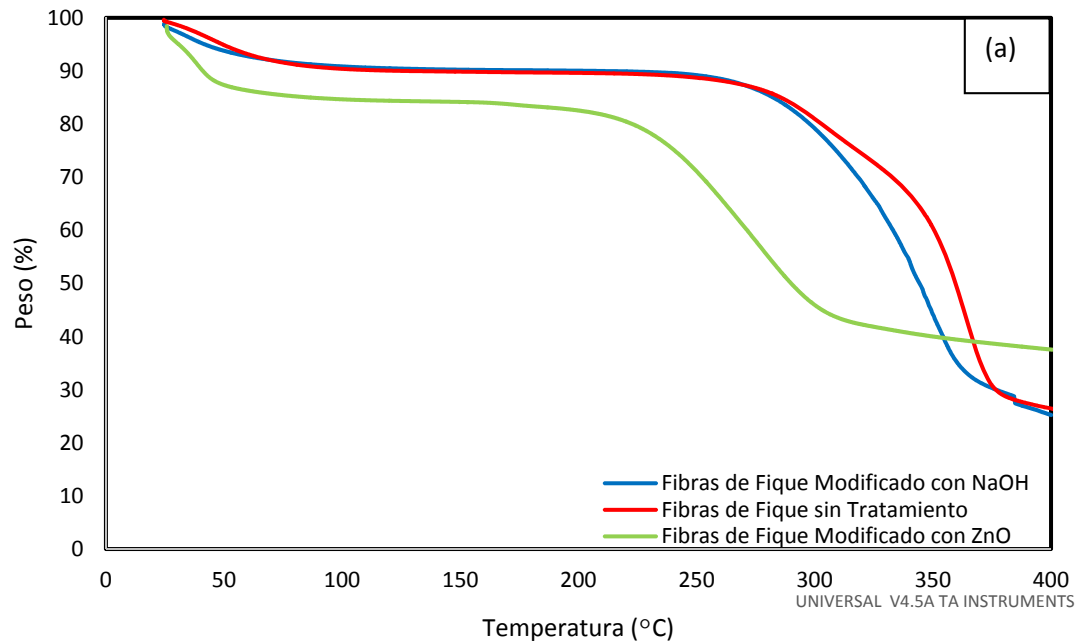
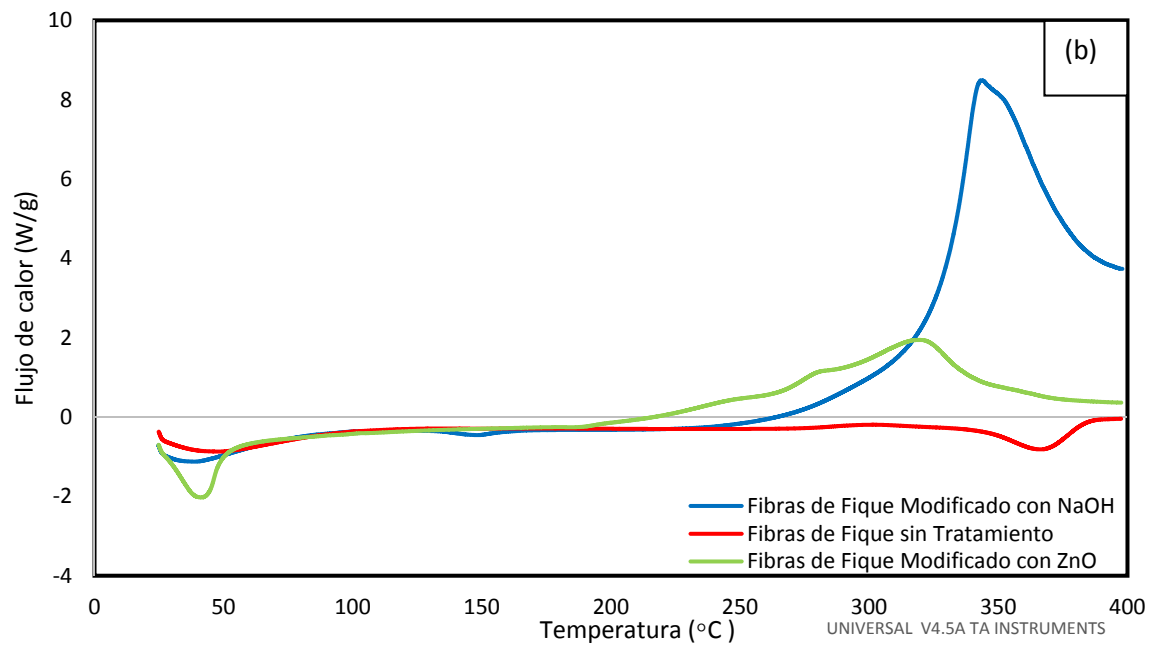
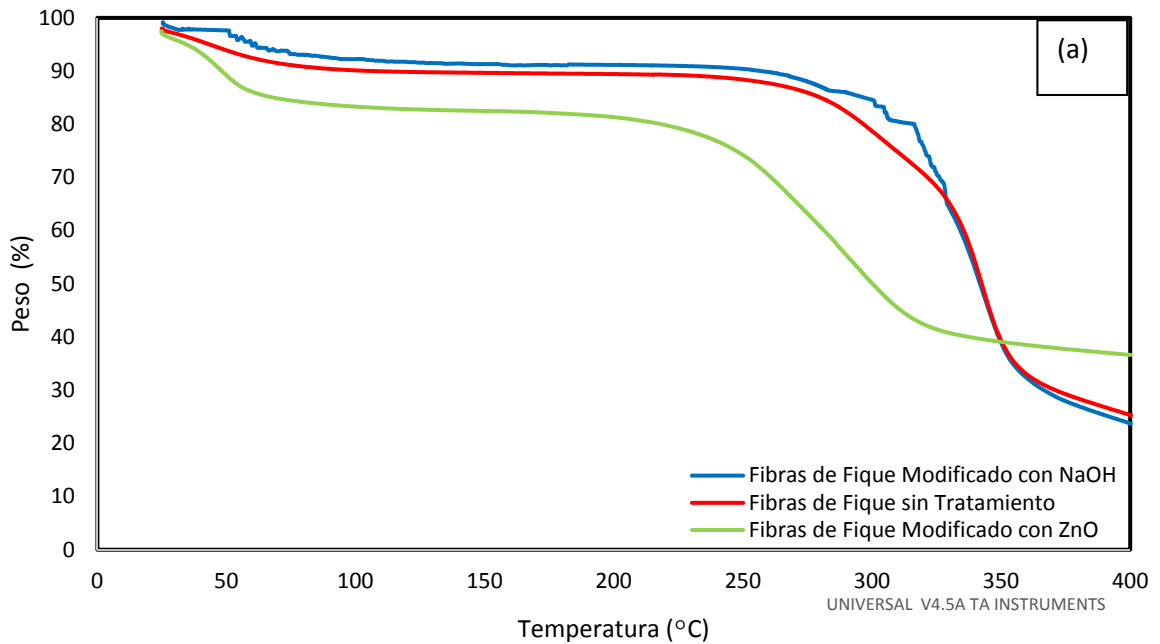


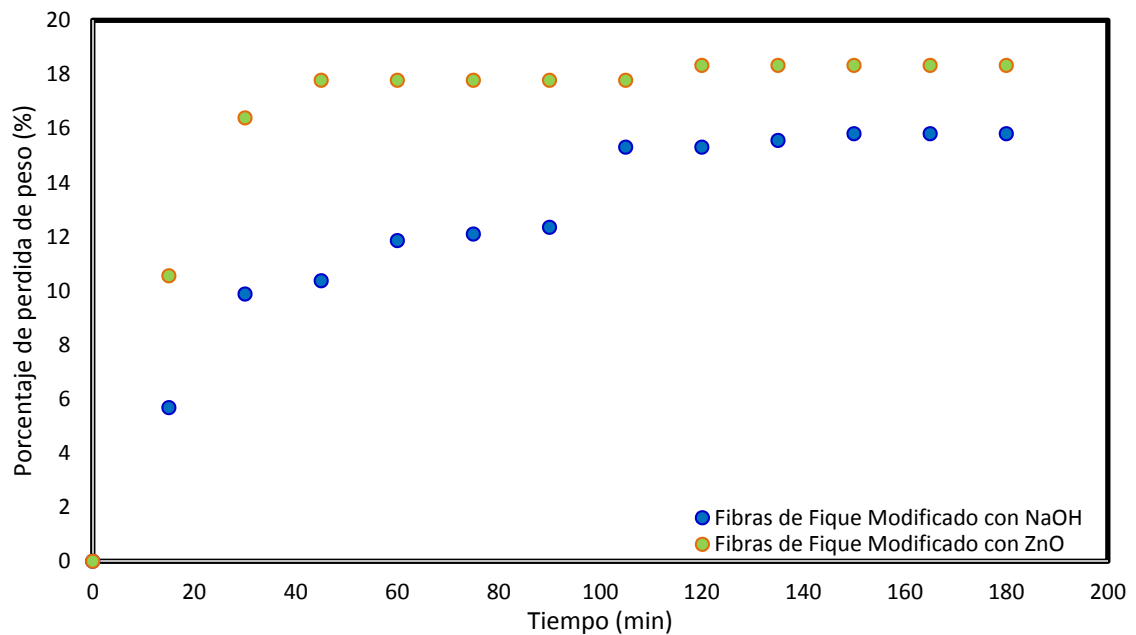
Figura 6. Curvas de TGA de fique modificado con NaOH, ZnO y sin tratamiento, en aire(a). Curvas de DSC de las muestras de fique modificado con NaOH, ZnO y sin tratamiento en aire(b).



3.6 ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN FOTOQUÍMICA

Debido a las características fotocatalizadoras del ZnO reportadas por otros autores, se verificó el efecto catalizante de ZnO en la degradación en presencia de luz UV. Se tomó como muestra de referencia el fique modificado con NaOH. Se midió el peso cada 15 minutos durante la degradación. Como se observa en la **Figura 7**, las dos muestras presentaron reducción de masa pero en el caso de la muestra modificada con ZnO la degradación fue más rápida y la reducción de masa fue mayor. Por ejemplo, se logra observar que el fique modificado con ZnO alcanza una reducción en peso de 18% en los primeros 45 minutos, mientras que el fique modificado con NaOH alcanza una reducción de masa máxima de 15% al cabo de 105 minutos. De esta manera se comprueba el efecto catalítico del ZnO en la degradación fotoquímica de las fibras de fique [23].

Figura 7. Curvas de pérdida de peso del fique modificado con NaOH y ZnO.



Se debe tener en cuenta que las fibras modificadas con ZnO presentaron porcentaje de humedad más alto que las fibras modificadas con NaOH, así que la pérdida de masa observada en estos experimentos se podría deber a una evaporación de agua preferiblemente que una degradación de las fibras.

4. CONCLUSIONES

1. Las muestras de fique fueron modificadas con NaOH y ZnO a través de precipitación química. Los resultados de Espectroscopía de Infrarrojo y Microscopía Electrónica de Barrido demuestran la modificación de las fibras.
2. El pretratamiento con ZnO favorece cambios en la estructura química de las fibras de fique, cambiando la actividad química durante la pirólisis. De esta manera, estas fibras siguen reacciones químicas exotérmicas. Durante el proceso de pirólisis de biomasa en presencia de aire, las fibras de fique que fueron modificadas con NaOH siguen reacciones químicas altamente exotérmicas.
3. El análisis gravimétrico bajo luz UV mostró que las fibras modificadas ZnO presentaron una mayor pérdida de masa en menor tiempo con respecto a la muestra modificada con NaOH. Aunque se debe tener cuenta que la muestra pueda tener humedad, así que la pérdida de masa se podría deber a una evaporación.

5. CITAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] TCHOBANOGLOUS, G., THEISEN, H., & VIGIL, S. Integrated solid waste management: Engineering principles and management issues. New York: McGraw-Hill. 2 ed. 1993. 992p.

[2] RODRÍGUEZ VALBUENA, L. Disposición Final de Residuos Sólidos en Colombia. [En línea] (2013). <http://www.uaesp.gov.co/uaesp_jo/images/SubdAprovechamiento/exporesiduos> [Citado en 20 Diciembre de 2014]

[3] SENNECA Osvalda, CHIRONE Riccardo *et al.* Patterns and kinetics of pyrolysis of tobacco under inert and oxidative conditions. Journal Analytical and applied pyrolysis, Elsevier, 2006. p. 227–233.

[4] AMUTIO Mader, LOPEZ Gartzzen *et al.* Kinetic study of lignocellulose biomass oxidative pyrolysis: The Science and Technology of Fuel and Energy, Elsevier, 2012. p. 305–311.

[5] GUO, X., WANG, S. *et al.* Catalytic pyrolysis of xylan-based hemicellulose over zeolites. International journal of energy and environment, 2011. p. 687–694.

[6] IN-YONG Eom, JAE-YOUNG Kim *et al.* Effect of essential inorganic metal on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass: Bioresource Technology, Elsevier, 2012. p. 687–694.

[7] ZSUZSA, A. MAYER, A *et al.* A comparative study on the pyrolysis of metal-and-ash-enriched wood and the combustion properties of the gained char. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Elsevier, 2012. p. 196-202.

- [8] BREBU, m. YANIK, j *et al.* Thermal and catalytic degradation of grape seeds/polyethylene waste mixture. *Cellulose chemistry and technology*, 2013. p. 665-674.
- [9] WILLIAMS, P. *Waste Treatment and Disposal*. Inglaterra: Wiley. 2 ed. 2005. 383p.
- [10] PRABIR Basu. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory*, Jamestown, London, UK, Academic Press is an imprint of Elsevier. 2008. 1 ed. p. 147-176.
- [11] PHILIP J. DiNunno. *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering: National Fire Protection Association, Society of Fire Protection Engineers*. 4 ed. 2008.
- [12] PHILIP, H. Taylor, BARRY. Dellinger *et al.* Oxidative pyrolysis of CH₂Cl₂, CHCl₃, and CCl₄-I: Incineration implications, *international Journal of Chemical Kinetics*. 2004. p. 1051–1074.
- [13] AMUTIO, M. LOPEZ, G *et al.* Kinetic study of lignocellulose biomass oxidative pyrolysis: *The Science and Technology of Fuel and Energy*, Elsevier, Vol 95, 2011. P. 305–311.
- [14] LIN, H. STRULL, J *et al.* High yield production of levulinic acid by catalytic partial oxidation of cellulose in aqueous media. *The Royal Society of Chemistry, Energy & Environmental Science*. 2012. p. 9773-9777.
- [15] MINA H, J. Caracterización físico-mecánica de un almidón termoplástico (tps) de yuca y análisis interfacial con fibras de fique. *Revista Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*. [En línea]. 2012. <<http://www.scielo.com>>. [Citado en 20 Enero de 2015].

- [16] AZIZI, S. AHMAD, M *et al.* Preparation, Characterization, and Antimicrobial Activities of ZnO Nanoparticles/Cellulose Nanocrystal Nanocomposites. *Antimicrobial Nanocomposites: BioResources*. 2013. p. 1841-1851.
- [17] BWIRE, S. NDAZI, C *et al.* Chemical and Thermal stability of rice husks against alkali treatment: *BioResources*. 2007. p. 1267-1277.
- [18] NTWAEABORWA, O., & HOLLOWAY, P. Enhanced photoluminescence of Ce³⁺ induced by an energy transfer from ZnO nanoparticles encapsulated in SiO₂. *Institute of Physics Publishing Nanotechnology: IOPscience*. 2005. p.865–868.
- [19] HONG, R. PAN, T *et al.* Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles: *Chemical Engineering Journal, Elsevier*. 2005. p.71–81.
- [20] DEEPAK Kohli, Dr. SANGEETA Garg, Dr. A.K Jana. Thermal and Morphological Properties of Chemically Treated Barley Husk Fiber, *International Journal of Research in Mechanical Engineering & Technology, Ijrmnet*. 2013. p.153-156.
- [21] BARDALAI ,M. MAHANTA ,D. Study of effects of some catalysts in biomass pyrolysis, *International Journal of Current Research and Review, Research Academy, Nagpur, M.S., India*. 2013. p. (125-130).
- [22] MIYAZAWA, T. KIMURA, T. NISHIKAWA, J *et al.* Catalytic properties of Rh/CeO₂/SiO₂ for synthesis gas production from biomass by catalytic partial oxidation of tar. *Elsevier*. 2005. p. 604–614.
- [23] CORZO L. A, VEGA B. J. Estudio Cinético de la Degradación Fotocatalítica Oxidativa de Colorantes Empleados en la Industria Textil, *Revista Iberoamericana de Polímeros: Cinética Degradación Catalítica Oxidativa de colorantes*. 2012. p. 60-68.

BIBLIOGRAFIA

AMUTIO, M., LOPEZ, G., AGUADO, R., ARTETXE, M., BILBAO, J., & OLAZAR, M. Kinetic study of lignocellulose biomass oxidative pyrolysis. *The Science and Technology of Fuel and Energy*, Elsevier. Vol 95. 2011. p.305–311.

AZIZI, S., AHMAD, M., MAHDAVI, M., & ABDOLMOHAMMADI, S. Preparation, Characterization, and Antimicrobial Activities of ZnO Nanoparticles/Cellulose Nanocrystal Nanocomposites. *Antimicrobial nanocomposites: BioResources*. 2013. p.1841-1851.

BARDALAI ,M. MAHANTA ,D. Study of effects of some catalysts in biomass pyrolysis, *International Journal of Current Research and Review*, Research Academy, Nagpur, M.S., India. 2013. p. (125-130).

BREBU, M., YANIK, J., UYSAL, T., & VASILE, C. Thermal and catalytic degradation of grape seeds/polyethylene waste mixture. *Cellulose chemistry and technology*. 2013. p. 665-674.

CORZO L. A, VEGA B. J. Estudio Cinético de la Degradación Fotocatalítica Oxidativa de Colorantes Empleados en la Industria Textil, *Revista Iberoamericana de Polímeros: Cinética Degradación Catalítica Oxidativa de colorantes*. 2012. p. 60-68.

DEEPAK Kohli, Dr. SANGEETA Garg, Dr. A.K Jana. Thermal and Morphological Properties of Chemically Treated Barley Husk Fiber, *International Journal of Research in Mechanical Engineering & Technology*, Ijrmnet. 2013. p.153-156.

GUO, X. WANG, S *et al.* Catalytic pyrolysis of xylan-based hemicellulose over zeolites. *International journal of energy and environment*. 2011. p. 687–694.

HONG, R. PAN, T *et al.* Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles: Chemical Engineering Journal, Elsevier. 2005. p.71–81.

IN-YONG Eom, JAE-YOUNG Kim *et al.* Effect of essential inorganic metal on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass: Bioresource Technology, Elsevier, 2012. p. 687–694.

LI LIN, H. STRULL, J *et al.* High yield production of levulinic acid by catalytic partial oxidation of cellulose in aqueous media. The Royal Society of Chemistry, Energy & Environmental Science. 2012. p. 9773-9777.

MINA H, J. Caracterización físico-mecánica de un almidón termoplástico (tps) de yuca y análisis interfacial con fibras de fique. Revista Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial. [En línea]. 2012. <<http://www.scielo.com>>. [Citado en 20 Enero de 2015].

NTWAEABORWA, O., & HOLLOWAY, P. Enhanced photoluminescence of Ce³⁺ induced by an energy transfer from ZnO nanoparticles encapsulated in SiO₂. Institute of Physics Publishing Nanotechnology: IOPscience. 2005. p.865–868.

PHILIP, H. Taylor, BARRY. Dellinger *et al.* Oxidative pyrolysis of CH₂Cl₂, CHCl₃, and CCl₄-I: Incineration implications, international Journal of Chemical Kinetics. 2004. p. 1051–1074.

SENNECA Osvalda, CHIRONE Riccardo *et al.* Patterns and kinetics of pyrolysis of tobacco under inert and oxidative conditions. Journal Analytical and applied pyrolysis, Elsevier, 2006. p. 227–233.

ANEXOS

ANEXO A. RESULTADOS CURVAS DTG

Figura 1. Curvas de DTG de fique modificado con NaOH, ZnO y sin tratamiento, en una atmosfera inerte.

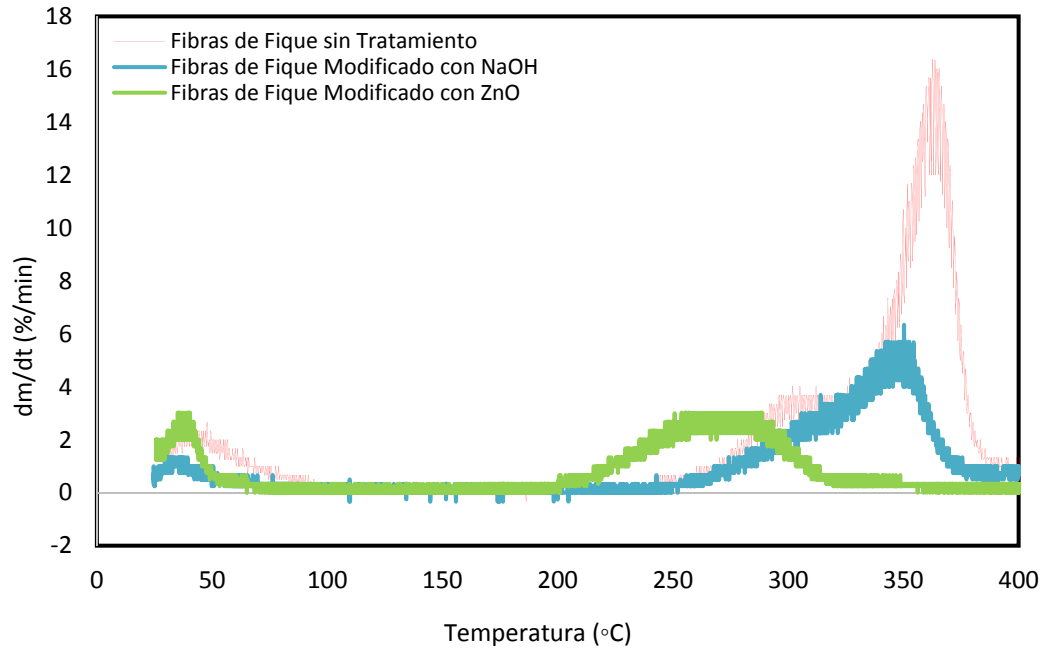
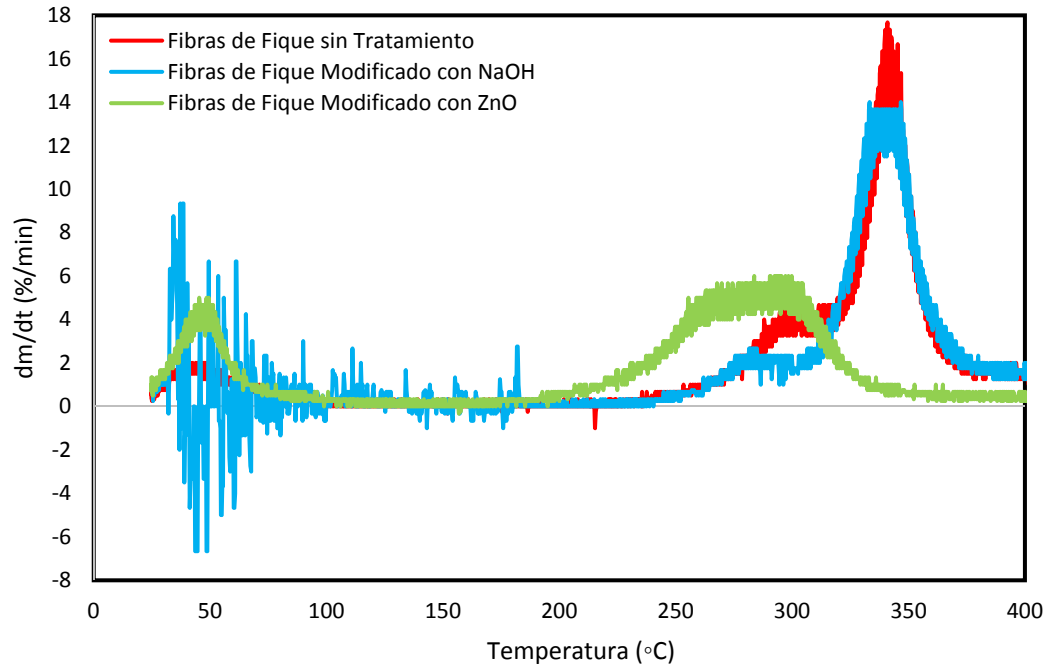
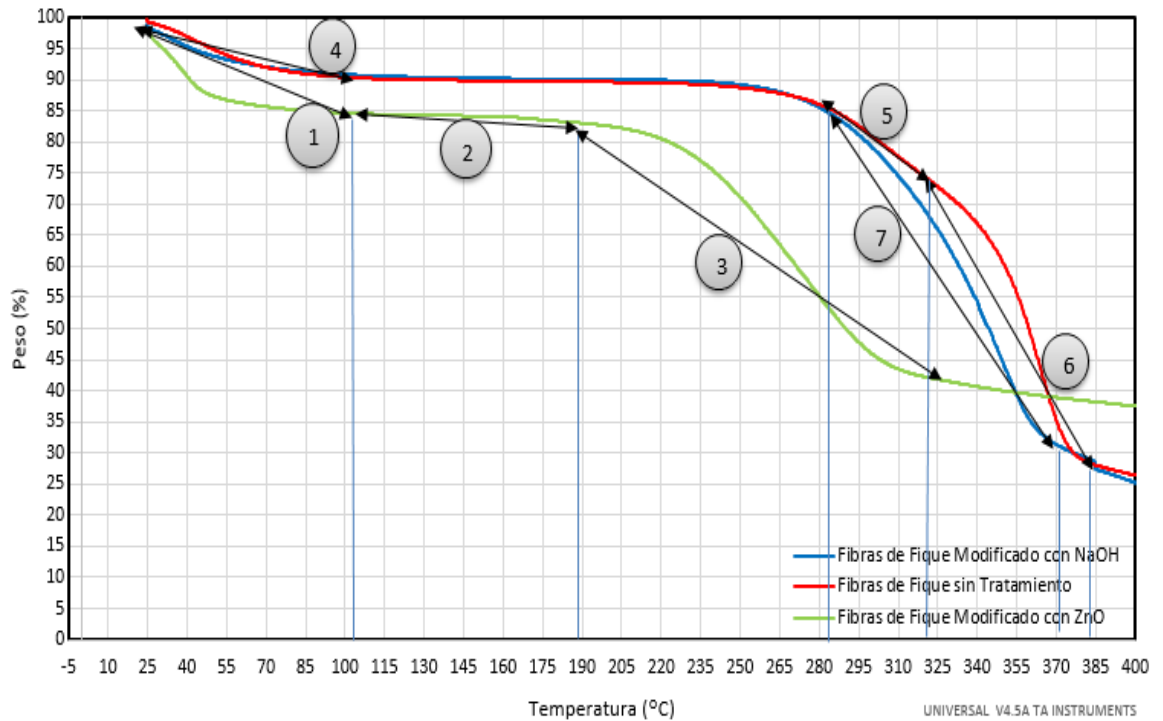


Figura 2. Curvas de DTG de fique modificado con NaOH, ZnO y sin tratamiento, en una atmosfera de aire.



ANEXO B. ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO SEGÚN LA ESTRUCTURA QUIMICA

Figura 3. Curvas de TGA de fique modificado con NaOH, ZnO y sin tratamiento, en una atmósfera inerte.



En la **figura 3**, se muestran los termogramas para los tres tipos de muestras de fibras de fique estudiado en una atmósfera de N_2 (fibras de fique modificado con NaOH y ZnO, fibras de fique natural), donde se observó:

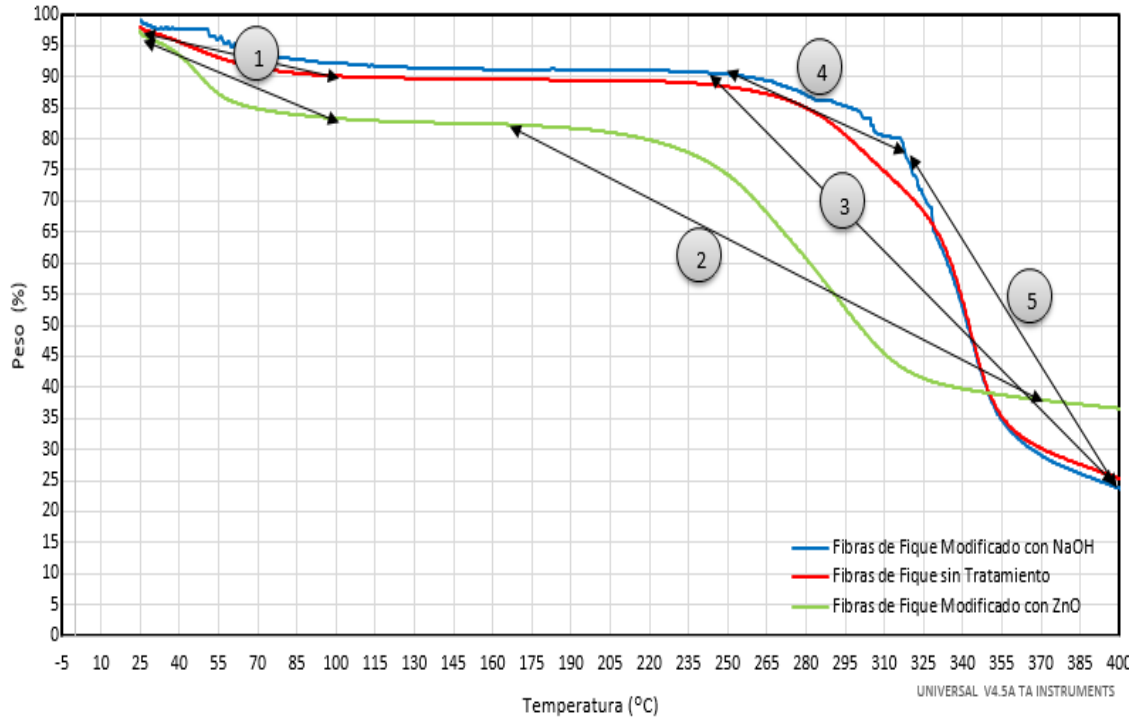
- ✓ **Punto 1** Se presenta una pérdida de masa de aproximadamente 12,5% p/p para la muestra de fibras de fique modificado con ZnO, en el intervalo de temperatura entre 25-103°C, lo que puede ser atribuido a la evaporación de agua absorbida por la fibra, debido a su propiedad higroscópica.
- ✓ **Punto 2** Se observa una pérdida de masa de aproximadamente 4% p/p para la muestra de fibras de fique modificado con ZnO, en el intervalo de temperatura entre 103-189°C, correspondiente a la mínima cantidad de agua que no se evaporó en el intervalo de temperatura anterior.
- ✓ **Punto 3** Se presenta una pérdida de masa de aproximadamente 40% p/p para la muestra de fibras de fique modificada con ZnO, en el intervalo de temperatura entre 189-325°C, según las referencias consultadas, la pérdida de masa se

debe a la despolimerización de hemicelulosa y una parte de celulosa que aún quedan en las fibras después de haber sido tratadas químicamente.

- ✓ **Punto 4** Se observa una pérdida de masa de aproximadamente 10% p/p para la muestra de fibras de fique modificado con NaOH y la muestra de fique sin ningún tratamiento químico, en el intervalo de temperatura entre 25-100°C, correspondiente a la cantidad de agua evaporada que estuvo presente en las fibras.
- ✓ **Punto 5** Se presenta una pérdida de peso de aproximadamente 11% p/p para la muestra de fibras de fique sin tratamiento químico, en un intervalo de temperatura entre 282-322°C y que puede ser atribuida a la celulosa que naturalmente constituye las fibras de fique.
- ✓ **Punto 6** Se presenta otra pérdida de masa de aproximadamente 44% p/p para la muestra de fibras de fique natural, sin tratamiento, en un intervalo de temperatura de 322-390°C, perteneciente a celulosa y lignina que constituye las fibras de fique antes de ser modificadas superficialmente.
- ✓ **Punto 7** Se observa una pérdida de masa de aproximadamente 55% p/p para la muestra de fibras de fique modificado con NaOH, que posiblemente se debe a hemicelulosa, celulosa y lignina que quedaron en la muestra después de ser tratada químicamente. En un intervalo de 282-390°C.

El 30% p/p de material que queda después de la descomposición térmica de la celulosa presente en las muestras de fique sin tratamiento y modificado con NaOH y ZnO, corresponde a: fósforo, calcio y otros materiales del tipo inorgánico.

Figura 4. Curvas de TGA de fique modificado con NaOH, ZnO y sin tratamiento, en una atmósfera de aire.



En la **figura 4**, se muestran los termogramas para los tres tipos de muestras de fibras de fique estudiado en atmósfera de aire (fibras de fique modificado con NaOH y ZnO, fibras de fique natural), donde se observó:

- ✓ **Punto 1** Se presenta una pérdida de masa de aproximadamente 17% p/p para la muestra de fibras de fique modificado con ZnO y una pérdida de masa de aproximadamente 8% para las muestras de fique modificado con NaOH y sin tratamiento, en el intervalo de temperatura entre 25-100°C, lo que puede ser atribuido a la evaporación de agua absorbida por la fibra, debido a su propiedad higroscópica.
- ✓ **Punto 2** Se observa una pérdida de masa de aproximadamente 46% p/p para la muestra de fibras de fique modificado con ZnO, en el intervalo de temperatura entre 180-370°C, correspondiente a la mínima cantidad de agua que no se evaporó en el intervalo de temperatura anterior, la hemicelulosa y celulosa que no se retiró cuando las muestras fueron tratadas con las diferentes soluciones.
- ✓ **Punto 3** Se presenta una pérdida de masa de aproximadamente 65% p/p para la muestra de fibras de fique sin ningún tratamiento, en el intervalo de

temperatura entre 260-400°C, según las referencias consultadas, la pérdida de masa se debe a la despolimerización de hemicelulosa y una parte de celulosa que aún quedan en las fibras después de haber sido tratadas químicamente.

- ✓ **Punto 4** Se observa una pérdida de masa de aproximadamente 13% p/p para la muestra de fibras de fique modificado con NaOH, en el intervalo de temperatura entre 250-325°C, correspondiente a la hemicelulosa y celulosa que quedaron en las fibras tratadas con la solución de NaOH.
- ✓ **Punto 5** Se presenta una pérdida de peso de aproximadamente 52% p/p para la muestra de fibras de fique modificado con NaOH, en un intervalo de temperatura entre 325-400°C. Esa pérdida puede ser atribuida a la celulosa y lignina que naturalmente constituye las fibras de fique.