



UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

Campus Tuxtepec



ACETILACIÓN DE CELULOSA RESIDUAL POR PROCESO ECONÓMICO Y VERDE

Tesis que presenta:

María Concepción Rodríguez Robledo

Para obtener el grado académico de:

Licenciado en Ciencias Químicas

Asesor:

Dra. Martha Emilia Poisot Vázquez

TUXTEPEC, OAX. JULIO DE 2014



UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

CAMPUS TUXTEPEC

San Juan Bautista Tuxtepec, Oax. a 18 de Junio de 2014

Asunto: Autorización de impresión de tesis

L.P. YESENIA BARRIENTOS ARENAL
JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES
UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN
P R E S E N T E

Sirva la presente para infórmale que los abajo firmantes, miembros de la comisión revisora de la tesis de la Srita. **María Concepción Rodríguez Robledo** (pasante de la Licenciatura en Ciencias Químicas de la UNPA; número de matrícula 08060005), manifestamos que después de examinar su trabajo de tesis autorizamos la impresión del manuscrito que lleva por título **“Acetilación de celulosa residual por proceso económico y verde”**, para su posterior presentación y defensa por parte de la sustentante. El trabajo se realizó bajo la dirección de la Dra. Martha E. Poisot Vázquez.

Sin otro asunto en particular nos despedimos quedando atentos ante cualquier duda o aclaración.

A t e n t a m e n t e

terra uberrima, mens aperta

BØu Lo-tama, chí jí jú

Dr. Pedro González García
Profesor-Investigador
Universidad Veracruzana



Dr. Miguel Velázquez Manzanares
Profesor-Investigador
Universidad del Papaloapan

Dr. Guillermo Ramírez Galicia
Profesor-Investigador
Universidad del Papaloapan
CAMPUS TUXTEPEC

Dra. María de Jesús S. Gutiérrez Ponce
Profesora-Investigadora
Universidad del Papaloapan

Dr. Omar Vinas Bravo
Profesor-Investigador
Universidad del Papaloapan

C.c.p. M. en C. Héctor López Arjona, Vice-Rector Académico de la UNPA, para su conocimiento.
C.c.p. Dr. Lemuel Pérez Picaso, Jefe de Carrera de la Licenciatura en Ciencias Químicas.

www.unpa.edu.mx

Campus Tuxtepec
Calle Circuito Central, No.200, col. Parque Industrial
C.P. 68301, Tuxtepec, Oax. Tel: 01 (281) 87 5 92 40

Campus Loma Bonita
Av. Ferrocarril s/n, Cd. Universitaria
C.P. 68400, Loma Bonita, Oax. Tel: 01 (281) 87 2 22 39

DECLARACIÓN DE ORIGINALIDAD

Declaro que la presente Tesis de licenciatura fue elaborada totalmente por mí y revisada por mi director de tesis. Todos los fragmentos recabados de textos han sido referenciados como tal.

Se agradece explícitamente a aquellos que han facilitado algún equipo o método durante la realización de este trabajo.

Atentamente

María Concepción Rodríguez Robledo

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que de una u otra forma hicieron posible la realización de este proyecto, ya sea de manera directa o indirecta con su apoyo y motivación.

Agradezco a la Dra. Martha Emilia Poisot Vázquez por haberme dado la oportunidad de realizar este proyecto bajo su dirección, brindándome su apoyo y paciencia, y permitirme poner en práctica los conocimientos adquiridos en el salón de clases, así como obtener nuevos conocimientos y habilidades.

A empresa BIOPAPPEL, en Tuxtepec, Oaxaca, México, por la donación de la materia prima que se empleó para la realización de este proyecto, así como a MICRONA, UV por permitir la realización de pruebas, y a la PROMEP por la beca otorgada

A la Universidad del Papaloapan Campus Tuxtepec, así como a los profesores que formaron parte de mi etapa de formación, como profesionista, en especial a mi ex tutor el Dr. Omar Viñas Bravo por su apoyo, sus consejos y su motivación.

A mi familia en especial a mis padres que son el motor que me alentaron y apoyaron a seguir adelante, a no rendirme.

A todos mis amigos quienes siempre han estado junto a mí, apoyándome y aportándome algo nuevo, pero en especial a los que me han tenido más paciencia Jair, Fernando, Narelle, Heidi, Irving, Brenz, Kristy, Chely, Rubén y a las químicas Luz y Lety así como al ing. Juan.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	6
1.1 Materiales compuestos	7
1.2 Referencias	11
2. ANTECEDENTES	13
2.1 Acetilación de celulosa	13
2.2 Referencias	20
3. PROBLEMA A RESOLVER	23
3.1 Planteamiento del Problema	23
3.2 Justificación	23
3.3 Hipótesis	24
3.4 Objetivos	24
3.4.1 Objetivo General	24
3.4.2 Objetivos Particulares	25
4. MÉTODO EXPERIMENTAL	25
4.1 Método experimental	25
4.2 Rutas de acetilación	28
4.2.1 Método A	28
4.2.2 Método B	30
4.2.3 Método C	31
5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS	34
5.1 Difracción de Rayos X (XRD) de polvos	34
5.2 Espectroscopía Infrarrojo (IR)	34
5.3 Valoración volumétrica	35
5.3 Microscopia electrónica de barrido	36
5.4 Análisis térmico (TGA, DTA)	37
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
6.1 Valoración volumétrica	38
6.2 Espectroscopía infrarrojo (IR)	40

6.2.1 Acetilación por método A	41
6.2.2 Acetilación por método B	45
6.2.3 Acetilación por método C	51
6.2.4 Cinética de acetilación de celulosa estándar y residual	54
6.3 Difracción de rayos-X	59
6.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	70
6.4.1 Blancos de celulosa residual	70
6.4.2 Celulosa acetilada por método A	72
6.2.3 Cinética de acetilación de celulosa estándar y residual	76
6.5 Análisis térmico	81
6.6 Referencias	88
7. CONCLUSIONES	89
8. PERSPECTIVAS	90

1. INTRODUCCIÓN

La celulosa es uno de los polímeros más abundantes en el planeta. Tradicionalmente se ha usado para fabricar cuerdas, velas, papel, entre otros y también se ha aplicado ampliamente como material de construcción de vivienda. Precisamente, el recurso natural renovable más explotado comercialmente que contiene celulosa es la madera ⁽¹⁾, también se puede obtener celulosa a través del metabolismo bacteriano (*Acetobacterxylinum* o *Glucoacetobacterxylinum*) y por tunicates (*Microcosmusfulcatus*) ^(1, 2, 3).

La celulosa es un polímero natural constituido por una larga cadena de glucosas, $(C_6H_{10}O_5)_n$ con valor mínimo de $n=200$, unidas a través de enlaces β -1,4-glucosídico, Figura 1; su estructura es lineal o fibrosa, en la que se encuentran múltiples enlaces por puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de las cadenas de glucosa otorgándole gran insolubilidad al agua. De esta manera, se originan fibras compactas que constituyen la pared celular de vegetales, dándole así rigidez ⁽⁴⁾.

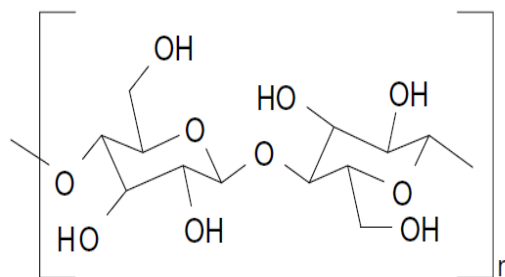


Figura 1.- Estructura de la celulosa ⁽¹⁾

El interés sobre materiales reforzados con fibras naturales ha crecido en los últimos años con el fin de favorecer el desarrollo sustentable ecológico y económico ⁽⁵⁾.

1.1 Materiales compuestos

Los materiales compuestos o compósitos son el resultado de la combinación de dos o más compuestos que forman un material con características diferentes de los componentes individuales; los componentes permanecen distinguibles dentro del compósito.

Algunos materiales compuestos se pueden clasificar por su aplicación en:

- * Compósitos para construcción: cemento, concreto
- * Plásticos reforzados: polímeros reforzados por fibras
- * Compósitos de metal
- * Compósitos cerámicos

Las aplicaciones de los compósitos pueden ser simples o muy avanzadas, como por ejemplo partes de los transbordadores espaciales y de autos de carreras. Algunos de estos ejemplos de compósitos ampliamente conocidos se presentan a continuación (Figura 1.2):

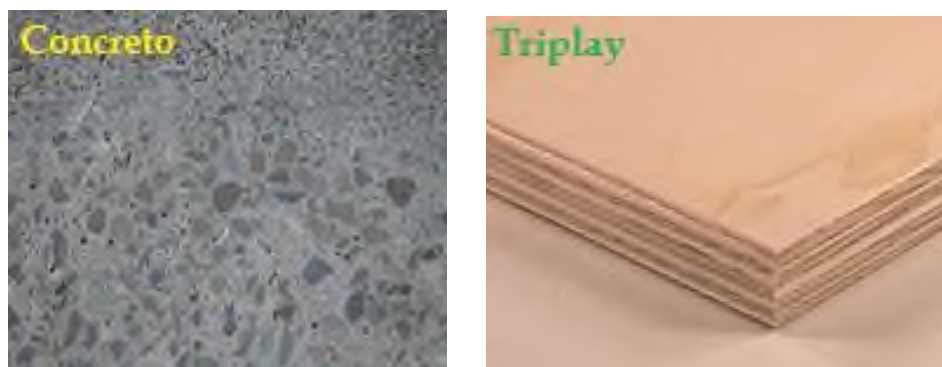


Figura. 2.- Ejemplos de materiales compuestos.

Por su parte, los materiales individuales que dan lugar a un compósito son llamados materiales constituyentes y son clasificados, básicamente, en dos

categorías: la matriz y el reforzante, siendo la primera lo que rodea al material de refuerzo y lo soporta de manera que lo mantiene en su lugar en el compuesto.

Los compósitos reforzados por fibras pueden dividirse en dos categorías: materiales reforzados por fibra corta y materiales reforzados por fibra continua, de estructuras laminadas.

Dentro de este tipo de materiales comúnmente se usa fibra de vidrio, fibras de carbón, celulosa y polímeros como reforzantes. Las propiedades mecánicas de estos materiales dependen en gran medida del grado de adhesión entre la matriz y las fibras. La alta afinidad de las fibras de celulosa al agua entra en conflicto con el carácter hidrófobo de la mayoría de los polímeros sintéticos. En el caso del concreto, la combinación con fibras de celulosa se ha observado repetidamente ⁽⁶⁾. Sin embargo, la adición de un compuesto orgánico a una matriz inorgánica puede traer algunas dificultades, entre estas complicaciones se encuentra la petrificación de las fibras y la disminución de su capacidad de reforzamiento, la cual deteriora el material lentamente ⁽⁶⁾.

Una forma para mejorar la adhesión entre la superficie continua o matriz y las fases dispersas de los materiales compuestos, es modificar la matriz o las fibras o ambos componentes. Uno de los métodos para limitar la característica hidrofílica de las fibras celulósicas es su conversión en acetilcelulosa, la cual es compatible con solventes orgánicos.

Debido a su bajo costo, las fibras naturales resultan ser más atractivas que las fibras sintéticas para utilizarse en el reforzamiento de matrices de cemento. Esto con el fin de superar la fragilidad inherente, así como para mejorar la resistencia y la ductilidad del cemento ^(7,8).

En estudios desarrollados por el grupo de Tonoli *et al.*, encontraron que el refuerzo de matriz de cemento con celulosa de eucalipto proporciona una mejora considerable de sus propiedades mecánicas ⁽⁹⁾.

Por otra parte, el grupo de Jarabo *et al.*, encontraron que el cáñamo y la pasta de maíz se pueden utilizar como agentes de refuerzo para la producción de materiales compuestos a partir de fibra y cemento ⁽¹⁰⁾, mientras que el bagazo de caña de azúcar también se ha utilizado como refuerzo para mejorar de la resistencia mecánica del material compuesto agregado al cemento ⁽¹¹⁾.

Los polisacáridos se utilizan comúnmente para alterar los procesos de hidratación y las propiedades del cemento. La adsorción competitiva de las moléculas orgánicas y el agua en la superficie de óxidos inorgánicos influyen en el mecanismo y cinética de reacción, composición molecular, estructura y propiedades de los materiales macroscópicos. La cinética de hidratación es crítica en la construcción de pozos profundos de extracción de petróleo. El empleo de aditivos orgánicos (basados en sacáridos) ha reducido la velocidad de hidratación y las propiedades reológicas del concreto ⁽¹²⁾.

En los últimos años, en el área de ciencia de materiales se ha empleado nanopartículas en compuestos poliméricos, lo que permite crear materiales con propiedades térmicas y mecánicas mejoradas. A pesar de ser un tema muy explotado no existen métodos eficaces para controlar la dispersión de las nanopartículas. Debido a su superficie las nanopartículas tienen una fuerte tendencia para agregarse dificultando su dispersión en un compuesto polimérico. La principal forma de resolver este problema es la funcionalización de la superficie partícula-partícula y partícula-polímero ⁽¹³⁾.

Las propiedades mecánicas de los compósitos van a depender de la adhesión entre la matriz y las fibras. Debido a la alta polaridad de las fibras de celulosa, está no permite una excelente interacción con la mayoría de los polímeros sintéticos hidrofóbicos, por lo que los compósitos resultantes presentan propiedades pobres. Las interacciones superficiales entre celulosa y este tipo de polímeros, se llevó a cabo modificando las fibras naturales a través de tratamientos químicos o físicos con el fin de disminuir su polaridad ⁽¹⁴⁾.

Durante la modificación química de las fibras de celulosa se introduce un grupo funcional en la cadena de la macromolécula por sustitución de los grupos hidroxilo, ya sea en fase heterogénea u homogénea. Los grupos funcionales dan lugar a la acetilación, metilación, cianoetilación, benzoilación, acrilación etc., de acuerdo al reactivo empleado. La acetilación es una esterificación que causa la plastificación de las fibras celulósicas modificando las propiedades del polímero lo que lo vuelve hidrofóbico ⁽¹⁵⁾.

La funcionalización homogénea permite la obtención de productos más uniformes y estables pero la dificultad de disolver celulosa nativa en agua u otros solventes orgánicos obstaculiza la modificación homogénea, lo que complica su modificación ⁽¹⁶⁾. En este sentido, se han empleado solventes iónicos para disolver celulosa. El primero reportado fue el cloruro de 1-butil-3-metillimidazol ([C₄mim]Cl) por Swatloski *et al.* ⁽¹⁷⁾, en el 2003 se empleó el cloruro de 1-alil-3-metillimidazol (AmimCl) a temperatura ambiente ⁽¹⁸⁾, también se ha utilizado el RTIL, cloruro de 1-(2-hidroxiethyl)-3-metillimidazol (HemimCl) ⁽¹⁹⁾. Estudios reciente han mostrado el uso combinado de sales de alquilimidazol que contienen dimetil fosfato, metilmetilfosfonato, o metilfosfonato ([C₂mim][(MeO)(R)PO₂]) ⁽²⁰⁾. Para disolver celulosa, los siguientes sistemas han permitido la disolución de la celulosa: (DMAc/LiCl, DMF/N₂O₄, NMNO y DMSO/TBAF y algunos sales hidratadas fundidas, como LiClO₄ * 3H₂O y LiSCN * 2H₂O) ⁽²¹⁾.

En el proceso de acetilación de las fibras de celulosa nativa son convertidas gradualmente a triacetato de celulosa, adicionando una mezcla en seco de anhídrido acético y ácido acético, con pequeñas cantidades de catalizador; el cual puede ser ácido sulfúrico o perclórico. Existen dos mecanismos de acetilación: el homogéneo y el heterogéneo, el primero es diluida la celulosa en tolueno, benceno y amilacetato adicionado en el medio de reacción y el segundo es una reacción heterogénea típica, donde ocurre una conversión directa a triacetato de celulosa ⁽²²⁾.

1.2 Referencias

- 1) Eichhorn. S.J., Dufresne A., Aranguren M., Marcovich N.E., Capadona J.R., Rowan S.J., Weder C., Thielemans W., Roman M., Renneckar S., Gindl W., Veigel S., Keckes J., Yano H., Abe K., Nogi M., Nakagaito A.N., Mangalam A., Simonsen J., Benight A.S., Bismarck A., Berglund L.A., Peijs T. **Current International Research Into Cellulose Nanofibres and Nanocomposites**. J. Mater. Sci. 2010. 45. 1.
- 2) Favier V., Chanzy H., Cavaille J.Y. **Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers**. Macromolecules. 1995. 28. 6365.
- 3) Klemm D., Heublein B., Fink H.P., Bohn A., **Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material**. Angew Chem. Int Ed. 2005. 44. 3358.
- 4) <http://www.eis.uva.es/~macromol/curso08-09/pls/celulosa.htm>. 25 de junio del 2014.
- 5) Huda M.S., Drzal L.T., Misra M., Mohanty A.K., Williams K., Mielewski D.F. **A Study on Biocomposites from Recycled Newspaper Fiber and Poly(lactic acid)**. Ing. Eng. Chem. Res. 2005. 44. 5593.
- 6) Waterman P.J., "The Life of Composite Materials". Design Engineering Magazine. 2008. Online. Noviembre. Vol. 6.
- 7) Silva F.A., Filho R.D.T., Filho J.A.M., Fairbairn E.M.R. **Physical and Mechanical Properties of Durable Sisal Fiber–Cement Composites**. Constr. Build. Mater. 2010. 24. 777.
- 8) Dawood E.T., Ramli M. **Development of High Strength Flowable Mortar with Hybrid Fiber**. Constr. Build. Mater. 2010. 24. 1043.
- 9) Tonoli G.H.D., Savastano H. Jr., Fuente E., Negro C., Blanco A., Rocco, Lahr F.A. **Eucalyptus Pulp Fibers as Alternative Reinforcement to Engineered Cement-Based Composites**. Ind. Crops Prod. 2010. 31. 225.

- 10) Jarabo R., Monte M.C., Blanco A., Negro C., Tijero J. **Characterisation of Agricultural Residues Used as a Source of Fibers for Fiber-Cement Production.** Ind. Crops Prod. 2012.36. 14.
- 11) Chakraborty S. Kundu S.P., Aparna R., Adhikari B., Majumder S.B. **Effect of Jute as Fiber Reinforcement Controlling the Hydration Characteristics of Cement Matrix.** Ind. Eng. Chem. Res. 2013. 52. 1252.
- 12) Smith B.J., Roberts L., Funkhouser G.P., Gupta V., Chmelka B.F. **Reactions and Surface Interactions of Saccharides in Cement Slurries.** Langmuir. 2012. 28. 14202.
- 13) Capadona J.R., Den Berg O.V., Capadona L., Schroeter M., Rowan S.J., Tyler D.J., Weder C. **A Versatile Approach for the Processing of Polymer Nanocomposites with Self-assembled Nanofibre Templates.** Nature Nanotechnology. 2007. 765.
- 14) Frisoni G., Baiardo M., Scandola M. **Natural Cellulose Fibers: Heterogeneous Acetylation Kinetics and Biodegradation Behavior.** Biomacromolecules. 2001.2.476.
- 15) Bledzki A.K., Mamun A.A., Lucka-Gabor M., Gutowski V.S. **The Effects of Acetylation on Properties of Flax Fibre and its Polypropylene Composites.** eXPRESS Polymer Letters. 2008. Vol. 2. 6. 413.
- 16) Liebert T. **Cellulose Solvents – Remarkable History.** Bright Future. 2010. 3.
- 17) Swatloski R.P., Spear S.K., Holbrey J.D., Rogers R.D. **Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids.** J. Am. Chem. Soc. 2002. 124. 4974.
- 18) Ren Q., Wu J., Zhang J., He J.S., Guo M.L. **Synthesis of 1-allyl, 3-methylmazolium-Based Room Temperature Ionic Liquid and Preliminary Study of its Dissolving Cellulose.** Acta Polym. Sin. 2003. 3. 448.
- 19) Luo H.M., Li Y.Q., Zhou C.R. **Study on the Dissolubility of the Cellulose in the Functionalized Ionic Liquid.** Polym. Mater. Sci. Eng. 2005. 21. 233.
- 20) Chuan-Fu L., Ai-Ping Z., Wei-Ying L., Feng-Xia Y., Run-Cang S. **Homogeneous Modification of Cellulose in Ionic Liquid with Succinic Anhydride Using N-Bromosuccinimide as a Catalyst.** J. Agric. Food Chem. 2009. 57. 1814.
- 21) Wu J., Zhang J., Zhang H., He J., Ren Q., Guo M. **Homogeneous Acetylation of Cellulose in a New Ionic Liquid.** Biomacromolecules. 2004. 5. 266.
- 22) Sassi J.F., Chanzy H. **Ultrastructural Aspects of the Acetylation of Cellulose.** Cellulose. 1995. 2.111.

2. ANTECEDENTES

2.1 Acetilación de celulosa

La acetilación de la celulosa es una reacción heterogénea típica. La velocidad y el grado de acetilación de las fibras de celulosa es influenciada por la morfología macro y micro de las fibras. Se han realizado numerosos estudios estructurales para seguir el progreso de acetilación dentro de las fibras de celulosa por análisis de rayos X y microscopía óptica, los cuales han conducido a la descripción del mecanismo de acetilación donde, al parecer, la reacción comienza dentro de las regiones amorfas de celulosa, en un segundo paso, la acetilación también se lleva a cabo en las regiones cristalinas de la celulosa. Este mecanismo de erosión explica en particular como un núcleo cristalino de celulosa sin reaccionar puede coexistir con las cadenas de celulosa peracetilados, incluso cuando el proceso de acetilación es casi completo ⁽¹⁾.

La reacción de las fibras con anhídrido acético genera una acetilación como se muestra en la siguiente Figura 2.1.

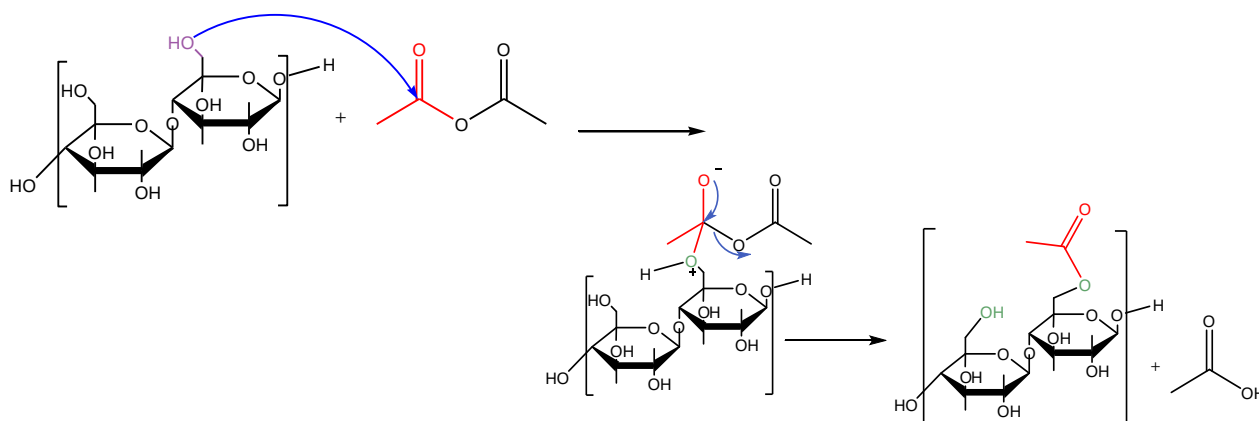


Figura 2.1.- Mecanismo de reacción de la acetilación de celulosa.

La acetilación de fibras naturales se ha conseguido a través de distintos métodos. Por ejemplo, K. Bledzki *et al.*, acetilaron fibras de lino. Estas fibras se sumergieron

en agua desmineralizada, se filtraron y se agregaron a la solución acetilante formada por 250mL de tolueno, 125mL de anhídrido acético y ácido perclórico al 60% como catalizador. La acetilación la llevaron a cabo a 60°C durante 1 a 3 horas. Posteriormente la fibra se lavaron con agua destilada hasta dejarla la fibra libre de ácido y finalmente la secaron al secó al aire ⁽²⁾.

Por su parte, P. B. Zamudio-Flores *et al.*, estudiaron el efecto de la oxidación y la acetilación del almidón de plátano macho verde en las propiedades mecánicas. Su método también está basado en la metodología reportada por Würzburg ⁽³⁾. En este proceso agitaron al almidón en agua destilada y ajustaron el pH a 8 con NaOH 3%. Posteriormente añadieron gota a gota el anhídrido acético mientras ajustaron el pH a 4.5 con HCl 0.5N. La suspensión se centrifugó a 1500rpm por 15min y el sólido lo resuspendieron en agua destilada. El producto lo secaron a 45°C durante 24 horas ⁽⁴⁾.

Mientras el grupo de Guerra-DellaValle *et al.*, utilizó almidón de maíz comercial de *CornProducts International* y almidón de plátano macho verde en su proceso de acetilación ⁽⁷⁾. Este proceso se realizó con ligeras modificaciones a la metodología de Mark y Mehlretter ⁽⁹⁾. Para la cual utilizaron 15g de almidón que se mezclaron con 120mL de anhídrido acético a 200rpm durante 5min y le adicionaron NaOH al 50% (v/v). La reacción la llevaron a cabo a 120°C y realizaron una cinética de acetilación durante seis horas, donde observaron el grado de sustitución de los almidones acetilados. La reacción la enfriaron a 50°C y le detuvieron con 100mL de alcohol etílico al 96%. La solución resultante se centrifugó (15min a 5000rpm) y lavaron el residuo con etanol al 96% y posteriormente con agua hasta eliminar la mayor parte de anhídrido acético. La pasta de almidón la secaron a 50°C por 24 horas ⁽⁵⁾.

El trabajo de Frisoni *et al.*, se refiere a la cinética de acetilación heterogénea de celulosa a partir de fibras lino y la biodegradabilidad de estas. La reacción de acetilación la llevaron a cabo a 30°C, con 2g de celulosa, 10mL de anhídrido acético y ácido sulfúrico como catalizador. En este trabajo, se emplea tanto una alta y baja concentración de catalizador, correspondiendo respectivamente al 3.6 y 0.9% del peso de las fibras. Las alícuotas las lavaron con agua destilada y etileter ⁽⁶⁾.

Sassi y Chanzy siguieron la cinética de reacción de acetilación de dos tipos de celulosa: celulosa homogénea y fibras de celulosa. En sus experimentos con celulosa homogénea la dispersaron en ácido acético glacial a 60°C con agitación constante; como catalizador le agregó ácido sulfúrico (95%). Después le añadieron anhídrido acético (98%) y colectaron muestras a tiempos seleccionados. La reacción la detuvieron al adicionar ácido acético acuoso (80%). En la acetilación de fibras de celulosa éstas las dispersaron por agitación a temperatura ambiente en una mezcla de ácido acético, tolueno 99% y ácido perclórico y por último le adicionaron anhídrido acético al 98%. De igual manera siguieron la cinética de reacción. El producto lo lavaron con etanol y con agua destilada ⁽¹⁾.

Por otro lado, el grupo de Ramos *et al.*, estudiaron la dependencia de la eficiencia de acuerdo a las características estructurales de la celulosa en base a la acetilación de tres tipos de celulosa y su agregación en solución. Para ello emplearon en su proceso de acetilación, celulosa/LiCl a una presión reducida de 2 mmHg a 110°C, N,N-dimetilacetamida como medio de reacción a 150°C y anhídrido acético como agente acetilante a 110°C y purificaron el acetato de celulosa con metanol por medio de la técnica soxhlet ⁽⁷⁾. El grado de sustitución de la celulosa lo determinaron a través de RMN ¹H y la distribución de la fracción acetil entre los átomos de carbono de la anhidroglucosa se calculó a partir del espectro de ¹³C RMN ⁽⁸⁾.

En los últimos años, las investigaciones relacionadas con la modificación de fibras naturales han aumentado considerablemente. Uno de los métodos más empleado es la esterificación de las fibras, hay numerosas publicaciones en las que se describen distintas propuestas de acetilación, así como patentes que proponen métodos de esterificación de las fibras; en la Figura 2.2 podemos observar algunos ejemplos de estos métodos de esterificación reportados en la literatura, en la reacción (a) se observa el método de acetilación que propuso Frisoni *et al.* ⁽⁶⁾, en la que se emplea como agente acetilante anhídrido acético con ácido sulfúrico como catalizador, en la reacción (b) se trata de método propuesto por Bledzki *et al.* ⁽²⁾, en el que además de emplear el anhídrido acético como agente acetilante y el ácido perclórico como catalizador se emplea como medio de reacción tolueno, un ejemplo de un método protegido por patente es el reportado en la reacción (c), correspondiente a la patente US 2012/0197011 A1 ⁽⁹⁾, en el que emplean anhídrido adipico y como medio de reacción utilizan N,N-dimetilacetamida (DMAC) con cloruro de litio (LiCl).

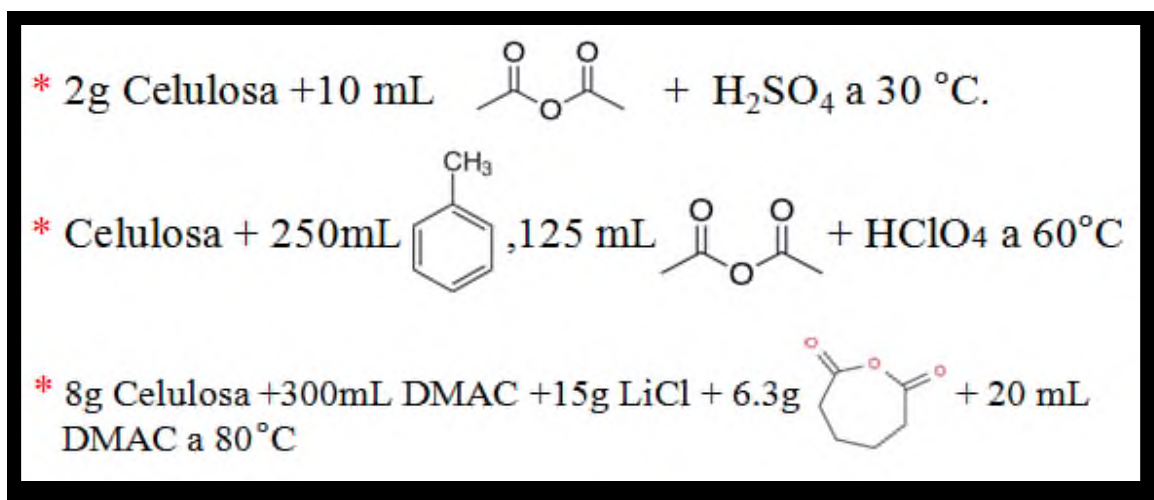


Figura 2.2.- Ejemplos de las proporciones de reactivos empleados en distintos métodos de acetilación reportados en la literatura ^(6, 2, 9).

La esterificación de celulosa puede llevarse a cabo por un proceso de reacción heterogénea, donde los grupos hidroxilos van reaccionando gradualmente y la distribución no es uniforme. A través de una reacción homogénea se puede conseguir una distribución uniforme de los grupos sustituidos, pero la celulosa es muy difícil de disolver y los disolventes empleados son limitados. Por lo que algunos investigadores han intentado emplear ácido fosfórico (86%) como solvente. Para lograr la acetilación se le adiciona anhídrido acético; pero la eficiencia de este método es baja ya que el agua presente en el ácido fosfórico convierte al anhídrido acético en ácido acético ⁽¹⁰⁾.

El trabajo realizado por Malm *et al.*, estudiaron las sales contenidas en celulosa, sales retenidas del agua empleada en el tratamiento o purificación de la celulosa. Estos iones favorecieron la acetilación pues a mayor concentración de sales la celulosa se volvió más reactiva a los agentes de esterificación ⁽¹¹⁾.

Actualmente el proceso de acetilación más usado consiste en adicionar la fibra de celulosa a una mezcla seca de anhídrido acético y un catalizador (ácido sulfúrico o perclórico). Dependiendo de que exista o no un disolvente (como el tolueno, benceno o amilacetato), se pueden distinguir dos procesos de acetilación el heterogéneo y el homogéneo ⁽¹⁾.

La modificación homogénea de la celulosa generó gran interés en los últimos años ya que la modificación homogénea aportaría ciertas ventajas sobre la modificación heterogénea, como usar más opciones de grupos funcionales para inducir la funcionalización de la celulosa, y controlar el grado de sustitución. Pero, para llevar a cabo la modificación homogénea, es necesario solubilizar la celulosa en agua y algunos solventes orgánicos. Sin embargo, la molécula de celulosa es muy rígida y el empaquetamiento de la cadena es muy estrecho a causa de la formación de enlaces por puente de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares y es muy

difícil de solubilizarla en agua o solventes orgánicos, hasta la fecha, algunos sistemas de disolventes así como algunas sales hidratadas han logrado solubilizarla; pero estos métodos presentan algunas complicaciones como la toxicidad, el costo, la recuperación del disolvente y la inestabilidad del proceso ⁽¹²⁾.

Recientemente, los investigadores se han interesado en los líquidos iónicos como medio de reacción ya que además de ser amigable con el ambiente ofrecen ventajas como aumentar la velocidad de reacción, mejorar la selectividad y el rendimiento. Ya se han obtenido las primeras disoluciones de celulosa en líquidos iónicos que contienen cloruro de acetilo ⁽¹³⁾. Sin embargo, en cuanto a la acetilación de xilanos se refiere, usando líquidos iónicos como 1-etil-3-metilimidazolium dimetilfosfato ([emim][Me₂PO₄]) y el 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eniumacetato [DBNH][OAc], con los que sólo se ha alcanzado la sustitución parcial ⁽¹³⁾.

Los líquidos iónicos también se han empleado en otras reacciones de modificación de celulosa como la carbanilación de celulosa con isocianato de fenilo, la acilación con cloruro de lauroílo, y perpropionilación con anhídrido propiónico ⁽¹⁴⁾.

Los líquidos iónicos son sales fundidas a temperaturas por debajo de los 100°C, son considerados solventes verdes debido a que son térmica y químicamente estables y reciclables ⁽¹³⁾.

Respecto a las patentes que describen la acetilación de celulosa, se puede citar la patente número US 2012/0197011A1, la cual señala que las fibras de celulosa reaccionan con anhídrido adípico, Figura 2.2, reacción C. La solubilidad de la celulosa en N,N-dimetilacetoamida (DMAC), Figura 2.2, reacción C y posteriormente se adicionó el anhídrido adípico, a 80°C por 45min. El gel formado

es triturado y se le agregó metanol; finalmente se filtra para obtener la celulosa modificada ⁽⁹⁾.

El sol-gel es un método empleado en la ciencia de materiales, para producir materiales sólidos y esta técnica se ha empleado en la modificación de celulosa. Un ejemplo es el trabajo realizado por Nao Hosoda *et al.*, ellos crearon un compósito de celulosa y poli(3-hidroxbutirato-co-3-hidroxihexanoato) (PHBH). En la Figura 2.3 se muestra el esquema de preparación del compósito ⁽¹⁵⁾.

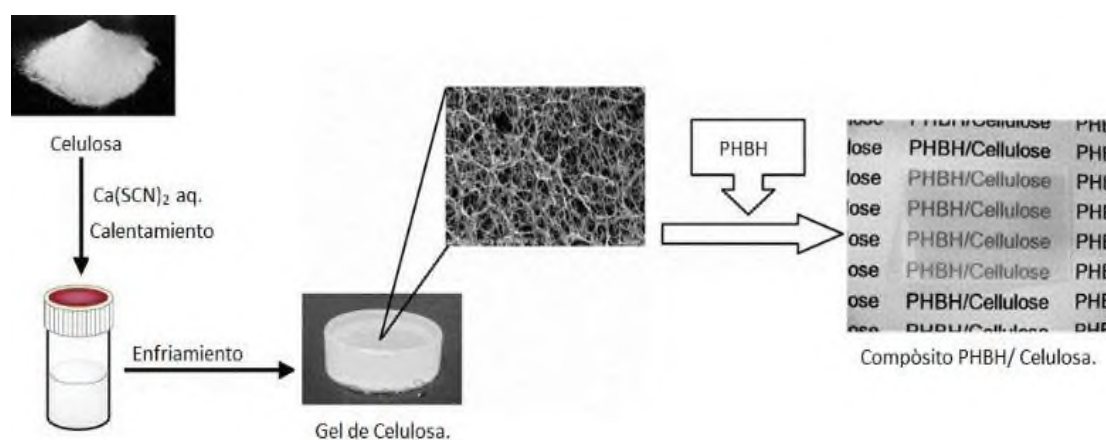


Figura 2.3.- Compósitos de celulosa y el polímero PHBH por el método de intercambio de solvente ⁽¹⁵⁾.

Por su parte, en una publicación realizada por S.J. Eichhorn *et al.*, discutieron sobre la acetilación de fibras de celulosa ⁽¹⁷⁾, mencionan que los experimentos de Weder y Rowan ⁽¹⁶⁾ introdujeron un enfoque de plantilla para la obtención de compósitos de fibras de celulosa con polímeros hidrofóbicos mediante el método de intercambio de solvente, (Figura 2.4.). Este proceso se basa en la formación de una plantilla tridimensional que posteriormente se llena de un polímero de elección. El primer paso es formar la plantilla de fibras mediante un proceso sol-gel a través del intercambio de solvente con un solvente miscible en agua como acetona que provoca

el aislamiento de las fibras al limitar los enlaces por puentes de hidrógeno entre estas. Esta plantilla se mezcla con un polímero matriz mediante inmersión del gel en la solución del polímero para secarse posteriormente. Por medio de este proceso se ha logrado incorporar fibras de celulosa en polímeros no polares como polipropileno y polibutadieno sin uso de surfactantes ⁽¹⁷⁾.

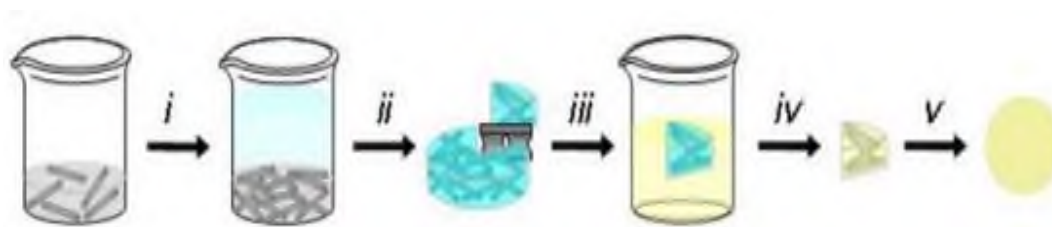


Figura 2.4.- Compósitos de celulosa y polímero por el método de intercambio de solvente; i) Adición del solvente para dispersar la fibra, ii) El intercambio de solvente promueve la formación del gel de fibras, iii) Fibra gelificada + solución polimérica, iv) Secado del compósito, v) Compósito compactado ⁽¹⁷⁾.

El método de intercambio de solvente se ha usado en la metodología de síntesis llevada a cabo en este trabajo, como uno de los pasos para eficientar, en costo y tiempo, el proceso de acetilación de celulosa residual del proceso de reciclado de papel.

2.2 Referencias

- 1) Sassi J.F., Chanzy H., **Ultrastructural Aspects of the Acetylation of Cellulose.** CELLULOSE. 1995. 2.111.
- 2) Bledzki A.K., Mamun A.A., Lucka-Gabor M., Gutowski V.S. **The Effects of Acetylation on Properties of Flax Fibre and its Polypropylene Composites.** eXPRESS Polymer Letters. 2008. Vol. 2. 6. 413.

- 3) Wurzburg O.B. **In Modified Starches: Properties and Uses**. Ed. CRC Press: Boca Raton, FL. 1986. 3.
- 4) Zamudio-Flores P.B., Vargas Torres A., Salgado-Delgado R., Bello-Pérez L.A. **Influence of the Oxidation and Acetylation of Banana Starch on the Mechanical and Water Barrier Properties of Modified Starch and Modified Starch/Chitosan Blend Films**. Journal of Applied Polymer Science. 2010. 115. 991.
- 5) Guerra-DellaValle D., Bello-Pérez L.A., González-Soto R.A., Solorza-Feria J., Arámbula-Villa G. **Efecto del Tiempo de Reacción en la Acetilación de Almidón de Plátano**. Revista Mexicana de Ingeniería Química. 2008. 7. 283.
- 6) Frisoni G., Baiardo M., Scandola M. **Natural Cellulose Fibers: Heterogeneous Acetylation Kinetics and Biodegradation Behavior**. Biomacromolecules. 2001. 2. 476.
- 7) Ramos L.A., Morgado D.L., El Seoud O.A., da Silva V.C., Frollini E. **Acetylation of Cellulose in LiCl-N, N-dimethylacetamide: First Report on the Correlation Between the Reaction Efficiency and the Aggregation Number of Dissolved cellulose**. Cellulose. 2011. 18. 385.
- 8) Waterman P.J. **"The Life of Composite Materials"**. Design Engineering Magazine. 2008. Online. Noviembre. Vol. 6
- 9) Edgar K.J., Kar N. **Esters of cellulosic materials and diacids and method of making thereof**. Patent US 2012/0197011 A1. 2012. 1.
- 10) Heuser E., Shockley W., Adams A., Grunwald E.A. **Acetylation of Cellulose in Phosphoric Acid Solution**. Industrial and engineering chemistry. 1948. Vol. 40. 8. 1500.
- 11) Malm C.J., Barkey K.T., May D.C., Abell P.I. **Acetylation Reactivity of Cellulose Containing Salts**. Industrial and engineering chemistry. 1964. Vol. 46. 3. 557.
- 12) Wu J., Zhang J., Zhang H., He J., Ren Q., Guo M. **Homogeneous Acetylation of Cellulose in a New Ionic Liquid**. Biomacromolecules. 2004. 5. 266.

- 13) Agnes M.S., Alistair W.T. King, Kakko T., Toriz G., Kilpeläinen I., Gatenholm P. **Fast and Highly Efficient Acetylation of Xylans in Ionic Liquid Systems.** Cellulose. 2013. Vol.20. 2813.
- 14) Chuan-Fu L., Ai-Ping Z., Wei-Ying L., Feng-Xia Y., Run-Cang S. **Homogeneous Modification of Cellulose in Ionic Liquid with Succinic Anhydride Using N-Bromosuccinimide as a Catalyst.** J. Agric. Food Chem. 2009. 57. 1814.
- 15) Hosoda N., Tsujimoto T., Uyama H. **Green Composite of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) Reinforced with Porous Cellulose.** ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2014. 2. 248.
- 16) Capadona J.R., Van Den Berg O, Capadona L.A, Schroeter M, Rowan S.J, Tyler D.J, Weder C. **A Versatile Approach for the Processing of Polymer Nanocomposites with Self-assembled Nanofibre Templates.** Nat Nanotechnol. 2007. 2. 765.
- 17) Eichhorn. S.J., Dufresne A., Aranguren M., Marcovich N.E., Capadona J.R., Rowan S.J., Weder C., Thielemans W., Roman M., Renneckar S., Gindl W., Veigel S., Keckes J., Yano H., Abe K., Nogi M., Nakagaito A. N., Mangalam A., Simonsen J., Benight A.S., Bismarck A., Berglund L.A., Peijs T. **Current International Research Into Cellulose Nanofibres and Nanocomposites.** J. Mater. Sci. 2010. 45. 1.

3. PROBLEMA A RESOLVER

3.1 Planteamiento del Problema

En la actualidad, las empresas productoras de papel generan alrededor de 80 toneladas de residuos de fibra de celulosa al día de las cuales 32 toneladas son sólidos. Estos residuos no pueden ser empleados en el proceso de producción de papel y son depositados al aire libre convirtiéndose en un problema ambiental ya que al ser depositados al aire libre ocupan áreas naturales afectando la flora y fauna del lugar, y al secarse se forman partículas suspendidas que pueden ocasionar afectaciones a la salud de los pobladores de las comunidades aledañas a la fábrica.

Ante esto es importante llevar a cabo una modificación química a las fibras naturales, celulosa, para compatibilizarla con otros polímeros o solubilizarla y usarla como materia prima de diversos procesos. Por lo cual, será necesario desarrollar un método para la acetilación de celulosa que sea benigno con el ambiente, con esto se pretende evitar el uso del método tradicional.

3.2 Justificación

En este trabajo se plantea la reutilización de los lodos, depositados a los alrededores de la fábrica de papel (BIOPAPPEL, en Tuxtepec, Oaxaca, México). Estos lodos son producto de los desechos de la fabricación de papel. El desarrollo del trabajo tiene un impacto ecológico y económico para la comunidad y la empresa.

Con el desarrollo del proyecto se podrá eliminar la disposición de los lodos de desecho al aire libre, debido que en el proceso estos lodos se utilizarían como materia prima, por lo que desde un punto de vista ambiental sería benigno, ya que el método de acetilación propuesto sería amigable con el ambiente, ya que no consume catalizador.

Desde punto de vista económico transformar estos desechos en un nuevo material que, podría vender se como materia prima para un nuevo proceso o como producto terminado lo que representa una ganancia económica. Adicionalmente beneficiará a la población ya que se generarían más empleos. Desde el punto de vista científico, se desarrollará un nuevo método de acetilación que involucra la preparación de la superficie de la celulosa con volúmenes pequeños de reactivos y de un catalizador en la reacción.

3.3 Hipótesis

La materia prima sometida al efecto de cavitación originado por baño ultrasónico de 40 kHz, a un tiempo fijo sostenido, provocaría la separación de las fibras de celulosa para exponer su superficie al reactivo acetilante, con esto se alcanzará la eficiencia de acetilación con menor consumo de reactivo y en menor tiempo de reacción que las metodologías tradicionales.

Al mismo tiempo la aplicación de la técnica de acetogel al método de acetilación nos proveerá en su conjunto un método más económico y respetuoso del medio ambiente debido a que los reactivos se consumen durante la reacción y el subproducto es reutilizable.

3.4 Objetivos

3.4.1. Objetivo general

Desarrollar un método de acetilación de celulosa, residual o pura, que sea económico y amigable con el ambiente.

3.4.2. Objetivos Particulares

Estudiar el efecto de la reacción de acetilación de la superficie de la celulosa residual lavada con ácido clorhídrico diluido.

Estudiar el efecto de la reacción de acetilación de la superficie de la celulosa residual lavada con ácido clorhídrico diluido y con peróxido de hidrógeno.

Estudiar el efecto de la técnica acetogel y del efecto de cavitación sobre la reacción de acetilación de fibras de celulosa estándar.

4. MÉTODO EXPERIMENTAL

4.1 Método experimental

La materia prima se recibió por donación de la fábrica de papel reciclado (BIOPAPPEL), previo a los experimentos de acetilación de la celulosa, se determinó el contenido de carbonato de calcio (CaCO_3) por valoración complejométrica, se encontró que el contenido de carbonato de calcio en la celulosa residual fue de 46-50% del peso de la materia prima.

La reacción de acetilación de celulosa se explica de manera esquemática en la Figura 4.1., en este caso la celulosa reacciona con el anhídrido acético.

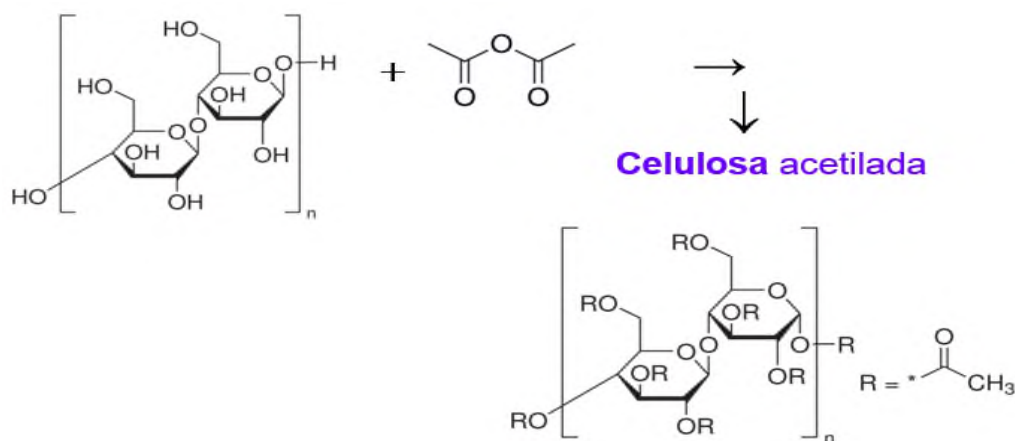


Figura 4.1.- Reacción de acetilación de celulosa.

El mecanismo de reacción de acetilación de celulosa lo podemos observar en la Figura 4.2., donde el par de electrones libres del oxígeno de uno de los hidroxilos de la celulosa ataca a uno de los carbonos del carbonilo del anhídrido acético.

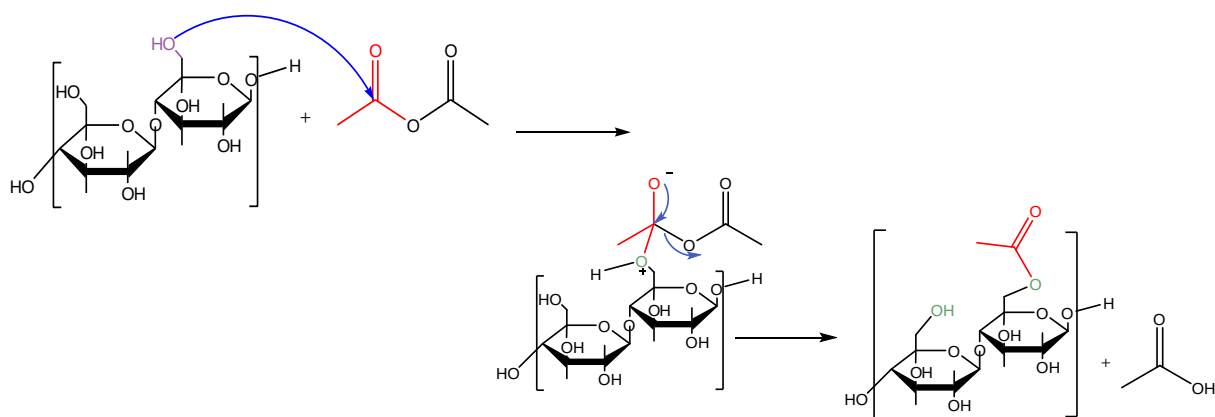


Figura 4.2.- Mecanismo de acetilación de la celulosa.

El pretratamiento de las muestras de celulosa residual, así como el pretratamiento por acetogel de la celulosa lavada y las diferentes rutas de acetilación aplicadas durante el desarrollo de este trabajo, se describe a continuación en el procedimiento de preparación de la materia prima, Figura 4.3, en este caso involucra el lavado con ácido clorhídrico diluido al 3.16%. Este paso es requerido para limpiar la superficie de la celulosa residual del carbonato de calcio retenido. Posteriormente se remueve el exceso de ácido lavando con agua corriente. El pH de la celulosa húmeda es 6.

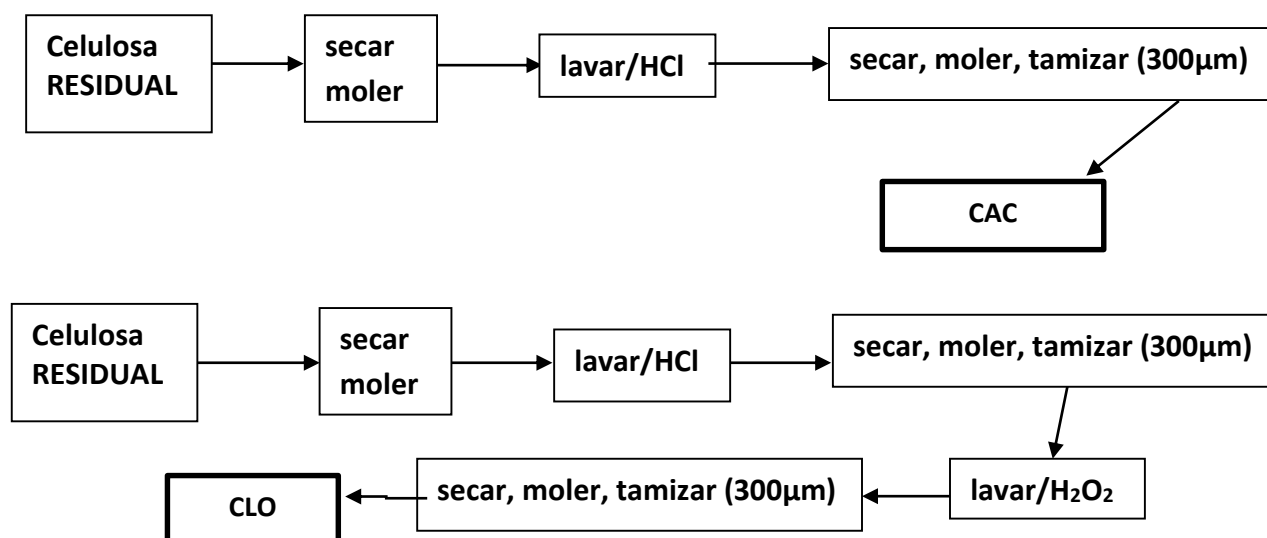
$$C_1V_1=C_2V_2$$

$$C_2 = \frac{C_1V_1}{V_2} = \frac{0.38(500ml)}{6000ml} = 0.0316(100) = 3.16 \%$$

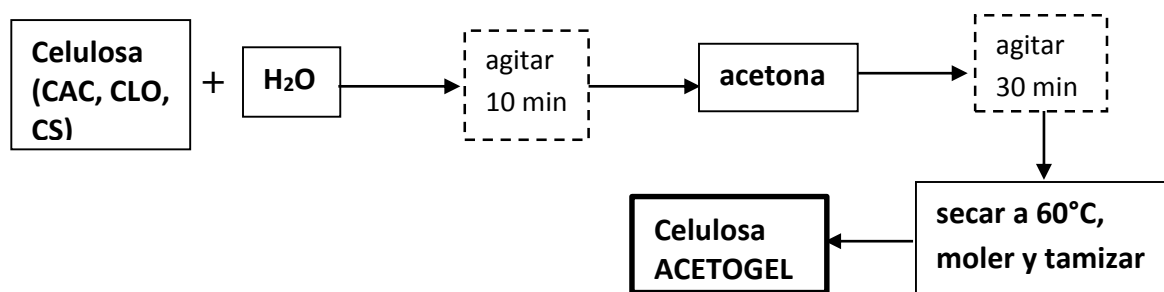


Figura 4.3.- Celulosa residual

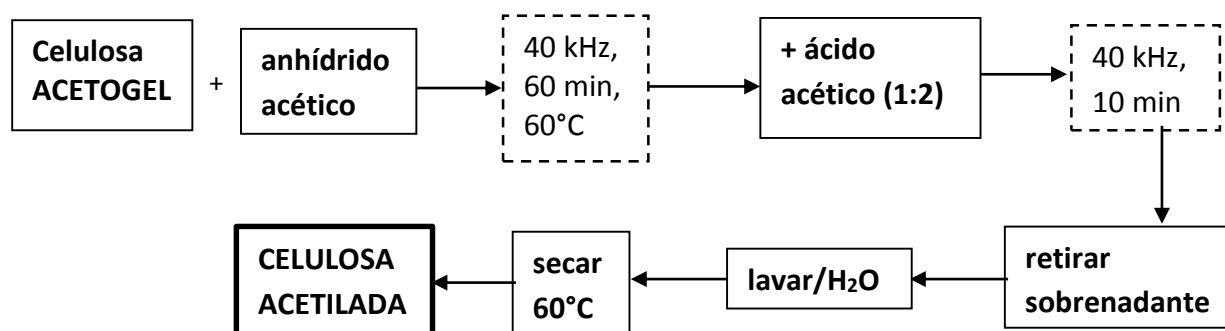
Esquema 1.- Pretratamiento de materia prima



Esquema 2.- Pretratamiento por acetogel



Esquema 3.- Proceso de acetilación



4.2 Rutas de acetilación

En todos los procedimientos de acetilación se usó la materia prima después del lavado con HCl, la celulosa lavada se puede observar en la Figura 4.4., donde la fibra tiene una coloración gris con pigmentaciones rosa.



Figura 4.4.- Celulosa lavada con HCl.

4.2.1 Método A

A la celulosa lavada se le agregó agua destilada suficiente para humedecer y formar una pasta. Posteriormente, se preparó el acetogel (Esquema 2), añadiendo acetona

en relación (1:3) respecto al volumen del agua. La pasta se agitó vigorosamente con una parrilla de agitación magnética y se secó a 60 y 70°C en un horno convencional. La fibra se tamizó para obtener partículas de 300µm. Luego, a se agregó a la fibra anhídrido acético (en volumen) siguiendo la relación (1:10, 1:20, 1:30) respecto al peso de la fibra. Esta pasta se sometió al baño de ultrasonido por una hora a 60°C, empleando un baño ultrasónico Branson 1510 con control de temperatura a 40kHz, Figura 4.5. Para desplazar el equilibrio de la reacción y detenerla se agregó al matraz de reacción una solución de ácido acético y agua (1:1), y se sonicó 10min más. Se retiró el sobrenadante del matraz y la fibra se lavó con 5L de agua destilada. Finalmente, la fibra se secó en un horno convencional a 60°C. La Tabla 4.1 señala las relaciones realizadas para este método.



Figura 4.5.- Baño de ultrasonido modelo 1510 marca Branson con control de temperatura.

Tabla 4.1.- Relaciones preparadas para el método A.

ETIQUETA	Celulosa (g)	Anh. acético (mL)	Celulosa/ Acético
CAC1	5	50	1/10
CAC2	10	100	1/10
CAC3	20	100	1/5
CAC4	30	100	1/3.33
CAC5	50	200	¼

En el método A se busca obtener la mejor relación entre celulosa y anhídrido acético, en donde la relación de anhídrido acético se mantuvo fija para los experimentos CAC2, CAC3, CAC4, mientras que la cantidad de fibra se incrementó, en CAC1 se mantiene la misma relación de CAC2.

4.2.2 Método B

Por este método a la celulosa lavada con ácido clorhídrico y peróxido de hidrogeno y se preparó el acetogel en relación (1:3) respecto al volumen de agua como se muestra en el Esquema 2. Esta pasta se agitó vigorosamente y se secó entre 60 y 70°C en un horno convencional. La fibra se tamizó para obtener partículas de 300µm. Luego, se agregó a la fibra anhídrido acético (en volumen) siguiendo la relación (1:10, 1:20 y 1:30) respecto al peso de la fibra. Esta pasta se sometió al baño de ultrasonido por una hora a 60°C y luego se añadió una solución de ácido acético y agua (1:1), y se sonicó 10min más. Se retiró el sobrenadante del matraz y la fibra se

lavó con 5L de agua destilada. Finalmente, la fibra se secó a 60°C. La Tabla 4.2 señala las relaciones preparadas por este método.

Tabla 4.2.- Relaciones preparadas para el método B.

ETIQUETA	Celulosa (g)	Anh. acético (mL)	Celulosa/ acético
CLO-1	5	50	1/10
CLO-2	5	100	1/20
CLO-3	5	150	1/30
CLO-4	5	50	1/10
CLO-5	5	100	1/20
CLO-6	5	150	1/30

4.2.3 Método C

Estos experimentos no emplearon la materia prima usada el método A y B. En este caso se prefirió usar celulosa (Sigma Aldrich), código 1001315734 con el fin de utilizarla como estándar y corroborar la presencia de interferencia o no de restos o trazas contenidas en la superficie de la materia prima que pudieran favorecer la reacción de acetilación en la celulosa residual.

De igual manera, se formó la pasta de la fibra con agua destilada y posteriormente se intercambió el solvente por acetona, en relación (1:3) con respecto al agua, Esquema 2. La pasta se secó entre 60 y 70°C y la fibra se tamizó para obtener partículas de 300µm. La acetilación de estas fibras secas transcurre al agregar

anhídrido acético en relación (1:10, 1:20, 1:30) con respecto al peso de la fibra. Después de una hora en baño ultrasónico a 60°C se agregó la solución de terminación de reacción, de ácido acético y agua (1:1), y se sonicó 10 min. Finalmente, se retiró el sobrenadante, se lavó la fibra con agua abundante y se secó a 60°C. La Tabla 4.3 señala las muestras reparadas por este método, donde las muestras CS4 y CS5 no se les realizó el proceso de acetogel sino que se acetilo directamente siguiendo los pasos mostrados en el Esquema 3 pero utilizando relaciones 1:20 y 1:30 respectivamente de celulosa y anh. Acético.

Tabla 4.3.- Muestras preparadas por método C.

ETIQUETA	Celulosa (g)	Anh. acético (mL)	Celulosa/ acético
CS-1	5	50	1/10
CS-2	20	200	1/10
CS-3	50	500	1/ 10
CS-4	5	100	1/ 20
CS-5	5	150	1/ 30

Además de las muestras ya señaladas en las tablas anteriores se prepararon las muestras blancos, que se refieren a las muestras sin acetilar de los métodos ya mencionados y sometidas a la técnica se Sol-gel; estas muestras quedan indicadas en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4.- Muestras de celulosa acetilada considerada como blanco.

Etiqueta	Celulosa 5 g.	Anh. acético (mL)	Temperatura (°C)	40kHz
CS0	Estándar	-----	--	1 hora
CBIO	Residual	-----	--	1 hora
CAC00	Residual HCl	-----	--	1 hora
CAC0	Acetogel HCl	-----	--	1 hora
CLO00	Residual HCl + H ₂ O ₂	-----	--	1 hora
CLO0	Acetogel HCl + H ₂ O ₂	-----	--	1 hora

5. TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

5.1 Difracción de rayos X (DRX) de polvos

Se utilizó el difractómetro de rayos X modelo Advance D8 marca Bruker AXS ubicado en el campus Tuxtepec de esta Universidad mostrado en la Figura 5.1. Se reunieron los patrones de difracción de las muestras obtenidas para identificar las fases presentes en el material, con esto observar los cambios presentes en la celulosa sin tratar, en el pretratamiento, cuando fue sometida con acetogel y cuando después de la acetilación. Se midió la muestra en un incremento de 0.1 grados theta y velocidad de paso de 5. La fuente de rayos X del equipo es de cobre Cu K α con longitud de onda de 1.54056 Å. La geometría es Bragg-Brentano y se midió en modo reflexión.



Figura 5.1.- Difractómetro de Rayos X.

5.2 Espectroscopía Infrarrojo (IR)

En la caracterización de las muestras por infrarrojo se llevó a cabo para buscar las vibraciones de los enlaces presentes en la molécula de acuerdo al grupo funcional

que forma parte de un enlace y podría presentarse como un desplazamiento a lo largo del espectro y la intensidad de la señal. En el caso de la celulosa acetilada se espera observar la banda correspondiente al grupo carbonilo que aparece entre 1600-1700 cm^{-1} y la disminución de la banda de grupo hidroxilo de 3600 cm^{-1} . Para este apartado se empleó un equipo de FT-IR por reflectancia total atenuada (ATR) modelo spectrum 100 marca Perkin Elmer, mostrado en la Figura 5.2.



Figura 5.2.- Espectrofotómetro de infrarrojo.

5.3 Valoración volumétrica

Las valoraciones se emplean extensivamente para la cuantificación de diversas especies químicas, estas incluyen una gran variedad de procedimientos cuantitativos basados en la medida de la cantidad de un reactivo de concentración conocida, que es consumida por el analito, las valoraciones pueden ser volumétricas y gravimétricas, Figura 5.3. En las valoraciones volumétricas se mide el volumen de una disolución de concentración conocida necesario para reaccionar completamente con el analito. Mientras que las valoraciones gravimétricas se diferencian de las anteriores ya que miden la masa del reactivo en vez de volumen.



Figura 5.3.- Ilustración de un sistema de valoración.

5.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) a diferencia del microscopio óptico emplea un haz de electrones en lugar de un haz de luz para generar la imagen. En este trabajo se utilizó el SEM, para obtener información semicuantitativa sobre la composición química, forma y textura de una muestra. El microscopio electrónico de barrido utilizado es de emisión de campo modelo JSM-7600F marca Jeol el acceso a este equipo fue a través del centro de investigación en micro y nanotecnología, Universidad Veracruzana, Figura 5.4.



Figura 5.4.- Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7600F.

5.4 Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (DTA-TGA)

Los termogramas fueron medidos en un equipo de análisis térmico simultáneo STA 6000 de Perkin Elmer ubicado en el laboratorio de análisis instrumental en la UNPA-Tuxtepec (Figura 5.5) desde 30°C hasta 515°C a velocidad de calentamiento de 10°C/min en aire. Por medio de esta técnica se determinó el porcentaje de peso perdido para cada muestra y la naturaleza energética del evento térmico.

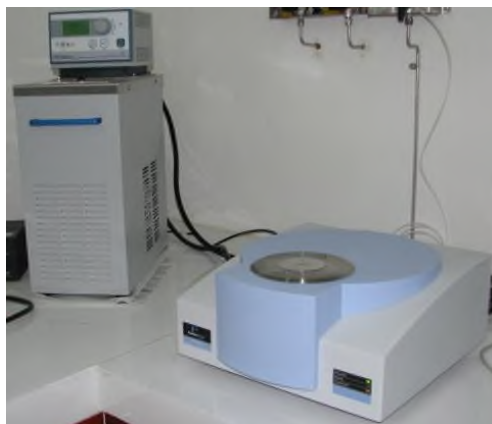


Figura 5.5.- Equipo de análisis térmico simultáneo STA 6000.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las fibras de celulosa residual y las fibras sometidas a los diferentes métodos de reacción de acetilación fueron caracterizadas por titulación volumétrica. Después de la reacción de acetilación de la fibra residual, de la fibra estándar y de los blancos considerados para efecto comparativo se les caracterizó por espectroscopía de infrarrojo, por análisis térmico-gravimétrico, térmico-diferencial, por difracción de rayos-X y por microscopia electrónica de barrido. En lo sucesivo se presentan los resultados de estas técnicas de caracterización de las muestras de fibras y de los blancos considerados.

6.1 Valoración Volumétrica

Como la fibra se recibió húmeda, por lo que se secó y posteriormente se llevó a cabo la acetilación. La técnica de IR reveló la ausencia de la banda de acetilación, por lo que se solicitó información de la composición de la muestra donada por empresa, Se informó que la muestra presenta altos contenidos de carbonato de calcio, por lo que se llevó a cabo una titulación complejométrica con EDTA para cuantificar la cantidad de carbonato de calcio, el resultado obtenido fue de 46-50% de carbonato de calcio presente en los lodos de desecho. A partir de esto se procedió con la eliminación de esta sal para ello se sometieron las muestras a una reacción con ácido clorhídrico diluido, a través del siguiente equilibrio:



Para el caso de la acetilación de las fibras, un método encontrado en la literatura ^(1,2) para determinar el porcentaje de grupos acetilados en las fibras de polisacáridos es la retro-valoración, Figura 6.1. Esta determinación volumétrica se

aplicó a las muestras obtenidas por los métodos A y C, el porcentaje de acetilación se calcula con la siguiente ecuación:

$$\% \text{grupos acetilados} = \{ [(B-M) \cdot N \cdot 0.043] / PM \} \times 100^{(1)}$$

donde B= mL de HCl gastados en el blanco, M= mL de HCl gastados en la muestra, N= normalidad de la solución de HCl, PM= peso de la muestra en gramos y el resultado significa el porcentaje de grupos hidroxilo sustituidos por grupos acetilo en las cadenas de celulosa.

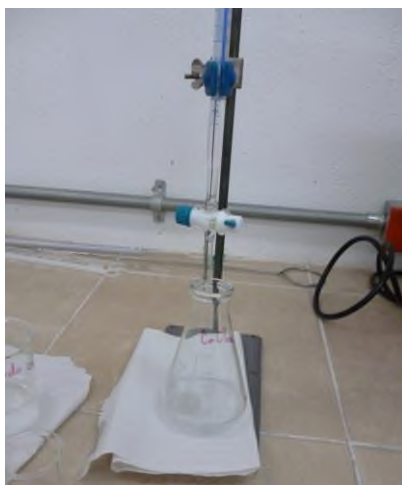


Figura 6.1.- Retrovaloración de celulosa residual acetilada.

Los resultados obtenidos a través de este método son insatisfactorios ya que el grado de acetilación es negativo lo que indica que la fibra no está acetilada. Este método no es adecuado para obtener el grado de acetilación debido a que las fibras absorben el indicador dificultando la observación del punto de vire del indicador; Por otro lado, el uso del electrodo de pH en la valoración, la fibra causa interferencia debido a que se adsorbe sobre la superficie de la membrana del electrodo. También se determinó el grado de acetilación de las fibras de celulosa, tomando una alícuota

del sobrenadante, el cual se tituló usando la mezcla de indicadores azul de bromotimol y rojo fenol. Sin embargo, los resultados por esta estrategia no son satisfactorios ya que los valores obtenidos del grado de acetilación son negativos, lo cual significaría que la fibra no se acetilo, pero esto es algo que se contrapone a los datos obtenidos por espectroscopía infrarrojo donde se observan cambios en las bandas de la muestra, comprueban la acetilación de la fibra. De las determinaciones de acetilación por titulación podemos concluir que al titular solo el sobrenadante y no la fibra, el resultado de la titulación solo indica los OH presentes en el sobrenadante que se han neutralizado y no los OH presentes en la fibra por lo tanto los resultados de esta titulación no son confiables.

6.2 Espectroscopía Infrarrojo (IR)

Esta técnica nos pone en evidencia la aparición de la banda característica del producto acetilado en $1750\text{-}1715\text{cm}^{-1}$, como evidencia de una acetilación.

En el espectro de celulosa residual se observa la presencia de carbonato de calcio, debido a la banda intensa ubicada en 1420cm^{-1} ⁽³⁾, característica del grupo carbonato. Este resultado corrobora lo obtenido a través de las titulaciones practicadas a una alícuota de agua del lavado de esta fibra. En la Figura 6.5 se encuentra el espectro infrarrojo de la materia prima del proceso, celulosa residual tal como sale del proceso de reciclado de papel y después de secarla al sol por varios días.

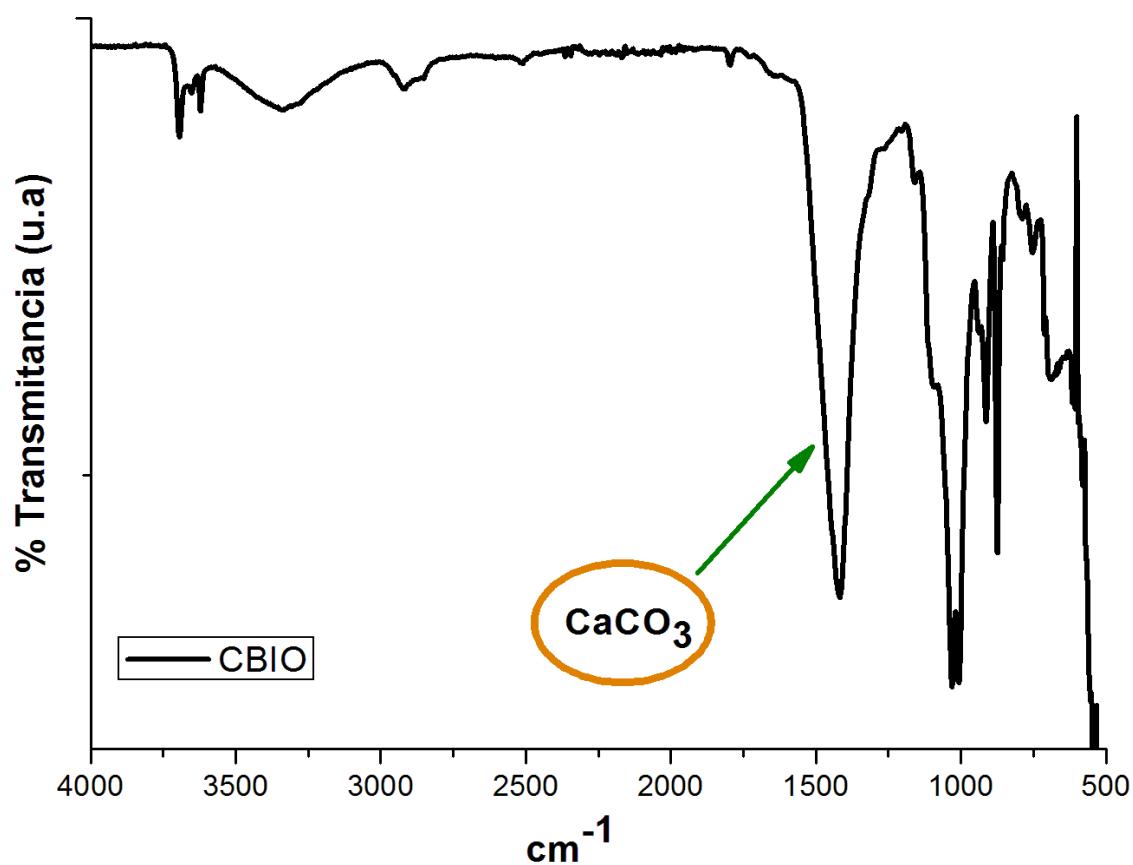


Figura 6.2.- IR de celulosa residual del proceso de reciclado de papel.

6.2.1 Acetilación por método A

Los espectros de infrarrojo tomados para las fibras de celulosa acetiladas a través del método A se muestran en las Figuras 6.2 y 6.4.

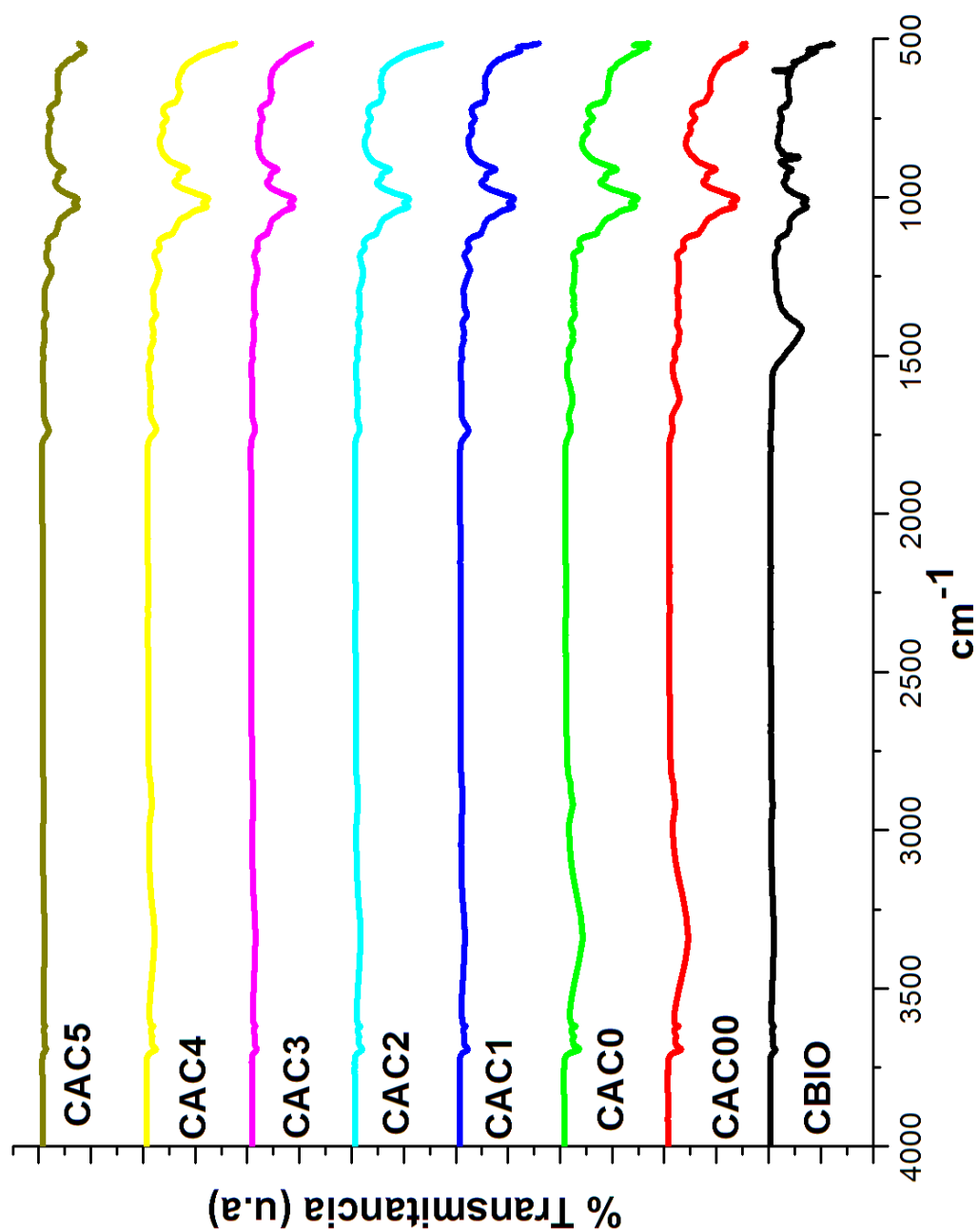


Figura 6.3.- IR de celulosa residual acetilada por método A y sus blancos

O-H 3350cm^{-1} , C=O 1750cm^{-1} , C-O 1240cm^{-1} , C-CH₃ 1375cm^{-1} .

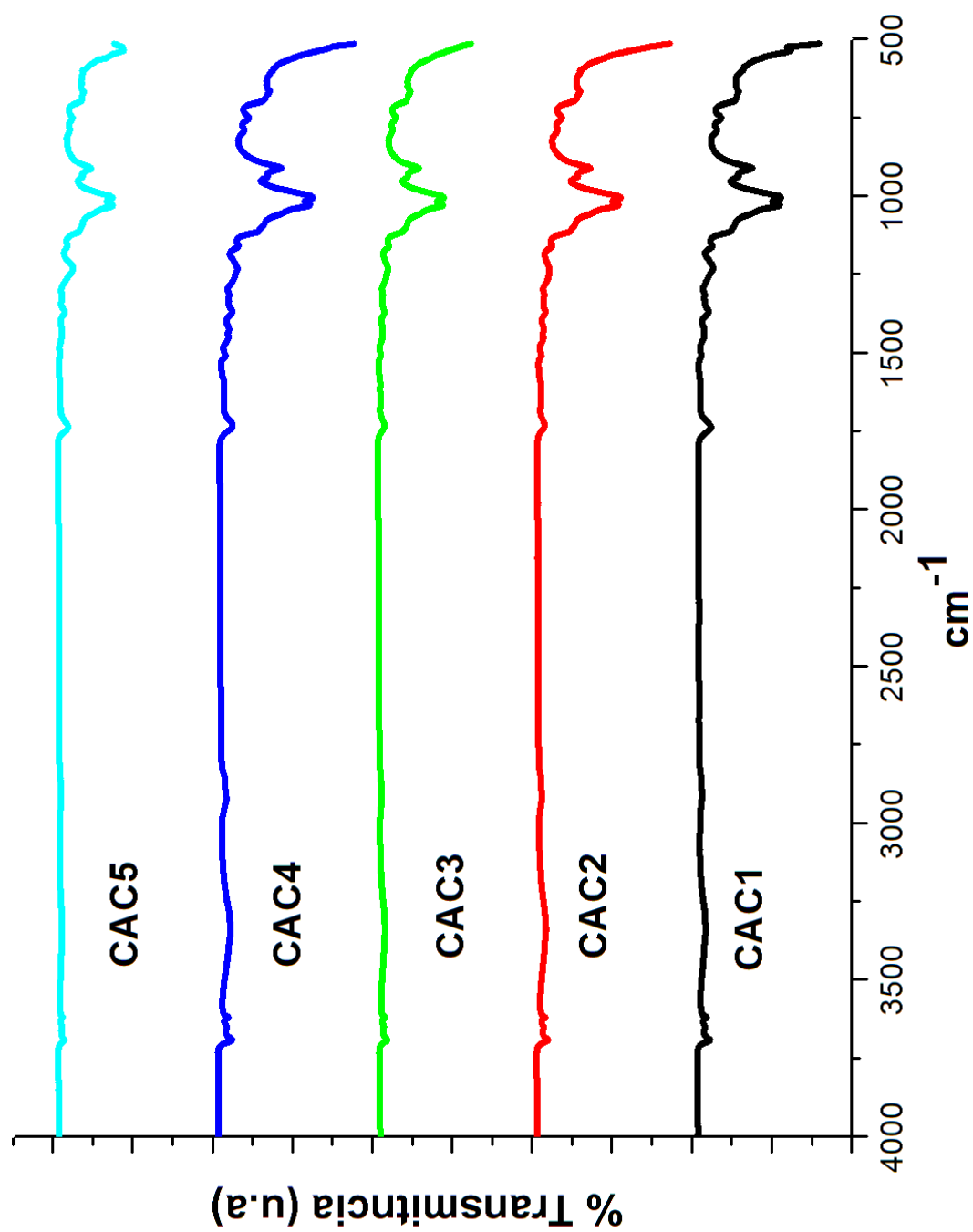


Figura 6.4.- Muestras acetiladas por el método A.

Las muestras blanco empleados en el método A se señalan en la Figura 6.5, en donde CBIO es la muestra sin tratar tal como es entregada por la empresa que la donó, CAC00 es la muestra de celulosa después de ser lavada con HCl y CAC0 es la muestra ya lavada con HCl pero después de ser sometida al proceso sol-gel.

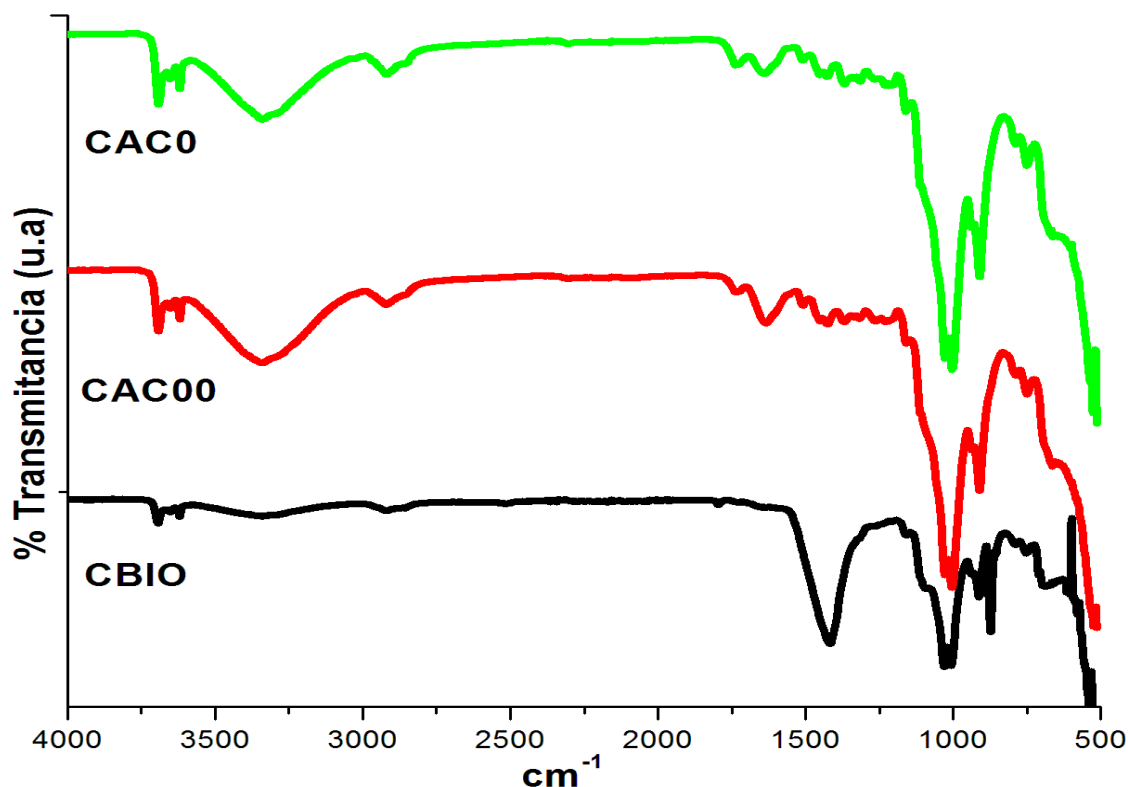


Figura 6.5.- Blancos empleados en el método A.

Después de eliminar el carbonato de calcio de la celulosa residual y someter las fibras al proceso de acetilación podemos decir que se alcanzó la acetilación de éstas, como se puede ver en la Figura 6.6 la aparición de una banda en la región entre 1715-1750cm⁻¹. Esta banda es característica del doble enlace carbono-oxígeno de grupo carbonilo, por lo tanto se considera que la fibra se acetiló. Sin embargo, la intensidad de esta banda no es alta, indicando de manera cualitativa, que la cantidad de grupos OH sustituidos por acetilo no es muy grande.

Partiendo de estos resultados se limpió de manera más efectiva la superficie de las fibras buscando mejorar el contacto con el agente acetilante para obtener mayor intensidad de la banda de $1715\text{-}1750\text{cm}^{-1}$. Por lo que se llevó a cabo el lavado con solución comercial de peróxido de hidrógeno, para eliminar las tintas remanentes sobre la superficie de las fibras, dando paso así al método B.

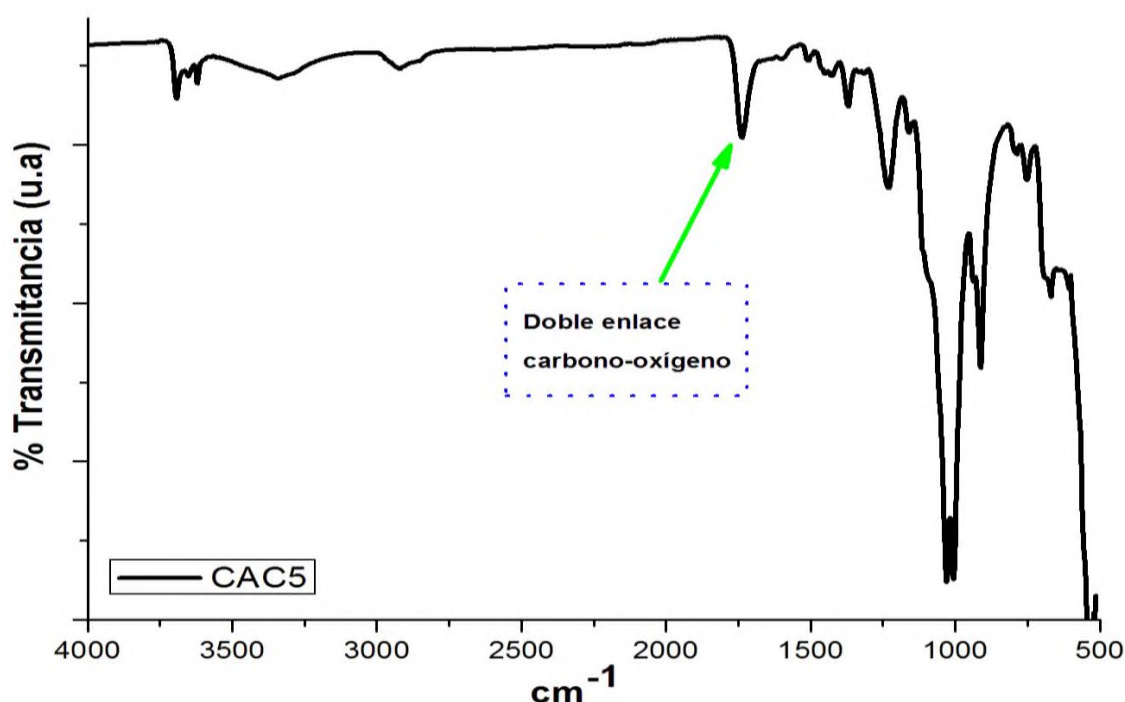


Figura 6.6.-IR de celulosa residual acetilada por método A, muestra CAC5.

6.2.2 Acetilación por método B

La Figura 6.7 muestra los resultados después de la acetilación de las fibras mediante el método B. Se pueden comparar las bandas que aparecen para las muestras acetiladas contra las bandas de los blanco: CIO00 y CIO0 como se puede ver una nueva banda alrededor de 1750cm^{-1} , la cual es característica de la presencia de grupos carbonilo en la muestras CLO2, CLO3 y CLO6. La muestra que presenta

mayor intensidad de banda fue CLO2, resultado de la relación 1/20 materia prima/agente acetilante. Curiosamente la muestra con relación 1/30 no presenta una mayor intensidad de la banda a 1750cm^{-1} , quizá esto se deba a la reacción entre el agente acetilante y la humedad de la muestra.

En la muestra CLO1 no aparece la banda del carbonilo mientras que en la muestra CLO2, se puede ver la banda del carbonilo, esto se debe a que se aplicó el doble de acetilante que en CLO.

Respecto a las muestras CLO1, CLO4 y CLO5 la intensidad de la señal de vibración del carbonilo es muy débil. Las muestras CLO4 y CLO5 son réplicas de las muestras CLO1 y CLO2 respectivamente. Las reacciones de este método mostraron comportamiento exotérmico, siendo CLO5 la muestra que liberó más calor y la que menor intensidad de las bandas en IR presentó. En el caso de las muestras CLO1 y CLO4, antes de ser sometidas a la reacción de acetilación parecían demasiado fibrosas y contenían humedad, esto pudo causar competencia con la celulosa por la reacción con el anhídrido acético. Lo cual indica que el tamaño de las fibras ejerce efecto negativo sobre la reacción de acetilación. Si la fibra es larga la reacción de acetilación no se lleva a cabo en gran cantidad pues no se observa gran intensidad de la banda de doble enlace carbono-oxígeno en el producto de la reacción. Esto porque las muestras de CLO1 y CLO4, CLO2 y CLO5, así como CLO3 y CLO6 son réplica de la misma reacción de acetilación se han comparado los espectros de IR de cada par de estas muestras para observar si la intensidad de la banda de carbonilo es constante o se incrementa conforme a la relación de reactivo acetilante utilizado. En la Figura 6.8 muestra los espectros para CLO1 y CLO4, mientras que en la Figura 6.9 muestra los espectros para CLO2 y CLO5, finalmente en la Figura 6.10 se compara los espectros de IR para CLO3 - CLO6.

La Figura 6.9 permite apreciar una banda de baja intensidad, en 3000cm^{-1} en la muestra de CLO2, esta banda se identificó como la vibración de carbono-hidrogeno

del grupo metilo. Esta banda en conjunto con la banda de 1750cm^{-1} denota que el producto de la reacción ha sido acetilado. Sin embargo, sería necesario hacer una curva de calibración de celulosa mono, di y triacetilada con el fin de determinar el grado de acetilación alcanzado y medirlo por IR.

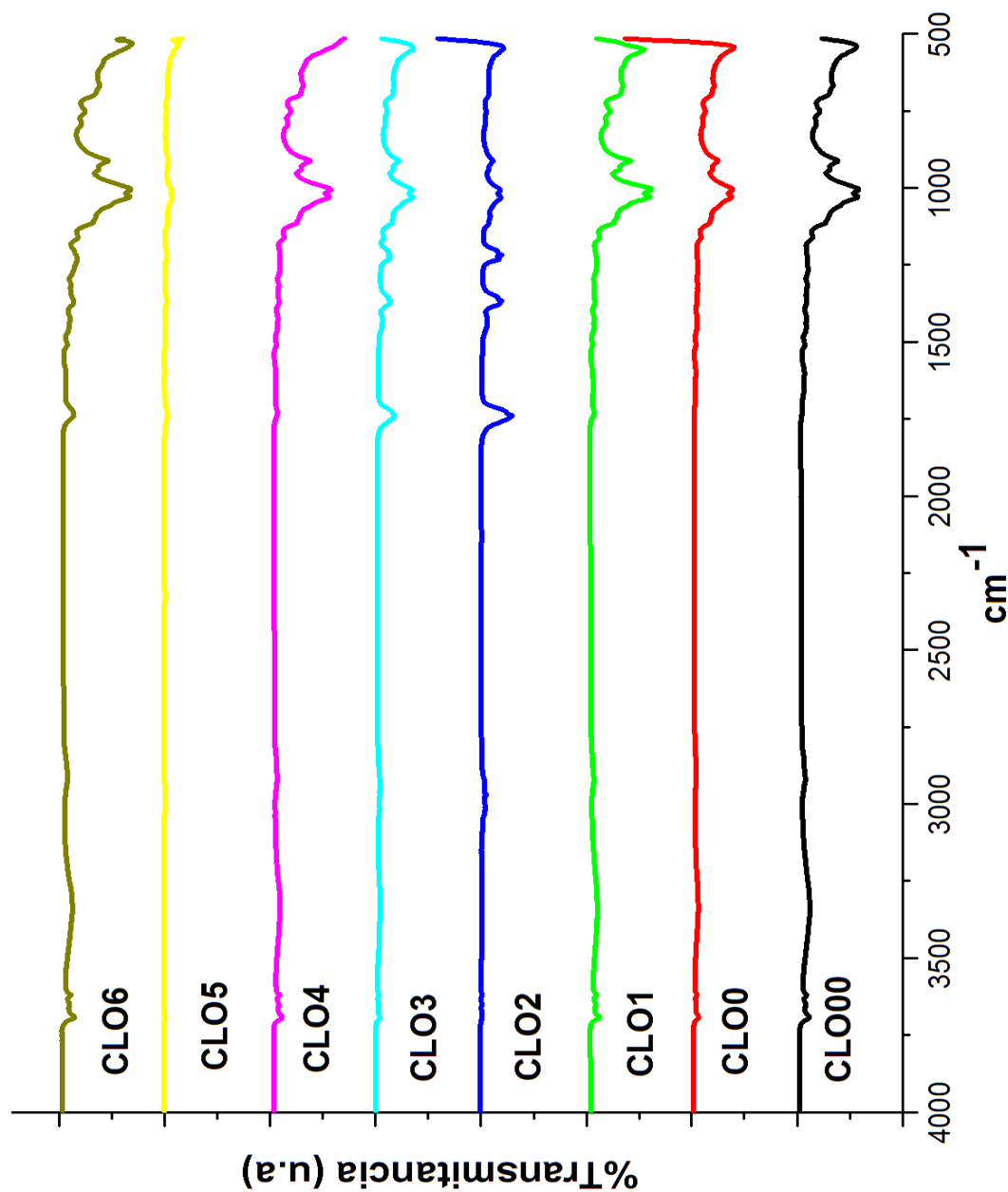


Figura 6.7.-IR de celulosa residual acetilada por método B y sus Blancos.

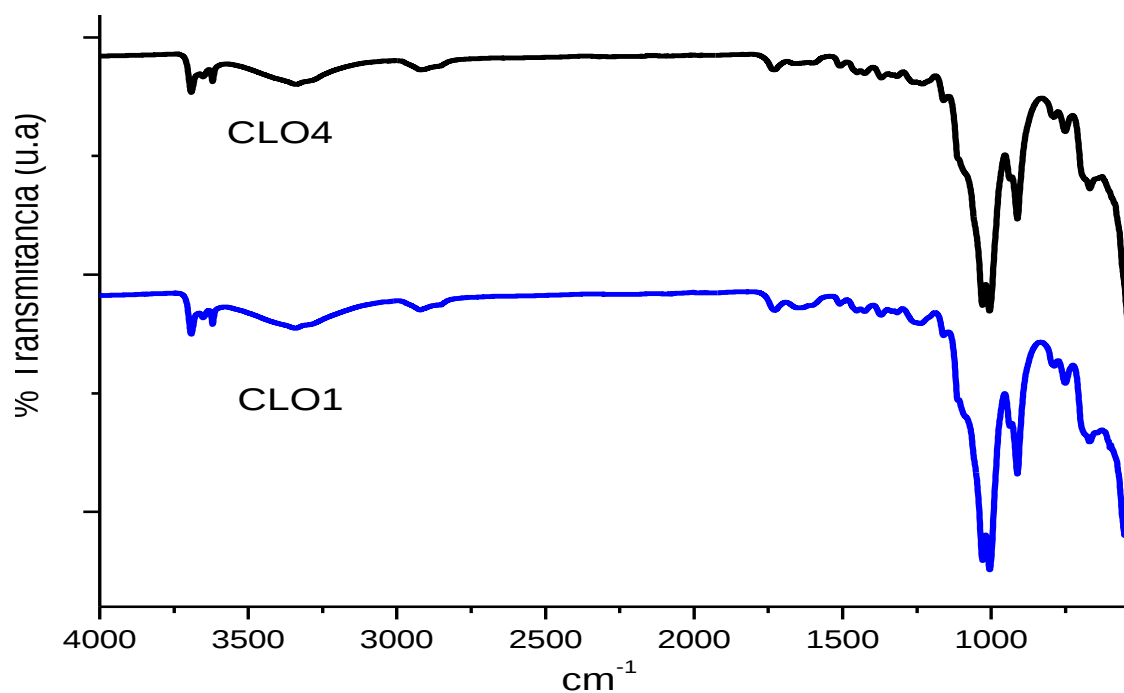


Figura 6.8.- Espectro de IR de CLO1 y CLO4.

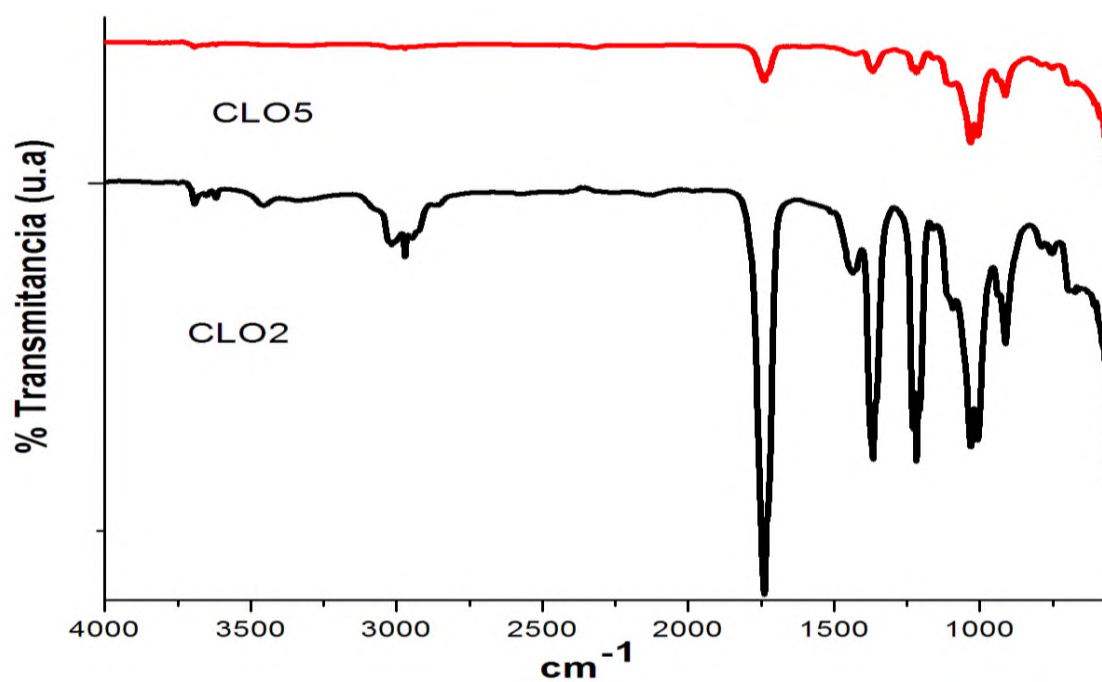


Figura 6.9.- Espectro de IR de CLO2 y CLO5.

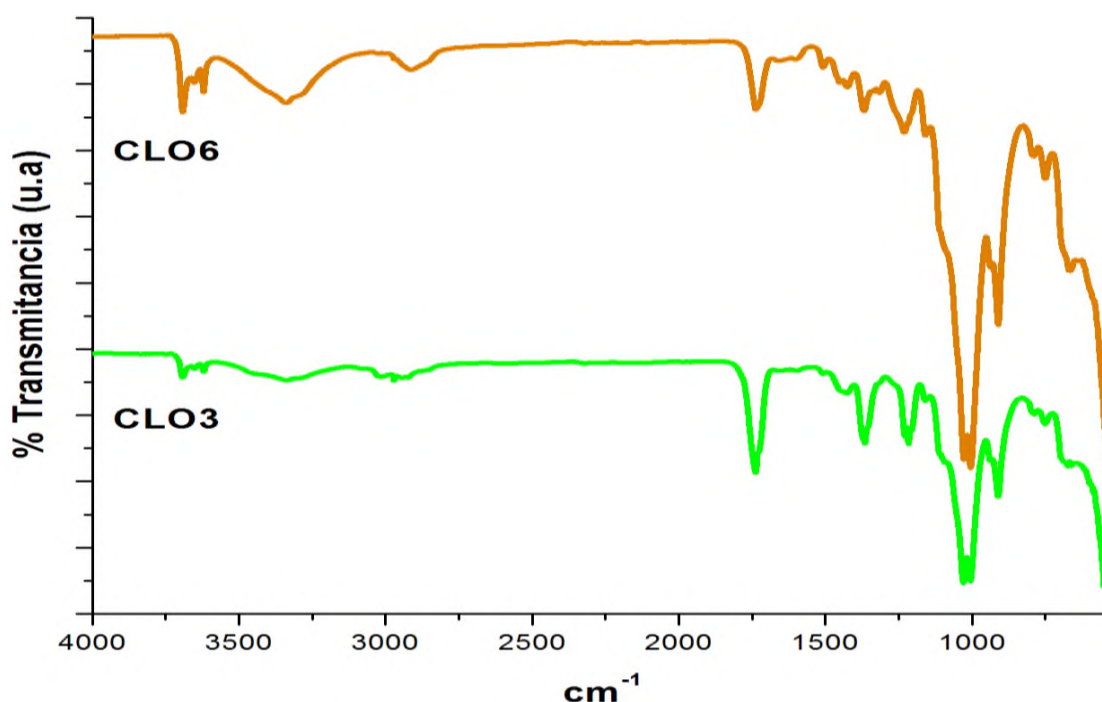


Figura 6.10.- Espectro de IR de CLO3 y CLO6.

En el espectro de la Figura 6.11 se puede observar que la celulosa residual lavada con HCl y H₂O₂ (CLO00) no presenta el pico característico de grupo carbonilo y además presenta dos bandas pequeñas a 3687 y 3618cm⁻¹, así como una pequeña banda ancha en 3351cm⁻¹. Mientras que la celulosa sometida a acetogel (CLO0) muestra las dos bandas pequeñas y la banda ancha no la presenta. Sin embargo, las muestras de celulosa acetilada de esta misma serie de experimentos (CLO2, CLO3) presentan una banda correspondiente a la interacción del doble enlace carbono-oxígeno.

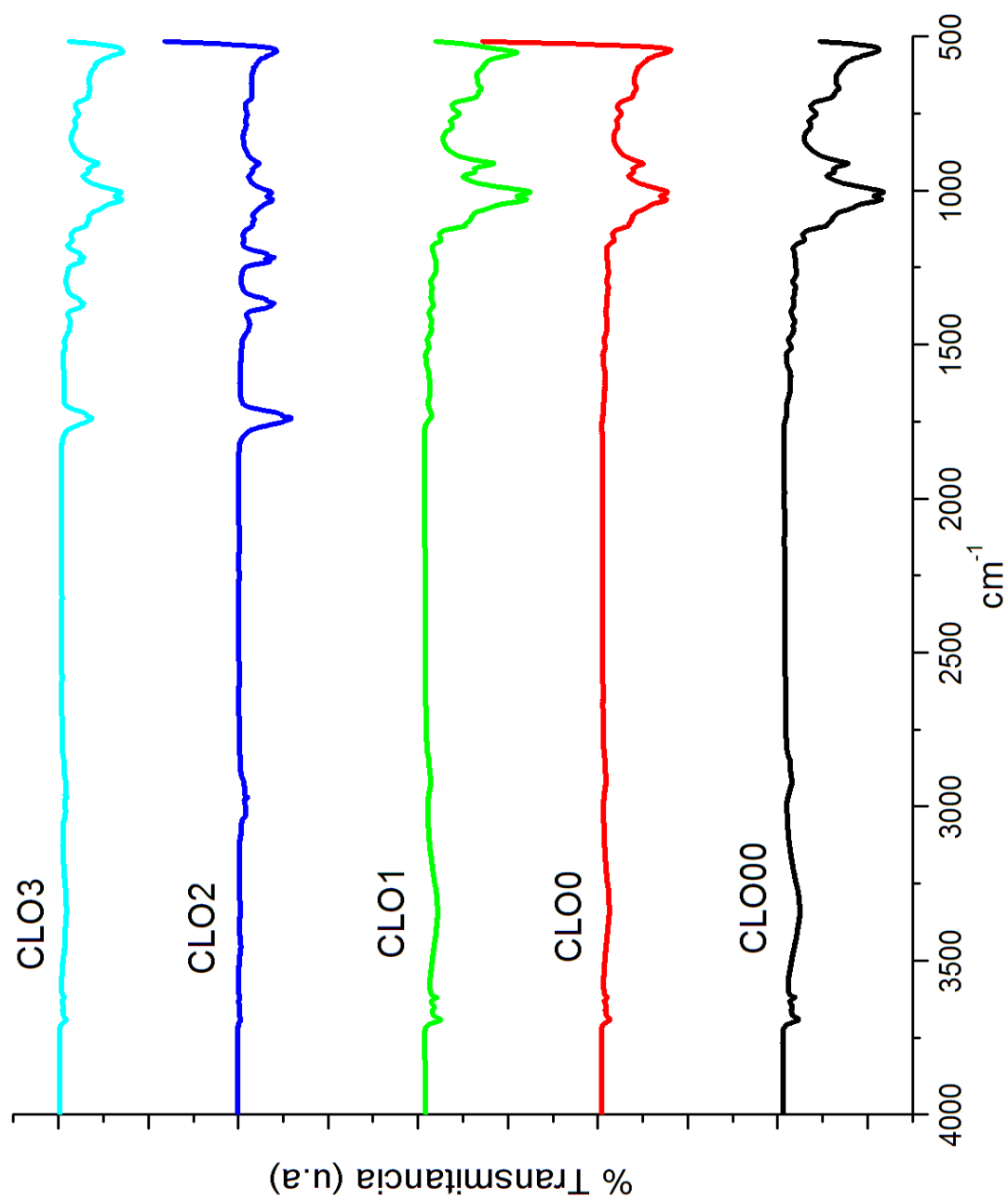


Figura 6.11.- IR de celulosa residual acetilada por método B y sus Blancos.

6.2.3 Acetilación por método C

La celulosa estándar es una muestra pura, de fibra media, estructuralmente más ordenada que la celulosa residual. En la Figura 6.12 se encuentran los espectros de las muestras acetiladas de celulosa estándar como productos del método C.

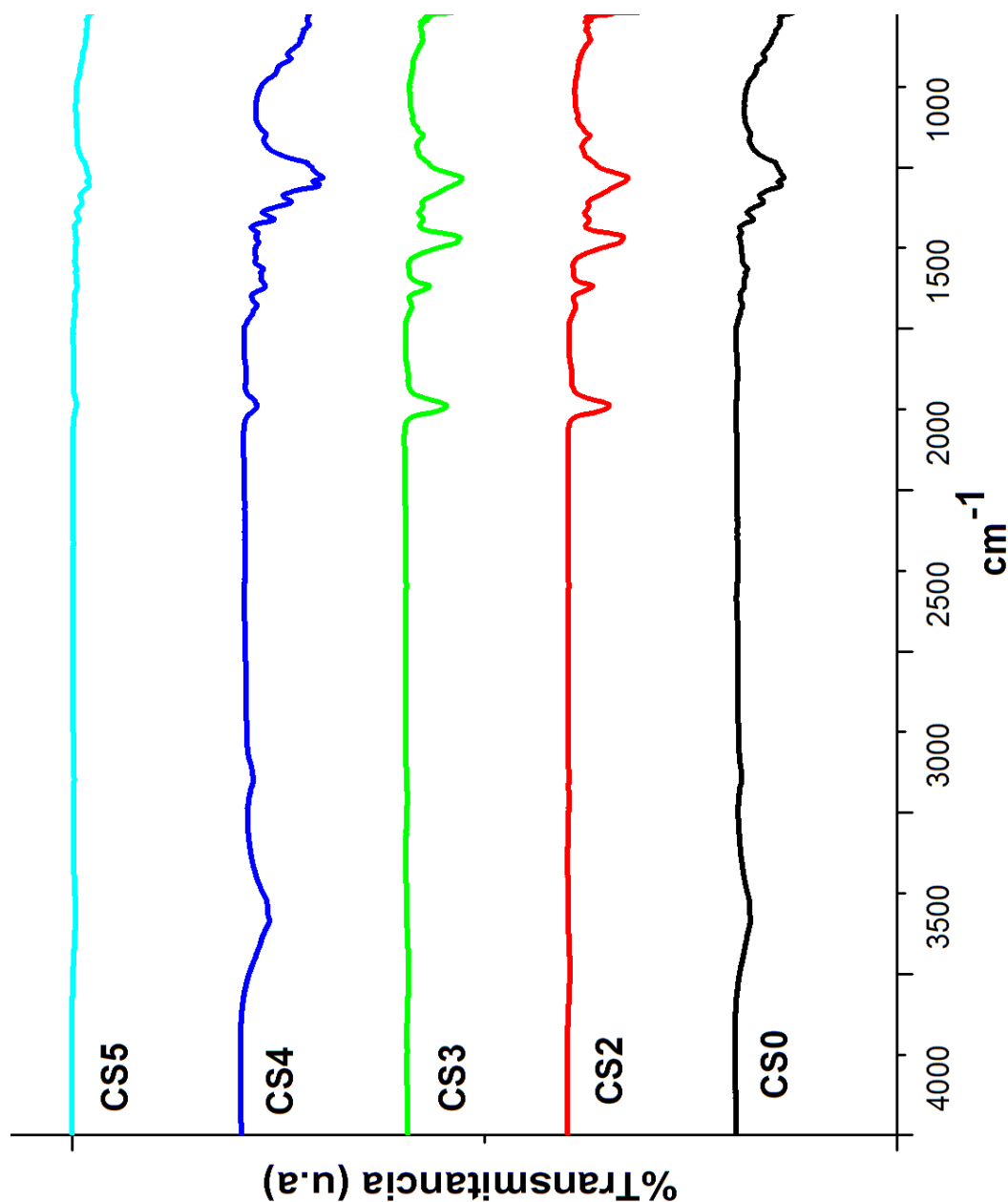


Figura 6.12.- IR de celulosa estándar acetilada por método C y su Blanco.

En la Figura 6.12 anterior se puede observar en la muestra de celulosa pura la presencia de un banda ancha de baja intensidad a 3325cm^{-1} , banda que en las muestras de celulosa acetilada (CS2, CS3 y CS4) no se observa pero se genera la formación de una nueva banda a 1740cm^{-1} la cual corresponde a la interacción del doble enlace carbono-oxígeno. La presencia de la banda en 3325cm^{-1} se debe a las vibraciones del enlace hidrógeno-oxígeno de los hidroxilos (OH) de la molécula de celulosa, los cuales al llevarse a cabo la acetilación son intercambiados por grupos cetona, disminuyendo la banda característica de hidroxilo y aparece la banda representativa de carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), a 1740cm^{-1} .

En el caso de las muestras CS4 y CS5, Figura 6.13, no se acetilaron debido a que estas muestras no fueron modificadas superficialmente por el proceso sol-gel, sino que la reacción con el agente acetilante se realizó directamente. Aún, en el caso de CS5 al emplear la mayor relación de agente acetilante, 1/30, no se logró acetilar la muestra. En CS4 se observa la formación de una banda de baja intensidad en 1740cm^{-1} , por lo que se cree que solo se alcanzó una acetilación parcial (muy pequeña) y todavía se puede observar la presencia de la banda en 3325cm^{-1} indicando hidroxilos presentes sin reaccionar. Las características de estas muestras permiten concluir que la limpieza y la modificación de la superficie de la fibra, previo a la reacción de acetilación, permite lograr la acetilación de la celulosa sin emplear un catalizador ácido.

Una vez que las fibras se acetilan van precipitando separándose de la solución, y se observa la banda de acetilo cuando se ha eliminado el exceso de anhídrido acético mediante el lavado.

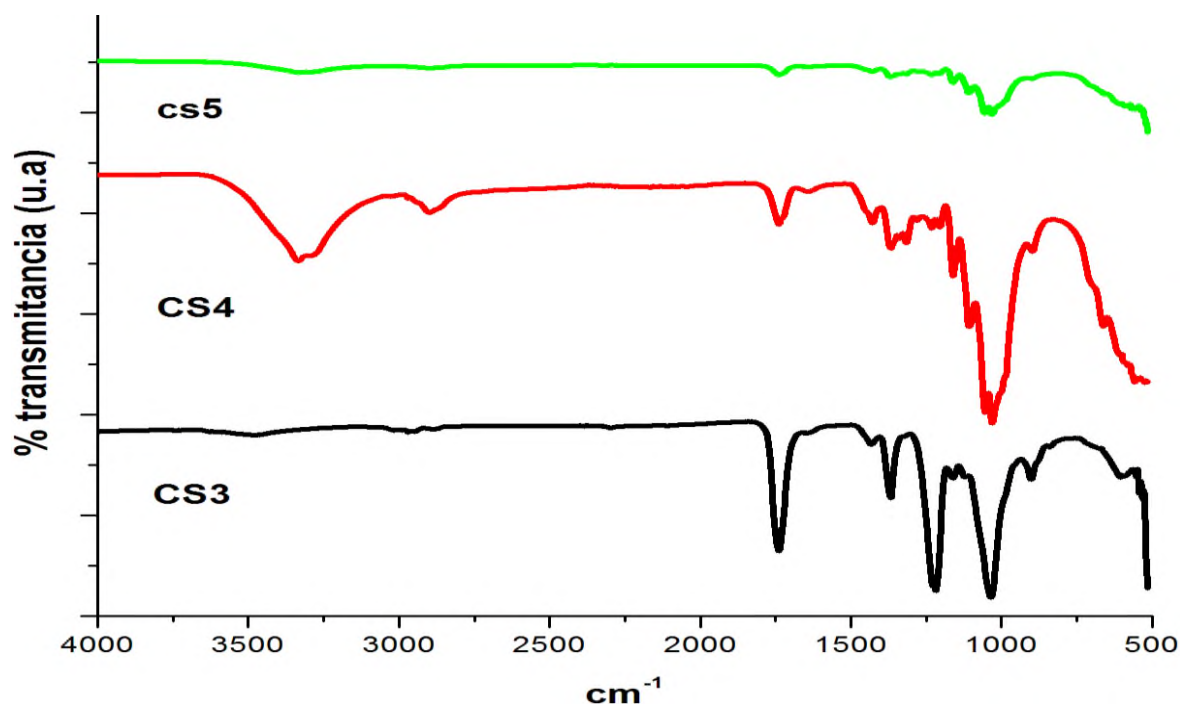


Figura 6.13.- IR de celulosa estándar acetilada por método C.

En la Figura 6.14 se comparan las muestras CS2, CAC2 y CLO2 obtenidas mediante los tres métodos de acetilación practicados. En el caso de CS2 la acetilación es mayor debido a que se trata de una muestra pura y más ordenada ya que la relación de agente acetilante con CLO2 es la misma 1:20, por eso presentan mayor resultado en la acetilación comparado con CAC2 que está en relación 1:10, otro factor es que CLO2 fue sometida en el tratamiento previo de la muestra a un lavado con H₂O₂ con lo cual la fibra quedó más limpia eliminando los restos de algunas tintas presentes en la fibra y aditivos del proceso de producción de papel.

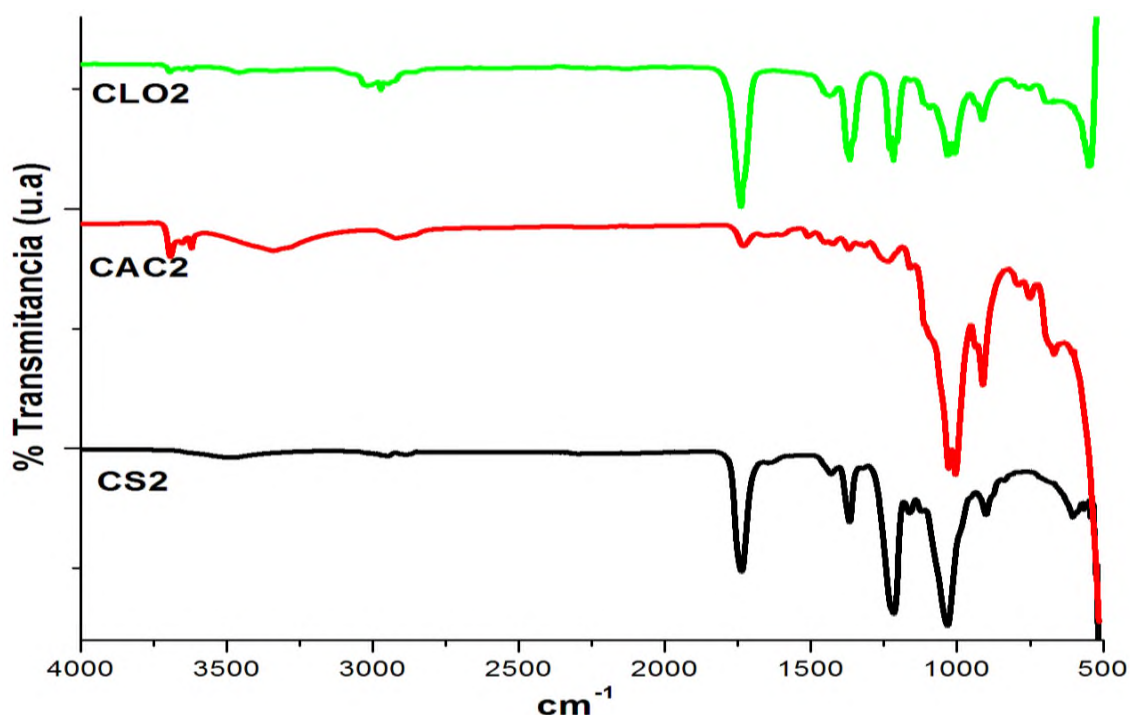


Figura 6.14.- Comparación de los IR obtenidos de los tres métodos empleados.

6.2.4 Cinética de Acetilación de Celulosa estándar y residual

Debido a que la fibra acetilada precipita del seno de la reacción de acetilación, no se puede medir claramente el proceso de acetilación de la celulosa estándar y residual por IR. Bajo estas circunstancias, se estudió la cinética de reacción, para ello se tomó muestra de la reacción cada 15 min, hasta 120 min (Tabla 6.1). A cada alícuota se le midió el IR inmediatamente. La cinética de la reacción de acetilación se llevó a cabo para las fibras de celulosa pura y celulosa residual lavada con HCl y tamizada en malla 80 por infrarrojo.

En la Figura 6.15 se muestran los espectros de infrarrojo para la cinética de reacción de la celulosa estándar, donde se puede observar la aparición e incremento de la intensidad la banda de 1715cm^{-1} atribuida a la interacción de doble enlace

carbono-oxígeno del grupo carbonilo y como disminuyen en intensidad las bandas del anhídrido acético de 1830cm^{-1} y 1761cm^{-1} . La Tabla 6.1 señala las muestras correspondientes a cada tiempo elegido para la celulosa estándar de sigma y para la celulosa residual.

Tabla 6.1.- Relación de tiempos para la cinética de acetilación de celulosa estándar y residual.

Tiempo	Celulosa estándar	C. residual (malla 80)
0	Cel0	CAC80.0
15	Cel15	CAC80.15
30	Cel20	CAC80.30
45	Cel35	CAC80.45
60	Cel60	CAC80.60
75	Cel75	CAC80.75
90	Cel90	CAC80.90
105	Cel105	CAC80.105
120	Cel120	CAC80.120

A diferencia de la celulosa estándar la celulosa residual no se solubiliza en el anhídrido acético durante el transcurso de la reacción de acetilación, motivo por lo que se explica que en los espectros IR sólo observamos las bandas del anhídrido acético y las de la celulosa, pero no la formación de una banda nueva, como ocurre en la cinética de la celulosa estándar. Sin embargo, al término de la reacción de acetilación para la celulosa residual observó la formación de la banda en 1735cm^{-1}

en el espectro de IR, la cual corresponde al grupo carbonilo. Por lo tanto, la celulosa residual si fue acetilada al final de la reacción. Esto se observa en la Figura 6.16 al comparar el blanco=CAC80.0, correspondiente al tiempo cero que contiene anhídrido acético en mezcla con fibras de celulosa lavada con HCl, con las otras alícuotas de la cinética se encuentra la similitud entre estos espectros a lo largo del tiempo de la reacción pero la gran diferencia contra el espectro de la celulosa acetilada y seca, CAC80.

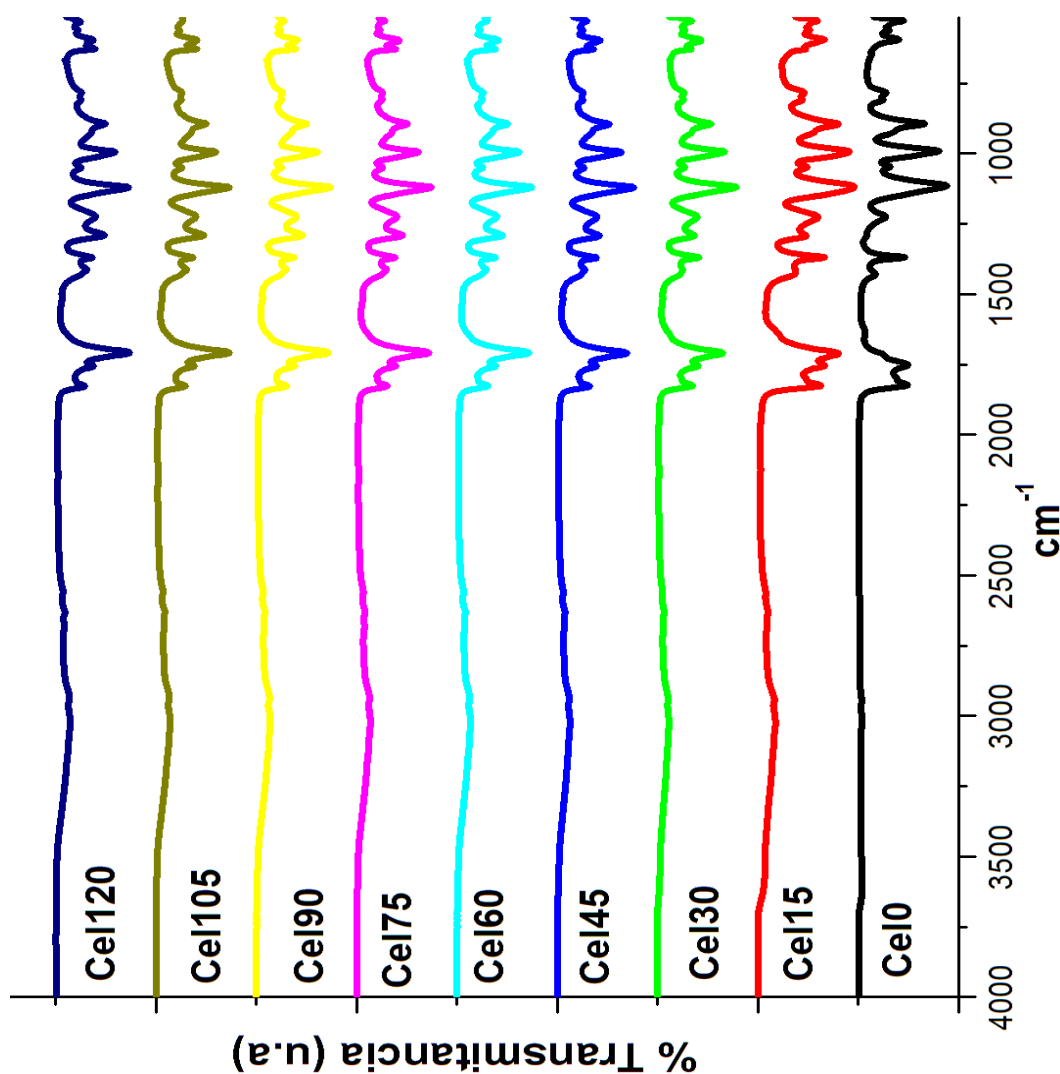


Figura 6.15.- IR de cinética de acetilación de celulosa estándar.

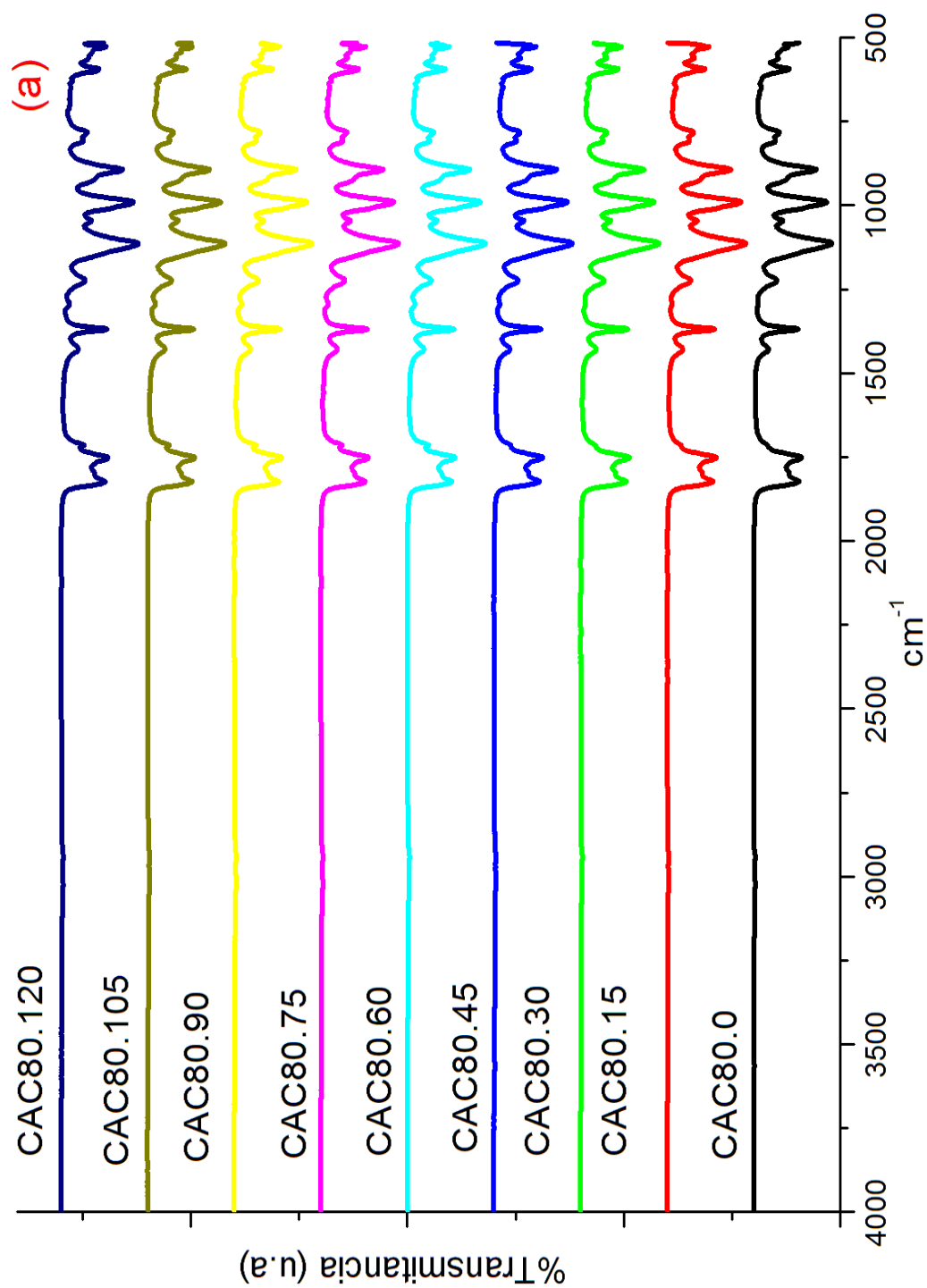


Figura 6.16 (a).- IR de cinética de acetilación de celulosa residual.

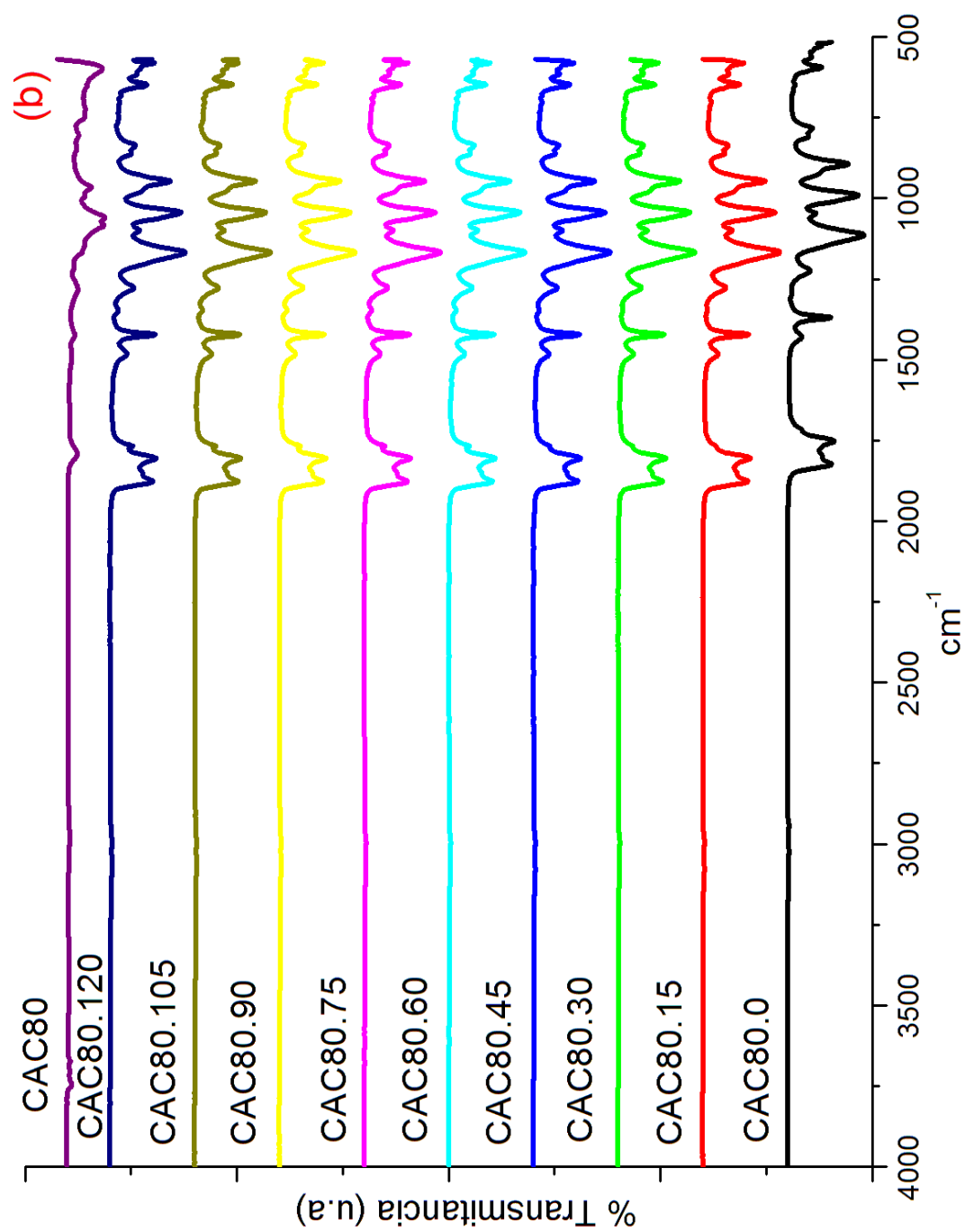


Figura 6.16 (b).- IR de cinética de acetilación de celulosa residual y de la fibra seca obtenida después de la reacción.

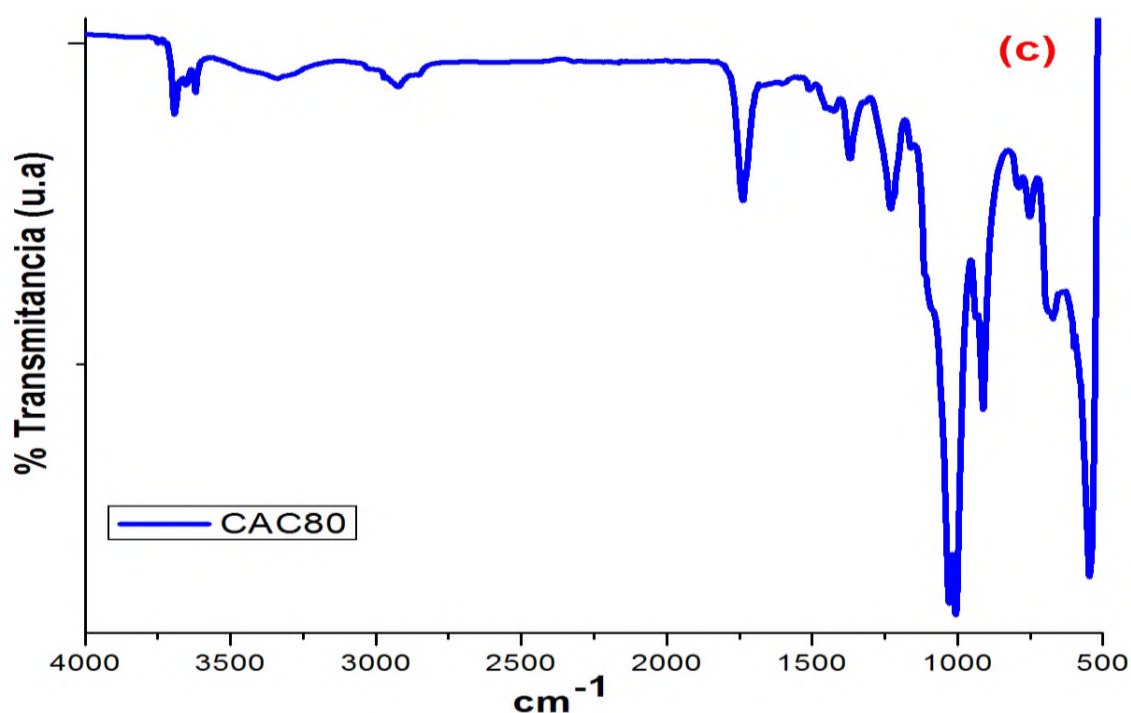


Figura 6.16.-Se comparan en la figura 6.16 (a), (b) y (c) en esta última se observa el IR de celulosa residual seco obtenido des pues de la cinética.

Por medio de los estudios de la cinética de acetilación de celulosa residual y de celulosa estándar por IR se ha comprobó la formación de la banda de vibración del grupo carbonilo característica del producto acetilado.

6.3 Difracción de rayos-X

En las Figuras 6.17 y 6.19 se muestra el patrón de difracción de las muestra acetiladas por el método A, mientras que en la Figura 6.20 se observan las muestras acetiladas mediante el método B y la Figura 6.23 muestra la graficas de las fibras acetiladas por el método C.

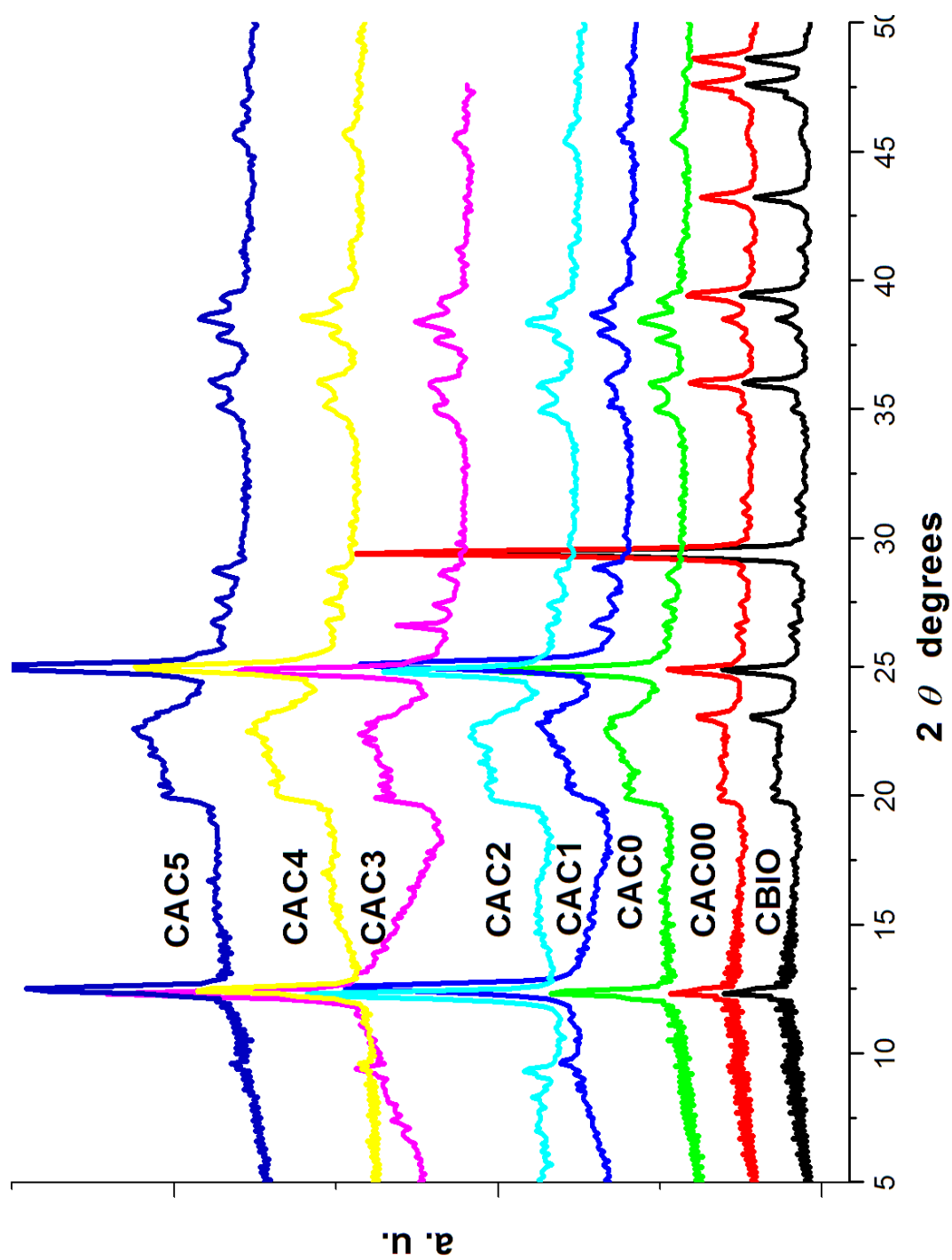


Figura 6.17.- DRX de muestras acetiladas por método A y sus Blancos.

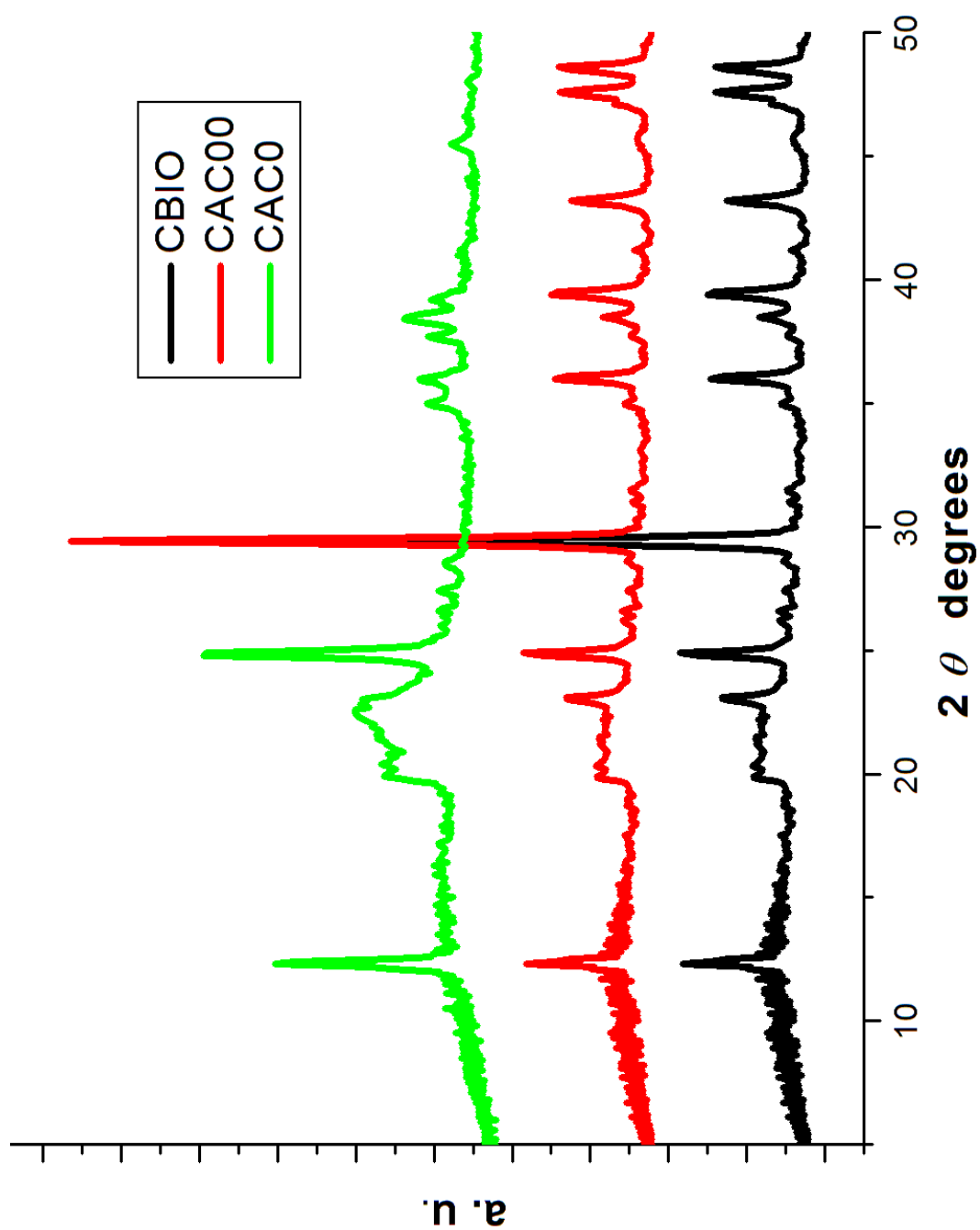


Figura 6.18. DRX de los Blancos del método A.

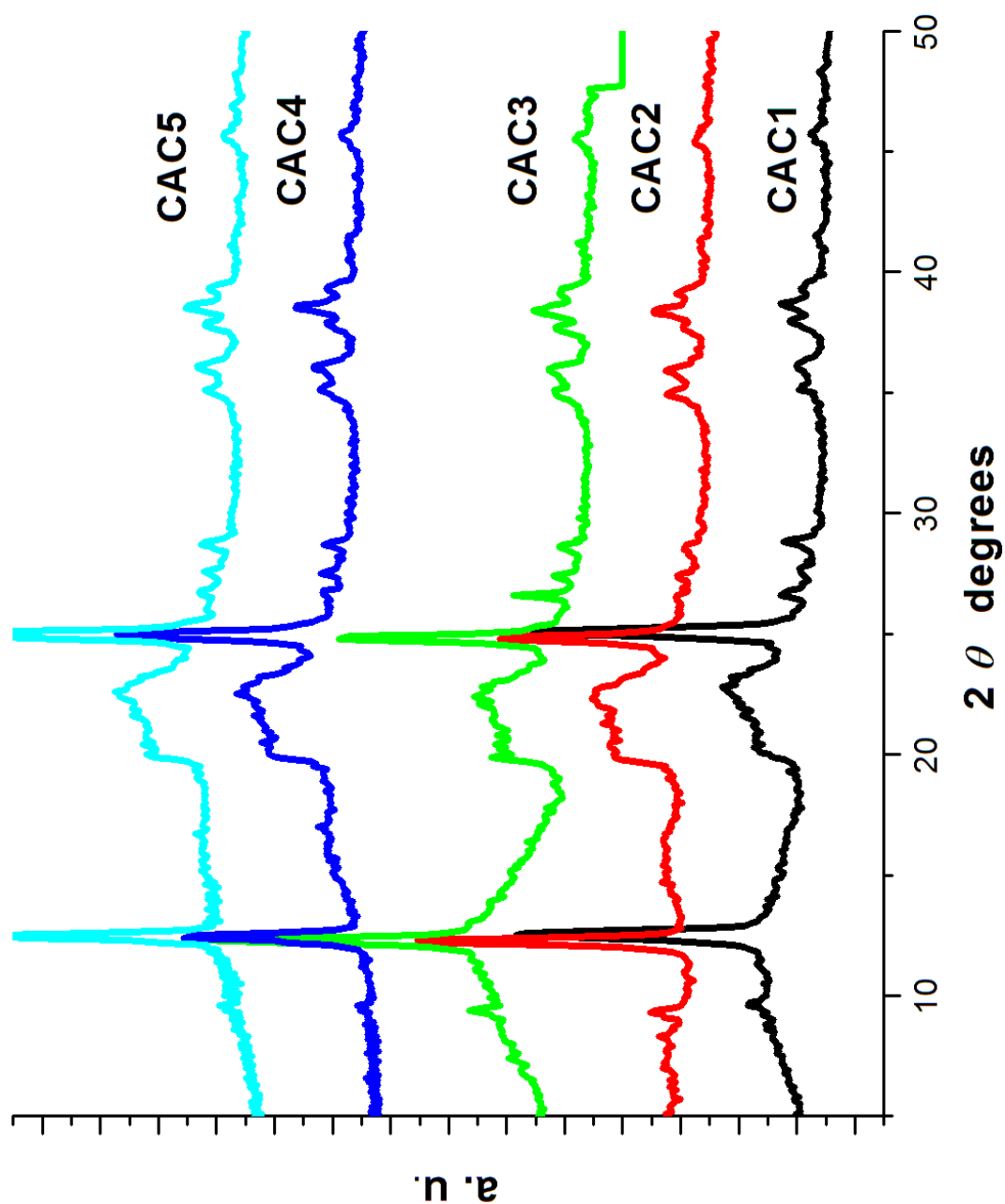


Figura 6.19.- DRX de las muestras del método A.

Los blancos CBIO y CAC00 (Figura 6.18) son la materia prima sin lavar con HCl y lavada con HCl, respectivamente en estas muestras observamos un pico en

29.42 grados, el cual no es observado en CAC0 que es la muestra a la que se le dio el tratamiento de acetogel.

En cuanto a las muestras acetiladas, sus picos de difracción son muy semejantes, los máximos de difracción se presentan en los picos observados alrededor de los 10 y los 25 grados, los cuales varían esencialmente en la intensidad del pico; los picos entre 26-29 grados también varían en la intensidad de la señal, se puede decir que la muestra CAC2 pareciera más ordenada que las otras muestras. Este comportamiento no homogéneo podría atribuirse a la falta de ordenamiento en la materia prima misma, no se está usando celulosa pura sino celulosa residual.

La Figura 6.21 contiene todas las muestras acetiladas por método B, donde se aprecia que CLO1, CLO2 y CLO3 son muy semejantes entre sí, mientras que CLO4, CLO5 y CLO6 no parecen exactamente la repetición de las anteriores, aunque las reacciones de las primeras muestras se repitieron en estas 3 últimas muestras. Comparando CLO1 y CLO2 podemos observar un pico de muy baja intensidad cerca de 41 grados en CLO1, que desaparece en CLO2. Pudiera atribuirse este comportamiento a la relación de agente acetilante empleado en un caso y en el otro, ya que en CLO2 se usó el doble de anhídrido acético que en CLO1. Esta observación se relaciona con las características de CLO00 y CLO0, ver Figura 6.22, donde podemos observar en CLO00 un pico muy cercano a 41 grados que en CLO0 desapareció. La diferencia entre CLO00 y CLO0 es el tratamiento por acetogel que recibió el último. De igual manera, podemos observar que los picos de CLO0 se han desplazado a ángulos menores, por lo tanto, la distancia interplanar que presenta CLO0 es mayor que aquella que presenta CLO00, como una consecuencia del tratamiento por acetogel empleando ultrasonido por 1 hora.

Al comparar las señales para CLO3, CLO6 y CAC4 podemos observar que son muy semejantes en cuanto a los picos que presentan y la intensidad de los mismos. Estos

resultados corresponden con la relación de agente acetilante empleado, en CLO1 y CLO4 es de 1/10 mientras que en CAC4 es 1/3.33.

Respecto a la relación de intensidad de los picos, aproximadamente a 12.5 y 25 grados, encontrados CAC4, CAC5, CAC3 y CAC2, podemos observar la variación en intensidad de estos 2 picos de acuerdo a la cantidad de agente acetilante empleado para cada muestra: 1/3.3, 1/4, 1/5, 1/10, en el mismo orden de las muestras. A menor cantidad de agente acetilante se encuentra mayor intensidad del pico a 25 grados y menor intensidad del pico a 12.5. En cambio a mayor cantidad de agente acetilante el pico a 25 grados disminuyó en intensidad y el pico a 12.5 la incremento quedando por encima de la intensidad del pico a 25 grados. Esta variación en la relación de intensidad de estos 2 picos va cambiando gradualmente en las muestras citadas. La intensidad del pico a 12.5 grados podría estar relacionada con la cantidad de grupos acetilo presentes en la fibra después de la reacción de acetilación.

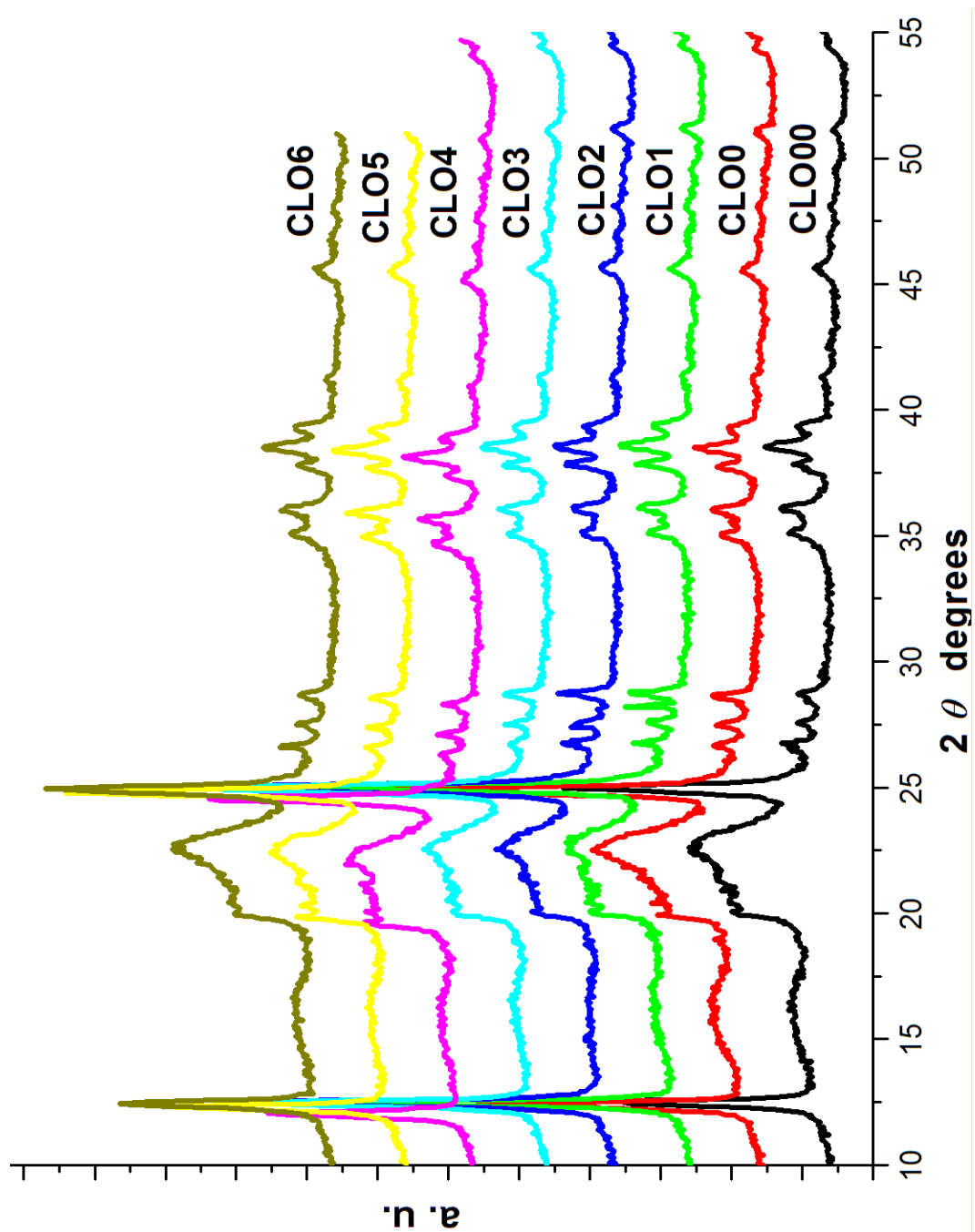


Figura 6.20-DRX de muestras acetiladas por método B y sus Blancos.

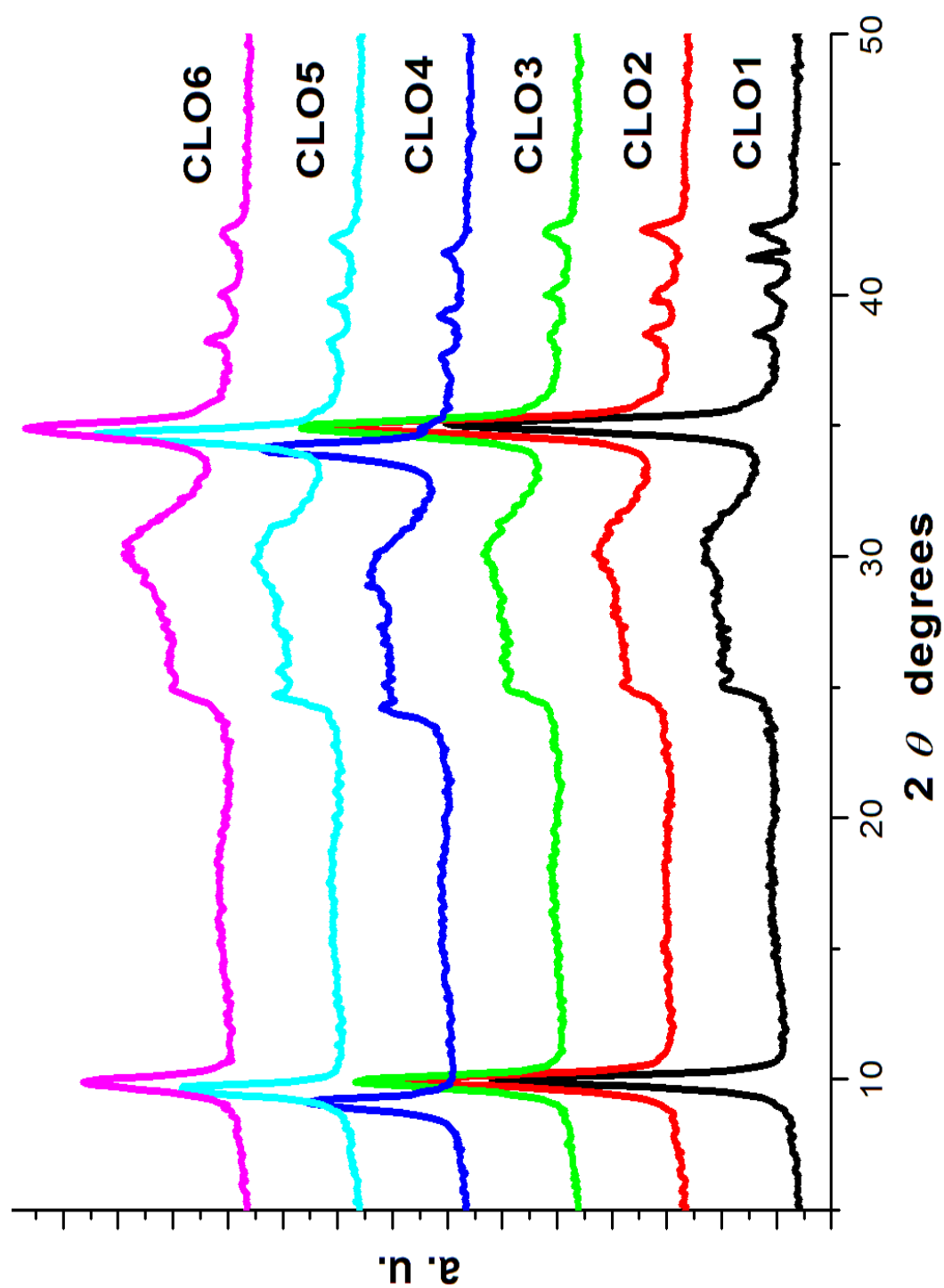


Figura 6.21.- DRX de las muestras del método B.

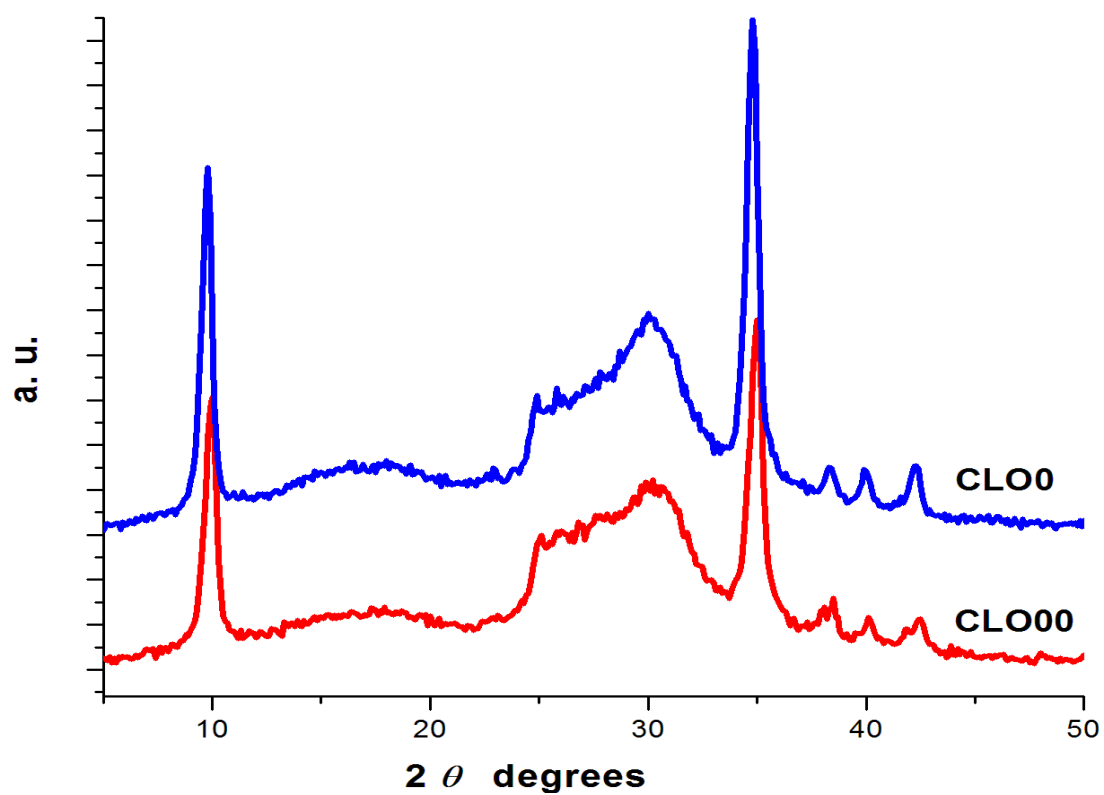


Figura 6.22.- DRX de las muestras Blanco del método B.

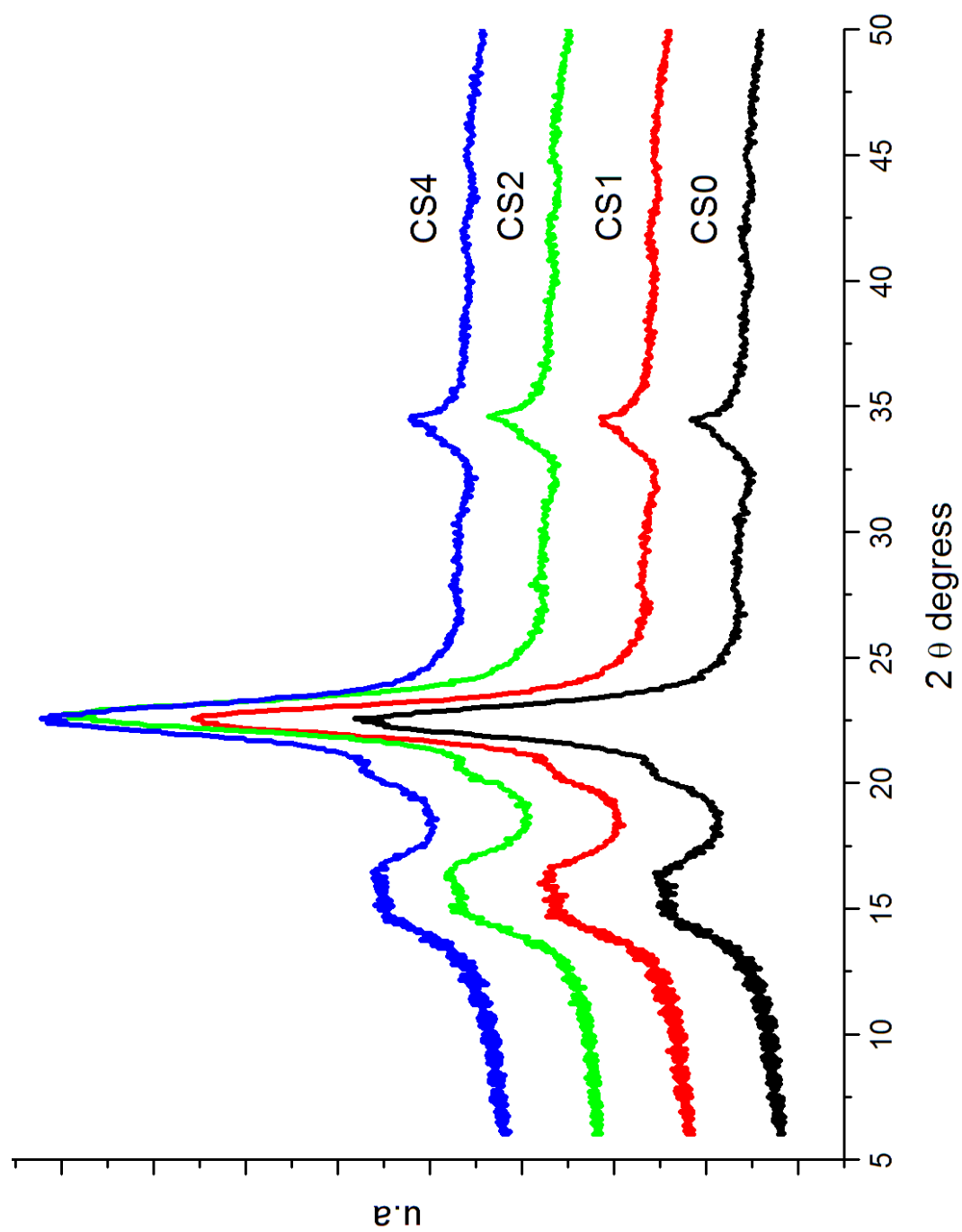


Figura 6.23.-Patrón de difracción de rayos X de muestras acetiladas por método C.

En la Figura 6.23 se pueden encontrar los patrones de difracción de celulosa estándar acetilada mediante método C comparados con el blanco de la misma celulosa sin acetilar (CS0). Se puede observar que los patrones de difracción de las muestras acetiladas se han desplazado hacia la derecha en comparación con el patrón de difracción de la celulosa sin acetilar (CS0), este comportamiento es notorio en las muestras CS2 y CS1. Al comparar estos resultados con los observados en IR, coincide que las muestras CS2 y CS3 demuestran mayor acetilación, aun cuando las muestras de CS4 y CS5 emplearon volumen doble y triple de agente acetilante. La razón por la que no se acetilaron estas muestras recae en no haber modificado la superficie de las fibras para este caso.

Se compararon los patrones de difracción de la celulosa Sigma Aldrich con los patrones de difracción reportados en la literatura y con los encontrados en la base de datos PDF números 502241, 030289, 030226, 030223, 030203, 030199, 030021, 472462, y con la referencia 4. La celulosa sigma que se empleó como estándar en este proyecto no corresponde o coincide con alguno de los patrones reportados en la literatura, esto es debido al ordenamiento de la fibra de celulosa, ya que los patrones de difracción reportados son de muestras muy cristalinas. Respecto a la celulosa residual, el patrón de difracción no corresponde con los reportados en la literatura ni con el patrón de la celulosa estándar debido a que estas fibras fueron utilizadas en el proceso de reciclado de papel, son más desordenadas y no son tan cortas como las de la celulosa estándar.

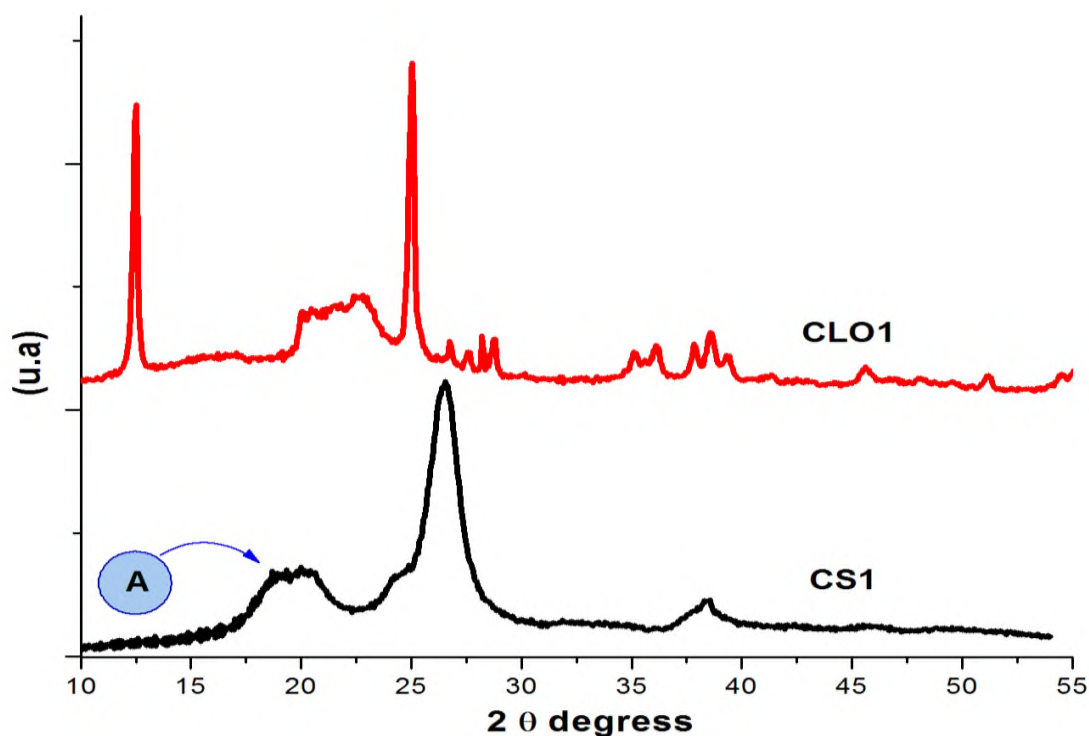


Figura 6.24.- Comparación de los patrones de difracción de CLO1 y CS1.

El patrón de difracción CS corresponde a la muestra de celulosa estándar. El pico etiquetado como A tiene una forma extendida, la asimetría del pico señala que contiene más de una señal y la extensión indica que las partículas son de tamaño muy pequeño y están desordenadas. Estos patrones de difracción se pueden observar en la Figura 6.24.

6.4 Microscopia Electrónica de Barrido

6.4.1 Blancos de celulosa residual

La morfología de las fibras de celulosa sometidas a la reacción de acetilación fue analizada con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo. Por otro lado, las muestras de fibra recibida como donación de la fábrica de papel también

fueron analizadas y su imagen se encuentra en la Figura 6.25, donde se puede observar la apariencia de las microfibrillas, de tamaño muy diverso, y la superficie de las mismas que no es del todo limpia, ya que se observan partículas espolvoreadas dándole cierta rugosidad.

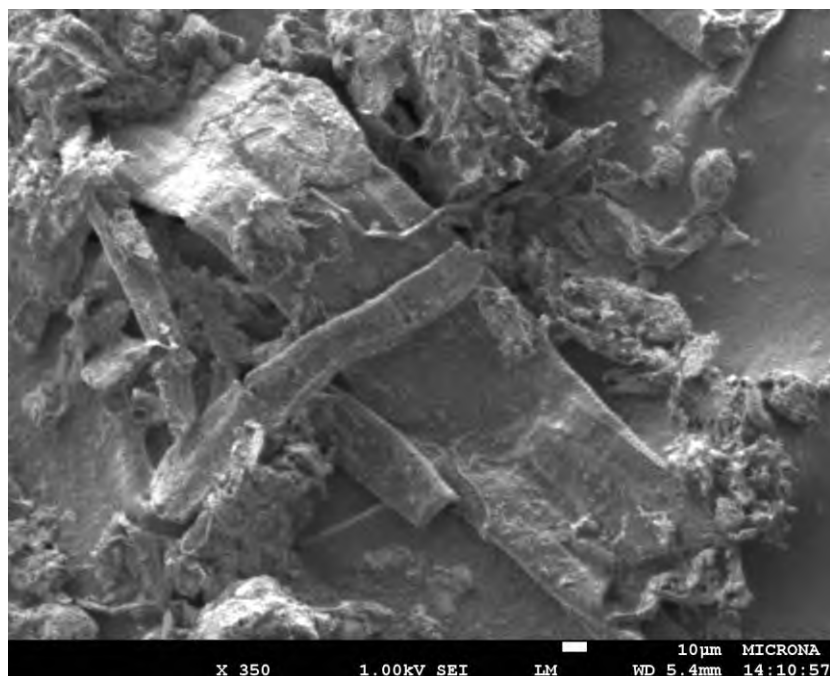


Figura 6.25.- Micrografía de celulosa residual CBIO x350.

En cuanto a la muestra CAC0, resultante del lavado con ácido clorhídrico diluido y tratamiento acetogel de las fibras de celulosa residual, se tiene la imagen de la Figura 6.26 donde se aprecia el tamaño de la microfibrilla, de tamaño irregular de alrededor de 60 micras de largo y 30 micras de ancho. Esta microfibrilla no muestra superficie espolvoreada sino más bien continua con algún poro, muy escasos.

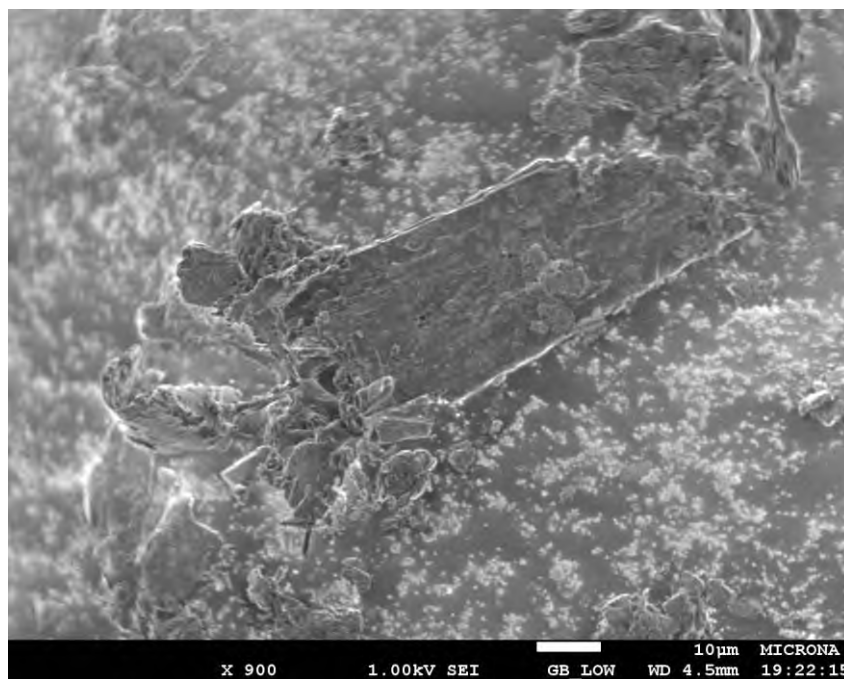


Figura 6.26.- Micrografía de la celulosa residual lavada con HCl y acetogel CAC0 x900.

6.4.2 Celulosa acetilada por método A

La Figura 6.27 muestra las micrografías de CAC2 obtenida por el método A de acetilación. En la Figura 6.27, A) se observan los bordes de algunas microfibrillas de celulosa y el contraste entre la superficie de las microfibrillas (más lisa) y la superficie de los agregación plástica (menos lisa), mientras que en la imagen B) se observa como una sábana arrugada a la superficie de la agregación plástica y el interior de la agregación plástica como pedazos de fibras que se han fusionado unos con otros y la superficie se va homogenizando, aunque se alcanzan a identificar algunos poros en esta superficie. La superficie homogénea se debe a la disolución de las fibras de celulosa en el reactivo acetilante y su posterior precipitación. Esta precipitación da lugar a una superficie de apariencia plastificada como una sábana

arrugada y lo que queda debajo de la superficie se ve como un conglomerado de partículas plastificadas, como fundidas entre sí ⁽⁵⁾.

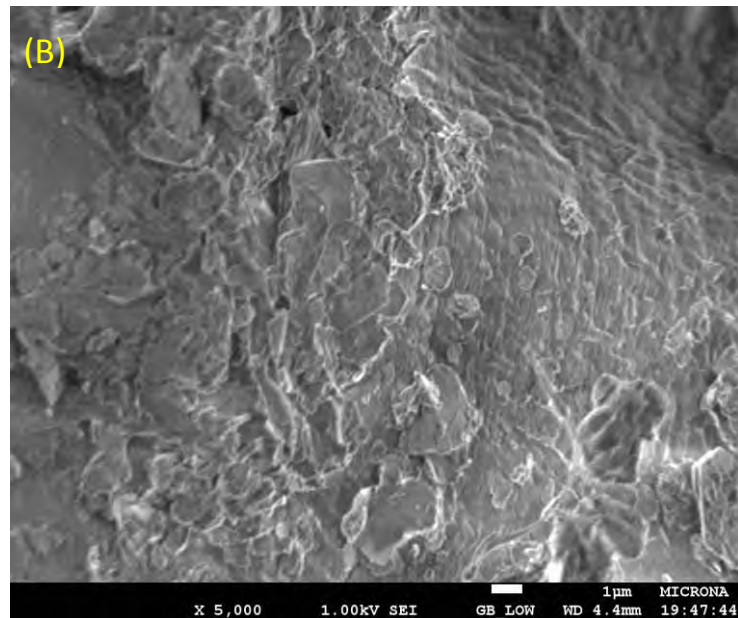
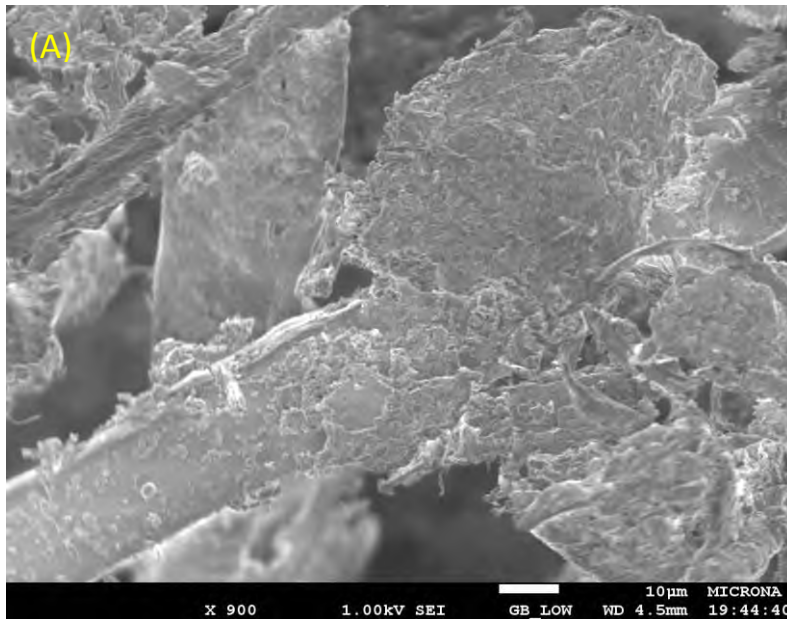


Figura 6.27.- Micrografías de A) CAC2 amplificación X900 y B) CAC2 amplificación X5000.

El análisis de la muestra CAC3, Figura 6.28, permite observar la superficie plastificada, como si las fibras se hubieran fundido y algunos fragmentos de superficie lisa, en la imagen B); mientras que en la imagen C) la morfología en la superficie se observa plastificada con zonas irregulares y escarpadas, debido a la precipitación de las fibras de la solución de reacción.

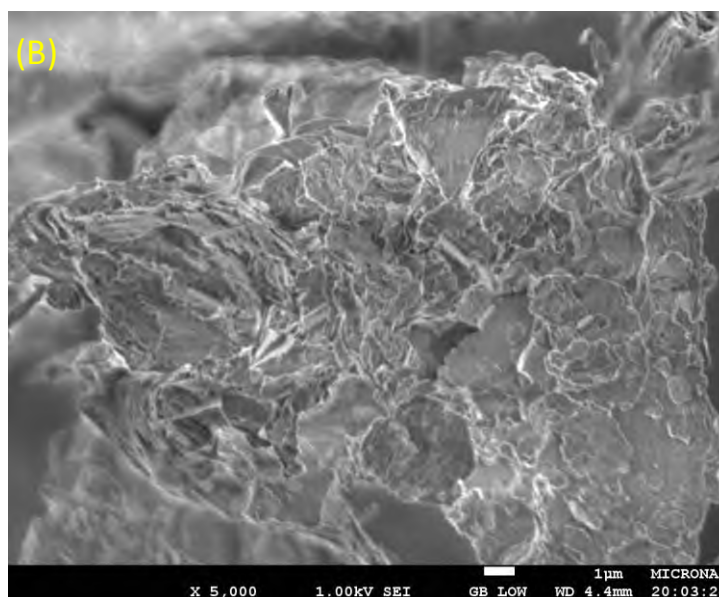
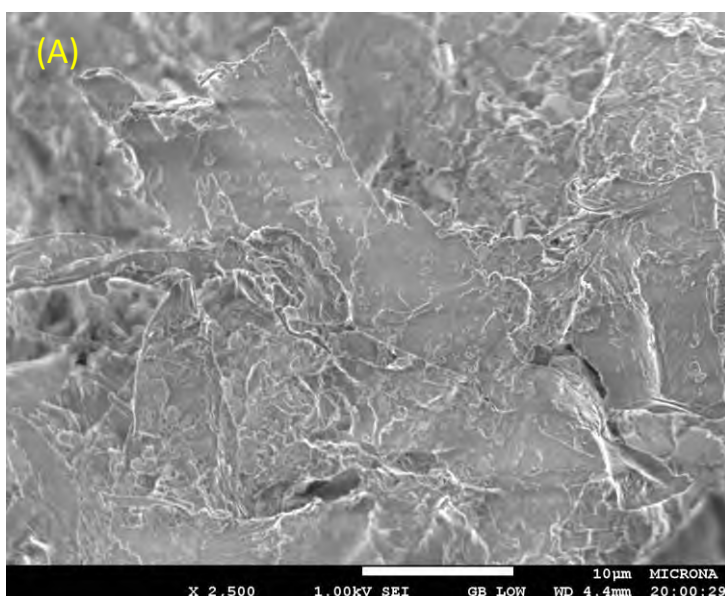


Figura 6.28.- Micrografías de A) CAC3 x2,500 y B) CAC3 x5000, del método A.

En las muestras de CAC4 y CAC5, Figura 6.29, en A) se observa una ampliación de X900 de CAC4 de las fibras que se alcanzaron a disolver y de este cúmulo sobresalen fibras de celulosa que no se alcanzaron a disolver antes de la precipitación de la muestra.

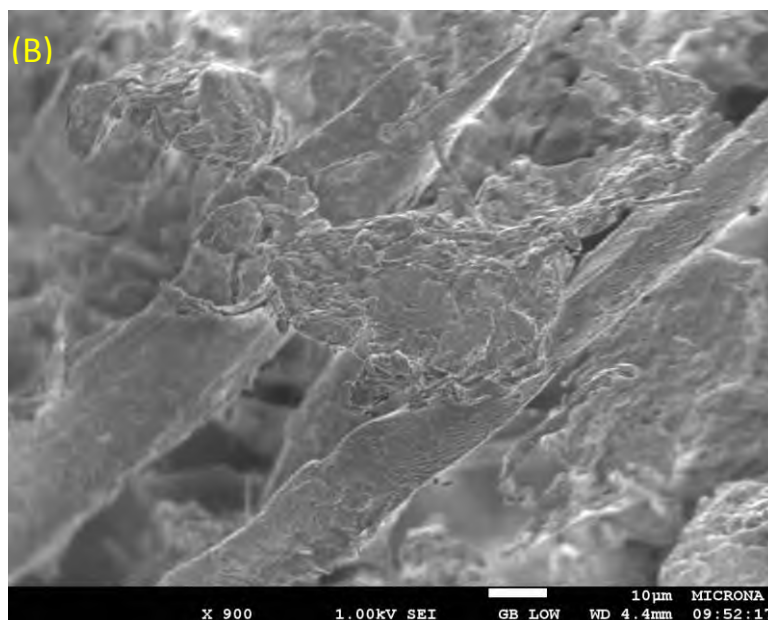
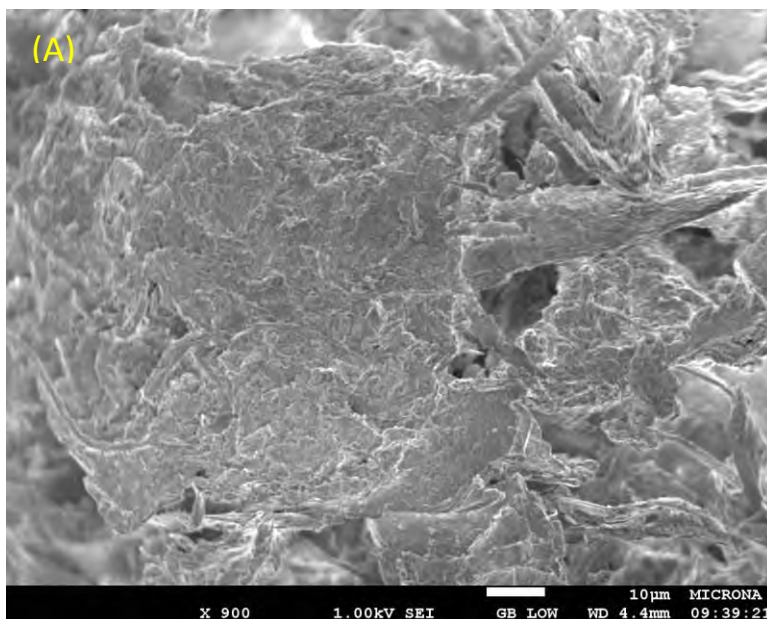


Figura 6.29.- Amplificación x900 de A) CAC4 y B) CAC5.

Respecto a la muestra de CAC5 se observan dos microfibrillas bien definidas de celulosa, con un cúmulo sobre estas microfibrillas.

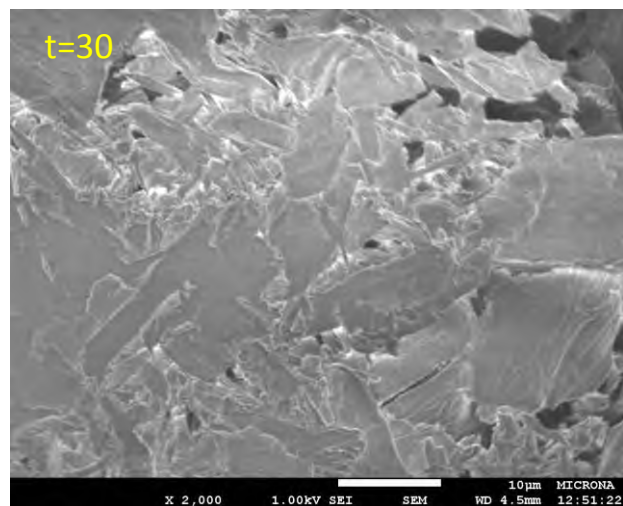
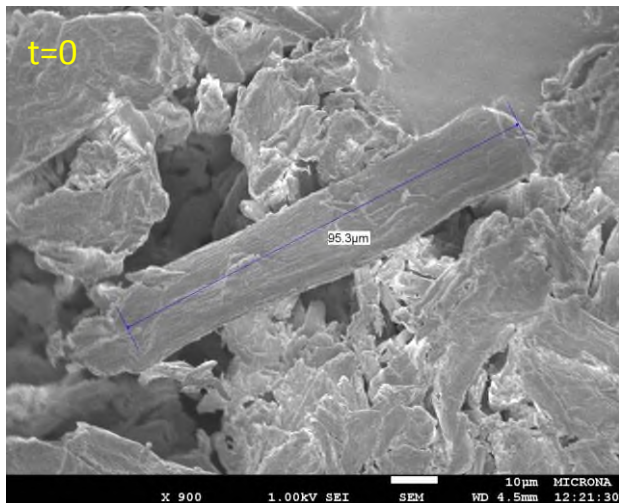
Al comparar las micrografías de CAC2, CAC4 y CAC5 en aumento de x900, podemos ver que la reacción que ha empleado mayor volumen de agente acetilante, CAC2, muestra precipitación de celulosa acetilada de manera más ordenada, como una sábana arrugada, mientras que CAC4, la reacción de menor volumen de agente acetilante, muestra mayor mezcla de microfibrillas con el conglomerado en la superficie de acetilcelulosa precipitada.

6.4.3 Cinética de acetilación de celulosa estándar y residual

Las alícuotas de la cinética de acetilación de celulosa estándar se caracterizaron por microscopia electrónica de barrido, y de por espectroscopía de infrarrojo. En las siguientes imágenes, Figura 6.30, se observan las micrografías de la acetilación de celulosa estándar detenida en un tiempo elegido de la reacción.

Al tiempo cero de reacción, podemos observar la microfibrilla de aproximadamente 100 micras de largo acompañada de muchas fibras más cortas. Al tiempo de 30min se observan algunas microfibrillas aglomeradas con otras, como un proceso de plastificación y se pueden observar partes homogéneas. En cambio en la alícuota de tiempo de 60min, ya no se distinguen microfibrillas de celulosa individuales, sino un mosaico de piezas que se han fusionado dando lugar a una superficie continua, esto se puede deber a que las fibras se disolvieron en el medio acetilante y precipitaron de manera ordenada. En la alícuota tomada al tiempo de 90min se observa que las fibras están fusionadas formando una sola capa, la cual presenta pequeñas fisuras, pero se puede observar que la superficie es más homogénea y continua. La última alícuota, de 120min de reacción, muestra que las

fibras están fusionadas formando una capa homogénea de superficie mucho menos escarpada que las muestras anteriores, más regular.



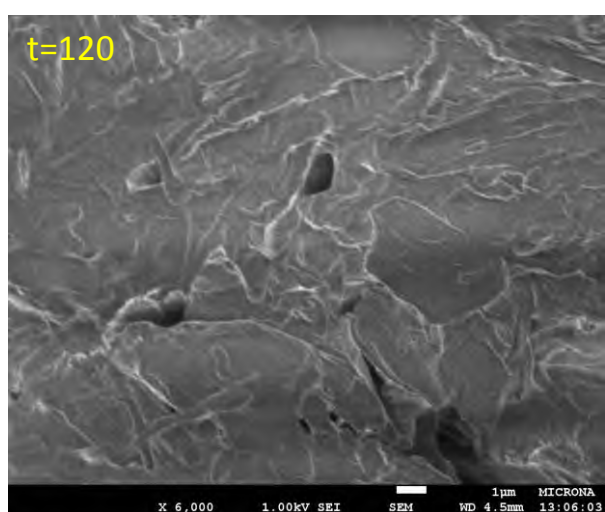
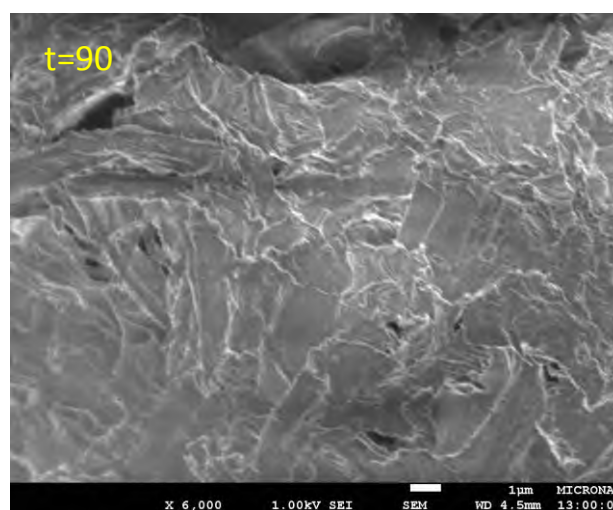
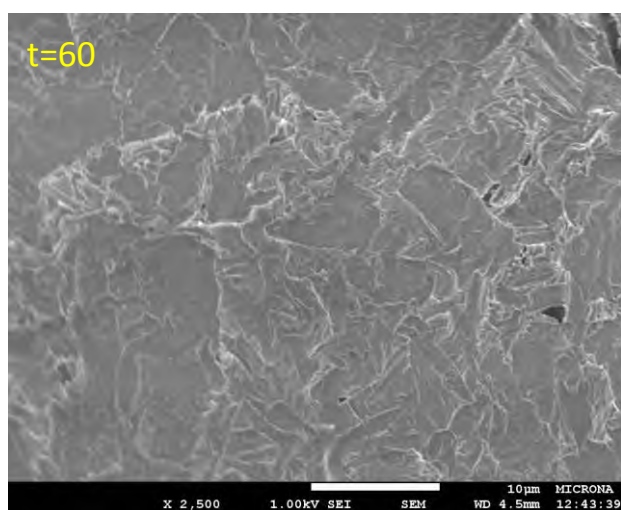


Figura 6.30.- Micrografías de la cinética de acetilación de celulosa estándar.

Por su parte, las micrografías de las muestras de la cinética de acetilación de celulosa residual se presentan en la Figura 6.31.

A diferencia de las fibras de celulosa estándar de sigma, se encuentran más desordenadas, así como las trazas de algunos compuestos químicos empleados en el proceso de producción de papel, por lo cual la celulosa residual no presenta el mismo comportamiento en la reacción de acetilación que la celulosa estándar. El comportamiento observado en los resultados de infrarrojo de la cinética de acetilación de celulosa residual se corrobora en las micrografías obtenidas por SEM; donde podemos observar que la celulosa a tiempo de reacción igual a cero se encuentra aglomerada debido a la estática de las microfibras tamizadas a malla 80; ya en la muestra de celulosa residual obtenida en un tiempo de reacción igual a 30min se observa como las fibras se van fusionando formando una pequeña capa sobre la cual se distinguen unas fibras de manera clara, las cuales están sobre esta capa. En la muestra tomada a los 90min de la reacción se puede observar como las fibras se fundieron o fusionaron formando una sola fibra una capa homogénea irregular y con algunas grietas en la superficie, pero ya no se distinguen fibras.

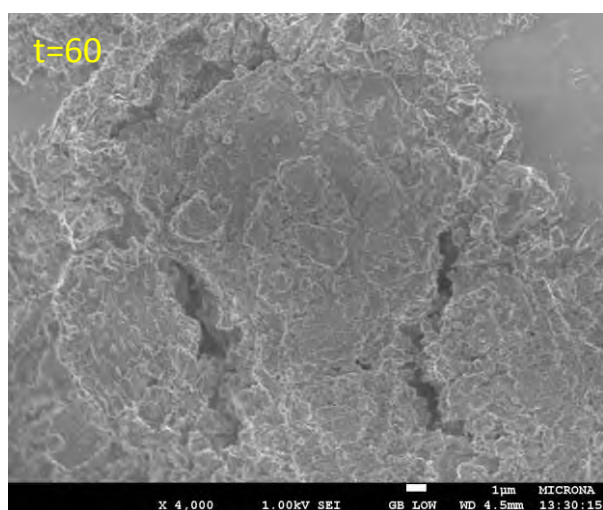
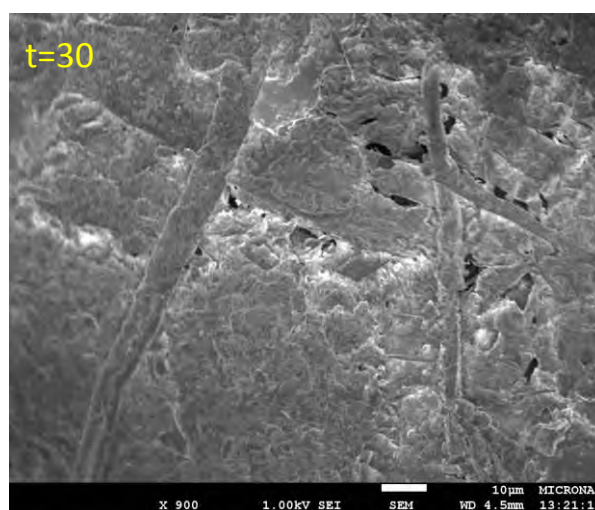
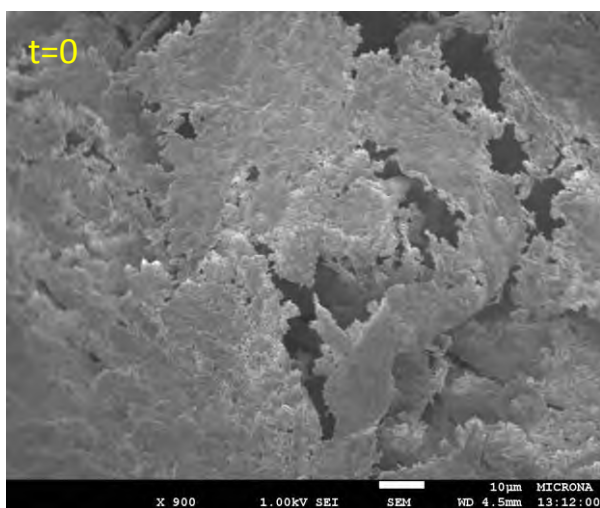


Figura 6.31.- Micrografías de muestras de cinética de reacción de la celulosa residual.

6.5 Análisis Térmico

El análisis termogravimétrico de las muestras de celulosa estándar de sigma (CS0), acetato de celulosa estándar de 30 mil monómeros (AC30), celulosa estándar acetilada por nuestro método (CS3), de la cinética de acetilación de celulosa estándar (CAC80.30, CAC80.60, CAC80.120), y de celulosa residual acetilada por 60min (R60), ha permitido determinar el porcentaje de peso perdido o ganado para cada muestra en función de la temperatura alcanzada.

La naturaleza energética del evento térmico se registra por medio del análisis térmico diferencial, conocido como DTA.

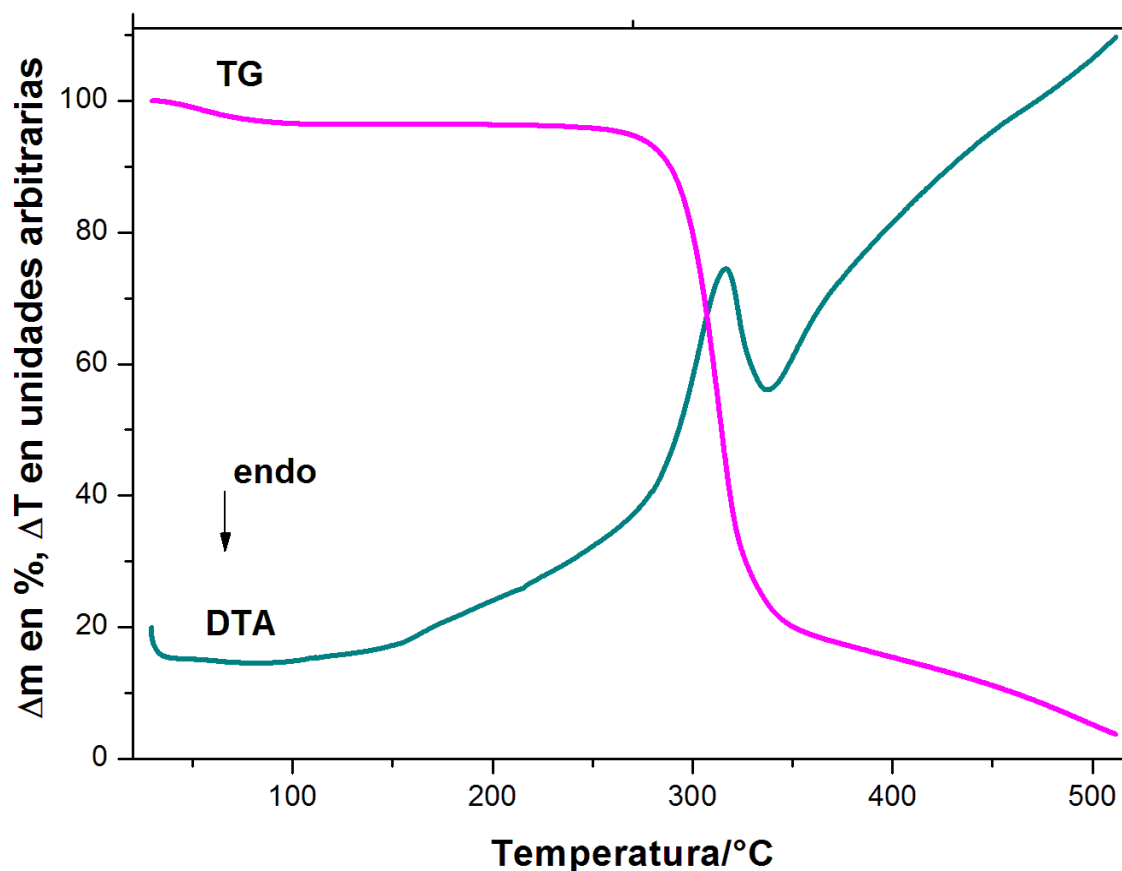


Figura 6.32.- TGA-DTA de celulosa estándar de sigma CS0.

La celulosa estándar de sigma (CS0) pierde peso debido a la humedad, a temperatura menor de 100 grados. Alrededor de 250 grados comienza a descomponer su estructura, acompañado de un evento exotérmico, y se acerca a su término a los 350 grados. La masa perdida es de 80% aproximadamente, aunque no se alcanza la descomposición total hasta los 500°C, debido a la atmósfera inerte aplicada, ver Figura 6.32.

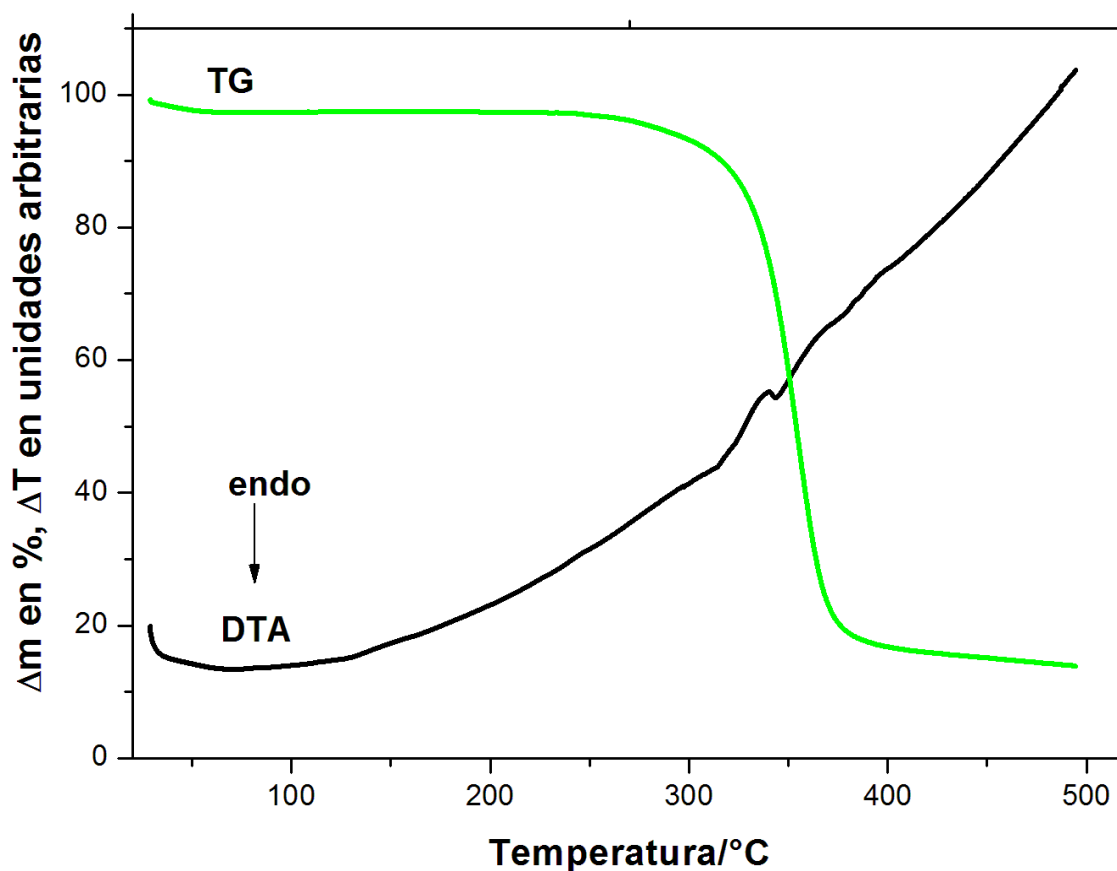


Figura 6.33.- TGA-DTA del estándar de acetato de celulosa AC30.

En cuanto al estándar de acetato de celulosa de 30 mil monómeros, se observa en la Figura 6.33 la pérdida de humedad típica, a menos de 100°C; mientras que la descomposición del acetato comienza a 250°C y termina alrededor de 400°C,

liberando cerca de 80% en peso. A diferencia del estándar de celulosa el estándar de acetato de celulosa requiere de mayor temperatura para liberar, aproximadamente, la misma cantidad de peso.

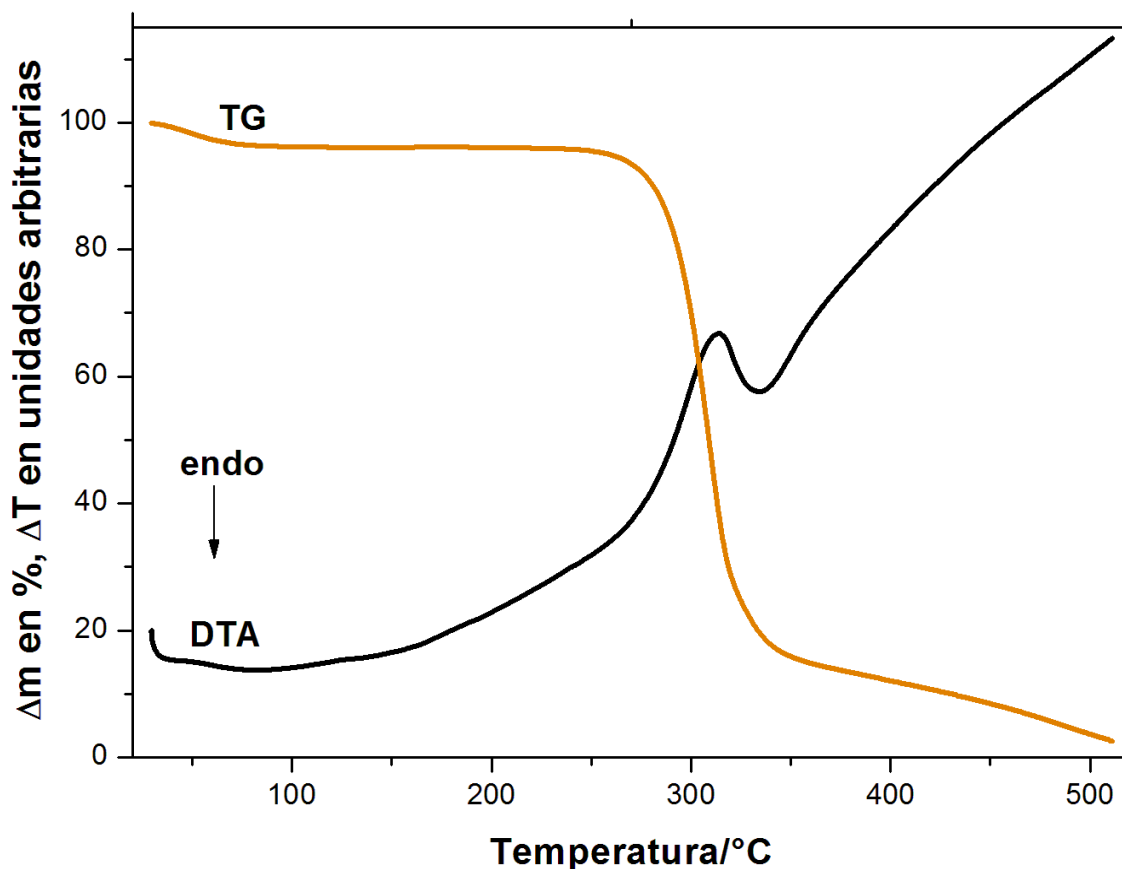


Figura 6.34.- TGA-DTA de celulosa estándar tras acetilación CS3.

Respecto al estándar de celulosa acetiladas por el método propuestos en este trabajo, se observa en la Figura 6.34 la pérdida de humedad típica, a menos de 100°C; mientras que la descomposición del acetato comienza a 250°C y termina alrededor de 350°C, liberando cerca de 80% en peso. Este comportamiento se asemeja mucho al del estándar de celulosa de la Figura 6.32. Las muestras CS1 y CS2 son igual a la

muestra CS3, ya que fueron realizadas a las mismas condiciones por lo que solo se decidió incluir a la muestra CS3 en este análisis.

En cuanto, a la serie de muestras de celulosa residual acetilada, por el método A y seguida a tiempo de reacción elegido, se presentan en lo sucesivo algunas muestras de esta cinética de acetilación:

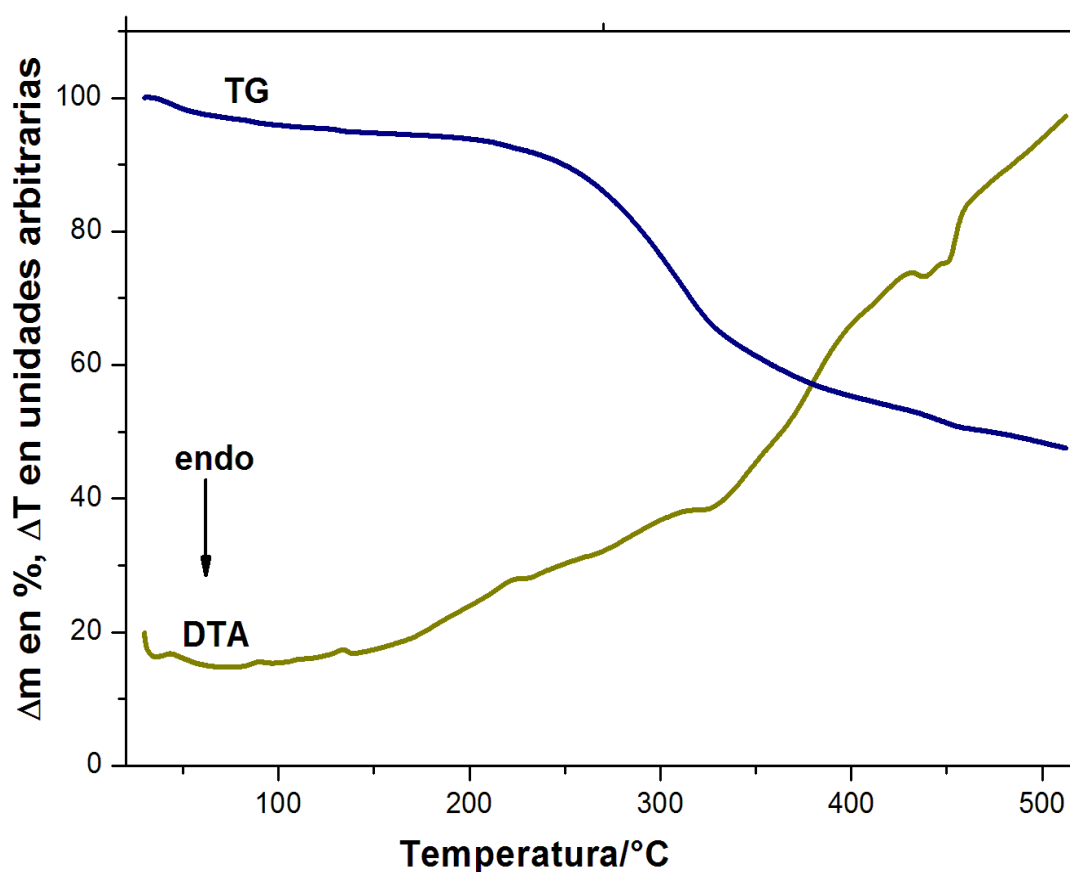


Figura 6.35.- TGA-DTA de celulosa residual CAC80.30.

La celulosa residual tamizada por malla 80 y acetilada durante 30min, CAC80.30 muestra pérdida de peso de aproximadamente 55%, hasta 500°C. En esta muestra la descomposición térmica inicia inmediatamente después de la pérdida de

humedad, típicamente a menos de 100°C, y ocurre de manera continua, aunque la mayor parte del peso se libera entre 200 y 350°C, Figura 6.35.

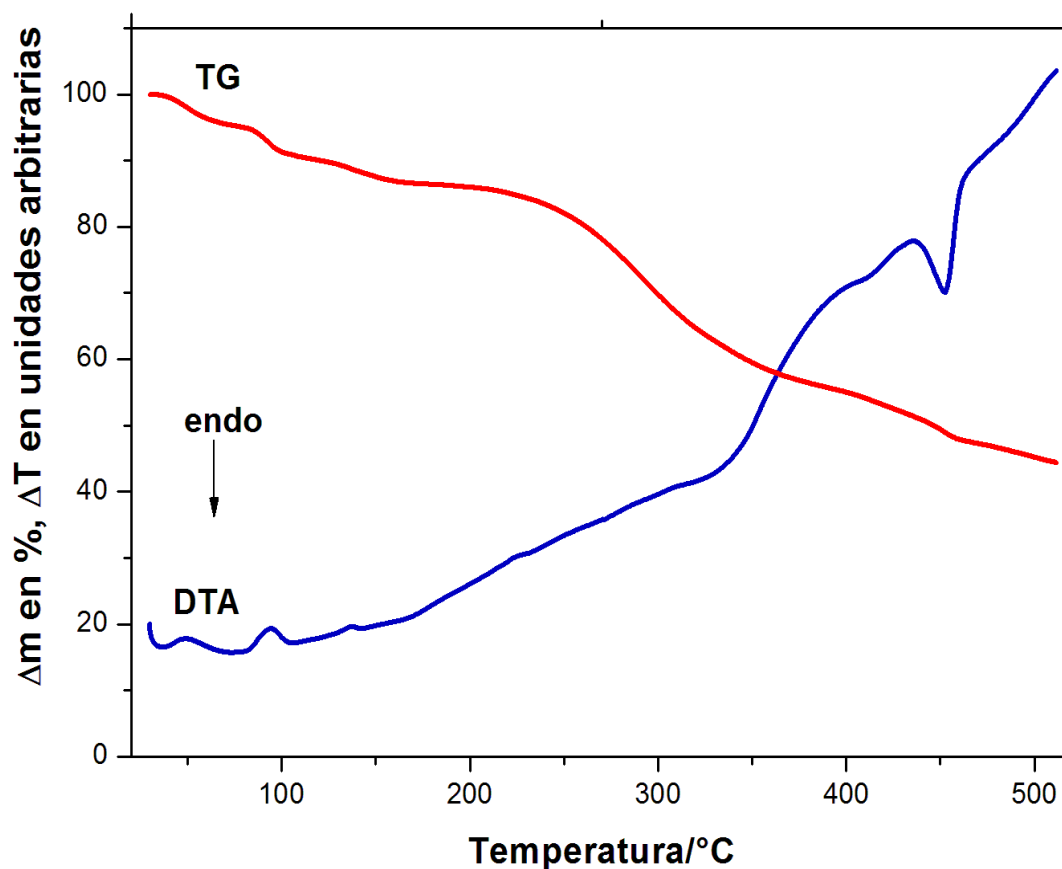


Figura 6.36.- TGA-DTA de celulosa residual CAC80.60.

La celulosa residual tamizada por malla 80 y acetilada durante 60min, CAC80.60 muestra pérdida de peso de aproximadamente 60%, hasta 500°C. Al igual que la muestra de CAC80.30, en esta muestra la descomposición térmica inicia inmediatamente tras la pérdida de humedad y ocurre de manera continua, aunque la mayor parte del peso se libera entre 200 y 350°C, Figura 6.36.

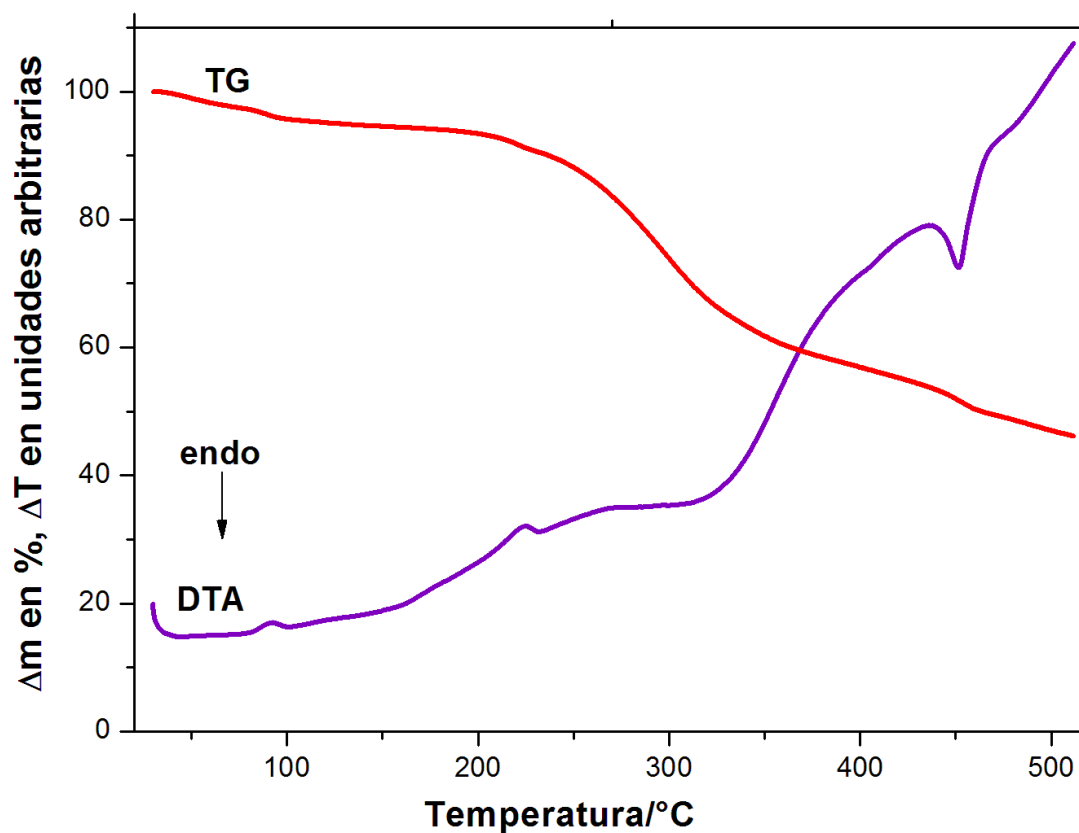


Figura 6.37.- TGA-DTA de celulosa residual CAC80.120.

La celulosa residual tamizada por malla 80 y acetilada durante 120min, CAC80.120 muestra pérdida de peso de aproximadamente 60%, hasta 500°C. Al igual que la muestra de CAC80.30, en esta muestra la descomposición térmica inicia inmediatamente tras la pérdida de humedad y ocurre de manera continua, aunque la mayor parte del peso se libera entre 200 y 350°C, Figura 6.37.

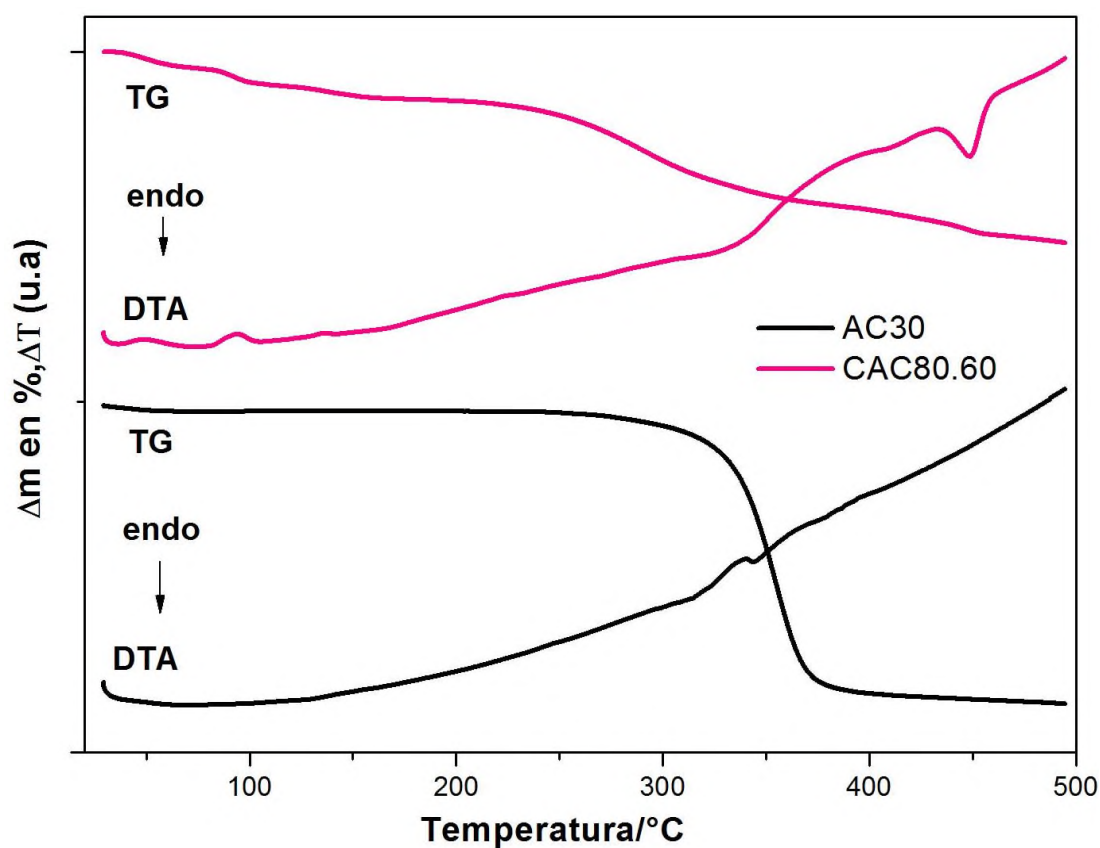


Figura 6.38.- TGA-DTA de acetato de celulosa estándar comparado con celulosa residual acetilada por 60 min.

Comparación el comportamiento de la temperatura de celulosa residual acetilada durante 60min y acetato de celulosa estándar se puede ver en la Figura 6.38. Se encuentra gran diferencia en la temperatura requerida para liberar la mayor cantidad de peso en dichas muestras. La muestra estándar se descompone de manera homogénea mientras que la muestra residual no lo hace así.

6.6 Referencias

- 18) Guerra-DellaValle D., Bello-Pérez L.A., González-Soto R.A., Solorza-Feria J., Arámbula-Villa G. **Efecto del Tiempo de Reacción en la Acetilación de Almidón de Plátano**. Revista Mexicana de Ingeniería Química. 2008. 7. 283.
- 19) Golachowski A. **Properties of Acetylated Starch Obtained from SO₂- Treated Starch Milk**. Electronic Journal of Polish Agricultural Universities. 2003. 6. 1.
- 20) Toledano Lamarea E. **Identificación de Compuestos Inorgánicos por Espectroscopía Infrarroja (I)**. Condiciones de trabajo y salud. 1988. 67. 34.
- 21) Zugeinmaier. Colloid and Polymer Sci, 1985. 264, 231.
- 22) Tang H., Guo B., Jiang H., Xue L., Li B., Cao X., Zhang Q., Li P. **Fabrication and Characterization of Nanocrystalline Cellulose Films Prepared Under Vacuum Conditions**. Celullose. 2013. 20. 2667-2674.

7. CONCLUSIÓN

Uno de los factores predominantes en el proceso de acetilación propuesto es la cantidad de agente acetilante utilizado en la reacción de acetilación respecto a la cantidad de fibra de celulosa. La relación 1:20 de celulosa-agente acetilante mostró los mejores resultados en este método de acetilación, como queda evidenciado por medio de los resultados de espectroscopía infrarrojo. A menor relación de celulosa-agente acetilante la banda de vibración de doble enlace carbono-oxígeno se ve muy débil en el espectro de infrarrojo.

Uno de los factores determinantes de la facilidad de acetilación de las fibras de celulosa residual es la limpieza de la superficie de las fibras y su modificación por acetogel y la completa ausencia de humedad en las fibras al inicio de la reacción de acetilación. La muestra que mejor resultado de acetilación presentó fue CLO2, la cual fue lavada con HCl y posteriormente con H₂O₂, este tratamiento permitió liberar la superficie de las fibras de cualquier contaminante y dejarla expuesta para reaccionar con el agente acetilante.

La fibra de celulosa estándar mostró los mejores resultados en la acetilación, siempre y cuando fuera sometida la fibra al proceso de acetogel.

De acuerdo a los resultados obtenidos podemos concluir que la modificación superficial de las fibras de celulosa residual después del lavado con ácido clorhídrico y peróxido de hidrógeno seguido del tratamiento por aceto-gel, permite lograr la acetilación de la fibras de celulosa sin la necesidad de emplear algún tipo de catalizador, y al mismo tiempo se empleó el agente acetilante como medio de reacción por lo que tampoco se utilizó algún solvente como medio de reacción.

Este método de síntesis es muy atractivo como un proceso de acetilación económico y amigable con el medio ambiente pues funciona como un proceso autoconsistente donde la acetona empleada en el proceso de sol-gel, puede ser destilada para volver a reutilizarla, y el subproducto de la reacción de acetilación, ácido acético, se puede purificar y emplearse en la solución de terminación de la reacción de acetilación misma. Este método de acetilación reduce la cantidad de reactivos empleados y los subproductos de la reacción pueden ser reutilizados en el mismo proceso.

En resumen, este método de acetilación de celulosa residual es muy económico, que forma parte de la química verde y podría ser viable para su escalamiento como un proceso de gran volumen y rentabilidad.

8. PERSPECTIVAS

Realizar un estudio de dispersión de rayos X, con la finalidad de conocer que tan cristalina es la fibra de celulosa residual.

Formar los compósitos utilizando como agente de refuerzo a la celulosa acetilada en este proceso.

Este trabajo ha sido presentado en el quinto workshop on Cellulose, Regenerated Cellulose and Cellulose derivatives Örnköldsvik, Sweden, del 13 al 14 de noviembre del 2012, este trabajo fue presentado con el título de **Acetylation of Cellulose Measured by FT-IR A D DRX**, realizado por J. Amador, M.C. Rodríguez, L.P. Rivas, R. Suárez, M. Valera, E.A. Juárez y M. Poisot. También se presentó en el quinto congreso nacional de ciencias e ingeniería en materiales, en el Centro Internacional de Vinculación y enseñanza (CIVE), UJAT, en la ciudad de Villahermosa, Tabasco, del 3 al 7 de marzo del 2014; presentó con el título **Celulosa Residual Acetilada por Proceso Económico y Verde**, bajo la autoría de J. Amador, J. Hernández, M. Poisot y M.C. Rodríguez.