

**RECUPERACIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE PAPEL PERIÓDICO
POST-CONSUMO PARA LA OBTENCIÓN DE DERIVADOS DE CELULOSA**

**CLAUDIA DIMELSA LIZCANO AFRICANO
DIANA LINETH TORRES PÉREZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

**RECUPERACIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE PAPEL PERIÓDICO
POST-CONSUMO PARA LA OBTENCIÓN DE DERIVADOS DE CELULOSA**

**CLAUDIA DIMELSA LIZCANO AFRICANO
DIANA LINETH TORRES PÉREZ**

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar el título de
Ingeniero Químico**

**Director
JOSÉ CARLOS GUTIÉRREZ GALLEGO
QUÍMICO M.Sc**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos:

A **Dios**, por llenar nuestras vidas de bendiciones, amor e inteligencia porque gracias a su infinita bondad hemos culminado el desarrollo de nuestro proyecto de grado.

A la **Universidad Industrial de Santander**, por abrirnos sus puertas permitiéndonos entrar en el maravilloso mundo académico enriqueciendo nuestra vida personal y profesional.

A **José Carlos Gutiérrez Gallego**, Químico M.Sc., Director del trabajo de grado, por su invaluable apoyo, inteligencia, sabiduría y por enriquecer nuestra vida con cada una de sus experiencias sembrando en nosotros la búsqueda del éxito.

Al departamento de **Ingeniería Química y Química** de la Universidad Industrial de Santander, infinitas gracias por su apoyo y colaboración.

A nuestros amigos y compañeros del laboratorio de polímeros por habernos brindado su compañía, alegría, cariño y amistad.

Finalmente, Gracias a todas las personas que de una u otra manera contribuyeron en el desarrollo de este proyecto.

DEDICATORIA

*A Dios,
por los dones que me permitieron escalar este pedregano y lograr la conquista de este triunfo.
Gracias por estar siempre presente en mi vida.*

*A mis padres Maximino y Marina,
por ser los guías de mi camino al éxito durante los años que viví bajo su techo y fuera de él,
por su inmenso apoyo e incondicionalidad de principio a fin para ayudarme
a cumplir uno de todos nuestros sueños.*

*A mis hermanos Marcelo, Ana y Elizabeth,
por su tiempo, consejos y palabras alentadoras en los momentos de flaqueza, por el inmenso
amor, cariño y respaldo porque a pesar de no estar cerca siempre estuvieron brindándome
apoyo en la conquista de este sueño.*

*A Andrés,
por entrar a formar parte de mi vida y compartir mis alegrías y tristezas, mis triunfos y derrotas,
por escucharme, comprenderme, aconsejarme y por su apoyo
en los momentos más difíciles.*

*A Dianis,
mi compañera de proyecto por su amistad, esfuerzo y dedicación en el desarrollo de tan
anhelado triunfo.*

A la cima no se llega superando a los demás, si no superándose a sí mismo.

Claudia

DEDICATORIA

A Dios y a la Virgen,

Infinitas gracias por haberme dado la vida, llenándola de sabiduría, fortaleza y voluntad, donde su amor, comprensión y compañía en los momentos de dificultad me iluminó y guió para alcanzar este triunfo tan anhelado.

A mis padres Martha y Jairo,

porque desde pequeña me han guiado y acompañado en los momentos en que más los he necesitado. Por su apoyo e incondicionalidad y principalmente por su amor que nunca ha esperado nada a cambio. Mami y Papi, gracias por hacer realidad mis sueños y brindarme un hogar en el que siempre ha prevalecido el amor y el respeto. Nunca olviden que mis triunfos son los suyos. Los amo.

A mi hermanito Edison,

porque a pesar de la distancia que nos separa siempre he sentido su amor, alegría y respaldo. Gracias por ser quien eres, por tu apoyo y tu firmeza, por hacer parte de mi niñez y por compartir aquellos sueños que hoy dejan de ser una ilusión y se convierten en realidad. Te kelo mi pingüin.

A Ricardo,

por ser comprensivo, paciente y estar siempre presente en los momentos de tristeza y felicidad. Gracias por existir y hacer parte de mi vida, donde tu presencia ha hecho que las cosas malas solo sean buenas y que mis tristezas solo sean alegrías.

A Clau,

mi compañera de proyecto de grado por su amistad y compañía en el desarrollo de este logro. Éxitos.

Diana

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1.1 MARCO TEÓRICO	2
1.2. CELULOSA	2
1.2.1. Generalidades	2
1.2.2. Estructura de la celulosa	2
1.2.3. Relación celulosa – glucosa	2
1.2.4. Propiedades físico-químicas de la celulosa	3
1.2.4.1. Propiedades físicas	3
1.2.4.2. Propiedades químicas	4
1.3. NITRATO DE CELULOSA	5
1.3.1. Propiedades del nitrato de celulosa	5
1.3.2. Aplicaciones	5
1.4. ACETATO DE CELULOSA	5
1.4.1. Propiedades del acetato de celulosa	6
1.4.2. Aplicaciones	6
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	7
2.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	8
2.1.1. Contenido de Humedad	8
2.1.2. Cenizas	8
2.1.3. Densidad	8
2.1.4. Solubilidad	8
2.1.5. Análisis por espectroscopia infrarroja	8
2.2. NITRACIÓN DEL MATERIAL CELULÓSICO	9
2.2.1. Nitración preliminar de algodón	9
2.2.2. Nitración de PP	9

2.3. ACETILACIÓN DEL MATERIAL CELULÓSICO	9
2.3.1. Acetilación preliminar de algodón	10
2.3.2. Acetilación de material celulósico post-consumo	10
2.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS	10
2.4.1. Contenido de humedad	10
2.4.2. Contenido de cenizas	10
2.4.3. Densidad de los productos nitrados y acetilados	10
2.4.4. Solubilidad para los productos nitrados	10
2.4.5. Solubilidad para los productos acetilados	11
2.4.6. Métodos cualitativos para la identificación de esteres y grupos nitro, nitratos, nitritos	11
2.4.6.1 Prueba del Hidroxamato	11
2.4.6.2 Ensayo de Griess	11
2.4.7 Determinación del contenido de nitrógeno utilizando el método de Kjeldahl	11
2.4.8. Determinación del porcentaje de acetilo y GS	12
2.4.9 Análisis por espectroscopia infrarroja	12
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	13
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	13
3.1.1 Contenido de humedad	13
3.1.2 Cenizas	13
3.1.3 Densidad.	14
3.1.4 Solubilidad.	14
3.1.5 Análisis de espectroscopia infrarroja	15
3.2 NITRACIÓN DEL MATERIAL CELULÓSICO	16
3.2.1 Nitración preliminar del AI	16
3.2.2 Nitración del PP	16
3.3 ACETILACIÓN DE MATERIAL CELULÓSICO	16
3.3.1 Acetilación preliminar del AI	16
3.3.2 Acetilación del PP	16

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS	17
3.4.1 Contenido de Humedad	17
3.4.2 Contenido de cenizas	18
3.4.3 Densidad	18
3.4.4 Solubilidad productos nitrados	19
3.4.5 Solubilidad productos acetilados	20
3.4.6 Métodos cualitativos para la identificación de esteres y grupos nitro, nitratos o nitritos.	20
3.4.6.1 Prueba del Hidroxamato	20
3.4.6.2 Ensayo de Griess	21
3.4.7 Determinación del contenido nitrógeno según Kjeldahl	21
3.4.8 Determinación del porcentaje de acetilo y grado	21
3.4.9 Análisis por espectroscopia de infrarrojo	22
4. CONCLUSIONES	26
5. RECOMENDACIONES	27
6. BIBLIOGRAFÍA	28
7. ANEXOS	30

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

	Pág.
Fotografía 1. Algodón nitrado	42
Fotografía 2. Pulpa nitrada	42
Fotografía 3. Algodón acetilado	43
Fotografía 4. Pulpa acetilada	43
Fotografía 5. Solubilidad de muestras nitradas	44
Fotografía 6. Solubilidad en Acetona	44
Fotografía 7. Solubilidad en mezcla de solventes	45
Fotografía 8. Solubilidad en Thinner	45
Fotografía 9. Prueba del Hidroxamato a los materiales celulósicos Nitrados y acetilados	46
Fotografía 10. Determinación cualitativa de la presencia de grupos nitro	46
Fotografía 11. Método Kjeldahl	47
Fotografía 12. Amoniacó libre	47
Fotografía 13. Laca piroxilina	48
Fotografía 14. Acetato de polivinilo	48

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Precursores de la lignina	36
Figura 2. Estructura de la celulosa	36
Figura 3. Estructura de la nitrocelulosa	37
Figura 4. Estructura del acetato de celulosa	37
Figura 5. Diagrama de la metodología	7
Figura 6. Método utilizado para la nitración de pulpas celulósicas	49
Figura 7. Método utilizado para la acetilación de pulpas celulósicas	50
Figura 8. Espectro IR del algodón	52
Figura 9. Espectro IR del PP	52
Figura 10. Espectro IR del algodón PPT	53
Figura 11. Espectro IR de LP	53
Figura 12. Espectro IR de AIN	54
Figura 13. Espectro IR de PPN	54
Figura 14. Espectro IR de PPTN	55
Figura 15. Espectro IR AP (Disco)	55
Figura 16. Espectro IR AIA - (AAG)	56
Figura 17. Espectro IR PPA - (AAG)	56
Figura 18. Espectro IR PPTA - (AAG)	57
Figura 19. Espectro IR AIA - (Ac ₂ O)	57
Figura 20. Espectro IR PPA - (Ac ₂ O)	58
Figura 21. Espectro IR PPTA - (Ac ₂ O)	58
Figura 22. Espectro IR de CA a partir algodón nativo	59
Figura 23. Espectro IR de CA a partir del bagazo de caña	60
Figura 24. Espectro IR de CA a partir de tallos y hojas de banana	61

Figura 25. Espectro IR de CA a partir del PP reciclaje	62
Figura 26. Espectro IR de CA y NC a partir de material virgen (madera)	63
Figura 27. Método utilizado para la deslignificación y blanqueamiento de pulpas celulósicas	35

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Contenido de Humedad de las materias primas	13
Tabla 2. Contenido de Cenizas de las materias primas	13
Tabla 3. Densidad de las materias primas	14
Tabla 4. Solubilidades del material celulósico en diferentes solventes	14
Tabla 5. Observaciones de las principales bandas de los espectros IR de las pulpas celulósicas	15
Tabla 6. Peso de las muestras nitradas secas	17
Tabla 7. Peso de las muestras acetiladas con AAG secas	17
Tabla 8. Peso de las muestras acetiladas con Ac ₂ O secas	17
Tabla 9. Contenido de humedad de los productos nitrados obtenidos	17
Tabla 10. Contenido de humedad de los productos acetilados	18
Tabla 11. Contenido de cenizas de los productos acetilados	18
Tabla 12. Densidad de de los productos nitrados obtenidos a 25 °C	18
Tabla 13. Densidad de los productos acetilados obtenidos a 25 °C	19
Tabla 14. Solubilidad de los productos nitrados	19
Tabla 15. Solubilidad de los productos acetilados	20
Tabla 16. Porcentaje de nitrógeno a partir del método Kjeldahl	21
Tabla 17. Contenido de acetilo de los productos acetilados	21
Tabla 18. Determinación del grado de sustitución	22
Tabla 19. Observaciones de las bandas de los espectros IR de los productos nitrados	23
Tabla 20. Observaciones de las bandas de los espectros IR de los productos acetilados AAG	23
Tabla 21. Observaciones de las bandas de los espectros IR de los productos acetilados Ac ₂ O	24

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. COMPLEMENTO TEÓRICO DE LA LIGNINA	30
ANEXO B. DIAGRAMA PROCESO DE BLANQUEAMIENTO DE PULPAS	35
ANEXO C. ESTRUCTURAS MOLECULARES	36
ANEXO D. REACCIONES DE LA CELULOSA	38
ANEXO E. NORMAS	39
ANEXO F. LISTA DE ECUACIONES	41
ANEXO G. FOTOGRAFÍAS	42
ANEXO H. DIAGRAMA DE LA METODOLOGÍA UTILIZADA PARA LA NITRACIÓN	49
ANEXO I. DIAGRAMA DE LA METODOLOGÍA UTILIZADA PARA LA ACETILACIÓN	50
ANEXO J. DETERMINACIÓN DEL NITRÓGENO SEGÚN EL MÉTODO DE KJELDHAR	51
ANEXO K. ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	52
ANEXO L. ESPECTROS INFRARROJOS DE ACETATOS DE CELULOSA OBTENIDOS A PARTIR DE DIFERENTES FUENTES DE CELULOSA	59
ANEXO M. FICHAS DE SEGURIDAD	64
ANEXO N. GLOSARIO	70

LISTA DE ABREVIATURAS

AAG	Acido acético glacial
AI	Algodón
AIA	Algodón acetilado
AIN	Algodón nitrado
ACI	Ácido clorhídrico
Ac₂O	Anhídrido Acético
AF	Ácido fosfórico
AN	Acido nítrico
AP	Acetato polivinilo
AS	Acido sulfúrico
CA	Acetato de celulosa
GN	Grado de nitración
IR	Infrarrojo
LP	Laca piroxilina
MP	Materia prima
N	Nitrógeno
NC	Nitrato de celulosa
PP	Papel periódico post-consumo
PPT	Papel periódico post-consumo tratado
PPA	Papel periódico post-consumo acetilado
PPN	Papel periódico post-consumo nitrado
PPTA	Papel periódico post-consumo tratado acetilado
PPTN	Papel periódico post-consumo tratado nitrado

RESUMEN

TITULO: RECUPERACIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE PAPEL POST-CONSUMO PARA LA OBTENCIÓN DE DERIVADOS DE CELULOSA.

AUTORES: CLAUDIA DIMELSA LIZCANO AFRICANO
DIANA LINETH TORRES PÉREZ** **.

PALABRAS CLAVE: Nitrato de celulosa, Acetato de celulosa, Esterificación.

CONTENIDO.

Ante la problemática actual por la que atraviesa el mundo debido a la contaminación generada por el aumento de residuos sólidos, como consecuencia de la creciente demanda de productos elaborados a partir de pasta de celulosa entre ellos el papel periódico, se han venido desarrollando investigaciones que involucran la utilización y aprovechamiento de las fibras secundarias como materia prima para la elaboración de nuevos productos. El papel es actualmente un producto de primera necesidad donde su uso inadecuado y la falta de tecnologías para ser recuperado lo convierten en una amenaza potencial para el medio ambiente.

El objetivo de este trabajo fue obtener derivados de celulosa de gran valor industrial y comercial como el Nitrato de celulosa (NC) y el Acetato de celulosa (CA), utilizando como materia prima el papel periódico post-consumo el cual presenta condiciones de fácil recuperación y tratamiento. Los productos se obtuvieron por medio de una reacción de esterificación a condiciones óptimas que favorecieran el proceso donde se utilizaron reactivos de fácil adquisición a nivel comercial.

Los productos obtenidos fueron caracterizados mediante pruebas fisicoquímicas como % humedad, % cenizas, solubilidad, espectroscopia de infrarrojo y grado de sustitución. Donde los resultados mostraron que tienen características similares al nitrato de celulosa y acetato de celulosa comercial manifestando el potencial aprovechamiento de los residuos sólidos.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director José Carlos Gutiérrez Gallego. Químico M.Sc.

ABSTRACT

TITLE: CELLULOSE RECOVERY FROM POST – CONSUMER PAPER FOR OBTAINING CELLULOSE DERIVATIVES*.

AUTHORS: CLAUDIA DIMELSA LIZCANO AFRICANO
DIANA LINETH TORRES PÉREZ**.

KEY WORDS: Cellulose nitrate, cellulose acetate and esterification.

CONTENTS:

Given the current problems being experienced by the world because of the pollution generated by the increase of solid waste as a result of the growing demand for products made from cellulose pulp including newspaper, have been developed investigations involving the use and development of secondary fibers as feedstock for the elaboration of new products. The paper is actually a first need product where inappropriate use and lack of technologies to be recovered make this a potential threat to the environment.

The aim of this study was to obtain cellulose derivatives of great industrial and commercial value such as cellulose nitrate (CN) and cellulose acetate (CA), using as feedstock the post- consumer newspaper which features easy recovery and treatment conditions. The products were obtained through an esterification reaction at optimal conditions that favor the process where reagents that were used will be readily available commercially.

The obtained products were characterized by physicochemical tests such: % moisture, % ash, solubility, infrared spectroscopy and degree of substitution. Where the results showed that they have similar characteristics to cellulose nitrate and cellulose acetate revealing the potential commercial exploitation of solid waste.

* Graduation project

** Physical and chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Director: José Carlos Gutiérrez Gallego. Chemical M.Sc.

INTRODUCCIÓN

La celulosa es uno de los compuestos orgánicos más abundante en la tierra, se encuentra ampliamente distribuida en la naturaleza formando parte de las paredes celulares de las plantas, se caracteriza por su disponibilidad y por ser una fuente de energía renovable.

Ha sido uno de los compuestos más utilizados por el hombre; su estructura, propiedades fisicoquímicas y características inherentes la han convertido en una de las principales fuentes de investigación permitiendo un amplio conocimiento de su comportamiento y naturaleza. Los avances tecnológicos han permitido ubicar a la celulosa dentro del grupo de los polímeros naturales más importantes debido a la gran variedad de productos elaborados a partir de diversas transformaciones industriales siendo el papel una de las más conocidas, donde su uso inadecuado y la falta de tecnologías para su aprovechamiento lo ha convertido en una amenaza potencial para el medio ambiente.

Actualmente, se desarrollan un gran número de trabajos de investigación encaminados a disminuir las cantidades de residuos sólidos, elaborando productos menos agresivos con el medio ambiente, donde la ecología industrial y la producción verde juegan un papel importante en el desarrollo de productos biodegradables, basados en la recuperación y tratamiento de materiales post-consumo entrando a formar parte de productos eco-eficientes normalmente nominados como productos renovables.

Con el desarrollo de este proyecto investigativo se quiere dar un valor agregado a materiales contaminantes como lo es el PP siendo utilizado como MP en la elaboración de derivados celulósicos como el Nitrato de celulosa (NC) y Acetato de celulosa (CA), productos de gran valor a nivel industrial y comercial.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. FIBRAS NATURALES

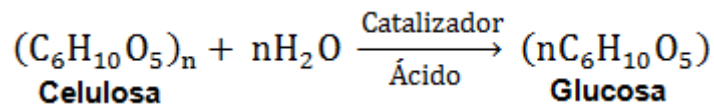
1.1.1 Generalidades. Los materiales lignocelulósicos están constituidos principalmente por celulosa, hemicelulosas y lignina (Ver Anexo A). En la actualidad estos han adquirido un enorme interés científico y tecnológico por su origen renovable, la biodegradabilidad de sus derivados y sus posibilidades de reciclaje, convirtiéndolos en una fuente idónea de materiales poliméricos ^[1].

1.2. CELULOSA

1.2.1. Generalidades: Material polimérico renovable más abundante en la naturaleza, constituye la base estructural de las células vegetales ^[2-3]. La celulosa es un carbohidrato de fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$, sin embargo químicamente es un polisacárido, constituido por varias unidades de azúcares ^[3].

1.2.2. Estructura de la celulosa. La macromolécula de celulosa está compuesta por largas cadenas de unidades D - glucosa unidas por enlaces β (1-4) glucosídicos, los cuales se rompen adicionando agua cuando es sometida a una acción hidrolítica como una hidrólisis ácida, completa o parcial ^[4-5]. Contiene tres grupos hidroxilo libre, uno primario y dos secundarios en las posiciones donde la conversión de todos o algunos de estos ocurre la modificación de los grupos hidroxilos, estando en función de éter o esteres alterando fuertemente las propiedades de la celulosa. ^[6] (Ver Anexo C. Figura 2).

1.2.3. Relación celulosa-glucosa. La relación de la celulosa y el monosacárido D – Glucosa se establece por medio de una hidrólisis ácida ^[3]. Mediante la siguiente reacción:



Fuente: LIBBY, Earl. Ciencia y Tecnología sobre pulpa y papel. Tomo I. México, 1967.

1.2.4 Propiedades físico-químicas de la celulosa. Las propiedades de la celulosa están determinadas por una red de enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares cuyo origen son los grupos hidroxilo presentes en la estructura.

1.2.4.1 Propiedades físicas

Solubilidad de la celulosa: Además de ser insoluble en agua fría y caliente es insoluble en solventes orgánicos neutros como: gasolina, alcohol, benceno, entre otros. Por otra parte se disuelve en AF, AS y ACI ^[8-9-10].

Absorción: La celulosa nativa y regenerada adquiere una cantidad de humedad en equilibrio con la atmósfera, la absorción de esta cantidad de agua produce cambios en sus propiedades causando un hinchamiento, siendo este el inicio de la despolimerización.

Densidad: La densidad de la celulosa dentro de una fibra no es uniforme, varía según el proceso de obtención, el tratamiento químico al cual fue sometido y el medio de desplazamiento utilizado en la determinación.

Peso molecular: La celulosa, está compuesta por una mezcla de moléculas de tamaños diferentes. Por lo tanto cuando se habla de peso molecular, se refiere al peso molecular promedio.

Grado de polimerización (DP): Es el número de unidades repetitivas de glucosa en la celulosa. Donde el peso molecular promedio de la celulosa sería $162 \cdot \text{DP}$ ^[8-9].

1.2.4.2 Propiedades químicas

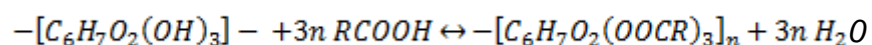
Accesibilidad de grupos OH: En las regiones cristalinas es pequeña debido a que los puentes de hidrógeno no permiten que los grupos hidroxilos (-OH) reaccionen, esto hace que la celulosa sea insoluble en H₂O. En comparación con las zonas amorfas las cuales son amplias permitiendo absorber agua con facilidad presentando propiedades de hinchamiento ^[9].

La acción del álcali: Genera un hinchamiento más fuerte debido a que la región álcali es accesible para este, permitiendo penetrar a rangos cristalinos y así ceder en la estructura ^[10].

Reacción de sustitución: Este tipo de reacciones ocurre en los grupos hidróxilo de la celulosa. Una vez rotos los puentes de hidrógeno entre las cadenas de celulosa y conseguido el hinchamiento intracristalino, estos reaccionan como cualquier hidróxilo alifático siendo esterificados o eterificados. (Ver Anexo D).

Éteres de celulosa: La eterificación ocurre en un medio alcalino donde los agentes eterificantes son halatos de alquilo. Entre los más conocidos están: Clorato de metilo para la producción de metilcelulosa (MC), Clorato de etilo para la producción de etilcelulosa (EC), Ácido monocloroacético para producir carboximetilcelulosa (CMC)

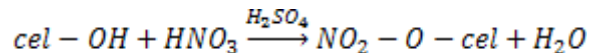
Esteres de celulosa: La esterificación ocurre en un medio fuertemente ácido, formándose una molécula de agua por molécula de ester, donde se garantiza el secuestro de agua formada a partir de una cantidad de ácido con alto poder deshidratante.



Fuente: BOVEY, F. WINSLOW, F. Macromolecules an Introduction to Polymer Science. New York. Academia Press. 1979.

1.3 NITRATO DE CELULOSA

Es un derivado de la celulosa formado por la esterificación de ésta, a través del tratamiento con AN y AS en una proporción de 1:3. Esta reacción produce nitrocelulosa y agua, donde la cantidad de agua producida diluye rápidamente al AN, siendo necesaria la presencia de un catalizador (AS) que al ser higroscópico toma el exceso de agua de la reacción permitiendo que ocurra el proceso de nitración (Ver Anexo C. Figura 3). En la esterificación se sustituye parcialmente los grupos – OH de la celulosa por grupos – NO₂ donde el GN depende de la fuerza del ácido nitrante.



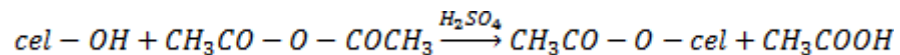
Fuente: Vega, J. Química orgánica para estudiantes de ingeniería. Ediciones Universidad Católica de Chile. México, D.F. Segunda Edición. p.230-237.

1.3.1 Propiedades del nitrato de celulosa. El NC es de color blanco, inodoro y sólido, con un peso específico en el rango de 1,58-1,65 para los tipos comerciales de reacción espontánea. Los disolventes activos del NC son los ésteres (acetato de etilo, butilo y amilo) y las acetonas (acetona y metil etil cetona).

1.3.2 Aplicaciones. Los derivados de nitrocelulosa tienen una gran aplicación a nivel industrial, aprovechando la cadena molecular relativamente rígida, siendo un requisito previo para la formación de capas de superficie muy duras, pero al mismo tiempo flexible, siendo ideales para formulaciones comerciales utilizadas en el tratamiento superficial de metales, madera, cuero, productos textiles, entre otros.

1.4 ACETATO DE CELULOSA. Es un derivado de la celulosa, que se obtiene por la reacción con AAG ó Ac₂O en presencia de un catalizador (AS), permitiendo que ocurra la esterificación (Ver Anexo C. Figura 4). La esterificación produce triacetato, donde su escasa solubilidad en solventes como acetona, hace que

tenga pocas aplicaciones técnicas. La hidrólisis parcial del triacetato produce acetilcelulosa que contienen 2.2 – 2.7 grupos acetilos por molécula de glucosa, y son solubles en acetona [23]. En la celulosa, como en otros polisacáridos el grado de sustitución se expresa por el término DS, que engloba la suma de los grados de sustitución de los tres grupos hidroxilo presentes en la unidad de anhidro - glucosa; por lo tanto el valor máximo del DS que puede obtenerse es de tres, equivalente al 100 % de la modificación.



Fuente: Vega, J. Química orgánica para estudiantes de ingeniería. Ediciones Universidad Católica de Chile. México, D.F. Segunda Edición. p.230-237.

1.4.1. Propiedades del Acetato de celulosa. El CA es un termoplástico de dureza media - alta y brillante, es incoloro, altamente higroscópico, presenta alta transparencia debido a que es amorfo. Entre los disolventes activos se encuentran acetona, cloroformo, acetato etilo, entre otros. Entre sus propiedades están:

- Un aspecto brillante, muy parecido al de la seda.
- Es prácticamente inarrugable.
- Sensible a los ácidos y a los álcalis.
- Es más elástico que las fibras vegetales pero menos que las animales.
- Retiene entre un 20 y un 25% de su peso en agua.
- Arde produciendo un característico olor a vinagre, desprendiendo gotas que se solidifican al dejar de arder

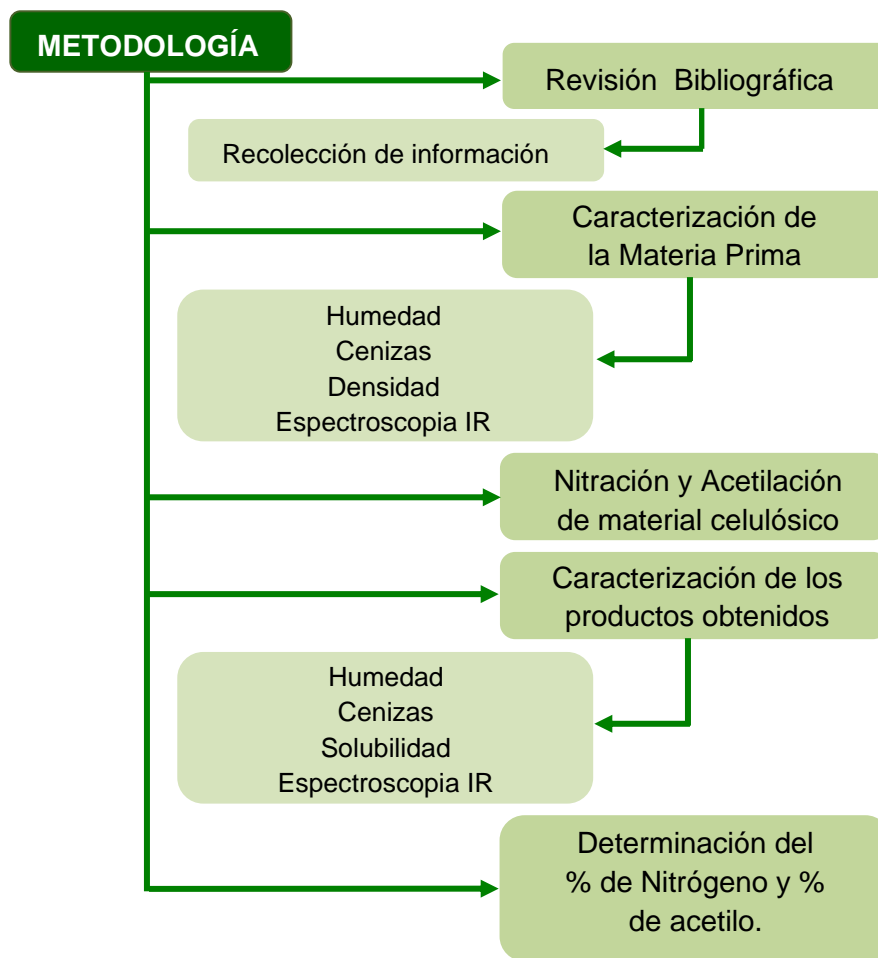
1.4.2 Aplicaciones. El CA contiene diversas aplicaciones especialmente en la industria textil, conocida con el nombre de rayón de acetato, a partir de una solución de CA en acetona a través de una maquina hiladora.

La mezcla de polímeros con esteres generan una fuerza y rigidez compensando la debilidad de otros polímeros. Los esteres de celulosa son usados en mezclas miscibles como acrílicas, poliéster y otros polímeros.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Dentro del desarrollo experimental, se realizó la caracterización de la MP mediante pruebas de % humedad, % cenizas, densidad y análisis de espectroscopia IR. Una vez caracterizada la pulpa de papel, se sometió a un proceso de nitración y acetilación mediante uno de los métodos descritos en la literatura ^[4-6-12]. En la figura 5 se muestra la metodología empleada y en el transcurso del capítulo se describirán las diferentes técnicas utilizadas en el desarrollo del presente trabajo.

Figura 5. Diagrama de la metodología utilizada.



2.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

El PP fue reducido de tamaño y mezclado con un volumen apropiado de agua permitiendo disgregar las fibras mediante un agitador tipo hélice, la mezcla que se obtuvo se filtró y se llevó a la estufa a una temperatura de 60°C durante 2 horas hasta quedar completamente seca para su posterior caracterización.

2.1.1 Contenido de Humedad: Prueba realizada, según la norma ASTM E 871-82 (Ver Anexo E). En una balanza se pesó 2 g de muestra húmeda. Se introdujo la fibra en la estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ durante 2 horas. Pasado este tiempo se retiró del horno, se dejó enfriar en un desecador y se volvió a pesar. Este procedimiento se repitió hasta obtener un peso constante (Ver Anexo F. Ecuación 1).

2.1.2 Cenizas: Según la norma ASTM D 1102-84 (Ver Anexo E). Se pesó 2 g de muestra sobre un crisol de porcelana previamente tarado, se llevó a una mufla calentada previamente a 600°C, luego de 3 horas se retiró de la mufla, se dejó enfriar en un desecador y se pesó nuevamente (Ver Anexo F. Ecuación 2).

2.1.3 Densidad. En un vidrio reloj se pesó 2 g de muestra, se llevó a una probeta de 10 ml que contenía 5 ml de solvente no absorbido. La densidad se obtuvo por desplazamiento de volumen. Este procedimiento se realizó por triplicado a temperatura ambiente (Anexo F. Ecuación 3).

2.1.4 Solubilidad. Se dispuso de recipientes de vidrio donde se adicionó 2 g de PP y se probó su solubilidad agregando 5 ml de acetona, ácido acético, alcohol etílico, acetato de etilo, ácido sulfúrico, benceno, tolueno.

2.1.5 Análisis por espectroscopia infrarroja. Prueba realizada en la escuela de Química de la UIS. Para este análisis se utilizó un equipo de infrarrojo Bruker

Optik GMBH modelo Tensor 27. La espectroscopia es usada para la medición de grupos funcionales orgánicos especialmente O-H, N-H y C=O [19-20].

2.2 NITRACIÓN DEL MATERIAL CELULÓSICO.

La nitración se realizó con AS y AN a diferentes condiciones de concentración y temperatura, se tomó como punto de partida el algodón comercial para realizar pruebas preliminares y así obtener un método estándar para la posterior nitración del material celulósico post-consumo de interés.

2.2.1 Nitración preliminar de algodón. Se preparó la solución de AN y AS, se dejó enfriar en un baño de agua debido a la reacción exotérmica generada. Se pesó PP y depositó en un vaso de vidrio de 100 ml, se adicionó y agitó hasta completa impregnación, dejando en reposo por varios minutos llevándose a cabo la reacción de esterificación. Al terminar el tiempo establecido la solución de ácido fue recuperada, se lavó la muestra hasta alcanzar pH neutro, se llevó a la estufa a 60°C hasta total sequedad, se pesó y rótulo.

2.2.2 Nitración de PP. Determinadas las condiciones óptimas, se procedió a realizar la nitración para las muestras de interés PP - PPT (Ver Anexo B. Figura 27). Siguiendo el proceso descrito en la Figura 6 (Ver Anexo H).

2.3 ACETILACIÓN DEL MATERIAL CELULÓSICO

Teniendo en cuenta los métodos encontrados en la literatura [4-6-12], la acetilación se realizó utilizando 2 tipos de ácido (AAG, Ac₂O) en presencia de AS como catalizador a diferentes condiciones de tiempo y temperatura, se tomó como punto de partida el algodón comercial para realizar pruebas preliminares y así obtener un método estándar para la posterior acetilación del PP y PPT.

2.3.1 Acetilación preliminar de algodón: Se preparó la solución en un recipiente y se llevó a un baño de agua fría, debido la reacción exotérmica generada. Se pesó el PP y se depositó en un recipiente de 250 ml, adicionando la solución. Posteriormente se llevó a un baño termostato de aceite, con agitación ocasional. Transcurrido el tiempo establecido las muestras fueron retiradas del baño, dejando enfriar. Se recuperó la solución de ácido, la muestra se precipitó y lavó con agua para estabilizar el pH con CaCO_3 , hasta obtener un pH neutro, se llevó a la estufa a una temperatura de 60°C hasta total sequedad. La muestra seca se pesó, maceró, tamizó y rótulo.

2.3.2 Acetilación de material celulósico post-consumo. Determinadas las condiciones para la acetilación, se procedió a tratar las muestras de interés, bajo el método descrito en el diagrama (Ver Anexo I).

2.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS

2.4.1. Contenido de humedad. El contenido se determinó por el método descrito anteriormente (Ver Anexo F. Ecuación 1).

2.4.2 Contenido de cenizas. El contenido se determinó por el método descrito anteriormente (Ver Anexo F. Ecuación 2).

2.4.3 Densidad de los productos nitrados y acetilados. La densidad se determinó por el método de desplazamiento de volumen, donde se utilizó un solvente no absorbido por la pulpa (Ver Anexo F. Ecuación 3).

2.4.4 Solubilidad para los productos nitrados. Se dispuso de recipientes de vidrio donde se adicionó 2 g de muestra nitrada y se probó su solubilidad en 5 ml de acetona, estireno, xileno, tolueno, thinner acrílico, thinner comercial.

2.4.5 Solubilidad para los productos acetilados. Se dispuso de recipientes de vidrio, donde se adicionó 2 g de muestra y se probó su solubilidad agregando 5 ml de acetona, tolueno, xileno, benceno, ácido acético, formaldehído, acetato de etilo, mezcla de solventes (acetato de butilo).

2.4.6 Métodos cualitativos para la identificación de esteres y grupos nitro, nitratos o nitritos.

2.4.6.1 Prueba del Hidroxamato. Prueba realizada en el Laboratorio de Orgánica I y Orgánica II de la UIS. Se agregó 0,5 ml de clorhidrato de hidroxil-amina 1N en metanol y 30 mg del compuesto a un tubo de ensayo, se le adicionó gota a gota KOH 2N en metanol hasta tomar coloración azul. La mezcla se calentó hasta ebullición, se dejó enfriar y se agregó HCL 2N hasta el cambio de coloración, a esta solución se le adicionó 1 gota de FeCl_3 al 10%. Una coloración azul rojiza es prueba positiva.

2.4.6.2 Ensayo de Griess. En un tubo de ensayo seco se adicionó 10 mg del compuesto y en un papel de filtro se colocó una gota del reactivo Griess A y una gota reactivo del Griess B colocando el papel de filtro en la boca del tubo y directamente en la llama hasta descomposición de la sustancia, esto provocó un cambio de color en el papel, donde una coloración rosada es una prueba positiva.

2.4.7 Determinación del contenido de nitrógeno utilizando el método de Kjeldahl. Prueba realizada en el Laboratorio de Orgánica I y Orgánica II de la UIS (Ver Anexo G. Fotografía 11). Se depositó una muestra debidamente pesada en un matraz de digestión Kjeldahl (Ver Anexo H), se agregó AS concentrado en presencia de un catalizador, se dejó enfriar, se añadió agua y un exceso de NaOH para alcalinizar la solución, se procedió a conectar el matraz al equipo de destilación, calentando hasta ebullición, el amoníaco liberado fue destilado y recogido en un erlenmeyer hasta completar un volumen entre 100 ml - 150 ml. El

exceso de ácido fue valorado con NaOH usando como indicador rojo de metilo. El procedimiento anterior se realizó en simultaneidad con un blanco de celulosa sin nitrar (PP) y un patrón Nitrocelulosa (LP) (Ver Anexo G. Fotografía 13). Se calculó el porcentaje de nitrógeno a cada una de las muestras (Ver Anexo F. Ecuación 4).

2.4.8 Determinación del grado de acetilo y GS

Se pesó alrededor de 2 g de muestra, se agitó con 100ml de acetona y 5ml de agua hasta completa disolución mediante un agitador magnético. Se agregó NaOH con agitación constante por 30 min. Se adicionó agua caliente, lavando las paredes del vaso y se agitó por 2 minutos más. El exceso de de NaOH se tituló con AS hasta el punto final de la fenolftaleína (Ver Anexo E). El procedimiento anterior se repitió simultáneamente con un blanco de celulosa sin acetilar (PP) y un patrón acetato de celulosa (Ver Anexo G. Fotografía 14). Se calculó el % de acetilo y GS para cada una de las muestras (Ver Anexo F. Ecuación 5 y 6).

2.4.9 Análisis por espectroscopia infrarroja. Este análisis se efectuó en un equipo de infrarrojo Bruker optik GMBH modelo Tensor 27. Para estas muestras se pesó 1 mg de muestra la cual se mezcló con 100 mg de KBr, se desintegró en un mortero y posteriormente se realizó la pastilla. Este análisis nos permite observar la complejidad de los elementos que intervienen en la composición de las muestras examinadas, identificando las variaciones que experimentan durante los procesos a los cuales fueron sometidas y la semejanza físico-química que tienen entre ellas.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se muestran los resultados de las pruebas llevadas a cabo durante el desarrollo experimental, donde se analizó y verificó con los datos que se registran en la literatura.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

3.1.1 Contenido de humedad

Tabla 1. Contenido de Humedad de las materias primas

Muestra	% Humedad
Algodón	3.90 \pm 0.011
PP	7.13 \pm 0.022
PPT	5.43 \pm 0.019

El PP registra un mayor porcentaje de humedad debido a la presencia de residuos de tintas, en comparación al obtenido por el AI y el PPT, el cual recibió un tratamiento previo, generándose una pérdida de peso.

3.1.2 Cenizas

Tabla 2. Contenido de Cenizas de las materias primas

Muestra	% Cenizas
Algodón	0.21 \pm 0.013
PP	4.73 \pm 0.023
PPT	3.40 \pm 0.072

Según los resultados obtenidos, claramente se aprecia una gran diferencia entre el contenido de cenizas de PP respecto a los otras dos muestras, debido al contenido de rellenos como el negro de humo presente en las tintas de impresión, en comparación al AI el cual es celulosa pura y al PPT el cual recibió un tratamiento de despúlpeo y blanqueamiento.

3.1.3 Densidad

Tabla 3 Densidad de las materias primas

Muestra	Densidad (g/ml)
AI	1.1500 \pm 0.0025
PP	0.8571 \pm 0.0012
PPT	0.8912 \pm 0.0033

La densidad en las muestras de papel varía según la fuente y el proceso al que este haya sido sometido, comparada con los datos de AI reportados en la bibliografía consultada ^[11] (1,5 g/ml).

3.1.4 Solubilidad

Tabla 4 Solubilidades del material celulósico en diferentes solventes

Solvente	AI	PP	PPT
Acetona	I	I	I
Acido Acético	I	I	I
Alcohol Etilico	I	I	I
Acetato de Etilo	I	I	I
Acido Sulfúrico	S	S	S
Benceno	I	I	I
Mezcla de solventes (Acetato de Butilo)	I	I	I
Tolueno	I	I	I

I=Insoluble; S= Soluble

El PP presentó solubilidad en AS e insolubilidad en los demás solventes, debido a que su componente principal es la celulosa, siendo esta insoluble en todos los disolventes comunes como alcoholes, esterres aldehídos, alcanos, aromáticos, entre otros.

3.1.5 Análisis de espectroscopia infrarroja En la Figura 8, 9 y 10 (Ver Anexo K), se muestran los IR correspondientes a las materias primas, en los cuales aparecen una banda de absorción amplia y notoria en la frecuencia de 3600 -3300 cm^{-1} , característica que presentan los polímeros con sistemas de enlaces de hidrógeno. Los espectros tomados presentan similitud en las bandas principales, lo que confirmó que la pulpa de papel está compuesta de celulosa ver Tabla 5.

Tabla 5 Observaciones de las principales bandas de los espectros IR de las pulpas celulósicas

Grupo de origen	Frecuencia	Observaciones	AI	PP	PPT
-OH	3600-3300	Banda ancha y fuerte (alargamiento), grupos alcoholes en polímeros	3414	3422	3413
-C-H	3000-2000	Banda de mediana intensidad (Alargamiento)	2921	2925	2923
-C=O	1655-1620	Vibración de tensión (alargamiento)	1638	1637	1624
CH ₂ OH	1430	Deformación vibracional	1428	1511	1509
-C-H	1380	Deformación	1378	1426	1425
-C=O	1160 -1025	Frecuencia del anillo (alargamiento del C=O, deformación del C-OH)	1158	1381	1379
-C-O	1066	Vibración de tensión (alargamiento)	1065	1266	1160
-C-O-C	900	Alargamiento antisimétrico del anillo	898	1063	1059
-O-H	617	Flexión fuera del plano	615	612	617

AI= Algodón; PP= Papel Periódico Post-Consumo; PPT= Papel Periódico Post-Consumo Tratado

Entre 1755 – 1745 cm^{-1} se presenta una banda muy débil asociada con la vibración de tensión de alargamiento de grupo – C=O que hacen referencia a impurezas no celulósicas, siendo un poco más notorio en el espectro del PP debido a la presencia de residuos de tintas. En cuanto a la pronunciación que se visualiza en el espectro del PPT se debe al proceso de blanqueamiento al cual fue sometido.

3.2 NITRACIÓN DEL MATERIAL CELULÓSICO

3.2.1 Nitración preliminar del AI. La nitración se llevó a cabo con una relación de AN y AS de 1:3, durante 15 minutos formando nitrato de celulosa o comúnmente llamado algodón pólvora (Ver Anexo G. Fotografía 1).

3.2.2 Nitración del PP. Las pulpas celulósicas fueron nitradas según el procedimiento estándar descrito en la Figura 6 (Ver Anexo H), con las condiciones establecidas en el anterior numeral. (Ver Anexo G. Fotografía 2).

3.3 ACETILACIÓN DE MATERIAL CELULÓSICO

3.3.1 Acetilación preliminar del AI. La solución utilizada para la acetilación, contiene 1ml de HS y 100 ml del tipo del ácido durante 24 horas a 80 °C para obtener como producto CA (Ver Anexo G. Fotografía 3).

3.3.2 Acetilación del PP. Las pulpas celulósicas fueron tratadas según el procedimiento estándar descrito en la Figura 7 (Ver Anexo I), con las condiciones establecidas en el anterior numeral. (Ver Anexo G. Fotografía 4).

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS

Tabla 6. Peso de las muestras nitradas secas.

Muestra Nitradas	Peso inicial (g)	Peso final (g)
AIN	6.00	6.1045
PPN	6.00	6.3500
PPTN	6.00	5.8213

Tabla 7. Peso de las muestras acetiladas con AAG secas.

Muestra Acetiladas	Peso inicial (g)	Peso final (g)
AIA	6.00	6.1445
PPA	6.00	6.0722
PPTA	6.00	5.6661

Tabla 8. Peso de las muestras acetiladas con Ac_2O secas.

Muestra Acetiladas	Peso inicial (g)	Peso final (g)
AIA	6.00	6.1845
PPA	6.00	6.0952
PPTA	6.00	5.7001

Las pulpas celulósicas nitradas y acetiladas secas, se pesaron y registraron sus datos los cuales mostraron un leve aumento en su peso, en comparación a la muestra inicial a pesar de las pérdidas del material durante lavado de éste. El comportamiento encontrado corresponde a la presencia de grupos nitro y acetilo adheridos a las cadenas glucosídicas, lo cual permitió evaluar el porcentaje de nitrógeno y acetilo presente en estas.

3.4.1 Contenido de Humedad

Tabla 9. Contenido de humedad de los productos nitrados obtenidos.

Muestras Nitradas	% Humedad
AIN	0.9±0.093
PPN	2.29±0.025
PPTN	1.08±0.016

Tabla10. Contenido de humedad de los productos acetilados

Muestras Acetiladas	% Humedad AAG	% Humedad Ac₂O
AIA	1.42±0.012	1.39±0.027
PPA	2.1±0.078	1.92±0.052
PPTA	1.72±0.067	1.6±0.033

La cantidad de humedad presentada en la tabla de resultados muestra la pérdida de peso considerable que se obtuvo en comparación con los datos registrados en la caracterización de la materia prima debido al tratamiento a la que fue sometida.

3.4.2 Contenido de cenizas.

Tabla11. Contenido de cenizas de los productos acetilados

Muestras Acetiladas	% Cenizas AAG	% Cenizas Ac₂O
AIA	0.10±0.021	0.12±0.076
PPA	0.31±0.078	0.35±0.028
PPTA	0.28±0.057	0.31±0.043

Se observó una gran disminución de la materia inorgánica presente en éstas, en comparación a los datos registrados en la caracterización de la MP, debido a la pérdida de muestra que se retiró en el lavado.

3.4.3 Densidad.

Tabla 12. Densidad de los productos nitrados obtenidos a 25 °C

Densidad de Muestras Nitradas	Densidad (g/ml)
AIN	1.6213±0.032
PP-PCN	1.5914±0.057
PP-PCTN	1.5945±0.042

Tabla 13. Densidad de los productos acetilados obtenidos a 25 °C

Densidad de Muestras Acetiladas	Densidad (g/ml)
AIA	1.25 ±0.024
PPA	1.28±0.032
PPTA	1.29±0.078

El valor de la densidad para el nitrato de celulosa se encuentra entre 1.35 – 1.6 g/ml y para el acetato de celulosa entre 1.27-1.38 g/ml ^[8], donde los datos reportados indican que se encuentran dentro de estos rangos.

3.4.4 Solubilidad productos nitrados. Los datos obtenidos de las muestras nitradas (AI, PP, PPT) se muestran en la siguientes Tabla 15.

Tabla14. Solubilidad de los productos nitrados. (Ver Anexo G. Fotografía 5).

Solvente	AI	PP	PPT
Acetona	S	P	P
Estireno	I	I	I
Thinner comercial	S	S	S
Thinner acrílico	S	S	S
Tolueno	I	I	I
Xileno	I	I	I

S=Soluble; **P**=Poco Soluble; **I**=Insoluble

Según los resultados el PP y PPT no son solubles en hidrocarburos aromáticos como lo son el tolueno, xileno y estireno, los cuales poseen en su estructura un anillo bencénico y se caracterizan por tener electrones deslocalizados en toda la molécula, perdiendo la capacidad de disolución. A comparación de los otros disolventes los cuales están formados por cetonas capaces de disolver la nitrocelulosa a cualquier concentración (Ver Anexo G. Foto 5).

3.4.5 Solubilidad productos acetilados

Tabla15. Solubilidad de los productos acetilados (Ver Anexo G. Fotografía 6,7 y 8).

Solvente	AI	PP	PPT
Acetona	S	P	P
Xileno	I	I	I
Acetato de Etilo	P	P	P
Benceno	I	I	I
Formaldehido	S	S	S
Tolueno	I	I	I
Mezcla de solventes (Acetato de Butilo)	S	S	S

S=Soluble; **P**=Poco Soluble; **I**=Insoluble

Según los datos encontrados se presentó una modificación en la estructura de la pulpa celulósica debido al cambio de las solubilidades obtenidas antes y después de la reacción de esterificación. Donde los resultados de las solubilidades mostraron características propias de productos acetilados. (Ver Anexo G. Fotografía 6,7 y 8).

3.4.6 Métodos cualitativos para la identificación de esterés y grupos nitro, nitratos o nitritos.

3.4.6.1 Prueba del Hidroxamato. Las muestras nitradas y acetiladas presentaron las características especificadas por la prueba que la identifican como un éster, donde la aparición de una coloración azul – rojiza indica la presencia de esterés siendo esta una prueba positiva (ver Anexo G. Fotografía 9).

3.4.6.2 Ensayo de Griess. Las muestras nitradas certificaron la presencia de los grupos nitro, según lo especifica el ensayo. La aparición de una coloración rosada intensa indica una respuesta positiva. (Ver Anexo G. Fotografía 10)

3.4.7 Determinación del contenido nitrógeno según Kjeldahl.

Tabla16. Porcentaje de nitrógeno a partir del método Kjeldahl

Muestra	% Nitrógeno
Laca piroxilina	11.7
Al	12.5
PPN	10.8
PPTN	11.0

Según los datos reportados la laca piroxilina presenta un porcentaje de nitrógeno característico del producto comercial, este fue tomado como muestra patrón lo cual permitió verificar el proceso descrito en el desarrollo experimental y comparar los datos obtenidos de las pulpas celulósicas según el rango de nitrógeno presente en PPN y PPTN con los datos encontrados en la literatura [11-12]. La aplicación ideal que se le puede dar a las pulpas celulósicas nitradas hace referencia a la utilización en lacas permitiendo dar un alto brillo a las superficies con fácil aplicación y secado rápido.

3.4.8 Determinación del porcentaje de acetilo y grado de sustitución.

Tabla 17. Contenido de acetilo de los productos acetilados

Muestra	%Acetilo(AAG)	%Acetilo (Ac₂O)
PP	27.9±0.039	30.1±0.043
PPT	38.7±0.011	40.8±0.033

Tabla 18. Determinación del grado de sustitución

Muestra	GS (AAG)	GS (Ac₂O)
PP	1.4	1.6
PPT	2.3	2.5

A partir del proceso descrito en la parte experimental a cada uno de los productos acetilados y de la muestra blanco (PP) la cual fue previamente valorada por titulación siendo el punto de referencia, se les determinó el porcentaje de acetilo, donde el valor máximo obtenido fue de 40.8% en Ac₂O y 38.7 % en AAG para PPT el cual fue sometido a un tratamiento de desfibrado y blanqueamiento, lo que implica que el método utilizado es factible, por lo tanto las condiciones en la reacción de esterificación (temperatura, concentración del reactivo y tiempo de reacción) fueron las adecuadas para que se efectuará la acetilación. En cuanto a la pulpa de PP se presentó un bajo porcentaje, debido a que la pulpa no ha sido sometida a un proceso de blanqueamiento impidiendo que los grupos acetilos no sean sustituidos dentro de su estructura, lo cual genera un menor porcentaje.

3.4.9 Análisis por espectroscopia de infrarrojo. Según los espectros obtenidos se hace notorio el cambio de las pulpas celulósicas antes y después de la reacción de esterificación identificando la aparición de grupos característicos que la clasifican como pulpas nitradas y acetiladas. La amplitud y pronunciación de ciertos picos se deben al tratamiento previo que se realizó a las pulpas como la deslignificación y blanqueamiento de éstas.

A continuación se presenta los espectros de infrarrojo correspondiente a las muestras nitradas (Ver Anexo K. Figura 12, 13 y 14) y acetiladas (ver Anexo K. Figuras 16, 17, 18, 19, 20 y 21) en las cuales se presentan una disminución en la banda de absorción de 3600 – 3200 cm⁻¹ correspondiente a las vibraciones de grupos polihidroxilados, este cambio se debe a la disminución de grupos –OH presentes en la cadena polimérica y a la disminución de ésta.

Tabla 19. Observaciones de las bandas de los espectros IR de los productos nitrados

Grupo de origen	Frecuencia	Observaciones	LP	AI	PP	PPT
-OH	3600-3300	Banda ancha y fuerte (alargamiento), grupos alcoholes en polímeros	3414	3400	3407	3424
-NO ₂	1640-1620	Vibración de tensión asimétrica del -NO ₂ (intensa)	1656	1650	1658	1651
-NO ₂	1300-1250	Vibración de tensión simétrica del -NO ₂	1281	1300	1282	1281
N-O	870-855	Vibración de tensión N-O	841	800	845	840
NO ₂	690	Vibración de flexión del NO ₂	745	650	679	667

LP: laca piroxilina; **AI:** algodón; **PP:** Papel periódico; **PPT:** Papel periódico post-consumo tratado

Las diferencias estructurales del NC se reflejan claramente en los espectros debido a la aparición de ciertos grupos como el pico en la frecuencia de 695-685 cm⁻¹ encontrándose la banda característica del grupo nitro y la banda de absorción notoria y amplia entre 1600-1700 cm⁻¹ de la vibración de tensión asimétrica del -NO₂ y una banda entre 1300-1250 cm⁻¹ respecto a la vibración simétrica intensa del -NO₂ y una banda correspondiente a la vibración de tensión del N-O; siendo estas bandas típicas para determinar la presencia del grupo nitro.

Tabla 20. Observaciones de las bandas de los espectros IR de los productos acetilados AAG

Grupo de origen	Frecuencia	Observaciones	AP	PP	PPT
-OH	3600-3300	Banda ancha y fuerte (alargamiento), grupos alcoholes en polímeros	3440	3414	3413

-O-H	2962	Banda de mediana intensidad (Alargamiento)	2926	2923	2923
-CH3	1450	Vibración de tensión (alargamiento)	1624	1713	1624
O(C=O)CH3	1380	Deformación vibracional	1433	1427	1425
-C-O	1755-1745	Frecuencia del anillo (alargamiento del C=O, deformación del C-OH)	1238	1158	1160
-C-O	1230-1220	Vibración de tensión (alargamiento)	1027	1059	1059
-C-O	1164	Alargamiento antisimétrico del anillo	912	910	880
Acetato	615	Flexión fuera del plano	614	610	617

Tabla 21. Observaciones de las bandas de los espectros IR de los productos acetilados Ac₂O

Grupo de origen	Frecuencia	Observaciones	AI	PP	PPT
-OH	3600-3300	Banda ancha y fuerte (alargamiento), grupos alcoholes en polímeros	3500	3483	3451
-O-H	2962	Banda de mediana intensidad (Alargamiento)	2960	2942	2941
-CH3	1450	Vibración de tensión (alargamiento)	1430	1433	1432
O(C=O)CH3	1380	Deformación vibracional	1370	1371	1373

-C=O	1755-1745	Frecuencia del anillo (alargamiento del C=O, deformación del C-OH)	1750	1749	1749
-C-O	1230-1220	Frecuencia del anillo (alargamiento del C=O, deformación del C-OH)	1230	1235	1234
-C-O	1164	Vibración de tensión (alargamiento)	1160	1044	1045
-C-O	1160	Alargamiento antisimétrico del anillo	1050	906	800
Acetato	615-580	Flexión fuera del plano	603	603	608

La alta concentración de grupos CH₃ en CA se evidencia en una frecuencia de 2940 cm⁻¹. En la frecuencia de 615 – 580 cm⁻¹ se encuentra la banda referente a grupos acetato, además de la aparición de la banda de absorción característica de éste presentando una fuerte intensidad entre 1755- 1745 cm⁻¹ haciendo referencia a la vibración del C=O (siendo esta más pronunciada con la reacción efectuada del PPT con Ac₂O) , dentro de 1380 – 1370 cm⁻¹ se encuentra la banda notoria a la deformación simétrica del C-H , presentándose una gran intensidad donde los acetatos aparecen como una banda de absorción y una banda correspondiente a la vibración de tensión del enlace C-O en una frecuencia aproximada de 1230 cm⁻¹; todas estas frecuencias hacen referencia a la presencia del grupo acetilo.

Los espectros de los productos acetilados y nitrados obtenidos muestran una gran similitud con los espectros encontrados en la literatura, los cuales se han obtenido de varias fuentes celulósicas como lo son algodón nativo, fibras de planta de banano, salvado de cereales, almidón de plátano, fibras de lino, reciclado de papel periódico, entre otros (Ver Anexo L).

4. CONCLUSIONES

- Se demostró la viabilidad de la producción de nitrato y acetato de celulosa a partir del reciclaje químico del papel periódico, dándole a este un valor agregado, donde los reactivos utilizados para su obtención son de fácil adquisición a nivel comercial lo cual hace que los costos del proceso disminuyan.
- Se determinó que las mejores condiciones para la nitración de pulpas celulósicas consistieron en utilizar papel periódico post-consumo tratado, llevado a cabo por métodos de blanqueamiento, el tiempo de reacción fue de 15 minutos con una relación de AS/AN de 1:3, donde el producto obtenido presentó un porcentaje de nitrógeno de 11%, presentando las características indicadas para ser utilizada a nivel industrial.
- El proceso utilizado para la obtención de acetato de celulosa demostró la viabilidad de utilizar pulpas celulósicas como MP para llevar a cabo la reacción de esterificación, las condiciones óptimas encontradas se llevaron a cabo por un tiempo de 24 h, con Ac_2O y a una temperatura de 80 °C, obteniendo un porcentaje de acetilo de 40.8 % y un grado de sustitución de 2.5, presentando las características del acetato de celulosa comercial.
- Desde el punto de vista ambiental, social y tecnológico el estudio realizado hace aportes al proponer alternativas de uso de materias primas que en muchos casos son tratadas como residuos, representando un costo adicional para el medio ambiente y la sociedad.

5. RECOMENDACIONES

- ❖ Modificar las condiciones del proceso, manipulando el tiempo de la reacción de esterificación y deslignificando las pulpas celulósicas para obtener un porcentaje de acetilo y GS variable.
- ❖ Se recomienda establecer un método de lavado para el manejo de pulpas celulósicas debido a la gran cantidad de pérdida del material a tratar.
- ❖ Debido a que el papel periódico post-consumo como materia prima para la obtención de derivados celulósicos disminuye costos, se recomienda estudiar la viabilidad técnico - económica para ser aprovechado en la industria nacional.
- ❖ Estudiar otros tipos de materiales lignocelulósicos para la obtención de nitrato y acetato de celulosa dándoles valor agregado y minimizando los niveles de contaminación en el medio ambiente.
- ❖ Se recomienda el estudio a nivel piloto para concretar un proceso donde se obtengan los derivados acetilados y nitrados a partir de papel periódico post - consumo que implique la recuperación de reactivos, el tratamiento y la reutilización de las aguas del proceso utilizando los productos secundarios de los procesos de esterificación y lavado.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] FENDEL D y WEGENER G. Chemistry, ultrastructure and reactions. Berlin New York. 1984.
- [2] KLEMM D, PHILIPP B, HEINZE T and son. Comprehensive Cellulose Chemistry; Volume 2: Functionalization of Cellulose.1998.
- [3] LIU ZT, FAN X, WU J, ZHANG L, SONG L and son. A green route to prepare cellulose acetate particle from ramie fiber. Reactive & Functional Polymers. 2007; Vol. 67:104-112.
- [4] VEGA J. Química orgánica para estudiantes de ingeniería. Ediciones Universidad Católica de Chile. Segunda Edición. México. 2000; p.230-237.
- [5] LIBBY Earl. Ciencia y Tecnología sobre pulpa y papel. Tomo I. México Continental. 1967; p. 15, 79-80, 301-348, 442.
- [6] LINSTROMMBERG, W. Química Orgánica. Editorial Reverte S.A. España. p. 388-390.
- [7] STILLE JOHN K, WILLEY J and son. Introduction to Polymer Chemistry. New York. 1962. p. 224-232.
- [8] SPURLIN H. Cellulose and Cellulose Derivaties. New York: Intersciencie Publishers. 1954. p. 1280, 1430-1433, 1440.
- [9] SAN JUAN D. Obtención de Pulpas y propiedades de las fibras para papel. Guadalajara Jalisco. Universidad de Guadalajara, Departamento de madera, Celulosa y Papel. México.1977.
- [10] SEYMOUR R. Introduction to Polymer Chemistry. New York. INC. 1971.p 230-233.
- [11] JANDURA P. RIELD, KOKTA, B. Thermal degradation behavior of cellulose fiber partially esterified with some long Chain organic acids. Polymer degradation and stability. No 70. 2000; p.387-394.
- [12] Ortuño A, Introducción a la química Industrial. Editorial Reverte, S.A. Barcelona España.2006; p.550.

- [13] Centro de investigaciones en celulosa, pulpa y papel. Estudio preliminar sobre la obtención y evaluación de pulpas celulósicas a partir del vástago de banano. Universidad industrial de Santander. Bucaramanga.1980; p. 53.
- [14] CACERES H. Pulpas semiquímica a la Soda Fría Obtenidas a partir de Sajo (*Camnosperma panamensis*). Universidad Industrial de Santander, Centro de Investigaciones en Celulosa, pulpa y papel. Bucaramanga. 1977; p. 47.
- [15] ---. Ensayos Preliminares sobre la producción de Pulpas papeleras a partir de Raquis de la palma Africana. Universidad Industrial de Santander, Centro de investigaciones en celulosa, pulpa y papel. Bucaramanga. 1986; p.58.
- [16] GRANT J. Manual sobre la fabricación de Pulpa y Papel. Laboratorio de México. Compañía editorial continental S.A 1966; p.678.
- [17] ----- PINZON,T, Carmen. Influencia de la Antraquinona en la producción y blanqueo de pulpas a la soda a partir del (*Cupressus Lusitanica*). Universidad Industrial de Santander. Centro de investigaciones en celulosa, pulpa y papel. Bucaramanga. 1988; p. 49.
- [18] DE CACERES. Lilia. R. Métodos de análisis empleados en la industria papelera. Universidad Industrial de Santander, Centros de Investigaciones en Celulosa, Pulpa y papel. Bucaramanga.1978; p.16-85.
- [19] CONLEY R. Infrared Spectral Interpretation. London, New York: CRC PRESS. 1999.
- [20] CALDERON C. Manual para la interpretación de espectros infrarrojos. Departamento de Química, Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. 1985; p.11-85.
- [21] BRUMBLAY R. Análisis cuantitativo. Compañía Editorial Continental, S.A. México. 1967; p.160-162.
- [22] García J. Química analítica cuantitativa. Ediciones UIS. Bucaramanga Colombia. 1964; p.
- [23] HIENZE T, y LIEBERT T. Unconventional methods in cellulose functionalization. Progress in polymer science. 2001. Sci.26, p. 1689-1762.

ANEXOS

ANEXO A. LIGNINA

La lignina hace parte de la mayoría de los materiales vegetales constituyendo un 20-30% de la materia orgánica, siendo el constituyente principal no celulósico, es un polímero aromático heterogéneo donde su naturaleza no está bien definida. Al ser la lignina un polímero termoplástico y tridimensional el cual es formado mediante un proceso de polimerización a partir de unidades de fenilpropano enlazada en tres dimensiones con diferentes grupos funcionales en los que se han confirmado están: metoxilo CH_3O^- y el hidroxilo OH^- . Donde la unidad de fenilpropano consta de un anillo aromático y de una parte alifática lateral de tres átomos de carbono, denominados α , β y γ . La polimerización se hace con base a tres precursores, cuya proporción dentro del polímero es variable: el alcohol trans –cumarílico, el alcohol trans –coniferílico y el alcohol trans –sinapílico (Ver Anexo C .Figura 1) donde la lignina tiene la propiedad de dividirse en varias clases de acuerdo a sus elementos estructurales.

REACCIONES DE LA LIGNINA

Las reacciones de la lignina son de gran importancia para entender el proceso de digestión y blanqueo de materiales lignocelulósicos y también para conocer las sustancias que en ellas se forman. Entre estas están:

- Hidrólisis alcalina: sucede cuando se trata con soluciones alcalinas a altas temperaturas sufriendo la ruptura de los enlaces éter entre las unidades de fenilpropano formando grupos fenólicos, los cuales son los responsables de la solubilidad de la lignina.

- Halogenación y nitración: estas reacciones ocurren en la parte aromática de la lignina a temperatura ambiente. La halogenación es muy usada en la industria para la deslignificación de los materiales lignocelulósicos donde se aplica cloro y halógenos, éste en soluciones ácidas convierte la lignina en derivados (cloroligninas) solubles en agua y principalmente en soluciones alcalinas.
- Oxidación: la lignina es susceptible a la oxidación, sufriendo ruptura de las cadenas que conlleva a su disolución, esto dependiendo de los reactivos utilizados en el proceso. Entre los agentes oxidantes se destacan: hipoclorito u óxido hipocloroso, dióxido de cloro, peróxidos de hidrógeno y sodio entre otros.

DESFIBRADO

El desfibrado consiste en modificar la apariencia del papel y convertirla en hilos fibrosos mediante el siguiente proceso:

- Desfibrado manual: es uno de los métodos más económicos. Se puede realizar utilizando un instrumento en forma de tijera cortándolo.
- Desfibrado mecánico. Se usan máquinas desfibradoras, agitadores de hélice entre otros.

PROCESO DE OBTENCIÓN DE PULPAS

Las pulpas celulósicas se pueden producir mediante procesos químicos y mecánicos. El proceso químico implica un tratamiento lignocelulósico con reactivos químicos que selectivamente remueven la lignina y otras impurezas aislando purificando las fibras individuales; el rendimiento está entre (45-55 %) donde las fibras tienen buena resistencia y sus fibras no presentan ningún daño ^[5 - 13]. Los procesos químicos pueden ser alcalinos (soda y Kraff) y al sulfito (Bisulfito, bisulfito ácido, sulfito neutro y sulfito alcalino).

El primer paso para la producción de pulpas químicas se conoce como digestión o cocción consiste en colocar la fibra celulósica con los agentes químicos adecuados bajo condiciones apropiadas y controladas respecto a temperatura y tiempo en que se llevara a cabo la cocción, donde el producto principal es reconocido como “pulpa celulósica”. Dependiendo su uso al cual se destina esta pulpa se dirige hacia una segunda etapa llamada purificación donde se somete a un proceso de blanqueo ^[5-13-14-15-16]

Procesos alcalinos para la obtención de pulpas: Los procesos alcalinos más importantes en la industria emplean una solución de hidróxido de sodio (proceso a la soda) o mezclada con sulfuro de sodio (proceso de sulfato o Kraff). En el proceso de soda se agrega carbonato de sodio para compensar la pérdida de hidróxido de sodio y en proceso de sulfato se adiciona sulfato de sodio. La gran aceptabilidad de los procesos alcalinos en los diferentes tipos de materias primas (madera, paja, bagazo, trapos, lino, papel entre otros), en diversas condiciones de operación es posible obtener pulpas químicas con diferentes características químicas y físicas.

Uno de los inconvenientes del proceso consiste en la gran cantidad de lignina residual condensada, la cual es eliminada parcialmente forzando las condiciones de digestión donde la lignina le confiere un color característico a la pulpa y se hace necesario un blanqueo posterior ^[5-13-14-15-16].

Aunque el proceso clásico a la soda ha sido reemplazado por el proceso al sulfato todavía es un proceso importantes en la producción de pulpas a partir de materias primas diferentes a la madera, tales como bagazo de caña, paja de arroz, papel reciclable entre otros. Han surgido nuevos aditivos como la antraquinona (proceso de soda AQ) y los procesos de deslignificación soda – oxígeno los cuales son procesos libres de azufre minimizando la contaminación y haciéndolos importantes en el futuro ^[5-13-14-15-16].

Variables influenciadas en los procesos alcalinos:

- Características de la fibra celulósica: esta es una de las variables más influyentes sobre las condiciones del proceso y la cantidad de pulpa obtenida. Es necesario evitar a lo máximo aquellas características indeseables para evitar un bajo rendimiento y la mala calidad de la pulpa.

- Composición y Concentración: El hidróxido de sodio es el compuesto químico esencial en los pulpajes lo cual es recomendable iniciar análisis primarios con éste.

- Efecto de la temperatura máxima de digestión: la temperatura máxima de digestión influye en el rendimiento como en la calidad de la pulpa. Se ha demostrado que al trabajar con una elevación de temperatura lenta se efectuara una penetración completa lográndose una mayor eliminación de lignina.

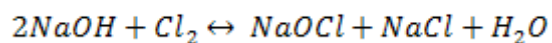
- En general el tiempo de digestión debe considerarse como el necesario para obtener una adecuada deslignificación sin perjudicar las características de la pulpa. Con el tiempo están relacionadas la temperatura, cantidad de pulpa y concentración de reactivos. Cualquier incremento de estas variables, reduce el tiempo de digestión, para un mismo rendimiento de pulpa ^[5-13-14-15-16].

- Propiedades de las pulpas alcalinas: la composición química y propiedades físicas (mecánicas) dependen del tipo de material lignocelulósico y de las condiciones de pulpaje. La composición química de la pulpa es el factor básico que afecta el rendimiento, el comportamiento de la pulpa en procesos posteriores (blanqueo) y las propiedades de resistencia y color.

- Proceso de blanqueo

El objetivo del proceso es aumentar la blancura de las pulpas sin afectar sus propiedades de resistencia. En algunos casos se desea, no solo blanquear la pulpa, sino también purificarla durante el proceso; esto se consigue eliminando

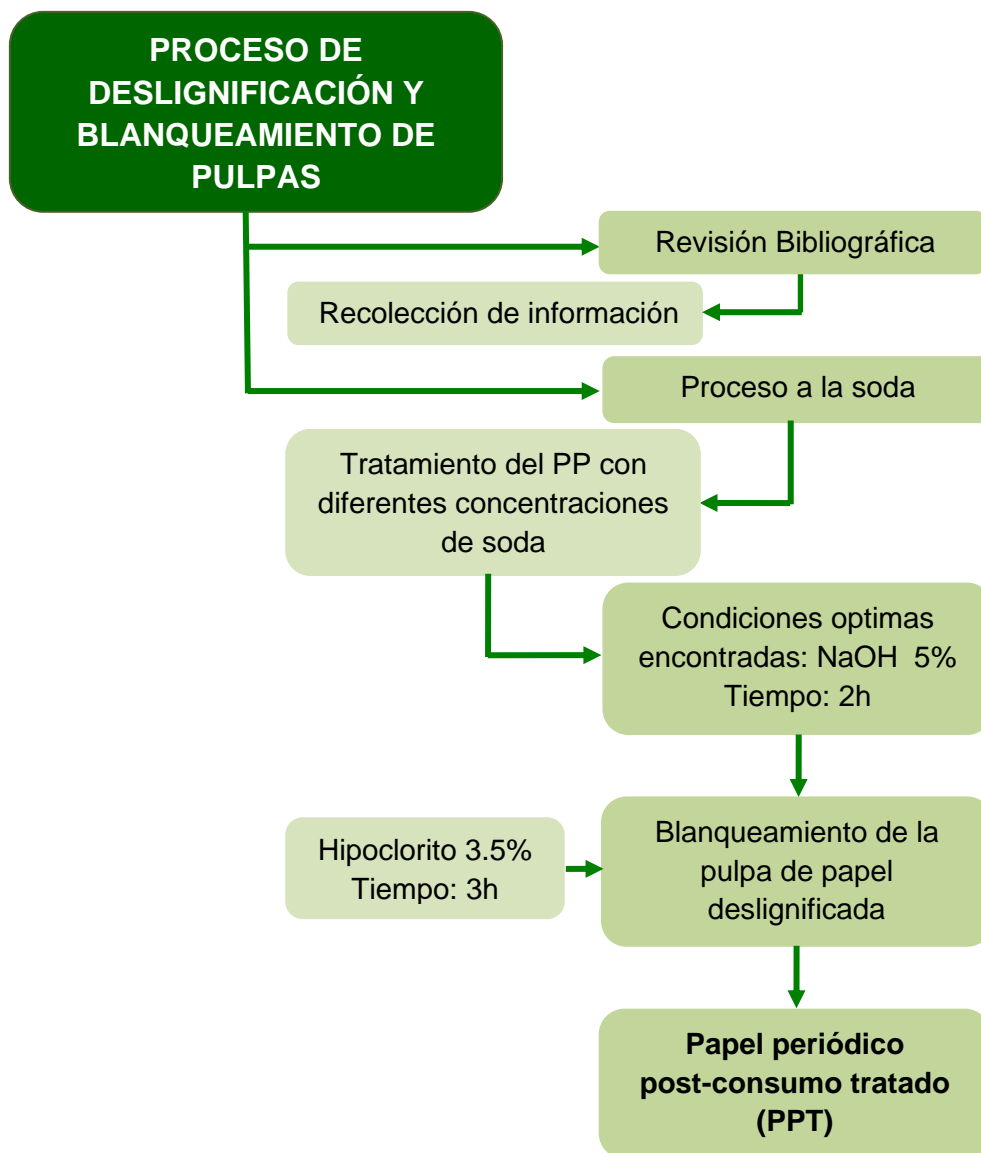
lignina, resinas, iones metálicos y compuestos no celulósicos de tipo carbohidratos. La celulosa y hemicelulosas no contribuyen a la coloración de las pulpas ni se transforman fácilmente en compuestos coloreados por tratamientos químicos; el único aporte de color que hacen los carbohidratos es el amarillamiento de la pulpa química blanqueada, al convertirse los grupos alcoholes en grupos carbonilos. La eliminación de lignina residual se puede llevar a cabo con varios reactivos como: hipoclorito cálcico o de sodio, dióxido de cloro, peróxido de sodio o de hidrogeno. Las soluciones blanqueadoras de hipoclorito de sodio se han utilizado preferentemente debido a su bajo costo y fácil preparación haciendo reaccionar el cloro con hidróxido de sodio según la siguiente reacción:



En la etapa de blanqueo con hipoclorito la lignina es atacada rápidamente por el agente oxidante en comparación a la celulosa. Si la pulpa es sobre blanqueada con el objetivo de conseguir alta blancura, la celulosa puede ser degradada hasta un grado inaceptable para derivados ^[17-18].

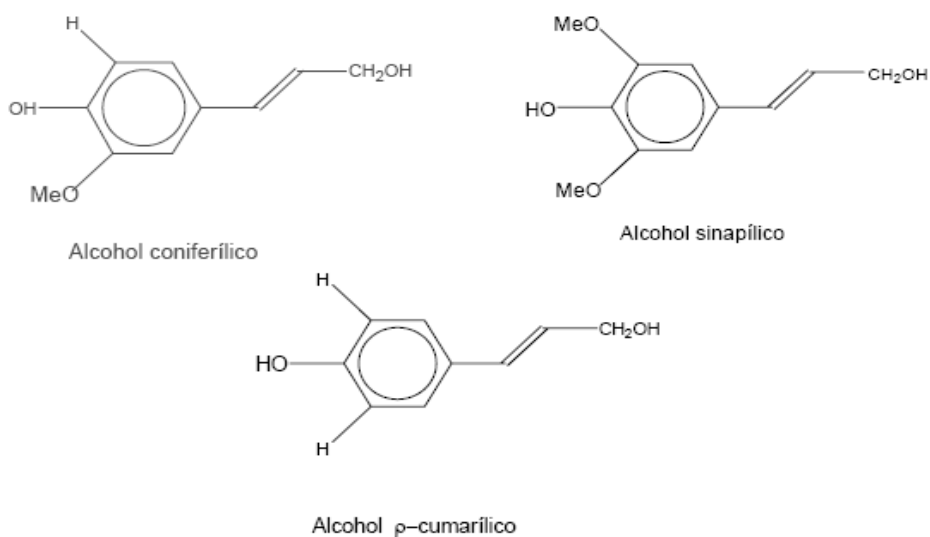
ANEXO B. PROCESO DE DESLIGNIFICACIÓN Y BLANQUEAMIENTO DE PULPAS

Figura 27. Método utilizado para la deslignificación y blanqueamiento de pulpas celulósicas



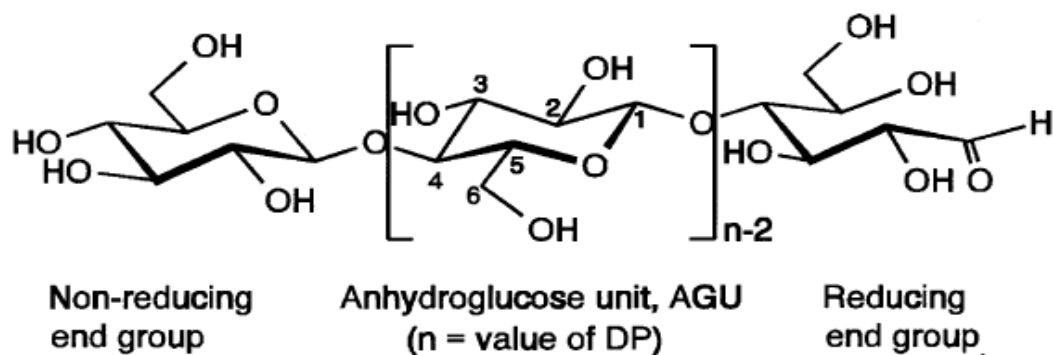
ANEXO C. ESTRUCTURAS MOLECULARES

Figura 1. Precursores de la lignina



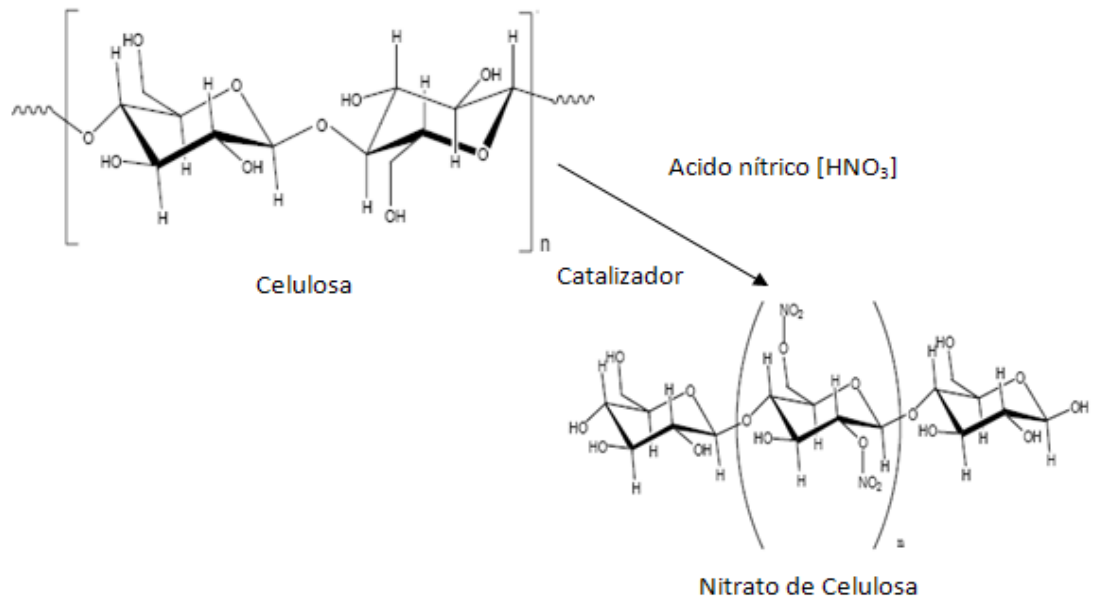
Fuente: SMOOK, G.A. Handbook for pulp and paper tecnologists. Joint textbook committee of the paper industry. Montreal, Canada, 1986.

Figura 2. Estructura de la celulosa



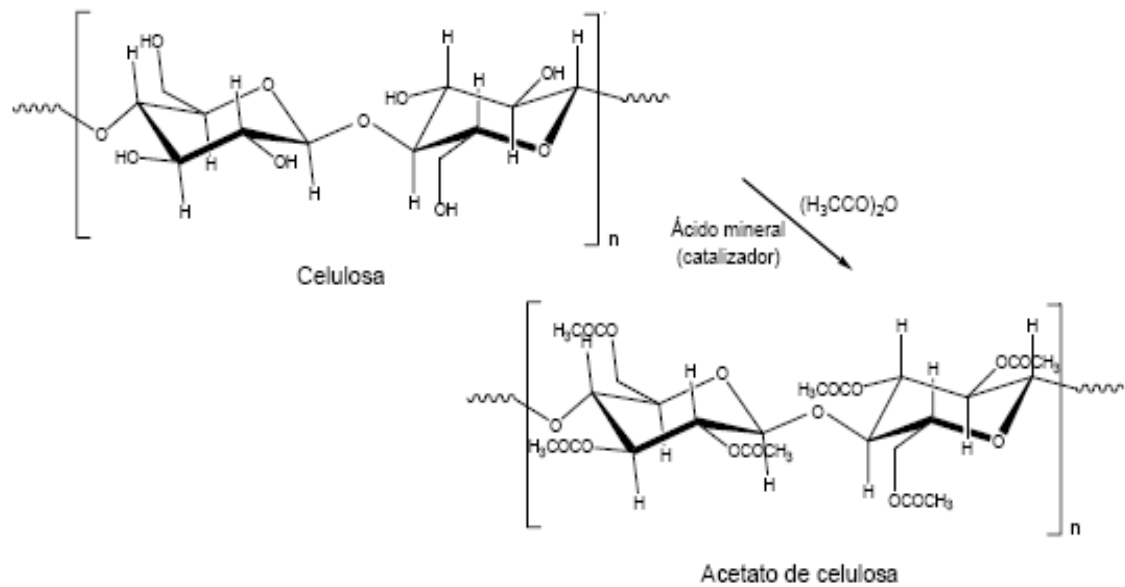
Fuente: HEINZE, T Y LIEBERT, T Unconventional methods in cellulose functionalization Progress in polymer Science 2001 Vol 26:1689-1762

Figura 3. Estructura de la nitrocelulosa



Fuente: THORNTON M, Robert., BOYD, Robert. Química orgánica. Editorial Pearson. 5 ed. New York. p. 1318

Figura 4. Estructura del acetato de celulosa



Fuente: THORNTON M, Robert., BOYD, Robert. Química orgánica. Editorial Pearson. 5 ed. New York. p. 1318

ANEXO D. REACCIONES DE LA CELULOSA

Reacción de adición: De gran importancia ya que permite tener una gran reactividad debido a que los puentes de hidrogeno, entre cadenas adyacentes de celulosa sufren una ruptura debido a la introducción de las moléculas de un agente de hinchamiento. En este hinchamiento un reactivo químico puede penetrar y propagarse libremente formando diferentes derivados de celulosa relativamente homogéneos.

Celulosas alcalinas: La formación de celulosa alcalina es una de las reacciones más importantes desde el punto de vista industrial usadas para mejorar la resistencia de las fibras y como una etapa intermedia para la formación de derivados de celulosa.

Reacción de degradación: se entiende que es la ruptura del enlace 1,4 – glucosídico de la molécula de celulosa, es decir la ruptura del enlace entre los monómeros de la glucosa.

Reacción de sustitución: este tipo de reacciones ocurre en los grupos hidroxilo de celulosa. Una vez rotos los puentes de hidrogeno entre las cadenas de celulosa y conseguido el hinchamiento intracristalino los grupos hidróxilo son capaces de reaccionar como cualquier hidróxilo alifático los cuales pueden ser esterificados o esterificados.

ANEXO E. NORMAS

PROCEDIMIENTO PARA OBTENCION DE HUMEDAD Y CENIZAS SEGÚN NORMA ASTM E 871-82 Y 1102-84

DETERMINACION DEL CONTENIDO DE HUMEDAD

Inicialmente, en una balanza de precisión, se pesan aproximadamente 2 g de muestra húmeda. Se introduce la fibra en la estufa a 105°C durante 2 horas. Pasado este tiempo se retira la muestra del horno, se deja enfriar en un desecador y se vuelve a pesar. Esta operación se repite hasta obtener un peso constante. El análisis se realiza por triplicado.

DETERMINACION DEL CONTENIDO DE CENIZAS

Se utilizan crisoles de porcelana previamente introducidos en una mufla a 600°C por un periodo de una hora. Estos se pesan en una balanza. Se toman entre 2 y 5 g de una muestra de humedad conocida y se pesan en los crisoles. Se colocan los crisoles en la mufla calentada previamente a 600°C. Se deja 3 horas a esta temperatura, Posteriormente se apaga la mufla y las muestras se retiran cuando se alcanza una temperatura de 200°C. Se enfrían en un desecador y se pesan rápidamente.

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ACETILO

Transferir alrededor de 2 g previamente secados y exactamente pesados, a un erlenmeyer de 500 ml. Agregar 100 ml de acetona y 5 - 10 ml de agua. Tapar el erlenmeyer y agitar con un agitador magnético hasta completa disolución. Agregar 30 ml de hidróxido de sodio 1,0 N (SV), exactamente medidos, agitando constantemente. Se obtiene un precipitado finamente dividido exento de grumos

de celulosa regenerada. Insertar el tapón en el erlenmeyer y agitar con un agitador magnético durante 30 minutos. Agregar 100 ml de agua caliente, lavando las paredes y agitar durante 1 a 2 minutos. Titular el exceso de solución de hidróxido de sodio con ácido sulfúrico 1,0 N hasta el punto final de la fenolftaleína. Tratar un blanco de la misma manera. Calcular el porcentaje de acetilo.

ANEXO F. LISTA DE ECUACIONES

Ecuación 1. Calculo del contenido de humedad

$$\% \text{ Humedad} = \frac{\text{Peso muestra inicial} - \text{Peso muestra final}}{\text{Peso muestra inicial}} * 100$$

Ecuación 2. Calculo del contenido de cenizas

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{\text{Peso del residuo final}}{\text{Peso residuo seco}} * 100$$

Ecuación 3. Calculo de densidad por desplazamiento de volumen

$$\text{Densidad} = \frac{\text{Peso de la muestra}}{\text{Volumen desplazado por la muestra}}$$

Ecuación 4. Ecuación para el cálculo del porcentaje de nitrógeno

$$\% \text{ Nitrogeno} = \frac{[\text{ml}(\text{acido gastado}) * N_{\text{acido}} * \text{ml}] * 0.014}{\text{Peso muestra seca (g)}} * 10$$

Ecuación 5. Ecuación para el cálculo del % de Acetilo

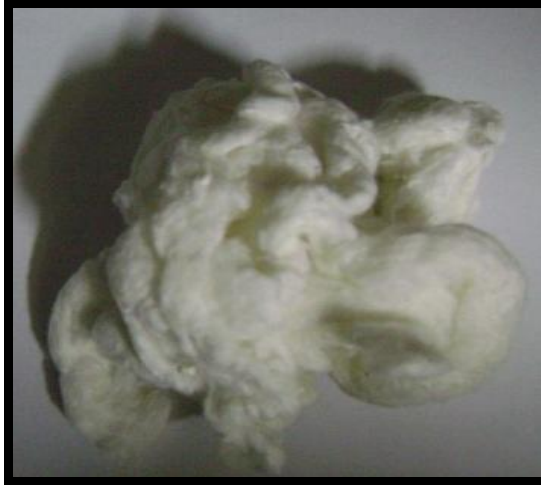
$$\% \text{ Acetilo} = \frac{[\text{ml}(\text{blanco}) - \text{ml}(\text{muestra})] * N_{\text{ácido}} * 0.043}{\text{Peso muestra (g)}} * 10$$

Ecuación 6. Calculo para el contenido de humedad

$$GS = \frac{162 * (\% \text{ Acetilación})}{4300 - [42 * (\% \text{ Acetilación})]}$$

ANEXO G. FOTOGRAFÍAS

Fotografía 1. Algodón nitrado



Fotografía 2. Pulpa nitrada



Fotografía 3. Algodón acetilado



Fotografía 4. Pulpa acetilada



Fotografía 5. Solubilidad de muestras nitradas



Fotografía 6. Solubilidad en Acetona



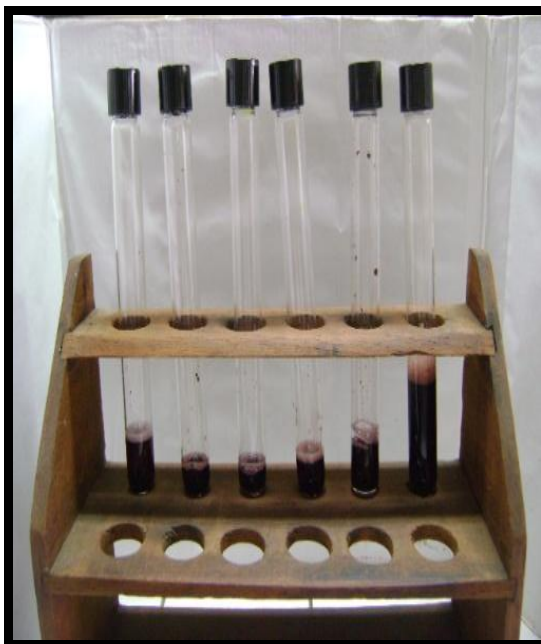
Fotografía 7. Solubilidad en mezcla de solventes



Fotografía 8. Solubilidad en Thinner



Fotografía 9. Prueba del Hidroxamato a los materiales celulósicos Nitrados y acetilados



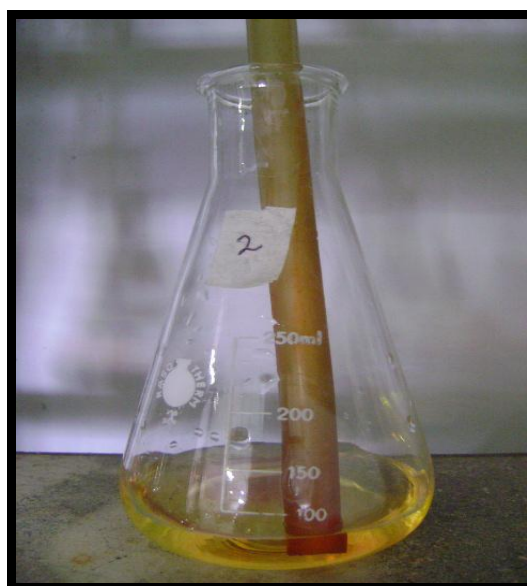
Fotografía 10. Determinación cualitativa de la presencia de grupos nitro



Fotografía 11. Método Kjeldahl



Fotografía 12. Amoníaco libre.



Fotografía 13. Laca piroxilina o Nitrocelulósica

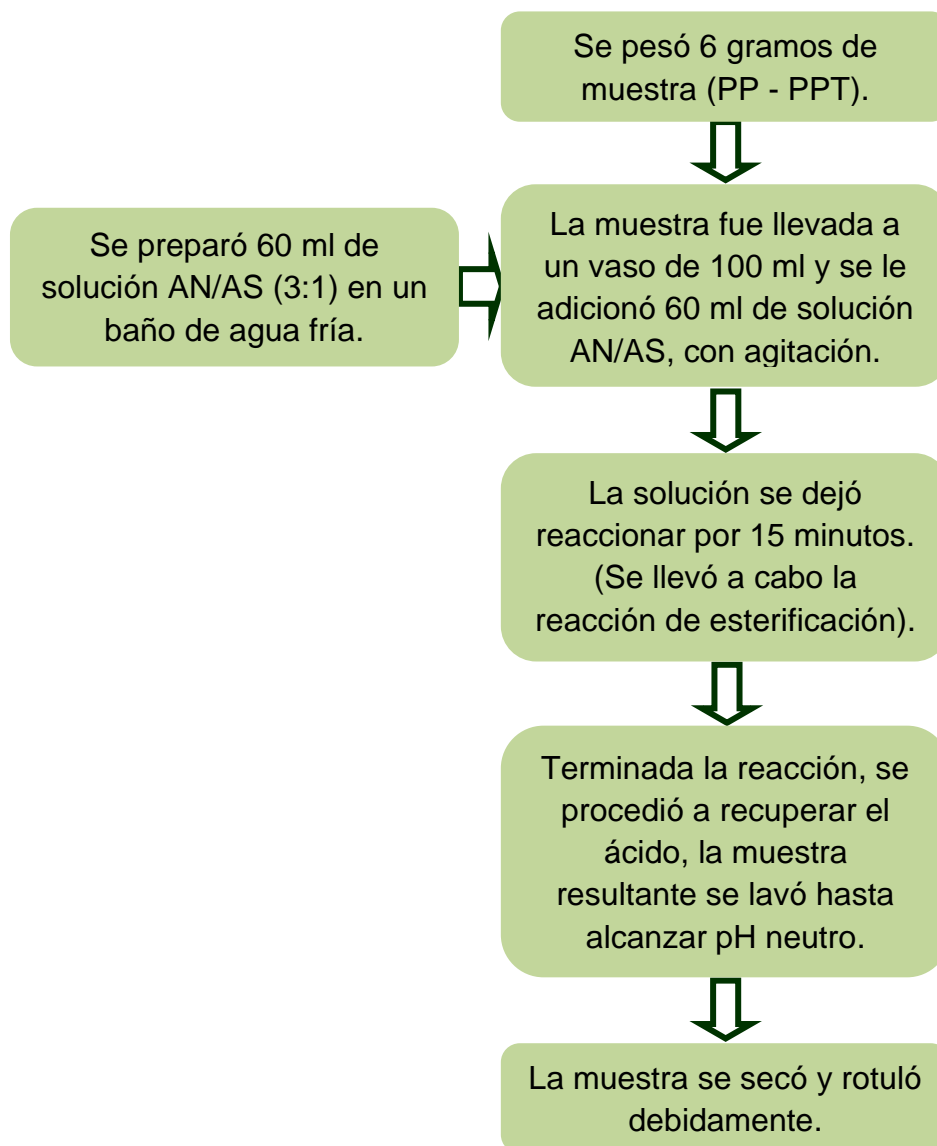


Fotografía 14. Acetato de polivinilo



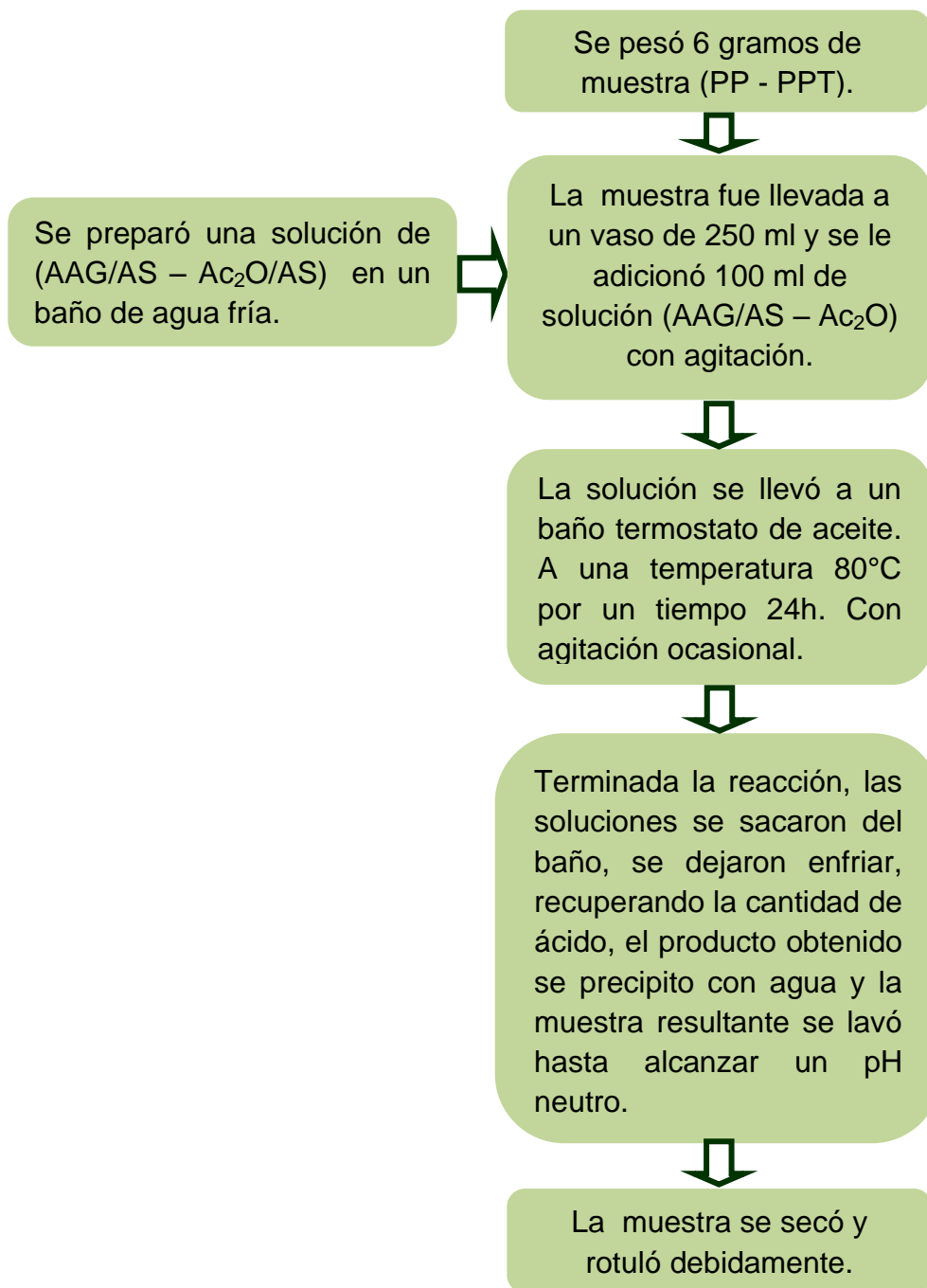
ANEXO H. DIAGRAMA DE LA METODOLOGÍA UTILIZADA PARA LA NITRACIÓN

Figura 6. Método utilizado para la nitración de pulpas celulósicas



ANEXO I. DIAGRAMA DE LA METODOLOGÍA UTILIZADA PARA LA ACETILACIÓN

Figura 7. Método utilizado para la acetilación de pulpas celulósicas



ANEXO J. DETERMINACIÓN DEL NITROGENO SEGÚN EL METODO DE KJELDHAL

Este método es el más frecuentemente utilizado para la determinación de Nitrógeno en fertilizantes y productos orgánicos ^[21-22]. La determinación consta de tres etapas:

DIGESTIÓN: Se calienta el compuesto nitrogenado con ácido sulfúrico concentrado al que normalmente se añade sulfato potásico para elevar su punto de ebullición y conseguir una descomposición más rápida de la muestra. Se emplea un catalizador. Se lleva a cabo la operación en matraces de cuello largo (matraces Kjendhal).

Los compuestos orgánicos se carbonizan por la acción del ácido sulfúrico concentrado. A la temperatura elevada en la que se opera, el carbono se va oxidando lentamente a dióxido de azufre. Este es un reductor fuerte capaz de hacer pasar el nitrógeno a su estado más bajo de oxidación (-3) NH_3 , que en el medio ácido se transforma en NH_4 .

DESTILACIÓN: Después de dejar enfriar la masa sometida a digestión, se añade un exceso de hidrogeno sódico concentrado y se conecta inmediatamente el matraz a un volumen medido de ácido patrón en exceso. Se destila la mezcla del matraz hasta que haya pasado al menos una tercera parte del volumen, lo cual asegura la volatilización completa del amoniaco. Para evitar la proyección del líquido se añaden al matraz trocitos de piedras para que no forme sifón.

VALORIZACIÓN: El exceso de ácido se valora con disolución de exceso de hidróxido sódico. Aunque en esta valorización reaccionan un ácido y una base fuerte. El ácido consumido en esta valorización es equivalente al amoniaco obtenido y al contenido de nitrógeno en la muestra.

ANEXO K. ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Figura 8. Espectro IR del Al

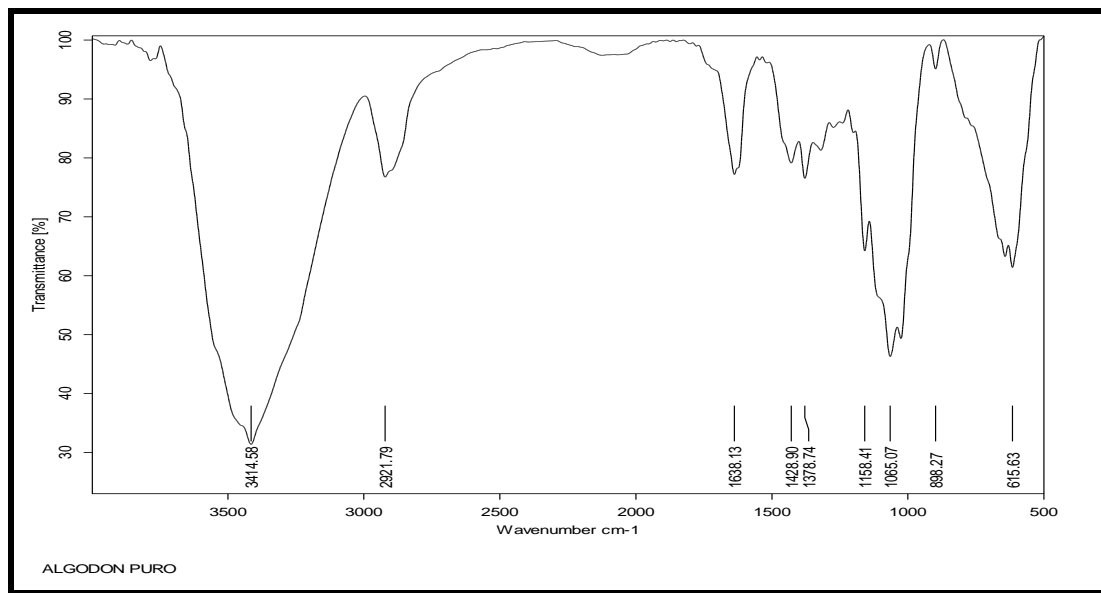


Figura 9. Espectro IR del PP

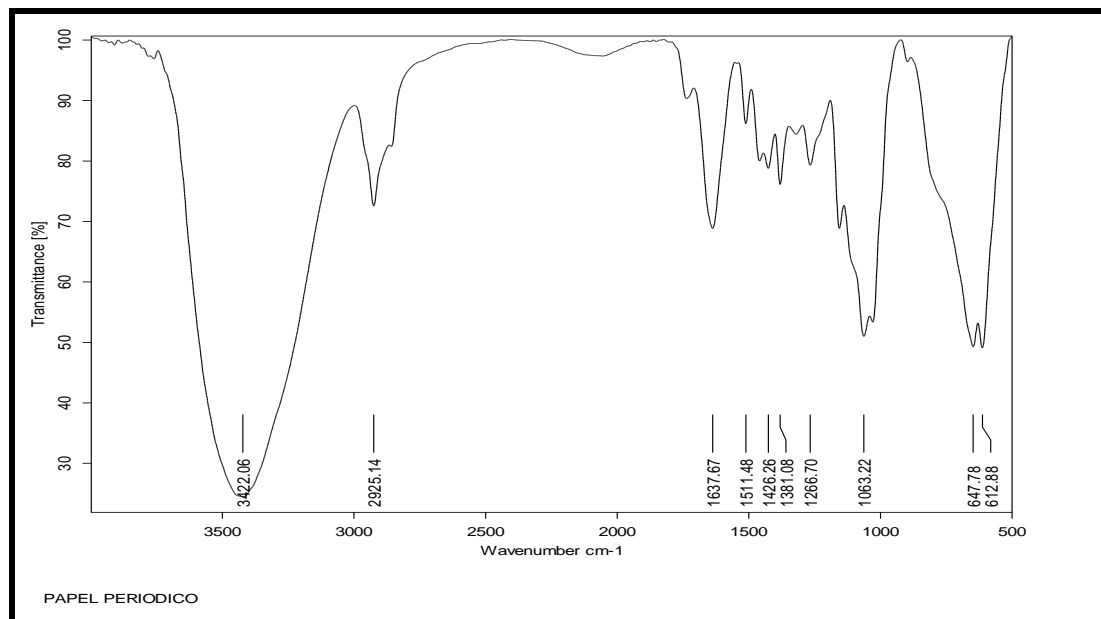


Figura 10. Espectro IR del PPT

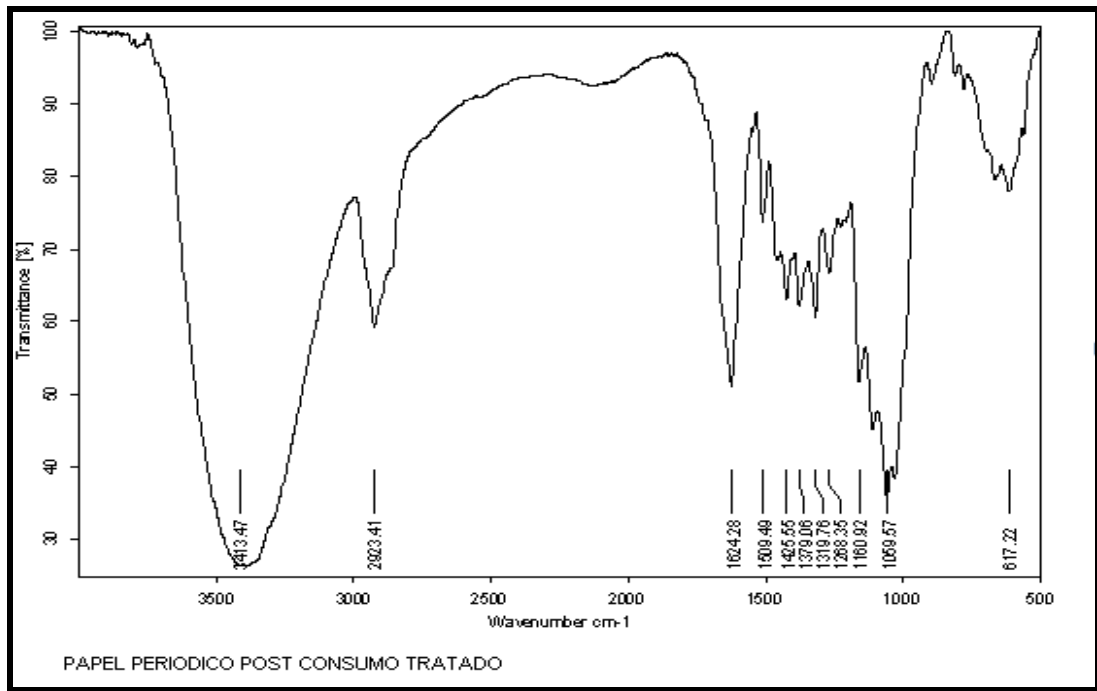


Figura 11. Espectro IR de LP

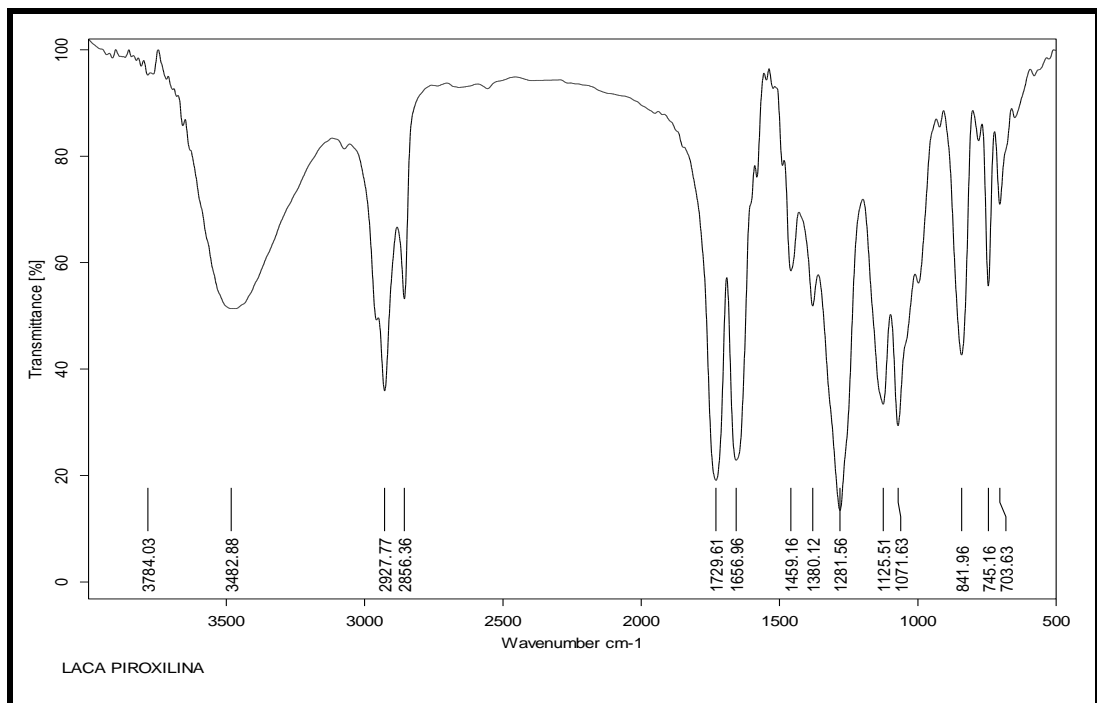


Figura 12. Espectro IR de AIN

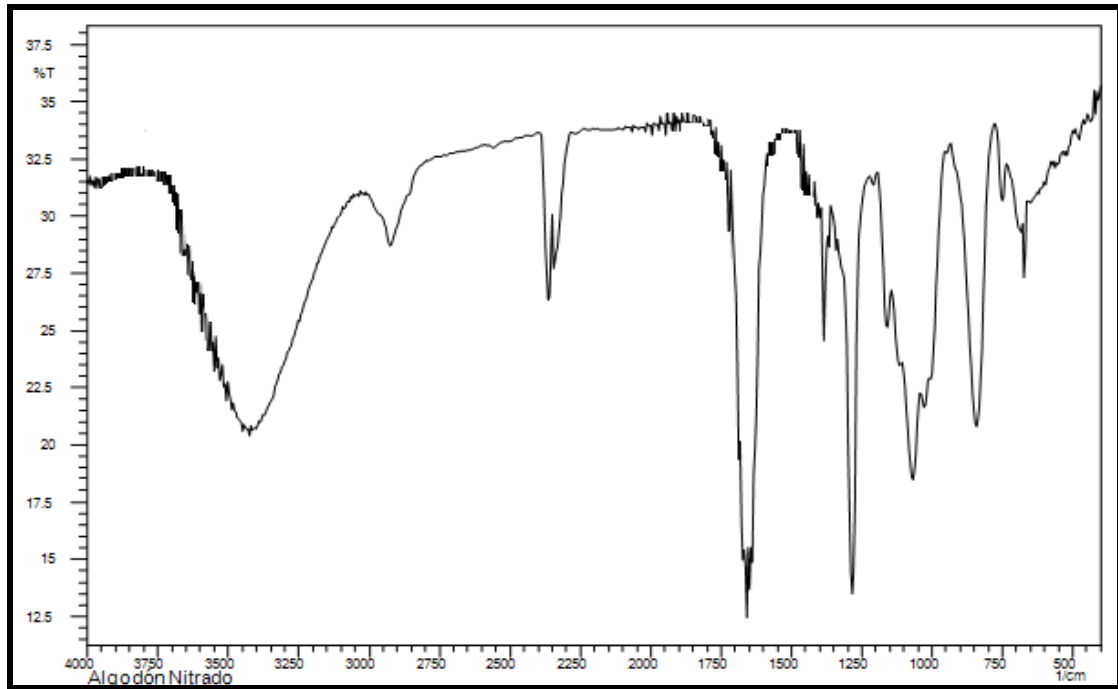


Figura 13. Espectro IR de PPN

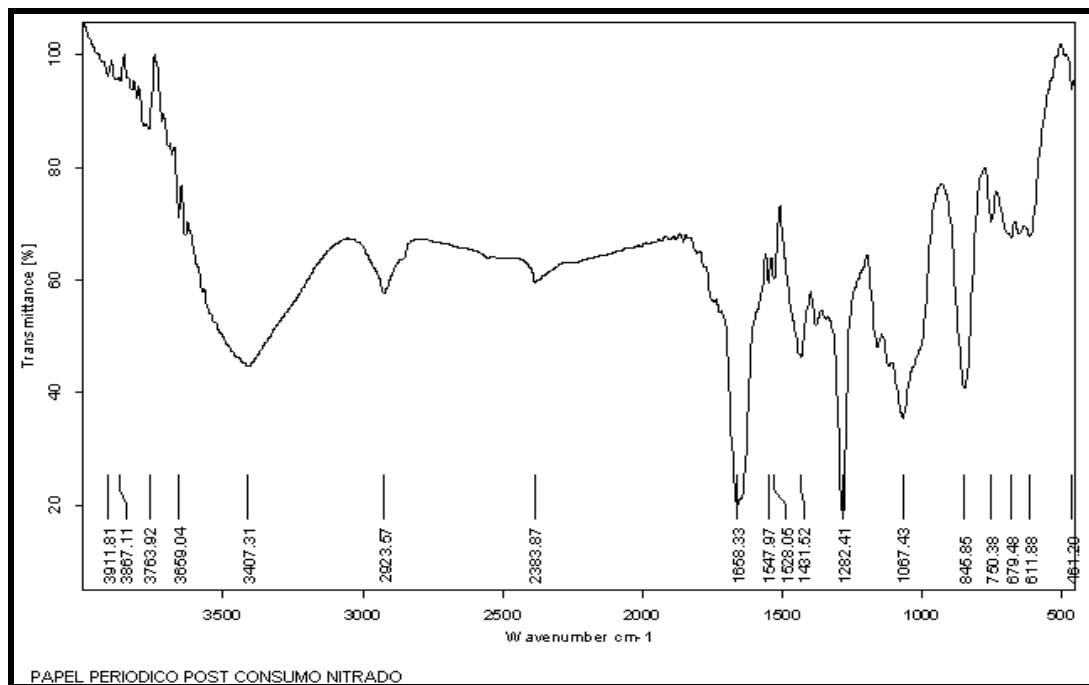


Figura 14. Espectro IR PPTN

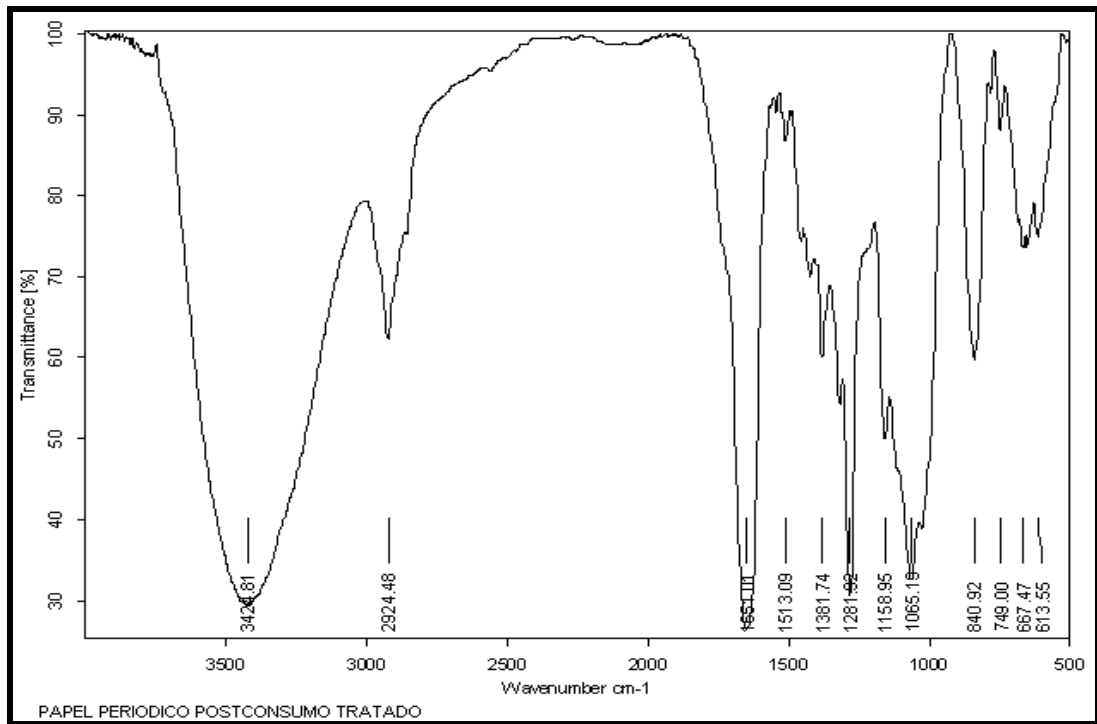


Figura 15. Espectro IR AP (Disco)

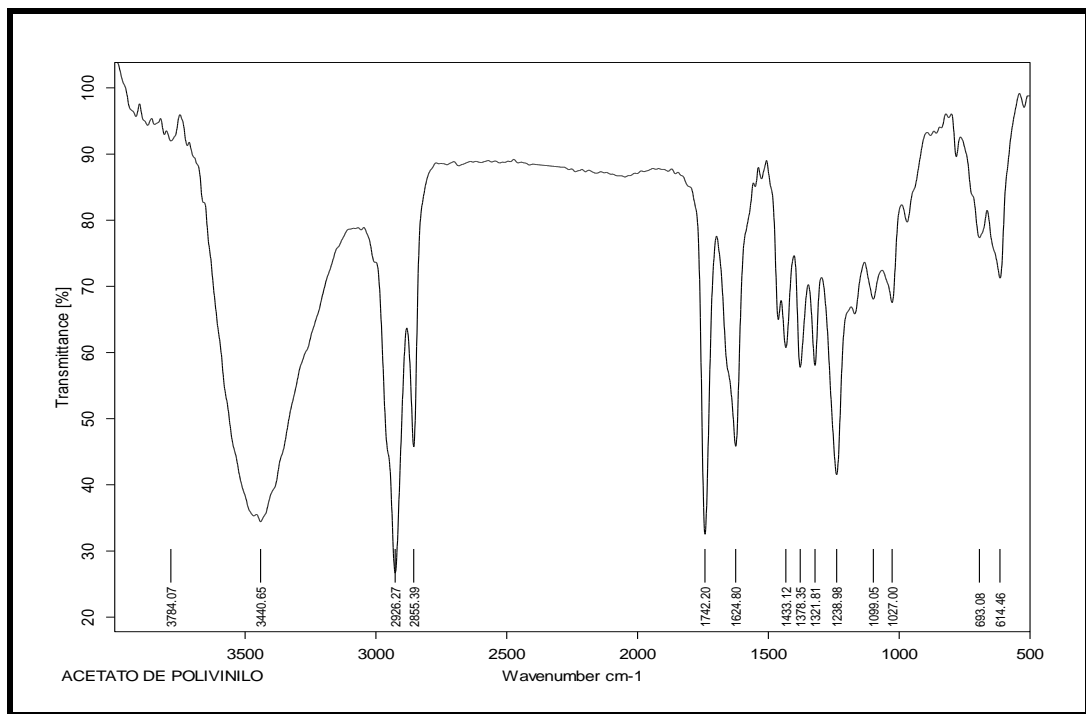


Figura 16. Espectro IR AIA (AAG)

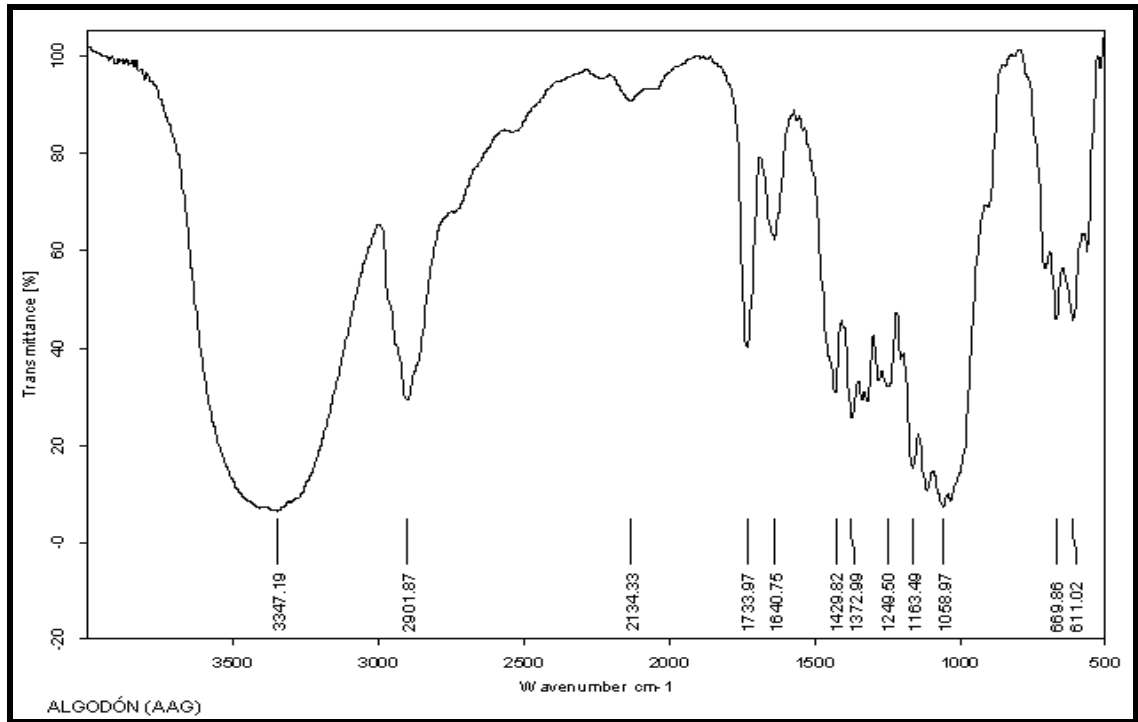


Figura 17. Espectro IR PPA (AAG)

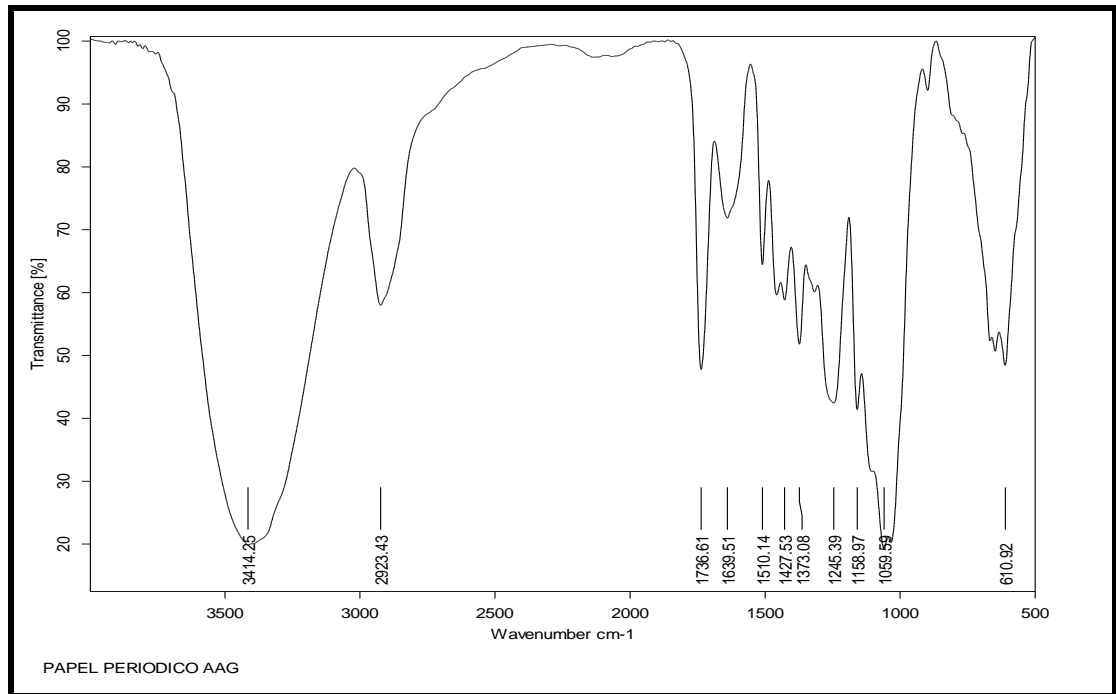


Figura 18. Espectro IR PPTA (AAG)

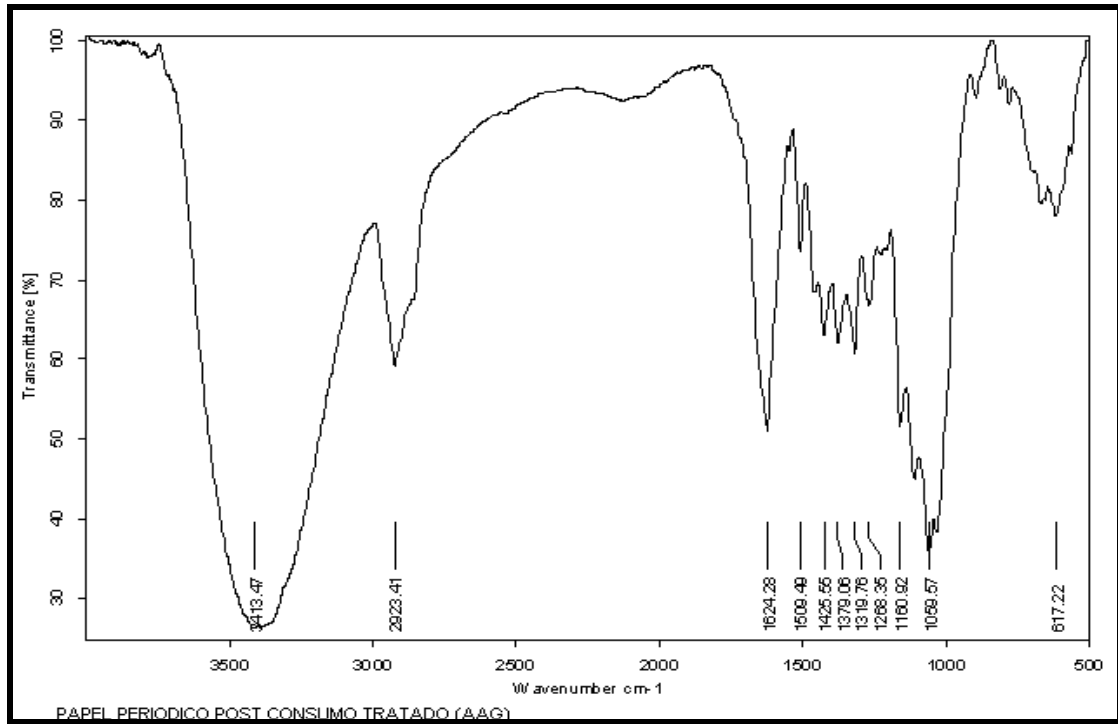


Figura 19. Espectro IR AIA (Ac₂O)

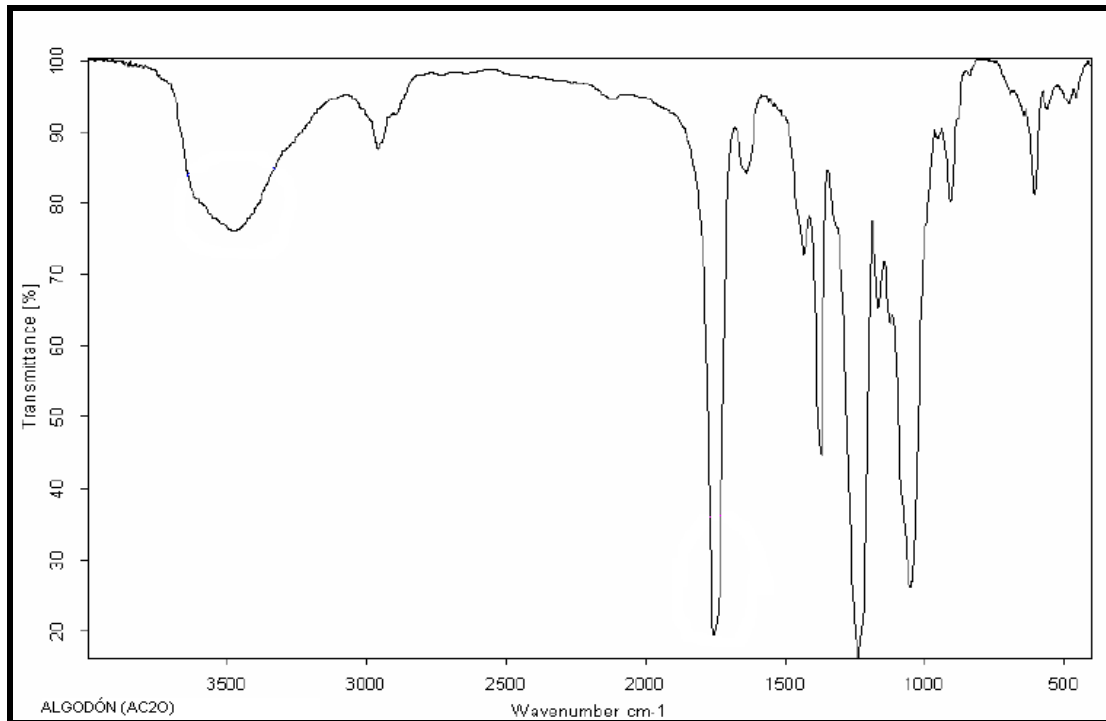


Figura 20. Espectro IR PPA (AAG)

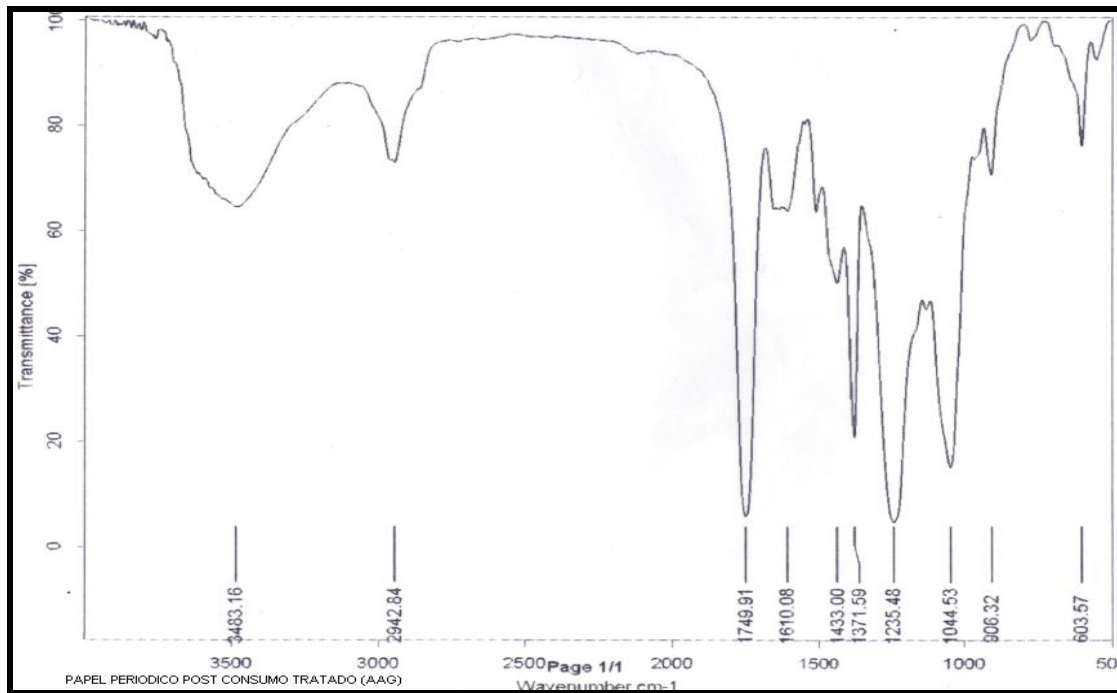
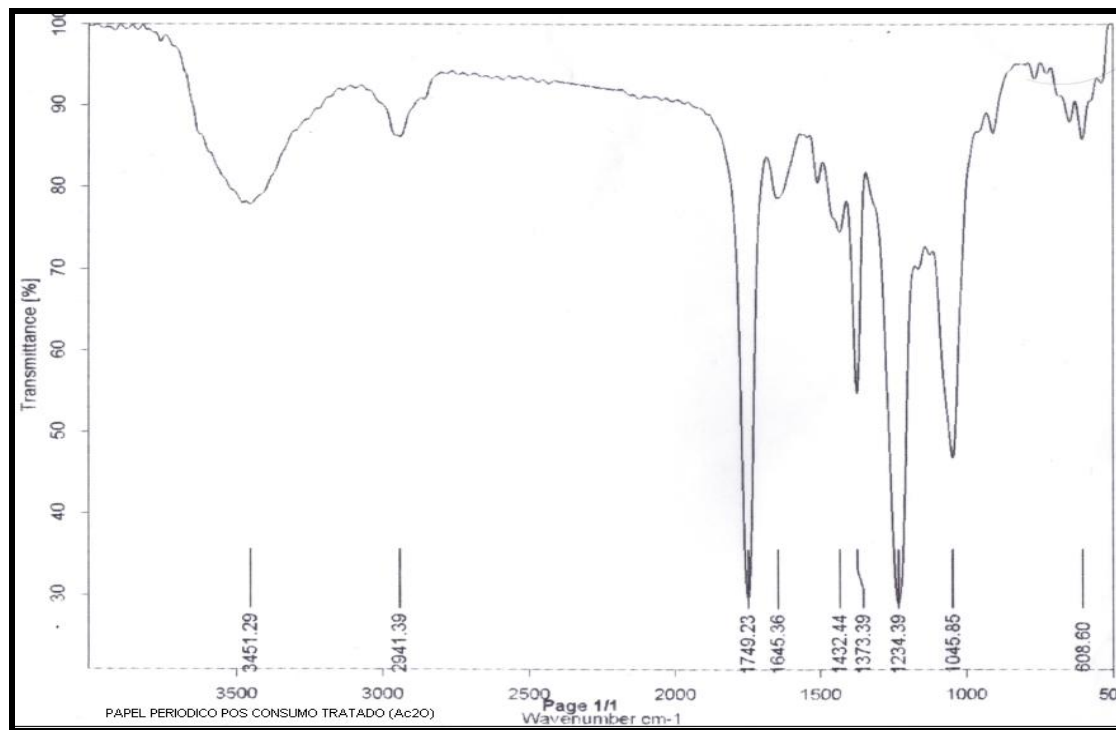
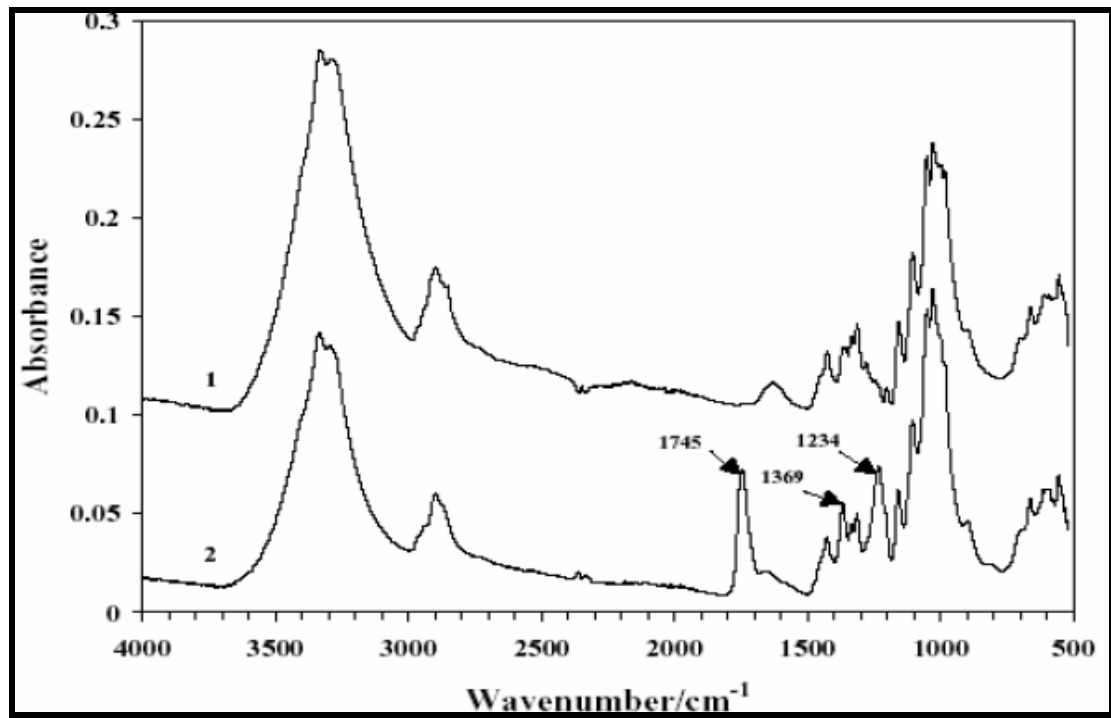


Figura 21. Espectro IR PPTA (Ac₂O)



ANEXO L. ESPECTROS INFRAROJOS DE ACETATOS DE CELULOSA OBTENIDOS A PARTIR DE DIFERENTES FUENTES DE CELULOSA

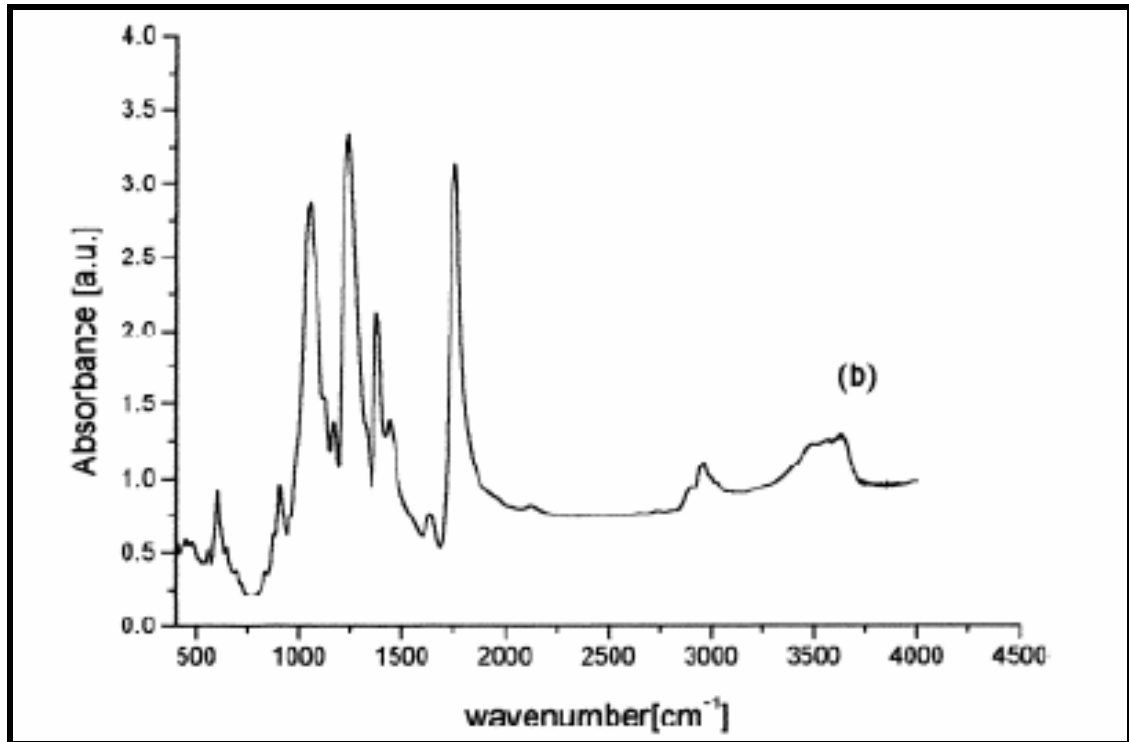
Figura 22. Espectro IR de AC a partir algodón nativo.



Fuente: ADEBAJO, O. FROST, R. Acetylation of raw cotton for oil spill cleanup application: an FTIR and 13 C MAS NMR spectroscopic investigation En. No. 60. 2004.

Se hace presente las tres características del grupo éster, estas se encuentran en: 1745 cm^{-1} (vibración de alargamiento del grupo C=O), 1369 cm^{-1} (C-H en $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$) y 1234 cm^{-1} (respecto a una vibración de alargamiento del C-O).

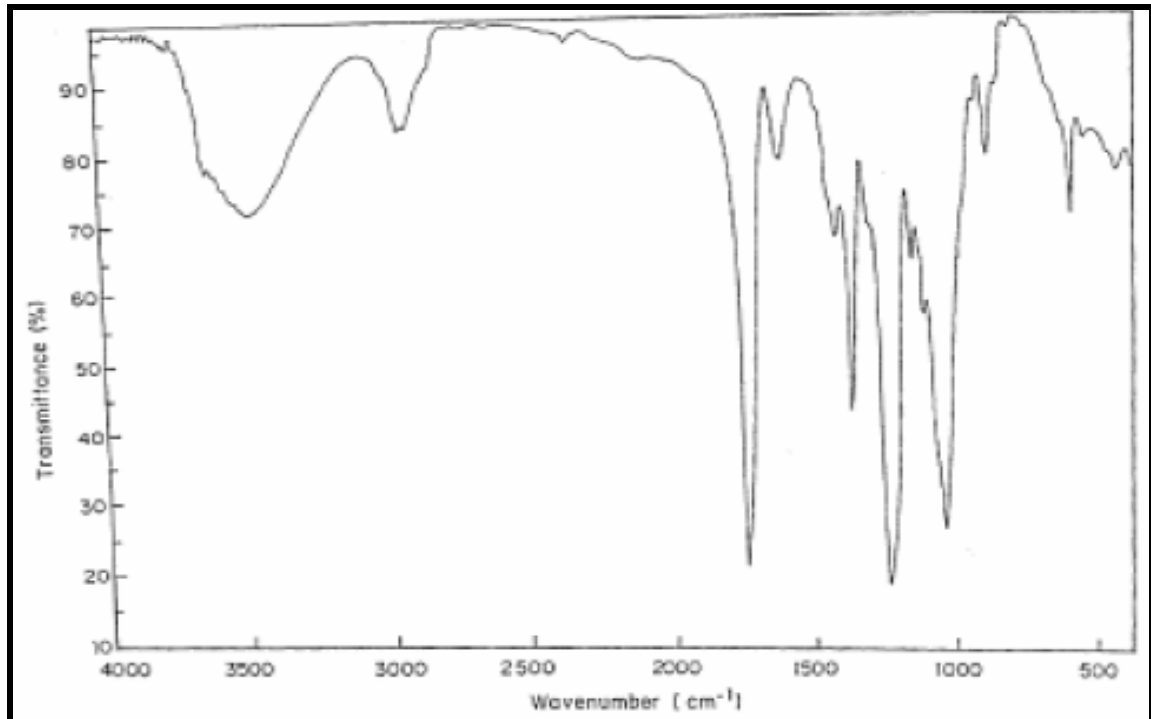
Figura 23. Espectro IR de AC a partir de bagazo de caña de azúcar.



Fuente: FILHO,G. Et al. Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse. *Journal of Membrane Science*, No 177. 2000. P. 225 – 231.

Los datos especificados en este artículo hacen referencia a la banda localizada en 1740 cm^{-1} , la cual se atribuye a la vibración de alargamiento del grupo carbonilo, especificando la aparición de esta banda y marcándola como la banda característica de los productos acetilados.

Figura 24. Espectro IR de AC a partir tallos y hojas de banano de plátano.



Fuente: MEENAKSHI, NOORJAHAN, RAJINI, R., Y OTROS. Mechanical and microstructure studies on the modification of CA film by blending with PS. Bull. Mater. Sci., Vol. 25. No. 1, February 2002.

Se aprecia una disminución de la intensidad de la banda que se encuentra en una frecuencia aproximada de 3700-3100 cm^{-1} y la aparición de la banda en 1755 cm^{-1} , haciendo referencia a la celulosa acetilada.

Figura 25. Espectro IR de AC a partir de papel periódico de reciclaje.

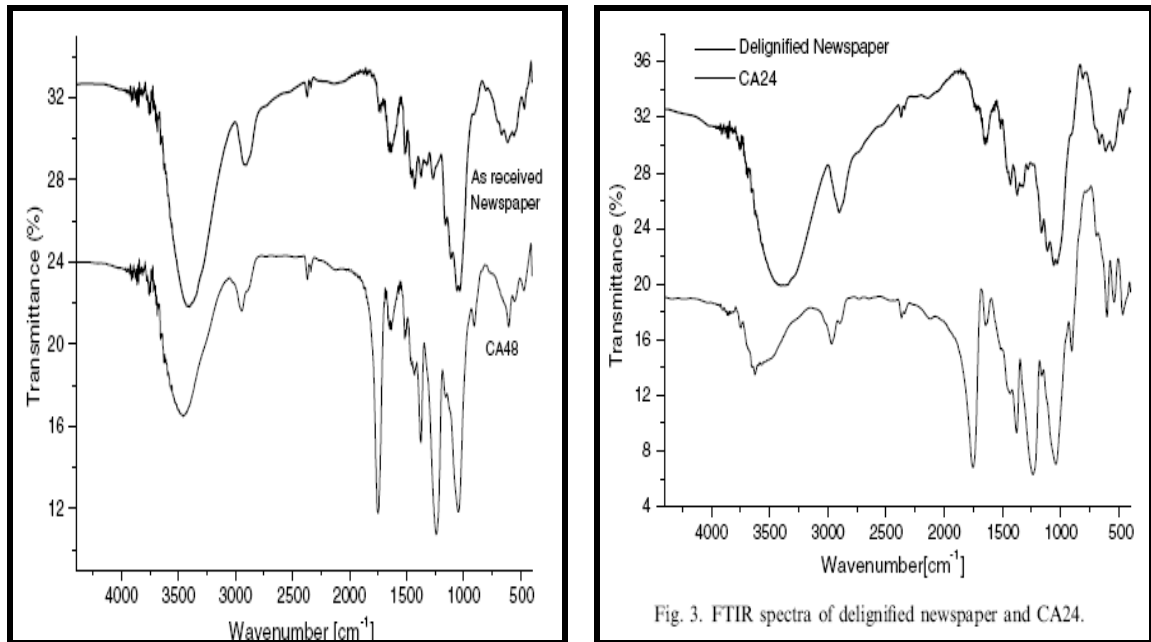
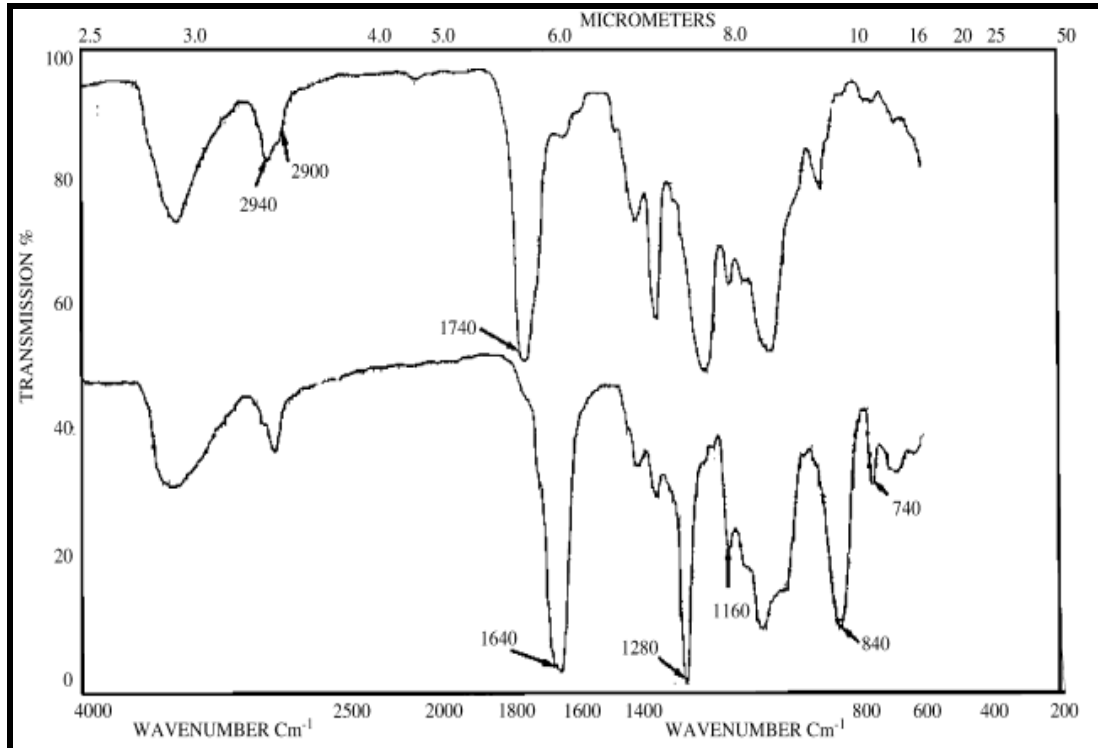


Fig. 3. FTIR spectra of delignified newspaper and CA24.

Fuente: GIMES RODRIGUES, Filho, y otros Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. Carbohydrate polymers 73 (2008) p. 74 – 78.

Los espectros hacen referencia a la comparación del papel periódico de reciclaje antes y después del proceso de acetilado con tratamiento de deslignificado y sin este, identificando los cambios generados por la reacción. Se identifican la banda característica de grupo –OH en una frecuencia aproximada de 3600-3300 cm⁻¹ y en 17500 cm¹ la cual es atribuida a la vibración de alargamiento del grupo carbonilo.

Figura 26. Espectro IR de CA y NC a partir de material virgen (madera)



Fuente: J.W Mitchell, A. Addagada. Chemistry of proton track registration in cellulose nitrate polymers. Radiation Physics and Chemistry 76 (2007) p. 691 – 698.



El espectro de la parte superior hace referencia al espectro del acetato de celulosa y el de la parte inferior al nitrato de celulosa, donde se caracterizan cada uno de los picos en sus respectivas frecuencias.

ANEXO M. FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUIMICA

FICHA DE SEGURIDAD ACIDO NITRICO

Información sobre producto	
Fórmula empírica	HNO ₃
Número HS	2808 00 00
Número CE	231-714-2
Masa molar	63.01 g/mol
Número de índice CE	007-004-00-1
Número CAS	7697-37-2

Datos químicos y físicos	
Solubilidad en agua	20 °C soluble (desprendimiento de calor)
Punto de fusión	-42 °C
Masa molar	63.01 g/mol
Densidad	1.51 g/cm ³ (20 °C)
Valor de pH	< - 1 (H ₂ O, 20 °C)
Punto de ebullición	86 °C (1013 hPa)
Presión de vapor	56 hPa (20 °C)

Información de seguridad	
Frase R	Peligro de fuego en contacto con materias combustibles. Provoca quemaduras graves.
Frase S	No respirar los vapores. En caso de contacto con los ojos, lávense inmediata y abundantemente con agua y acúdase a un médico. Úsese indumentaria protectora adecuada. En caso de accidente o malestar, acúdase inmediatamente al médico (si es posible, muéstresele la etiqueta).
Peligrosidad	Corrosivo
Simbolos de peligro	 Oxidising  Corrosive
Almacenamiento	Sustancias que fomentan la inflamación
Disposal	Los ácidos inorgánicos y sus anhídridos según el caso, se diluyen o se hidrolizan previamente, añadiéndolos bajo


	<p>agitación cuidadosamente en agua con hielo. Seguidamente se neutraliza con solución de hidróxido sódico (guantes, campana extractora). Antes del vertido en la categoría D controlar el valor del pH con tiras indicadoras universales. El ácido sulfúrico fumante (óleum) se gotea cuidadosamente en ácido sulfúrico al 40 % (art. 109286), bajo buena agitación. Tener siempre cantidades suficientes de hielo a mano a efectos de refrigeración exterior. Después de enfriar, el ácido sulfúrico altamente concentrado obtenido se somete, como se indica arriba, a su tratamiento ulterior. Análogamente al ácido sulfúrico fumante (óleum)/ácido sulfúrico pueden gotearse otros anhídridos en sus correspondientes ácidos. Los gases ácidos (p. ej. halogenuros de hidrógeno, cloro, fosgeno, dióxido de azufre) se pueden pasar por una solución de sosa cáustica diluida y después de la neutralización se eliminan en la categoría D.</p>
--	---

Información de transporte	
Clasificación (Transporte terrestre) ADR, RID	UN 2032 Salpetersäure, rotrauchend, 8 (5.1, 6.1), I
Clasificación (Transporte marítimo) IMDG-Code	UN 2032 NITRIC ACID, RED FUMING, 8 (5.1, 6.1), I, Segregation Group: 1 (Acids)
Clasificación (Transporte aéreo) IATA-DGR	UN 2032 NITRIC ACID, RED FUMING, 8 (5.1, 6.1),

FICHA DE SEGURIDAD ÁCIDO SULFÚRICO

Información sobre producto	
Fórmula empírica	H ₂ O ₄ S
Fórmula química	H ₂ SO ₄
Número HS	2807 00 10
Número CE	231-639-5
Masa molar	98.08 g/mol
Número de índice CE	016-020-00-8
Número CAS	7664-93-9

Datos químicos y físicos	
Solubilidad en agua	20 °C soluble (¡Atención! Desprendimiento de calor)
Punto de fusión	-20 °C
Masa molar	98.08 g/mol
Densidad	1.84 g/cm ³ (20 °C)
Valor de pH	0.3 (49 g/l, H ₂ O, 25 °C)
Punto de ebullición	335 °C
Presión de vapor	0.0001 hPa (20 °C)


Información de seguridad	
Frase R	Provoca quemaduras graves.
Frase S	En caso de contacto con los ojos, lávense inmediata y abundantemente con agua y acúdase a un médico. No echar jamás agua a este producto. En caso de accidente o malestar, acúdase inmediatamente al médico (si es posible, muéstresele la etiqueta).
Peligrosidad	corrosivo
Simbolos de peligro	 Corrosive

Información de transporte	
Clasificación (Transporte terrestre) ADR, RID	UN 1830 Schwefelsäure, 8, II
Clasificación (Transporte marítimo) IMDG-Code	UN 1830 SULPHURIC ACID, 8, II, Segregation Group: 1 (Acids)
Clasificación (Transporte aéreo) IATA-DGR	UN 1830 SULPHURIC

FICHA DE SEGURIDAD HIDROXIDO DE SODIO

Información sobre producto	
Fórmula empírica	HNaO
Fórmula químico	NaOH
Número HS	2815 11 00
Número CE	215-185-5
Masa molar	40.00 g/mol
Número de índice CE	011-002-00-6
Número CAS	1310-73-2

Datos químicos y físicos	
Solubilidad en agua	1090 g/l (20 °C)
Punto de fusión	323 °C
Masa molar	40.00 g/mol
Densidad	2.13 g/cm ³ (20 °C)
Valor de pH	14 (50 g/l, H ₂ O, 20 °C)
Punto de ebullición	1390 °C (1013 hPa)
Presión de vapor	(20 °C)


Información de seguridad	
Frase R	Provoca quemaduras graves.
Frase S	En caso de contacto con los ojos, lávense inmediatamente con abundantemente agua y acúdase a un médico. Úsense indumentaria y guantes adecuados y protección para los ojos/cara. En caso de accidente o malestar, acúdase inmediatamente al médico (si es posible, muéstresele la etiqueta).
Peligrosidad	corrosivo
Simbolos de peligro	 Corrosive

Información de transporte	
Clasificación (Transporte terrestre) ADR, RID	UN 1823 Natriumhydroxid, fest, 8, II
Clasificación (Transporte marítimo) IMDG-Code	UN 1823 SODIUM HYDROXIDE, SOLID, 8, II, Segregation Group: 18 (Alkalis)
Clasificación (Transporte aéreo) IATA-DGR	UN 1823 SODIUM HYDROXIDE, SOLID, 8, II

FICHA DE SEGURIDAD ANHÍDRIDO ACÉTICO

Información sobre producto	
Fórmula empírica	C ₄ H ₆ O ₃
Fórmula químico	(CH ₃ CO) ₂ ^o
Número HS	2915 24 00
Número CE	203-564-8
Masa molar	102.08 g/mol
Número de índice CE	607-008-00-9
Número CAS	108-24-7

Datos químicos y físicos	
Temperatura de ignición	330 °C
Solubilidad en agua	20 °C Hidrólisis (Riesgo de reacciones violentas).
Punto de fusión	-73 °C
Masa molar	102.08 g/mol
Densidad	1.08 g/cm ³ (20 °C)
Valor de pH	3 (10 g/l, H ₂ O, 20 °C)
Punto de ebullición	138 - 140.5 °C (1013 hPa)
Presión de vapor	4 hPa (20 °C)
Limite de explosión	2.0 - 10.2 %(V)
Temperatura de inflamabilidad	54 °C

Información de seguridad	
Frase R	Inflamable. Nocivo por inhalación. Provoca quemaduras.
Frase S	En caso de contacto con los ojos, lávense inmediata y abundantemente con agua y acúdase a un médico. Úsense indumentaria y guantes adecuados y protección para los ojos/la cara. En caso de accidente o malestar, acúdase inmediatamente al médico.
Peligrosidad	Inflamable, nocivo, corrosivo
Simbolo de peligro	 Corrosive

Información de transporte	
Clasificación (Transporte terrestre) ADR, RID	UN 1715 Essigsäureanhydrid, 8 (3), II
Clasificación (Transporte marítimo) IMDG-Code	UN 1715 ACETIC ANHYDRIDE, 8 (3), II, Segregation Group: 1 (Acids)
Clasificación (Transporte aéreo) IATA-DGR	UN 1715 ACETIC ANHYDRIDE, 8 (3), II

FICHA DE SEGURIDAD ÁCIDO ACÉTICO GLACIAL

Información sobre producto	
Fórmula empírica	CH ₃ COOH
Fórmula químico	CH ₃ COOH
Masa molar	60,05 g/mol
Número de índice CE	607-002-00-6
Número CAS	200-580-7

Datos químicos y físicos	
Solubilidad en agua	Miscible con agua.
Punto de fusión	17°C
Densidad	1,05
Valor de pH	pH ~2,5(10g/l)
Punto de ebullición	118°C
Presión de vapor	15,4 mbar(20°C
Limite de explosión	4 / 17 vol.%

ANEXO N. GLOSARIO

ACETATO DE CELULOSA producto químico derivado de la celulosa preparado por la reacción de esta con ácido acético.

BLANCURA: Este término es aplicado a pulpas y papeles blancos o semiblancos. Los papeles hechos con materiales de poca calidad son sometidos a la acción de blanqueadores y purificadores químicos tales como, el cloruro de calcio, el ácido sulfúrico, clorhídrico e hipoclorito.

CELULOSA: Material polimérico renovable una de las materias primas más antiguas de la industria química es un polisacárido resultante de la polimerización lineal de la glucosa. Componente de las paredes de las células vegetales.

HEMICELULOSAS: es una serie de polisacáridos que acompañan a la celulosa en diversos materiales vegetales

LIGNINA: es un polímero altamente relacionado a la celulosa, es una sustancia aromática amorfa, que contiene cuatro o más monómeros de fenilpropano por molécula. es la sustancia que le da dureza a la madera.

NITRATO DE CELULOSA también llamado nitrocelulosa o algodón pólvora. Producto químico derivado de la celulosa preparada por la reacción de esta con ácido nítrico en presencia de ácido sulfúrico.

PORCENTAJE DE SODA: Se refiere al porcentaje de soda respecto a la cantidad de MP a atacar.

PASTA DE CELULOSA: es la MP a partir de la cual es posible obtener una variada gama de productos como papeles, cartones, fibras textiles, explosivos nitrocelulósios etc.

PULPA: Se denomina pulpa al producto fibroso obtenido al separar la lignina y otras impurezas de las fibras del papel por medio de un proceso alcalino que se emplea para la obtención de derivados de celulosa.

PULPA A LA SODA: la obtenida por la impregnación de la MP con la mezcla de soda caustica en agua.

PULPA BLANQUEADA: es aquella cuyo color natural se ha modificado por procedimientos químicos hasta obtener una coloración blanca.