

**OBTENCIÓN DE ACETATO DE CELULOSA A PARTIR DE RESIDUOS
CELULÓSICOS POSTCONSUMO**

**SOLLY MARGARETH CARREÑO VELASCO
LUD DARY MURCIA BUITRAGO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA
BUCARAMANGA
2005**

**OBTENCIÓN DE ACETATO DE CELULOSA A PARTIR DE RESIDUOS
CELULÓSICOS POSTCONSUMO**

**SOLLY MARGARETH CARREÑO VELASCO
LUD DARY MURCIA BUITRAGO**

Trabajo presentado como requisito parcial para optar el título de Químicas

Director

JOSE CARLOS GUTIERREZ

Químico. M. Sc.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA
BUCARAMANGA**

2005

*A Dios por la vida,
A mis padres Gustavo y Elizabeth,
Por todo el amor,
Dedicación, esfuerzo, comprensión, apoyo; y por
Hacer de mí la persona que soy.*

*A mis hermanos, Javier y Jeannette, por el amor y apoyo
Brindado en el camino de mi vida;*

A Juan Carlos por su cariño y comprensión;

A toda mi familia y amigos!

SOLLY MARGARETH

*A mí madre, por su esfuerzo y amor.
A mí padre, por su sacrificio y deseo ferviente
de hacer de mí, una profesional.
A mis hermanos: Alvaro y Nelly, por el pasado
y por el presente, respectivamente.
A mis niñas Valentina y Nichol, por ser dos
de los amores más tiernos de mi vida.
A Edwin, porque su cariño y compañía fueron
el bálsamo que alivió mis tristezas y fatigas.
A mi familia, a mis más queridos amigos,
a T-One y Nicky, por estar ahí, siempre.*

DARF

AGRADECIMIENTOS

Las autoras expresan sus agradecimientos:

A la Universidad Industrial de Santander, por darnos la oportunidad de formarnos en sus aulas.

A los profesores de la Escuela de Química por sus enseñanzas.

A Nuestras Familias, por su constante cariño, apoyo y comprensión.

A José Carlos Gutiérrez, director del proyecto.

A los auxiliares de la Escuela de Química, por su colaboración y cordialidad.

A las Escuelas de Ingeniería Química, Ingeniería de Petróleos y Biología, por su cooperación.

A las profesoras Luz Amparo Lozano y Helena Arenas de Pulido, por sus aportes y tiempo invertido en la revisión del presente proyecto.

A Martha Lucía, Luís Carlos y Javier, por su ayuda incondicional en la realización de este trabajo.

A nuestros amigos, los de ayer y los de hoy; porque, cada uno en su momento, fue un gran apoyo.

TABLA DE CONTENIDO

| | Pág. |
|--|-------------|
| INTRODUCCIÓN | |
| 1. FUNDAMENTO TEÓRICO | 4 |
| 1.1 FIBRAS NATURALES | 4 |
| 1.1.1 Composición química de las fibras naturales | 4 |
| 1.2 CELULOSA | 8 |
| 1.2.1 Estructura de la celulosa | 8 |
| 1.2.2 Relación celulosa-glucosa | 11 |
| 1.3 PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LA CELULOSA | 12 |
| 1.3.1 Propiedades Físicas | 12 |
| 1.3.2 Propiedades Químicas | 15 |
| 1.4 ACETATO DE CELULOSA | 21 |
| 1.4.1 Estructura y propiedades del acetato de celulosa | 24 |
| 1.4.2 Fuentes | 25 |
| 1.4.3 Degradación de materiales poliméricos | 26 |
| 1.4.4 Propiedades físicas del acetato de celulosa | 27 |
| 1.4.5 Aplicaciones | 27 |
| 1.4.6 Perspectiva industrial | 30 |
| 1.5 MEZCLAS DE ACETATO DE CELULOSA CON POLIESTIRENO | 30 |
| 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL | 32 |
| 2.1 GENERALIDADES | 32 |
| 2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA | 34 |
| 2.2.1 Contenido de humedad | 34 |
| 2.2.2 Cenizas | 34 |

| | |
|--|----|
| 2.2.3 Densidad | 35 |
| 2.2.4 Solubilidad | 35 |
| 2.2.5 Análisis por espectroscopia infrarroja | 35 |
| 2.3 ACETILACIÓN DEL MATERIAL CELÚSICO | 36 |
| 2.3.1 Acetilaciones preliminares | 36 |
| 2.3.2 Acetilación de material celulósico postconsumo y de celulosa microcristalina | 39 |
| 2.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS | 40 |
| 2.4.1 Contenido de humedad | 40 |
| 2.4.2 Cenizas | 40 |
| 2.4.3 Densidad | 41 |
| 2.4.4 Acidez libre | 41 |
| 2.4.5 Solubilidad | 42 |
| 2.4.6 Determinación del contenido de acetilo y grado de sustitución | 42 |
| 2.4.7 Viscosidad intrínseca, grado aproximado de polimerización y peso molecular de los productos acetilados | 43 |
| 2.4.8 Análisis por espectroscopia infrarroja | 45 |
| 2.4.9 Determinación de rangos de reblandecimiento | 45 |
| 2.4.10 Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) | 46 |
| 2.4.11 Microscopia óptica | 46 |
| 2.5 MEZCLAS ACETATO DE CELULOSA-POLIESTIRENO (CA-EPS) | 46 |
| | |
| 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 48 |
| 3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA | 48 |
| 3.1.1 Contenido de Humedad | 48 |
| 3.1.2 Cenizas | 48 |
| 3.1.3 Densidad | 49 |
| 3.1.4 Solubilidad | 50 |
| 3.1.5 Análisis por espectroscopia infrarroja | 51 |

| | |
|--|----|
| 3.2 ACETILACIÓN DE MATERIAL CELULÓSICO | 56 |
| 3.2.1 Acetilaciones preliminares de Algodón | 56 |
| 3.2.2 Acetilación de los residuos celulósicos postconsumo y celulosa microcristalina | 58 |
| 3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS | 59 |
| 3.3.1 Contenido de Humedad | 59 |
| 3.3.2 Contenido de cenizas | 60 |
| 3.3.3 Densidad | 61 |
| 3.3.4 Acidez libre | 61 |
| 3.3.5 Solubilidad | 62 |
| 3.3.6 Determinación del contenido de acetilo y grado de sustitución | 63 |
| 3.3.7 Viscosidad intrínseca, grado aproximado de polimerización y peso molecular de los productos acetilados | 64 |
| 3.3.8 Análisis por espectroscopia infrarroja | 67 |
| 3.3.9 Determinación de rango de reblandecimiento | 71 |
| 3.3.10 Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) | 72 |
| 3.3.11 Microscopía óptica | 79 |
| 3.4. MEZCLAS ACETATO DE CELULOSA- POLIESTIRENO (CA-PS) | 83 |
| 5. CONCLUSIONES | 87 |
| 6. RECOMENDACIONES | 90 |
| BIBLIOGRAFÍA | 91 |
| BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA | 97 |
| ANEXOS | 99 |

LISTA DE TABLAS

| | pág |
|--|-----|
| Tabla 1. Composición de diferentes fibras naturales basadas en celulosa | 5 |
| Tabla 2. Valores de grados de polimerización (Rangos medidos) | 8 |
| Tabla 3. Solubilidad de acetatos de celulosa de diferentes grados de sustitución | 25 |
| Tabla 4. Matriz de variación de temperatura y tiempo de reacción | 37 |
| Tabla 5. Matriz de variación de la relación AA/AF | 38 |
| Tabla 6. Contenido de humedad de las materias primas | 48 |
| Tabla 7. Contenido de cenizas de las materias primas | 49 |
| Tabla 8. Densidad de las materias primas | 50 |
| Tabla 9. Solubilidades de los materiales celulósicos en varios solventes | 50 |
| Tabla 10. Observaciones de las principales bandas de los espectros IR de los residuos celulósicos | 55 |
| Tabla 11. Rangos aproximados de reblandecimiento (T_R) de los productos obtenidos en cada uno de los pares de condiciones de tiempo y temperatura de reacción | 56 |
| Tabla 12. Rangos aproximados de reblandecimiento (T_R) de los productos obtenidos en la variación de la relación AA/AF y su solubilidad en acetona | 57 |
| Tabla 13. Peso final de las muestras acetiladas secas | 59 |
| Tabla 14. Contenido de humedad de los productos obtenidos | 60 |
| Tabla 15. Contenido de cenizas de los productos acetilados | 60 |
| Tabla 16. Densidades de los productos obtenidos a 23°C | 61 |
| Tabla 17. Contenido de acidez libre | 62 |
| Tabla 18. Solubilidades de los productos acetilados | 62 |
| Tabla 19. Contenido de acetilo de los productos obtenidos | 64 |

| | |
|--|----|
| Tabla 20. Viscosidad intrínseca de los productos acetilados | 64 |
| Tabla 21. Viscosidad relativa de los productos acetilados | 65 |
| Tabla 22. Viscosidad específica de los productos acetilados | 65 |
| Tabla 23. Grado aproximado de polimerización de los productos acetilados | 66 |
| Tabla 24. Peso molecular aproximado de los productos acetilados | 66 |
| Tabla 25. Observaciones de las principales bandas de los espectros IR de los productos acetilados | 70 |
| Tabla 26. Rangos observados de reblandecimiento (T_R) de los productos acetilados | 71 |
| Tabla 27. Rangos de reblandecimiento y descomposición de los productos acetilados | 73 |

LISTA DE FIGURAS

| | pág |
|---|------------|
| Figura 1. Componentes Químicos de la madera | 6 |
| Figura 2. Precursores de la lignina | 7 |
| Figura 3. Estructura de la celulosa | 9 |
| Figura 4. Hidrólisis ácida de la celulosa | 11 |
| Figura 5. Estructura de la celobiosa | 12 |
| Figura 6. Estructura de la celotriosa | 12 |
| Figura 7. Reacción general de esterificación e hidrólisis de la celulosa | 20 |
| Figura 8. Reacción de esterificación de celulosa | 22 |
| Figura 9. Procedimiento de acetilación de los materiales celulósicos | 39 |
| Figura 10. Diagrama de flujo general de la metodología experimental | 47 |
| Figura 11. Espectro IR de Algodón | 52 |
| Figura 12. Espectro IR de celulosa microcristalina | 52 |
| Figura 13. Espectro IR de aserrín | 53 |
| Figura 14. Espectro IR de papel | 54 |
| Figura 15. Espectro IR de tela | 54 |
| Figura 16. Espectro IR de Algodón acetilado | 67 |
| Figura 17. Espectro IR de celulosa microcristalina acetilada | 68 |
| Figura 18. Espectro IR de Aserrín acetilado | 68 |
| Figura 19. Espectro IR de papel acetilado | 69 |
| Figura 20. Espectro IR de Tela acetilada | 69 |
| Figura 21. Termograma del algodón acetilado | 74 |
| Figura 22. Termograma de celulosa microcristalina acetilada | 75 |
| Figura 23. Termograma de aserrín acetilado | 76 |
| Figura 24. Termograma de papel acetilado | 77 |
| Figura 25. Termograma de tela acetilada | 78 |

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

| | pág |
|--|------------|
| Fotografía 1. Tela antes y después del lavado. | 38 |
| Fotografía 2. Aserrín antes y después del lavado. | 38 |
| Fotografía 3. Materiales celulósicos en mezcla AA/AF. | 58 |
| Fotografía 4. Soluciones después de la reacción. | 58 |
| Fotografía 5. Precipitación de los acetatos. | 58 |
| Fotografía 6. Fotografía de algodón acetilado. | 79 |
| Fotografía 7. Micrografía (5X) de algodón acetilado. | 79 |
| Fotografía 8. Fotografía de celulosa microcristalina acetilada. | 79 |
| Fotografía 9. Micrografía (5X) de celulosa microcristalina acetilada. | 79 |
| Fotografía 10. Fotografía de aserrín acetilado. | 80 |
| Fotografía 11. Micrografía (5X) de aserrín acetilado. | 80 |
| Fotografía 12. Fotografía de papel acetilado. | 80 |
| Fotografía 13. Micrografía (5X) de papel acetilado. | 80 |
| Fotografía 14. Fotografía de tela acetilada. | 80 |
| Fotografía 15. Micrografía (5X) de tela acetilada. | 80 |
| Fotografía 16. Pastilla de algodón acetilado. | 81 |
| Fotografía 17. Micrografía (5X) Pastilla de algodón acetilado. | 81 |
| Fotografía 18. Fotografía de pastilla de celulosa microcristalina acetilada. | 81 |
| Fotografía 19. Micrografía (5X) pastilla de celulosa microcristalina acetilada. | 81 |
| Fotografía 20. Pastilla de celulosa microcristalina sin acetilar. | 82 |
| Fotografía 21. Micrografía (5X) astilla de celulosa microcristalina sin acetilar. | 82 |
| Fotografía 22. Pastilla de aserrín acetilado. | 82 |
| Fotografía 23. Micrografía (5X) pastilla de aserrín acetilado. | 82 |

| | | |
|-----------------------|--|----|
| Fotografía 24. | Pastilla de papel acetilado | 82 |
| Fotografía 25. | Micrografía (5X) pastilla de papel acetilado | 82 |
| Fotografía 26. | Pastilla de tela acetilada | 83 |
| Fotografía 27. | Micrografía (5X) pastilla de tela acetilada | 83 |
| Fotografía 28. | Lámina AsA-PS (25%-75%) | 82 |
| Fotografía 29. | Micrografía (5X) lámina AsA-PS (25%-75%) | 82 |
| Fotografía 30. | Lámina AsA-PS (50%-50%) | 84 |
| Fotografía 31. | Micrografía (5X) lámina AsA-PS (50%-50%) | 84 |
| Fotografía 32. | Lámina AsA-PS (75%-25%) | 84 |
| Fotografía 33. | Micrografía (5X) lámina AsA-PS (75%-25%) | 84 |
| Fotografía 34. | Lámina PA-PS (25%-75%) | 84 |
| Fotografía 35. | Micrografía (5X) lámina PA-PS (25%-75%) | 84 |
| Fotografía 36. | Lámina PA-PS (50%-50%) | 85 |
| Fotografía 37. | Micrografía (5X) lámina PA-PS (50%-50%) | 85 |
| Fotografía 38. | Lámina PA-PS (75%-25%) | 85 |
| Fotografía 39. | Micrografía (5X) lámina PA-PS (75%-25%) | 85 |
| Fotografía 40. | Lámina de mezcla TA-PS (25%-75%) | 85 |
| Fotografía 41. | Micrografía (5X) de TA-PS (25%-75%) | 85 |
| Fotografía 42. | Lámina de mezcla TA-PS (50%-50%) | 86 |
| Fotografía 43. | Micrografía (5X) de TA-PS (50%-50%) | 86 |
| Fotografía 44. | Lámina de mezcla TA-PS (75%-25%) | 86 |
| Fotografía 45. | Micrografía (5X) de TA-PS (75%-25%) | 86 |

LISTA DE ECUACIONES

| | pág |
|---|-----|
| Ecuación 1. Cálculo del contenido de humedad según Norma ICONTEC 334 | 34 |
| Ecuación 2. Cálculo de contenido de cenizas según Norma ICONTEC 371 | 35 |
| Ecuación 3. Cálculo de densidad por desplazamiento de volumen | 35 |
| Ecuación 4. Ecuación para el cálculo de contenido de humedad según Norma ASTM D 871-72 | 40 |
| Ecuación 5. Ecuación para el cálculo de cenizas según Norma ASTM D 871-72 | 40 |
| Ecuación 6. Cálculo de la densidad real | 41 |
| Ecuación 7. Cálculo para determinar acidez libre de los acetatos de celulosa | 41 |
| Ecuación 8. Cálculo del contenido de acetilo | 42 |
| Ecuación 9. Fórmula para determinar el grado de sustitución | 43 |
| Ecuación 10. Definición de la viscosidad intrínseca | 44 |
| Ecuación 11. Cálculo de la viscosidad relativa | 44 |
| Ecuación 12. Fórmula para determinar la viscosidad intrínseca | 44 |
| Ecuación 13. Cálculo de viscosidad específica | 44 |
| Ecuación 14. Fórmulas para determinar el grado aproximado de polimerización | 44 |
| Ecuación 15. Fórmula para determinar el peso molecular por unidad de anhidro-D-glucosa | 45 |
| Ecuación 16. Fórmula para determinar el peso molecular del acetato de celulosa | 45 |

LISTA DE ANEXOS

| | pág |
|--|------------|
| Anexo A. Espectros infrarrojos de lignina y hemicelulosas | 99 |
| Anexo B. Procedimiento para contenido de humedad y cenizas según Norma ASTM D-871-72 | 100 |
| Anexo C. Norma ASTM D-871-72 para determinar acidez libre | 101 |
| Anexo D. Determinación del contenido de acetilo según Norma ASTM D-871-72 | 102 |
| Anexo E. Procedimiento para el cálculo de la viscosidad intrínseca según Norma ASTM D-871-72 | 103 |
| Anexo F. Espectros infrarrojos de acetatos de celulosa obtenidos a partir de diferentes fuentes de celulosa | 104 |
| Anexo G. Diagrama para la recuperación de reactivos | 108 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | | |
|----------------------|---|-------------------------------------|
| AA | = | Anhídrido acético |
| AF | = | Ácido Fosfórico |
| AIA | = | Algodón acetilado |
| AsA | = | Aserrín acetilado |
| CA | = | Acetato de celulosa |
| CmA | = | Celulosa microcristalina acetilada |
| CMC | = | Carboximetilcelulosa |
| DP | = | Grado de polimerización |
| DS | = | Grado de sustitución |
| DSC | = | Calorimetría de barrido diferencial |
| DMAC | = | N,N-dimetilacetamida |
| EC | = | Etilcelulosa |
| HEC | = | Hidroxietilcelulosa |
| IR | = | Infrarrojo |
| MC | = | Metilcelulosa |
| PA | = | Papel acetilado |
| PET | = | Polietileno tereftalato |
| PS | = | Poliestireno |
| TA | = | Tela acetilada |
| T_R | = | Temperatura de reblandecimiento |

TITULO

OBTENCIÓN DE ACETATO DE CELULOSA A PARTIR DE RESIDUOS CELULÓSICOS POSTCONSUMO*

AUTORAS:

CARREÑO V, Solly M. y MURCIA B, Lud Dary**

PALABRAS CLAVES:

Acetato de celulosa, esterificación y porcentaje de acetilación.

DESCRIPCIÓN O CONTENIDO:

Los materiales celulósicos postconsumo como tela de algodón y papel son reciclados diariamente en todo el mundo, su utilización es limitada, obteniéndose así, productos de bajo valor comercial. En contraste, una rica fuente de celulosa como el aserrín no se recicla. En esta investigación se dio un mejor uso para este tipo de materiales empleándolos como materia prima en la obtención de acetato de celulosa, el cual es utilizado en varios campos como medicina, farmacéutica, cosmética, plásticos, textiles, entre otros.

Los acetatos de celulosa de aserrín, papel y tela se obtuvieron por medio de una reacción de esterificación en fase heterogénea en la que se utilizaron reactivos de tipo comercial como anhídrido acético y ácido fosfórico (catalizador). Para esta reacción se encontraron como mejores condiciones una temperatura de 70°C, un tiempo de 4 h y una relación de mezcla anhídrido acético/ácido fosfórico 15/4 por gramo de muestra.

Se caracterizaron los productos obtenidos mediante diferentes pruebas fisicoquímicas, las cuales registraron un porcentaje de acetilación de 37.9 para aserrín, 40.1 para tela y 41.1 para papel. Además, se calculó el grado aproximado de sustitución de ellos, obteniendo como resultado 2.27 para aserrín, 2.48 para tela y 2.59 para papel. Los resultados mostraron que estos materiales tienen características equiparables con acetato de celulosa comercial y tendrían gran utilidad a nivel industrial.

Por último se realizaron pruebas de mezclado de estos acetatos con poliestireno, utilizando acetona como solvente, las cuales mostraron que son miscibles.

* Proyecto de grado

** Facultad de ciencias, Escuela de Química, Director: José Carlos Gutiérrez

TITLE**THE OBTAINING OF CELLULOSE ACETATE FROM POSTCONSUMPTION CELLULOSIC RESIDUALS*****AUTHORS:**

CARREÑO V, Solly M. and MURCIA B, Lud Dary**

KEY WORDS:

Cellulose acetate, esterification and acetyl content.

DESCRIPTION OR CONTENT:

The postconsumption materials such as cotton cloth and paper are recycled daily worldwide. Their uses are limited obtaining low value commercial products. In contrast, a rich source of cellulose like sawdust isn't recycled. In this investigation a better use was given to all these materials employing them as raw materials in the obtaining of cellulose acetate which is used in several fields like medicine, pharmaceuticals, cosmetology, plastics and textiles to name just a few.

The sawdust, paper and cotton cloth cellulose acetates were obtained by means of an esterification reaction in an heterogeneous phase in which commercial type reactives like acetic anhydride and phosphoric acid (catalyst) were used. For this reaction, a temperature of 70°C, a time of 4h and a mixture relation of acetic anhydride/phosphoric acid 15/4 per sample gram were found as better conditions.

The obtained products were characterized by means of physicalchemical tests, which registered an acetyl content of 37.9% for the sawdust, 40.1% for the cotton cloth and 41.1% for the paper. Besides their degree of substitution was calculated obtaining as a result 2.27 for the sawdust, 2.48 for the cotton cloth and 2.59 for the paper. The results showed that these materials have comparable characteristics and properties with commercial cellulose acetate and would have great industrial utility.

Last but not least mixture test of these acetates with polystyrene were realized, using acetone as a solvent, which showed that these materials are miscible.

* Proyecto de grado

** Facultad de ciencias, Escuela de Química, Director: José Carlos Gutiérrez

INTRODUCCIÓN

La celulosa es el compuesto orgánico más abundante y el mundialmente más utilizado. Como el mayor constituyente conocido de las plantas, millones de toneladas de él son sintetizadas cada año a través de la fotosíntesis.

En su estado natural, este importante material ha sido el objeto de una enorme cantidad de investigaciones. Estudios de su existencia, formación, aislamiento y purificación, estructura física y química, propiedades, reacciones, y usos han permitido un entendimiento considerable de su naturaleza y comportamiento. En efecto, los estudios que permitieron el reconocimiento de la naturaleza polimérica de la celulosa estuvieron entre los primeros hechos a los polímeros de cualquier clase, y muchos de los principios básicos de la química de los polímeros fueron realizados en el curso de las investigaciones de la celulosa. Estos principios contribuyeron al entendimiento del comportamiento de otras dos importantes clases de polímeros, proteínas y gomas de ocurrencia natural, y ellos han sido las bases para el desarrollo de las numerosas y rápidamente crecientes familias de polímeros sintéticos.

Eficazmente, la ecología industrial, la eco-eficiencia y la química verde están guiando el desarrollo de la próxima generación de materiales avanzados, productos y procesos. Los polímeros biodegradables y productos bio-poliméricos basados en la reserva agrícola y biomasa renovables, formarían las bases para un grupo de productos sostenibles y eco-eficientes que pueden capturar mercados normalmente dominados por productos, basados exclusivamente en reservas de petróleo, con la confección de plásticos (celulósicos-ésteres de celulosa) para el mercado consumidor.

Se han reportado estudios en los que se emplean distintos desechos agrícolas para la obtención de acetato de celulosa a escala de laboratorio y su análisis fisicoquímico, los cuales se han llevado a cabo en países como Australia¹, Italia⁸, India²¹ y Brasil⁷, por lo que se puede ver el gran interés que despierta este material en el área investigativa en todo el mundo. De esta manera, es importante no sólo emplear las fuentes naturales que ya han sido bastante estudiadas, sino dar un vistazo a materiales celulósicos postconsumo como aserrín, papel y textiles hechos de algodón, de alguna manera ignorados a causa de su presencia en la industria del reciclaje. Dado que existe la posibilidad de utilizarse en la obtención de productos de mayor interés y valor industrial, como es este derivado de la celulosa que se utiliza en diversos campos como medicina, farmacéutica, cosmética, filmica, agrícola y textil, entre otros.

En Colombia no se produce acetato de celulosa comercial, por lo que es necesario importarlo de países como España y Estados Unidos, lo que incrementa su valor. Así, se hace necesario buscar vías de obtención de este material que disminuyan su costo y, en consecuencia, aumente su aplicación industrial, lo que favorecería la disminución del desmedido uso de productos de origen petroquímico que aparte de contribuir al problema de contaminación ambiental provienen de un recurso no renovable.

En este estudio exploratorio se busca hacer un aporte investigativo, económico y ambiental al obtener acetato de celulosa, usando como materia prima los materiales celulósicos postconsumo mencionados anteriormente. La idea central de esta investigación es aprovechar materias de bajo costo para su posterior modificación en un producto altamente útil y económico; a causa de su síntesis con reactivos comerciales, que se pueden recuperar, baja temperatura y tiempo corto de reacción. Además, el proceso no implica reactivos tóxicos ni costosos para pretratamientos, como disoluciones o hinchamientos de las muestras.

Para finalizar, se presentan pruebas exploratorias de mezclas de estos polímeros con poliestireno que no es biodegradable; sino de origen petroquímico y hace parte de los materiales no reciclados en Colombia. Tales pruebas servirán para posteriores y más exhaustivos estudios para el desarrollo de mezclas poliméricas no sólo económicas sino también eco-amigables.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 FIBRAS NATURALES

Durante los últimos años, las fibras naturales han despertado un enorme interés entre científicos, por las ventajas técnicas, económicas y ecológicas que pueden derivarse de su empleo en la industria de polímeros.

Las fibras naturales se clasifican en tres grandes grupos: pelos de semilla, fibras de tallo (xilema y floema) y fibras de hoja dependiendo del recurso del cual se obtienen. Algunos ejemplos son algodón, kapok (pelos de semilla), ramio, cáñamo, yute y lino (fibras de tallo), y sisal, henequen y abaca (fibras de hojas).

1.1.1 Composición química de las fibras naturales. Físicamente, las fibras naturales son una colección de células largas, puntiagudas y delgadas, constituidas por tabiques celulares en el exterior y aire en el interior. Cada pared celular consta de cuatro láminas, con la primaria hacia el exterior y tres secundarias hacia el interior. Aquí la cantidad de hemicelulosa es similar en todas ellas para permitir que se dilaten y contraigan juntas sin esfuerzos cuando varía el contenido de humedad. El contenido de celulosa en las láminas aumenta secuencialmente desde la lámina primaria externa hasta las láminas secundarias más internas. El contenido de lignina progresivamente disminuye en esta secuencia. Las microfibrillas de celulosa se encuentran paralelas unas con otras dentro de las láminas, formando una espiral alrededor de la pared de la célula. La hemicelulosa en combinación con la lignina actúa como adhesivo que sostiene a las láminas unidas y a las microfibrillas de la celulosa dentro de cada lámina. Las condiciones climatológicas, edad y procesos de elaboración influyen no sólo en la estructura de las fibras sino también en su composición química. La composición de una serie de fibras naturales se observa en la tabla 1.

Tabla 1. Composición de diferentes fibras naturales basadas en celulosa.

| | Algodón | Yute | Lino | Ramio | Sisal |
|------------------|----------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| Celulosa | 82.7 | 64.4 | 64.1 | 68.6 | 65.8 |
| Hemicelulosa | 5.7 | 12.0 | 16.7 | 13.1 | 12.0 |
| Pectina | 5.7 | 0.2 | 1.8 | 1.9 | 0.8 |
| Lignina | --- | 11.8 | 2.0 | 0.6 | 9.9 |
| Solubles en agua | 1.0 | 1.1 | 3.9 | 5.5 | 1.2 |
| Ceras | 0.6 | 0.5 | 1.5 | 0.3 | 0.3 |
| Agua | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |

Fuente: LOPEZ, M.A., ARROYO M. Fibras naturales como refuerzos de matrices poliméricas. Revista de Plásticos Modernos. Volumen 85. Número 564. Junio de 2003.

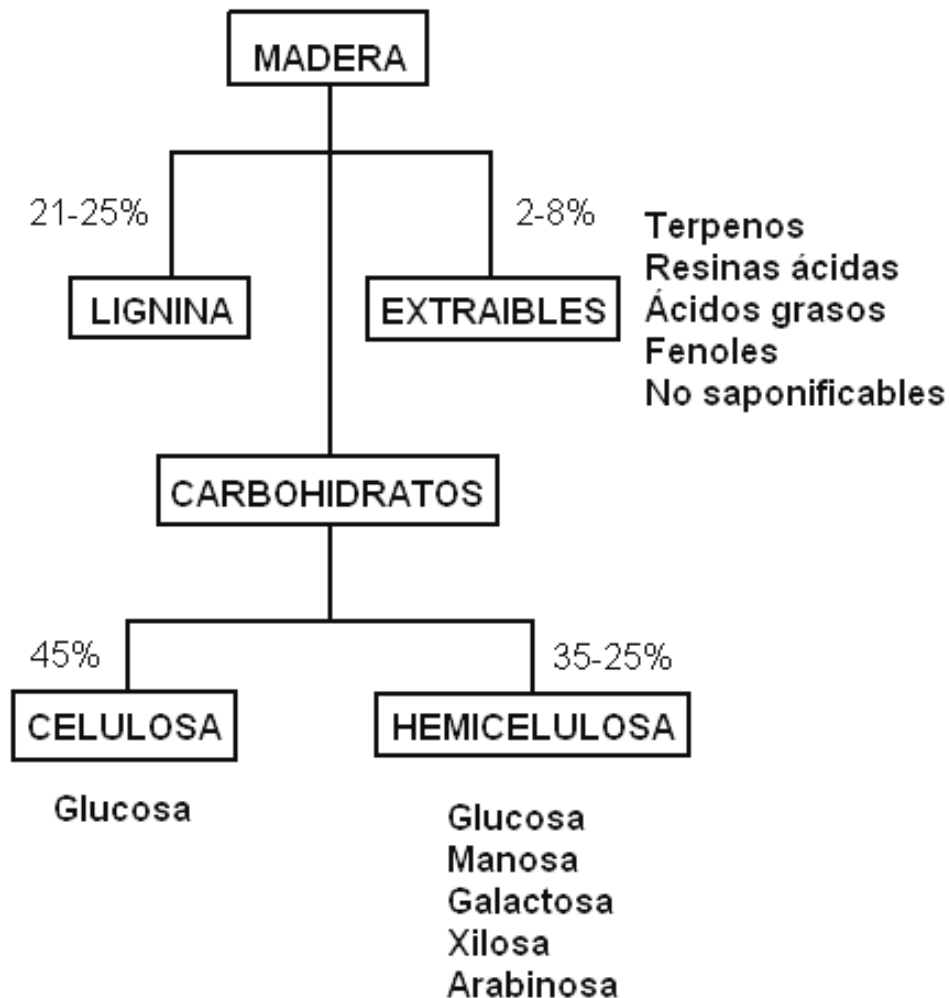
A excepción del algodón, los componentes básicos de las fibras naturales y la madera (figura 1) son hemicelulosa, lignina, pectina, ceras, ciertas sustancias solubles en agua y mayormente celulosa.

☞ *Celulosa.* Constituye el componente esencial de las fibras naturales. Es un polímero de condensación lineal constituido por unidades de D-anhidroglucopiranosas (normalmente abreviado como unidades de anhidroglucosa o bien unidades de glucosa) unidas a enlaces β -1,4-glucosídicos.

☞ *Hemicelulosa.* Este nombre lleva a engaño, ya que no constituye ningún tipo de celulosa. Está constituido por un grupo de polisacáridos (excluidos las pectinas), que permanecen asociadas con la celulosa después de que la lignina ha sido eliminada. Difiere de la celulosa en tres aspectos fundamentales:

- a) Contiene cinco azúcares básicos; tres hexosas (glucosa, manosa y galactosa) y dos pentosas (xilosa y arabinosa), mientras que la celulosa contiene sólo unidades de 1,4-β-D-glucopiranosas.
- b) Exhibe un elevado grado de cadenas ramificadas, mientras que la celulosa es un polímero estrictamente lineal.
- c) El grado de polimerización de la celulosa virgen es de 10 a 100 veces superior al de la hemicelulosa.

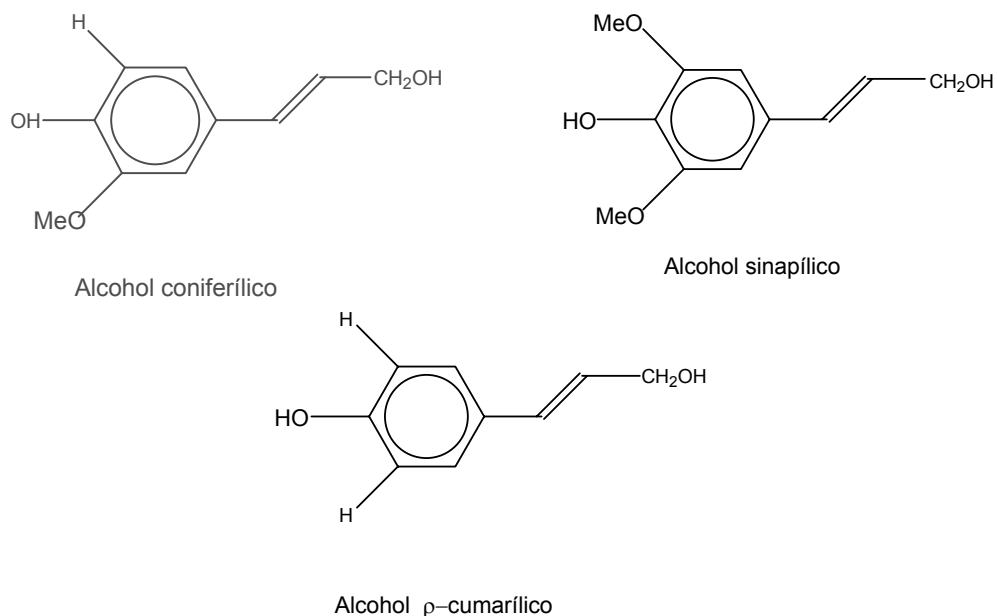
Figura 1. Componentes Químicos de la madera.



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

☞ *Lignina*. Son complejos de polímeros hidrocarbonados con constituyentes alifáticos y aromáticos. Su unidad monomérica principal la constituyen anillos de fenilpropano; se forman a través de una polimerización deshidrogenativa, catalizada por enzimas, de tres precursores básicos: alcoholes coniferílico, sinapílico y p-cumarílico (figura 2). El proceso de polimerización resulta en la formación de una estructura aleatoriamente ramificada y entrecruzada, para la que es característica los enlaces frecuentes carbono-carbono entre unidades de fenilpropano. Si bien su estructura aún no se ha explicado perfectamente, sus propiedades mecánicas son inferiores en comparación con las de la celulosa.

Figura 2. Precursores de la Lignina.



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

☞ *Pectina*. Es un nombre colectivo de heteropolisacáridos, constituidos esencialmente por ácidos poligalacturónicos. Es soluble en agua sólo después de un proceso de neutralización con álcali o hidróxido amónico.

☞ **Ceras.** Se extraen de las fibras con disoluciones orgánicas. Consisten en diferentes tipos de ésteres, los cuales son insolubles en agua, así como en diferentes ácidos (palmítico, esteárico, etc.).¹⁹

1.2 CELULOSA

La celulosa, el material polimérico renovable más importante, es una de las materias primas más antiguas de la industria química. Es un polímero altamente funcionalizado que se caracteriza por su alta hidrofiliidad y biocompatibilidad.

La celulosa tiene fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$. Muchas determinaciones individuales de peso molecular y muchos datos experimentales indican que el valor de n es muy grande estando a menudo comprendido entre 1 000 y 5 000, dependiendo de la forma como se aisló, trató y purificó la celulosa. Al número de veces, n , que la unidad $C_6H_{10}O_5$ se repite, a menudo se le llama *grado de polimerización* (DP).^{15, 27}

Tabla 2. Valores de grados de polimerización (Rangos medidos).

| | |
|-------------------------------|-----------|
| Celulosa Nativa (in situ) | 3500 |
| Linters de algodón purificado | 1000-3000 |
| Pulpas de madera comerciales | 600-1500 |
| Celulosa regenerada | 200-600 |

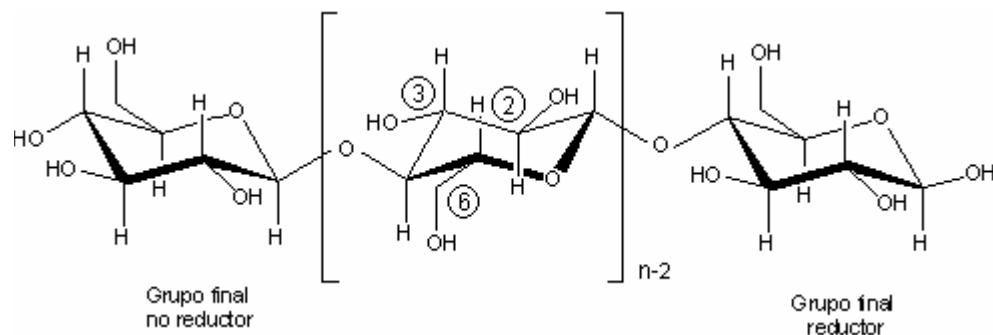
Fuente: SMOOK, G.A. Handbook for pulp and paper technologists. Joint textbook committee of the paper industry. Montreal, Canada. 1986.

1.2.1 Estructura de la celulosa. La celulosa está constituida por unidades de D-glucosa unidas entre sí por enlaces $\beta(1,4)$ -glicosídicos. Son las uniones glicosídicas las que se rompen con la adición de agua cuando la celulosa se

somete a cualquier acción hidrolítica, tal como una hidrólisis ácida, completa o parcial.¹⁸

Contiene tres grupos hidroxilos reactivos, uno primario en la posición C6 y dos secundarios en las posiciones C2 y C3, los cuales son, en general, accesibles a las modificaciones típicas de grupos hidroxilos primarios y secundarios. Los anillos de glucopiranososa están en la conformación ⁴C₁, la cual significa que los grupos CH₂OH y OH así como las bandas glicosídicas están en el plano ecuatorial con respecto al plano principal de los anillos. A causa de estos grupos que son capaces de formar puentes de hidrógeno, la celulosa tiene una alta energía de cohesión y es cristalina. En esta molécula los dos grupos terminales difieren entre sí; uno es reductor, debido al grupo hemiacetal y otro es no reductor (figura 3).¹⁹

Figura 3. Estructura de la celulosa



Fuente: OTT, Emil. SPURLIN, Harold. Cellulose and cellulose derivatives. Parte I. 2ed. New York: Interscience Publishers. 1954.

Las moléculas de celulosa tienden a formar puentes de hidrógeno intramoleculares (entre unidades de glucosa de la misma cadena) e intermoleculares (entre unidades de glucosa de cadenas adyacentes). El primer tipo de interacciones es responsable de una cierta rigidez de cadenas unitarias y la segunda de la formación de la fibra vegetal, es decir, las moléculas de celulosa

se alinean formando microfibrillas, las cuales forman las fibrillas que se ordenan para formar las paredes celulares de fibra.

En los haces o microfibrillas, que se observan mediante un microscopio, algunas áreas parecen estar nítidamente ordenadas, paralelas unas a otras y estrechamente empacadas, las cuales tienen un arreglo similar al de un cristal. En otras zonas, sin embargo, las moléculas dentro de las fibrillas están desordenadas y su arreglo es por completo al azar. Algunas de las moléculas de celulosa pasarán a través de una o más zonas cristalinas y desordenadas y, dependiendo del origen de la celulosa o de su tratamiento, las áreas de cristalinidad y no cristalinidad variarán considerablemente. Dado que las zonas cristalinas compactas son más resistentes que las áreas no cristalinas o amorfas, estas primeras son mucho más resistentes al ataque químico.^{26, 27}

En las zonas cristalinas, los grupos hidroxilos de una molécula de celulosa se aproximan muy íntimamente a los de una molécula paralelamente vecina. Estas cadenas de celulosa se sostienen entre sí por fuerzas secundarias, algunas de las cuales se atribuyen a fuerzas de Van der Waals y otras a los más resistentes puentes de hidrógeno.

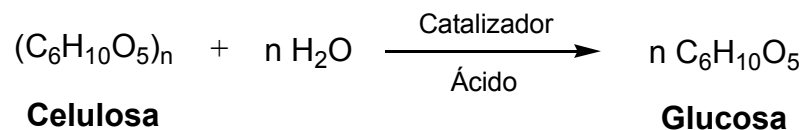
Aunque tales fuerzas son mucho más pequeñas que las que involucran la valencia primaria, a ellas se deben en parte las sorprendentes propiedades de resistencia de las fibras de celulosa.

Es en las zonas amorfas de estas fibrillas en donde primero se hace evidente la actividad química de la celulosa; la entrada de reactivos a las zonas cristalinas se hace más lenta y difícil.

Las zonas cristalinas son quizás la causa de la alta tenacidad de la fibra. A las áreas amorfas se les puede atribuir la elasticidad y la capacidad de hinchamiento características también de la celulosa.

1.2.2 Relación Celulosa-Glucosa. La relación entre la celulosa y el monosacárido D-glucosa, se ha establecido por medio de una hidrólisis ácida, la cual, puede representarse así:

Figura 4. Hidrólisis ácida de la celulosa.

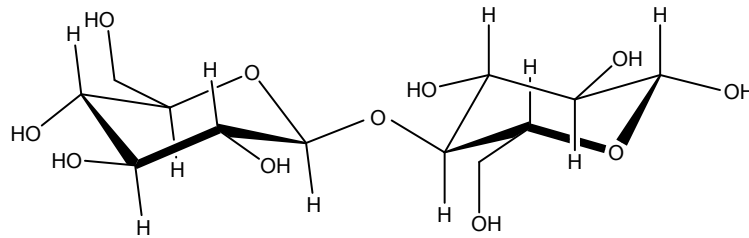


Fuente: LIBBY, Earl. Ciencia y Tecnología sobre pulpa y papel. Tomo I. México: continental, 1967.

El material parcialmente hidrolizado (que es una mezcla de polisacáridos) a menudo se denomina *hidrocelulosa* y su grado de polimerización es mucho más bajo que el de la fibra original. Una hidrólisis algo más drástica da origen a las celodextrinas y luego a diversos oligosacáridos, que tienen un peso molecular intermedio entre el de la celulosa y el de la glucosa; las celodextrinas son mezclas de cadenas con peso molecular promedio mayor que el de los oligosacáridos.

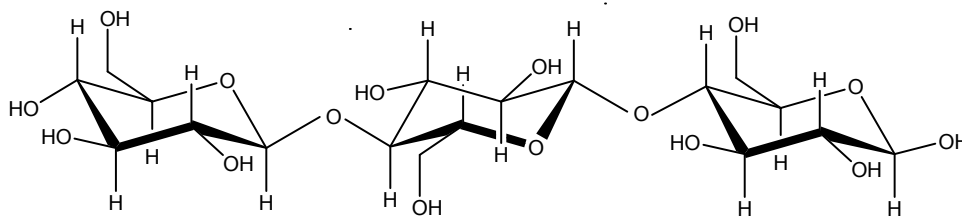
Dos de los oligosacáridos intermedios más sencillos que se encuentran al hidrolizar parcialmente la celulosa son la celobiosa (figura 5) y la celotriosa (figura 6) cuyas estructuras se han establecido perfectamente.^{18, 23}

Figura 5. Estructura de la celobiososa.



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

Figura 6. Estructura de la celotriosa.



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

1.3 PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LA CELULOSA

Las propiedades de la celulosa vienen predominantemente determinadas por una red estable de enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares cuyo origen son los diversos grupos hidroxilos presentes en su estructura.

1.3.1 Propiedades Físicas. En estado de máxima pureza la celulosa es un material incoloro y amorfo aparentemente. Seca es mala conductora de la electricidad; pero húmeda aumenta su conductividad, puede absorber el agua en una proporción que varía del 6 al 20%, por este motivo se determina la cantidad de agua que contienen las fibras celulósicas.

✚ *Absorción de humedad.* La celulosa, tanto en forma nativa como en forma regenerada, adquiere un contenido de humedad en equilibrio con la atmósfera ambiental que lo rodea. Este contenido de humedad depende de la temperatura y de la humedad relativa. La absorción de agua produce cambios en sus propiedades ya que causa un hinchamiento, que es punto inicial de su depolimerización. La alteración de estas fibras por el agua calentando hasta unos 100°C no es extremadamente sensible; pero aumenta al elevar la temperatura. A 300°C se descompone rápidamente. El vapor de agua y la presión elevada también pueden disminuir la resistencia de las fibras celulósicas.^{28,34}

✚ *Solubilidad.* La celulosa, además de ser insoluble en agua fría y caliente, es insoluble en solventes orgánicos neutros, como gasolina, alcohol, benceno, éter, cloroformo y tetracloruro de carbono. También es casi insoluble en soluciones acuosas diluidas de ácidos y álcalis. Se disuelve en ácido sulfúrico de 72 a 75% y en ácido clorhídrico al 44%. También es soluble en ácido fosfórico al 85%, en el cual la degradación es menos notoria. Los solventes característicos son, entre otros, el hidróxido de cuproamonio $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ y la cuprietilén-diamina $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4](\text{OH})_2$.^{18,29}

✚ *Densidad.* La densidad dentro de una fibra de celulosa no es uniforme. La densidad promedio de la celulosa varía con la fuente de obtención, el tratamiento químico y el medio de desplazamiento usado en la determinación.

✚ *Viscosidad y grado de polimerización.* La viscosidad de las soluciones de celulosa es una de las propiedades que más frecuentemente se usa para caracterizar ésta y sus derivados porque puede ser fácilmente medible y tiene correlaciones con propiedades importantes como resistencia mecánica, punto de fusión, punto de ablandamiento y grado de polimerización (DP).

✚ *Peso molecular.* La celulosa, como muchos polímeros, consiste en una mezcla de moléculas de tamaños diferentes. Por lo tanto, cuando se habla de peso molecular para cierta muestra en verdad se refiere a peso molecular promedio.

El grado de polimerización es el número de unidades de glucosa en la celulosa. Como el peso molecular de la unidad de glucosa es 162 g/mol entonces $162 \cdot DP$ da el peso molecular de la celulosa; aquí también se refiere a un valor medio.

✚ *Hinchamiento y disolución.* El hinchamiento se define como la capacidad de un sólido a embeber líquidos, resultando un aumento en sus dimensiones sin pérdida de su homogeneidad aparente, aunque con una disminución en su cohesión interna.

Las fibras de celulosa sufren hinchamiento cuando se colocan en contacto con ciertos agentes químicos. Éste puede ser dividido en dos tipos: intercrystalino e intracrystalino. En el primer caso, el agente hinchador penetra las regiones amorfas de las microfibrillas y los espacios entre ellas, en cuanto al segundo caso, el agente hinchador penetra las regiones cristalinas de las microfibrillas.

El hinchamiento intercrystalino es causado por agua y por sustancias orgánicas tales como metanol, etanol, anilina, benzaldehído y nitrobenceno. Normalmente, cuanto mayor sea la polaridad del agente hinchador, mayor extensión de hinchamiento.

Un hinchamiento intracrystalino puede ser efectuado por uso de soluciones concentradas de ácidos y bases fuertes y de soluciones de algunas sales.

Es posible distinguir dos tipos de hinchamiento intracrystalino: limitado e ilimitado. Por ejemplo, cuando un agente hinchador es un complejante fuerte y poseedor de

grupos voluminosos, las cadenas adyacentes de celulosa son separadas de tal manera que ocurre disolución, es decir, el hinchamiento es ilimitado.

En otros casos, un agente hinchador combinado con la celulosa en determinadas proporciones estequiométricas provoca una expansión de su retículo cristalino causando su disolución, por tanto, esto es un hinchamiento limitado. Cuando la celulosa se hincha, las fuerzas intermoleculares son menores debido a la solvatación, tornando las moléculas más reactivas.

1.3.2 Propiedades Químicas. Al igual que los alcoholes, la celulosa reacciona bajo condiciones ácidas para formar ésteres y bajo condiciones básicas para formar éteres. A diferencia de un simple alcohol, en la celulosa el grupo glicósido, une las unidades de las cadenas, y puesto que es sensible a la hidrólisis ácida, se debe tener extremo cuidado en la preparación de los ésteres de celulosa a fin de minimizar la hidrólisis de ésta hasta sus homólogos de menor peso molecular y, eventualmente, a glucosa.

El algodón es una forma altamente cristalina de celulosa en el cual las cadenas poliméricas están dispuestas paralelamente, y se mantienen unidas por las fuerzas de dispersión y por los puentes de hidrógeno. A causa de la cercanía con la cual las cadenas de celulosa están empacadas, el algodón reacciona de forma lenta con todos los reactivos que no penetran la rejilla. Afortunadamente, la celulosa tiene un punto de vulnerabilidad que permite cambios en su morfología a causa de la presencia del gran número de grupos hidroxilos. Cuando la celulosa se sumerge en líquidos como agua, amoniaco, ácido acético o N,N-dimetilformamida que son capaces de formaciones preferenciales de puentes de hidrógeno, los puentes de hidrógeno intercadenas de ella se rompen, las redes de polímeros se hinchan y la celulosa reacciona más rápidamente que antes. Si la masa de celulosa expandida se remueve del líquido hinchador y se seca, los puentes de hidrógeno intercadenas se restauran y la celulosa de nuevo vuelve a ser no reactiva.

A pesar de que los solventes hidrofílicos previamente mencionados desplazarían los puentes de hidrógeno en la celulosa las fuerzas de dispersión son suficientemente fuertes para mantener las regiones cristalinas del polímero, intactas. Generalmente, los polímeros son lentos para disolver porque el solvente debe primero desenmarañar la red macromolecular a fin de aumentar la reactividad del polímero; el orden de cristalinidad en sí mismo debe ser destruido. Para lograr ésto de la manera más simple posible, el polímero debe ser puesto en solución. Desafortunadamente, los solventes para la celulosa también interfieren con las reacciones propuestas. Se ha señalado que la celulosa regenerada (rayón), si no se seca es un polímero más reactivo que la celulosa del algodón. La mayor reactividad del rayón no seco ha sido atribuida tanto a la disminución en el peso molecular que ocurre durante el proceso de solución como al cambio en la estructura cristalina del polímero regenerado, lo cual permite un acceso más libre a los reactivos.²⁴

☞ *Reactividad.* La reactividad de la celulosa es gobernada por su estructura química y física. Con referencia a la estructura química, los grupos hidroxilos rigen como agentes de sustitución y adición, los grupos acetales pueden sufrir hidrólisis tanto en medio ácido como en básico y los grupos aldehídicos terminales pueden ser reducidos a alcoholes, oxidados a grupos carboxilos, o, en presencia de álcali formar grupos finales alcohólicos o carboxílicos.

☞ *Reacciones de adición.* Conducen a la transformación de compuestos de adición o hinchamiento que son importantes por poseer gran reactividad.

En la formación de compuestos de adición es necesaria una concentración mínima de agente hinchador. Esta concentración depende del reactivo, temperatura en que la reacción ocurre y la estructura física de la celulosa.

☞ *Reacciones de inclusión.* Es posible preparar compuestos de celulosa altamente reactivos, esto es, con grupos OH accesibles en un medio puro propicio para favorecer el hinchamiento. Para tal efecto, se trata la celulosa primero con un agente hinchador fuerte (hidróxido de sodio u otros) y después se sustituyen, sucesivamente, las moléculas de glucosa por las de un compuesto orgánico que sirve para mantener el retículo cristalino expandido de la celulosa, y así, se presenta una interacción con sus grupos hidroxilo. Los compuestos resultantes de esta sustitución son denominados de inclusión porque el agente orgánico, que por sí mismo sería incapaz de hinchar los retículos de la celulosa, está de hecho incluido en él. Estos compuestos, por ser altamente reactivos, se utilizan en la preparación de derivados de celulosa.

☞ *Entrecruzamiento (“cross-linking”).* Los reactivos polifuncionales pueden reaccionar con dos moléculas de celulosa formando una única molécula. El número de puentes (“cross-linking”) formados puede ser pequeño, pero produce efectos marcados en algunas propiedades del material celulósico, estabilidad dimensional y resistencia al arrugamiento (especialmente para tejidos).

☞ *Reacciones de Degradación.* Por degradación se entiende la escisión de los enlaces 1,4- β -glicosídicos de la molécula de celulosa, o sea, una ruptura de enlaces entre dos monómeros de glucosa.

La degradación produce moléculas con grado de polimerización menor, afectando por tanto, las propiedades que dependen de la compresión de la cadena molecular de la celulosa como la viscosidad y resistencia mecánica.

Los tipos de degradación sufridos por la celulosa pueden ser agrupados en las siguientes clases:

- Degradación hidrolítica.

- Degradación oxidativa.
- Degradación microbiológica.
- Degradación cuyas causas no se encuentra en ninguna de las tres clases anteriores.

☞ *Reacciones de sustitución.* Las reacciones de sustitución de la celulosa ocurren en sus grupos hidroxilos. Un punto importante a ser nombrado es que los productos de reacción de un polisacárido de alto peso molecular como la celulosa son más complejos que los de aquellos de un simple azúcar como la D-glucosa.

Como regla general, los derivados de la celulosa contienen una cierta proporción de grupos hidroxilos no modificados. Las propiedades de los derivados varían apenas como la proporción de estos grupos; mas también con una distribución de los sustituyentes.

La distribución de los sustituyentes está gobernada principalmente por la accesibilidad. En la fibra, apenas unos grupos hidroxilos pueden ser alcanzados por los reactivos, mientras que otros inaccesibles permanecen inalterados.

Si las fibras de celulosa están presentes en un medio que no favorezca su hinchamiento, las reacciones de sustitución se limitarán a sus superficies. Si las fibras de celulosa están en un medio que favorezca su hinchamiento, expandiendo sus superficies internas, será sustituido un número mayor de grupos hidroxilos. ^{17,}

26, 27

Los tres grupos hidroxilos presentes en las unidades de anhidro-D-glucosa de la celulosa pueden reaccionar de forma similar a como lo hacen las sustancias de bajo peso molecular de composición similar; aunque sus reactividades relativas son muy diferentes. Prácticamente, en la mayoría de los casos el grupo hidroxilo primario en C6 presenta una reactividad mucho más elevada que la de los otros

dos grupos hidroxilos secundarios en las posiciones C2 y C3. Además, se ha encontrado que la cristalización usualmente observada en la celulosa puede ser dependiente de la habilidad de los grupos hidroxilos de la posición C6 para comprometer los hidrógenos enlazantes intercadenas.¹⁶

El orden de reactividad más frecuente es: OH (6) >> OH (2) > OH (3). Considerando la naturaleza del grupo hidroxilo en C6 y los enlaces de hidrógeno intramoleculares característicos del OH en posición C3, este orden resulta lógico.¹⁸

El efecto inductivo de grupos carbonilos y carboxilos introducidos en la molécula de celulosa durante el proceso de obtención de la pasta celulósica y, en algunos casos, el efecto de la sustitución de un grupo hidroxilo en la reactividad del grupo hidroxilo vecino, pueden también ser importantes; los grupos hidroxilos en las moléculas de celulosa pueden ser eterificados o esterificados:

a) *Éteres de celulosa*. Los éteres se obtienen por reacción de un halogenuro, sulfato, o sulfonato de alquilo, con compuestos de adición de celulosa con una base fuerte, o por la adición de óxido de etileno, formaldehído, acrilonitrilo, etc., a un grupo hidroxilo. En la obtención de los éteres la degradación es menos probables, pero las dificultades de lograr uniformidad son las mismas que en la esterificación. De todos los éteres de celulosa, los más comunes son los siguientes:

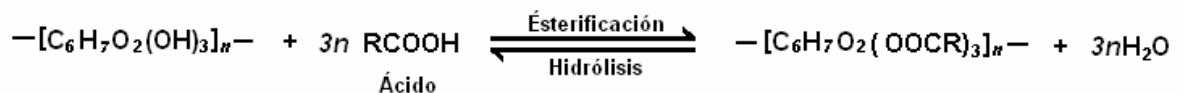
- Cloruro de metilo o sulfato de metilo que lleva a metilcelulosa (MC).
- Cloruro de etilo que lleva a etilcelulosa (EC).
- Ácido cloroacético o su sal de sodio que lleva a corboximetilcelulosa (CMC).
- Etilenoclorhidrina o su óxido que lleva a hidroxietilcelulosa (HEC).

b) *Ésteres de celulosa*. La esterificación ocurre normalmente en medio fuertemente ácido. En esta reacción se forma una molécula de agua por cada

molécula de éster; en presencia de pequeñas cantidades de agua, tiende a hidrolizarse, volviendo a formar los componentes primitivos (alcohol y ácido). Por tanto, durante la esterificación se debe evitar la retención del agua formada, lo que se consigue, generalmente, por la presencia de cantidades suficientes de un ácido que tenga un pronunciado poder deshidratante. Los ésteres de celulosa más importantes son el nitrato, el xantato y el acetato. El nitrato de celulosa es un material versátil. Productos altamente nitrados son usados como propelentes en explosivos, en cuanto a aquellos con un menor contenido de nitrógeno, se usan en la fabricación de plásticos y filmes fotográficos. El xantato de celulosa no es utilizado como tal, sino que se usa como un agente intermediario en la manufactura del rayón y del celofán. El acetato de celulosa (CA) es utilizado en la fabricación de materias plásticas, películas cinematográficas y del rayón más moderno.^{12, 26}

Los ésteres de celulosa comerciales son producidos por tratamiento de fibras de celulosa purificada con varios reactivos ácidos como los mismos ácidos, anhídridos ácidos o cloruros ácidos. La esterificación que es catalizada por ácidos minerales y la hidrólisis son, por supuesto, reacciones opuestas y en el caso de la celulosa pueden ser representadas como sigue:

Figura 7. Reacción general de esterificación e hidrólisis de la celulosa.



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

Los grados de sustitución intermedios son algo usual. Debido a la reversibilidad de la reacción, la esterificación total es difícil de efectuarse y en la mayoría de los productos terminados es indeseable.^{24, 26, 27}

1.4 ACETATO DE CELULOSA

Los desperdicios del algodón y gran parte de la celulosa técnica de madera se utilizan para la fabricación de materias plásticas derivadas de la celulosa. Se trata en estos procesos de reacciones polímero-análogas, es decir, de reacciones de transformaciones en que la depolimerización es pequeña, conservándose la naturaleza macromolecular del producto de partida.

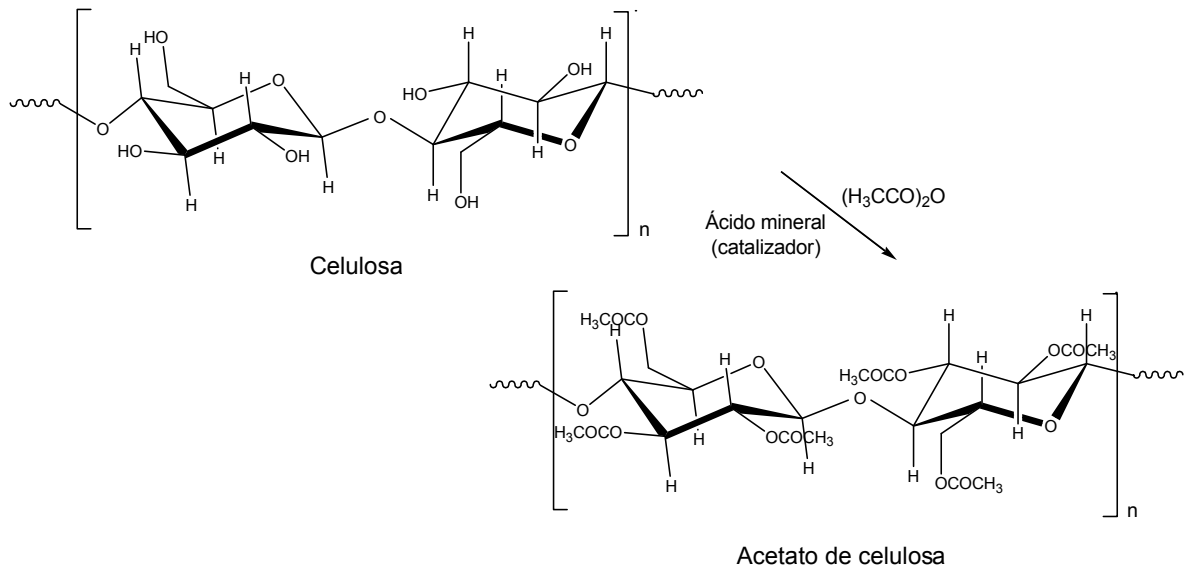
Las propiedades de estos derivados de la celulosa dependen mucho de la forma estructural en que se presenten sus macromoléculas en el producto transformado. En disolución, los derivados de la celulosa han perdido su estructura cristalino-fibrilar, por interposición de disolvente en las cristalitas y por desplazamientos de las macromoléculas. Si se hace solidificar el producto por coagulación o por evaporación de disolvente sin aplicar fuerzas directrices u ordenadoras, se obtendrá un conglomerado tridimensional que presentará en todas direcciones características mecánicas similares.

En cambio, si se aplican fuerzas directrices, al precipitarse producirán desplazamientos del enrejado estadístico tridimensional en la dirección de dichas fuerzas, aumentando con ello el número de puntos paralelos de cohesión y ordenándose parcialmente las cadenas macromoleculares. Esto es de gran importancia en la fabricación de fibras, hojas, láminas, tubos, etc., a base de derivados de celulosa. La proporción de zonas cristalinas es, no obstante, menor que el producto fibrocristalino de partida. Puede, sin embargo, aumentarse dicha proporción por procesos especiales que eliminen las fuerzas o sustancias perturbadoras de la ordenación.

Los acetatos de celulosa se obtienen tratando celulosa con una mezcla de ácido y anhídrido acético, en presencia de catalizadores como ácido sulfúrico, clorhídrico,

fosfórico, cloruro de cinc, etc., o sea, de electrólitos que den, con hinchazón, compuestos de adición de la celulosa (figura 8).

Figura 8. Reacción de acetilación de celulosa.



La esterificación conduce aquí al triacetato, que por su escasa solubilidad en disolventes como acetona, tiene pocas aplicaciones técnicas. Por hidrólisis parcial del triacetato se obtienen acetilcelulosas que contienen 2.2 – 2.7 grupos acetilos por molécula de glucosa y son solubles en acetona. Estos tienen gran importancia técnica, ya que ningún otro derivado de la celulosa da tantos productos de alta calidad y diversidad de aplicaciones como los acetatos de celulosa. Tienen, además, la ventaja de no ser inflamables.²²

Las reacciones de acetilación de celulosa pueden llevarse a cabo mediante dos tipos de procesos: bajo condiciones de soluciones heterogéneas y homogéneas^{10,23,25}, este último tipo de proceso provee la ventaja de un fácil control del grado de sustitución de la muestra y produce derivados que están sustituidos regularmente a lo largo de la cadena del polímero natural, pero, los

productos obtenidos de estas reacciones no tienen en la actualidad posibilidad de competir comercialmente con los polímeros celulósicos convencionales, debido fundamentalmente a que los procesos implicados en su síntesis (activación y disolución) son mas costosos, sin contar que no cumplen con todas las exigencias toxicológicas y ecológicas.³

En contraste, las acetilaciones de celulosa bajo condiciones heterogéneas^{1,5,7,8,23,41} no necesariamente incluyen pretratamiento de la materia prima, la irregularidad de la sustitución en los productos obtenidos mediante este proceso podría verse como una desventaja debido a que los derivados uniformemente sustituidos de celulosa presentan una mayor resistencia a la degradación enzimática. Esta característica es atribuible a la ausencia de regiones del polímero sin modificar, que son las que proporcionan un sustrato identificable para la enzima; pero desde un punto de vista ecológico y considerando las necesidades de polímeros ecoamigables del mundo actual ésto se convierte en más que una ventaja, pues, las investigaciones de las ultimas décadas están encaminadas mayormente a la obtención de polímeros fácilmente biodegradables y de una calidad aceptable, como refuerzos en matrices poliméricas y como componentes de mezclas con polímeros no biodegradables.^{3, 22}

En celulosa, como en otros polisacáridos, el grado de modificación 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 anhidroglucosa; por lo tanto, el valor máximo de DS que puede obtenerse es de 3.0, equivalente al 100 % de modificación. La superficie de cada cadena de celulosa debe alcanzar un nivel de sustitución suficiente para dar un producto soluble. Esta capa se disuelve y la capa siguiente es accesible al medio de reacción, cada capa posterior se modifica de forma similar hasta que la reacción se completa. De este modelo se deduce que el control de la reacción es realmente difícil o casi imposible. Un polímero modificado de esta forma y que alcance un grado de modificación de DS = 2.0 puede

contener segmentos de sustitución total (DS = 3.0), algunos con DS intermedios (DS= 1.0-2.0) e incluso otros sin modificación apreciable. Se puede afirmar, que salvo que la reacción alcance el 100%, el producto no es uniforme bajo dichas condiciones experimentales.

La importancia comercial de una modificación no uniforme se ilustra en la obtención de acetato de celulosa, pues, es un producto soluble en acetona en un intervalo muy restringido de sustitución, alrededor de DS = 2.4 (ver tabla 3), es compatible con un buen número de plastificantes, haciendo posible varias formulaciones en el moldeo de polvo (campo) y es una fibra de alto interés comercial. El grado de uniformidad de este producto tiene un efecto importante sobre las propiedades resultantes. Dos acetatos de celulosa preparados en formas diferentes con un valor medio de DS = 2.5 pueden presentar solubilidades totalmente diferentes.¹⁹

1.4.1 Estructura y propiedades del acetato de celulosa. Cuando la celulosa está completamente esterificada, cerca del 62% se calcula como ácido acético (los tres grupos hidroxilos reaccionan con ácido acético), así, las fuerzas enlazantes intercatenarias disminuyen aunque el material puede ser aún altamente cristalino. Esto mejora la solubilidad, mientras que la celulosa original es prácticamente insoluble en todos los solventes, el triacetato de celulosa es soluble en unos cuantos solventes especializados como el cloroformo.

Tabla 3. Solubilidad de acetatos de celulosa de diferentes grados de sustitución.

| Grado de sustitución | Solventes |
|-----------------------------|------------------|
| 0.6-0.9 | Agua |
| 1.2-1.8 | 2-metoxi etanol |
| 2.2-2.7 | Acetona |
| 2.8-3.0 | Cloroformo |

Fuente: HEINZE, T. Unconventional methods in cellulose functionalization. Progress in polymer science. 26. 2001.

La disminución de fuerzas intercatenarias también imparte termoplasticidad, así que el triacetato de celulosa puede ser formado y moldeado mediante el uso de calor y presión, mientras que la celulosa nativa, no.

Sin embargo, el triacetato no es demasiado fácil de disolver en algunos solventes como la acetona; por lo tanto, es deseable remover alguno de los grupos acetato para romper la regularidad o cristalinidad de la estructura triacética. Esta hidrólisis o maduración del triacetato a un acetato que contiene cerca del 52-56% calculado como ácido acético, mejora más aún la solubilidad y baja el punto de fusión permitiendo así, moldear a más baja temperatura.

La remoción de grupos acetatos regenera grupos OH; como estos son más sensibles al agua, el acetato de celulosa madurado tiene más alta absorción de humedad.^{28, 30}

1.4.2 Fuentes. Comercialmente, el acetato de celulosa se obtiene de la pulpa de madera procesada. La pulpa se procesa usando anhídrido acético para formar hojuelas de acetato de las cuales se fabrican los productos. Otra técnica para

producir acetato de celulosa implica el tratamiento de algodón con ácido acético, usando ácido sulfúrico como catalizador.²⁸

En investigaciones se han utilizado una gran variedad de fuentes para la preparación de estos acetatos como celulosa microcristalina^{20,32} y materiales naturales como algodón puro sin tratar¹, fibras de lino⁴¹, bagazo de caña de azúcar⁷, salvado de maíz y trigo⁵ y tallos y venas de hojas de banano²².

El hecho de que la celulosa utilizada en la producción del acetato provenga de materiales naturales como los mencionados anteriormente, significa que viene de una fuente renovable y es biodegradable, cualidades importantes en la industria de hoy.²⁸

1.4.3 Degradación de materiales poliméricos. La degradación de polímeros se refiere a los procesos que conducen a una modificación de la estructura del polímero y de su peso molecular que, en general, disminuye. La degradación se puede desencadenar por acción de diversos agentes: luz (fotodegradación), calor (degradación térmica), agentes atmosféricos (degradación oxidativa), humedad (degradación hidrolítica), hongos y microorganismos (biodegradación).³¹

Como consecuencia de la degradación se producen:

1.- Cambios físicos: decoloración, pérdida de brillo superficial, formación de grietas, exudado de aditivos, superficies pegajosas, erosión superficial y pérdidas de propiedades como resistencia a la tracción y alargamiento.

Son debidos a procesos de escisión de cadena, aunque en ciertos casos se produce entrecruzamiento.

2.- Cambios químicos: formación de grupos funcionales específicos para un particular tipo de polímero.

Los acetatos de celulosa son biodegradables en suelos y ambientes marinos, y, son adecuados para su utilización en compost.²⁵

Según algunos estudios, para acetatos de grado de sustitución de valores no tan altos, se ha identificado una especie de hongos llamada *Aspergillus fumigatus*,³⁵ mientras que, para acetatos con mayor grado de sustitución, se ha encontrado una especie de bacteria llamada *cellvibrio fulvus*⁸ que crecen en estos materiales en periodos cortos (10-15 días). Estas biodegradaciones ocurren, no sólo en medios aerobios, sino en anaerobios también (proceso más lento).⁶

1.4.4 Propiedades físicas del polímero de acetato de celulosa.

- Resistencia a la luz y la intemperie: Los materiales celulósicos en general son bastantes resistentes a la exposición a la luz, especialmente en uso normal; pero como todos los polímeros orgánicos sufren degradación bajo exposición prolongada a la intemperie.
- Buena Resistencia a solventes tales como: Ácidos diluidos, alcoholes, grasas, aceites halógenos e hidrocarburos aromáticos.
- Brillo profundo
- Alta transparencia
- Sensación agradable al tacto.^{29,30}

1.4.5 Aplicaciones. Este derivado se aprovecha comúnmente en:

- Fibras y textiles: las fibras de acetato de celulosa son usadas para textiles y vestidos por muchos de los diseñadores más importantes. Los factores que hacen este material apropiado para estas aplicaciones incluyen el hecho de que es confortable, permeable y absorbente. Estas fibras pueden ser

tinturadas en diferentes colores y combinadas con otras fibras como el rayón, el algodón, lana, seda, etc.

- Marco de anteojos: las primeras estructuras para anteojos se cortaban de hojas de acetato de celulosa. Mientras el uso de acetato de celulosa ha sido largamente reemplazado por el moldeo por inyección con termoplásticos más modernos, algunos marcos muy vendidos están hechos aún de esta manera. Esto ocurre más a menudo cuando el efecto de gradación de color no puede ser producido por medio de moldeo por inyección. Un ejemplo muy popular de esto es la imitación del efecto de caparazón de tortuga (Carey).
- Herramientas: En el manejo de herramientas ha sido usado para fabricar los mangos, debido a su sensación natural y dureza.
- Medios filmicos
- Vendas
- Productos de higiene personal
- Telas adsorbentes y limpiones.
- Papeles especiales: medios de filtros.²⁹

Estudios sobre mezcla de ésteres de celulosa con otros polímeros intentan usar su fuerza o su rigidez para compensar la debilidad de otros polímeros. Generalmente, es necesario que existan enlaces de hidrógeno u otras interacciones fuertes entre los polímeros para vencer la entropía y obtener una mezcla polimérica miscible.

Los ésteres de celulosa usados en recubrimientos casi siempre se usan en mezclas miscibles con acrílicos poliésteres, y otros polímeros. La literatura de mezclas de ésteres con otros polímeros se puede categorizar como sigue:

- ✓ Mezclas miscibles y parcialmente miscibles para aumentar propiedades o reducir costos.
- ✓ Mezclas incompatibles para aumentar propiedades y/o reducir costos.
- ✓ Mezclas biodegradables.

El grupo Bayer sintetizó policarbonatos en los cuales el segmento diol fue derivado de poliésteres hidrofílicos como el polietilenglicol. Ellos reportaron que estos policarbonatos mostraron miscibilidad con acetato de celulosa con grado de polimerización de 2.5 con más de 50% de policarbonato en cada mezcla.⁶

Los trabajadores de Kodak describieron un trabajo en el cual el acetato de celulosa fue mezclado en seco dentro de polietileno tereftalato (20% CA, 80% PET) y luego extrudido en caliente. La película obtenida es morfológicamente como PET de fase continua, conteniendo partículas esféricas de CA dispersas con diámetros menores de 50 μm . Esta mezcla tiene propiedades más similares al PET que al CA, sin embargo, el CA proporcionó una estructura opaca de superficie mate. Además, la habilidad de dispersar luz hace que estas películas sean interesantes para su uso como soportes reflectivos para aplicaciones de películas fotográficas de alta velocidad.⁶

En el campo investigativo el acetato de celulosa se emplea en productos farmacéuticos, como recubrimientos de superficies, membranas semipermeables para la liberación controlada de sustancias (en aplicaciones agrícolas actuando como regulador de liberación de pesticidas), en cosméticos (a manera de dispensador de fragancias), recubrimientos para estabilización de polímeros. Además, es utilizado en la preparación de películas ópticas, se usa para proteger la polarización de películas en pantallas de cristal líquido, en separaciones basadas en pervaporación y en sorción de metales pesados.⁶

Otra de las aplicaciones importantes es su utilización en el área de la medicina, en estructuras membranales como medio de separación, en hiperfiltración, membranas simétricas utilizados en diálisis, hemodiálisis y filtración de sangre.⁶

1.4.6 Perspectiva Industrial. En Bucaramanga funciona otra cooperativa de reciclaje, además de la cooperativa Bello Renacer, llamada COOPRESER, esta registra el reciclaje de 6 toneladas mensuales de papel y 1 tonelada mensual de retales de tela, no se registra ninguna entrada de aserrín, lo que indica que este material no es de interés en la industria del reciclaje, la tela por su parte sí está dentro de los materiales solicitados en esta industria, aunque, el papel es él que por tradición tiene más acogida en esta clase de cooperativas; pero, sabiendo que el valor comercial de estos materiales no es muy alto, es apenas lógico pensar que se podría aprovechar, aún más, en la industria polimérica para obtener acetato de celulosa comercial que es, por mucho, un material de mayor valor agregado que los productos hechos de materiales reciclados.

1.5 MEZCLAS DE ACETATO DE CELULOSA CON POLIESTIRENO.

Actualmente, en Colombia se producen aproximadamente 568 mil toneladas de plástico, de los cuales el 70.2% son reciclados, el 2.9% es incinerado, el 9.99% son reutilizados y el 16.8% se usan como relleno sanitario. Además, se consume anualmente 48 mil toneladas de poliestireno (PS) aproximadamente.

Hoy en día, en Bucaramanga está funcionando una entidad encargada de la recolección, clasificación y reciclaje de residuos sólidos. Esta entidad registra la entrada de 106 toneladas anuales de plástico, las cuales se utilizan para la fabricación de mangueras, baldes o como materia prima para otros procesos industriales.

El poliestireno es un plástico duro, transparente, rígido y su costo es bajo. Probablemente, después del polietileno sea el de mayor uso en la vida diaria de cualquier persona; tal vez debido a su gran versatilidad para moldeo y por sus excelentes propiedades estructurales, térmicas y eléctricas. Este material se utiliza, en piezas de juguetes, utensilios de cocina, secadores de cabello, partes de radio, cassettes, entre otros. Además, se emplea en el campo del envase como tazas y vasos, neveras, paneles aislantes y embalaje. El poliestireno no es reciclado por esta empresa, pues no tiene ningún valor agregado, de manera que se está enterrando en el relleno sanitario de la ciudad.¹¹

Meenanskhi y colaboradores registraron en el año 2002, mezclas de un acetato de celulosa obtenido a partir de venas y tallo de planta de banana con poliestireno la cuales mostraban gran miscibilidad.²³

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe la información correspondiente a los procedimientos experimentales utilizados para la obtención de los productos acetilados así como para la caracterización de la materia prima (residuos celulósicos postconsumo) y de los acetatos obtenidos.

Durante la etapa exploratoria de este trabajo, se estudiaron diferentes métodos encontrados en la literatura ^{1,3,5,6,7,8,10,15,21,23,33,35,41,42} de acetilación de celulosa en medios homogéneos y heterogéneos. Tomando en cuenta las ventajas de un proceso heterogéneo, la materia prima para utilizar y las condiciones de trabajo en el laboratorio en el que se realizó el presente proyecto, se optó por este medio de reacción.

2.1 GENERALIDADES

Los reactivos utilizados en la acetilación de la materia prima, la caracterización de los productos y las pruebas de aplicación son de tipo comercial y de fácil adquisición.

- * * Aserrín
- * * Papel bond reciclado
- * * Tela de algodón
- * * Celulosa microcristalina. Comercializado por Disproalquímicos Bogotá.
- * * Ácido fosfórico comercial. Comercializado por Disproalquímicos Bogotá
- * * Anhídrido acético comercial. Comercializado por Laboratorios León Bucaramanga
- * * Etanol al 95%. Comercializado por Laboratorios Alfa
- * * Agua potable y destilada

- * Carburo de Calcio comercial
- ** Acetona (destilada). Proporcionada a la Universidad por la Fiscalía General de la Nación.
- ** Hidróxido de sodio analítico
- ** Ácido Clorhídrico analítico.
- ** Fenolftaleina

Los equipos utilizados pertenecen a las Escuelas de Química y Biología, al Laboratorio de Análisis Calorimétrico de la Escuela de Ingeniería Química y al Laboratorio de Rocas y Fluidos de la Escuela de Ingeniería de Petróleos de la UIS. Estos equipos son:

- ** Estufa marca Binder ED53-UL #00-05510.
- ** Mufla marca Terrígeno modelo L8 serie 1498.
- ** Plancha de agitación magnética marca Heidolph tipo MR 3001
- ** Espectrofotómetro de infrarrojo, Bruker optik GMBH modelo Tensor 27.
- ** Fusiómetro marca Fisher Scientific.
- ** Balanza digital marca Precisa CH-Dietikon, modelo XB620C, #50293 tip320-9407-003/n y balanza analítica marca Ainsworth, tipo 24N serial 56870.
- ** Baño de aceite termostatado. Fabricado en el Laboratorio de Fisicoquímica, Escuela de Química.
- ** Centrífuga Eba 20 Hettich Zentrifugen.
- ** Estereoscopio ZEISS tipo Steermi 2000C.
- ** Viscosímetro Cannon 50 K874.
- ** Equipo DSC Q10 marca TA Instruments.
- ** Material de vidrio graduado, aforado y frascos.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

Los residuos celulósicos postconsumo (aserrín, papel bond impreso y tela), el algodón y la celulosa microcristalina se caracterizaron de acuerdo a los procedimientos que a continuación se describen. Las determinaciones del contenido de humedad y cenizas sobre base seca se realizaron según las Normas ICONTEC 334 y 371 respectivamente, por triplicado. Cada una de las muestras de papel y tela se picaron con tijeras para sus caracterizaciones y posterior acetilación, en el caso del aserrín, se tamizó (tamaño de partícula 1mm).

2.2.1 Contenido de Humedad. Se pesaron 10 g de cada una de las muestras a analizar, aserrín, papel y tela. La muestra se llevó a un crisol de porcelana previamente tarado, se introdujo a una estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ durante 2 horas, después se enfrió en un desecador (alrededor de 20 min.), se pesó y de nuevo se llevó a la estufa por 2 horas, se enfrió y se pesó. Este procedimiento se repitió hasta obtener un peso constante, ya que por pérdida de peso se calculó el porcentaje de humedad.

Ecuación 1. Cálculo del contenido de humedad.

$$\% \text{ Humedad} = \frac{\text{Peso muestra inicial} - \text{peso muestra seca}}{\text{Peso muestra inicial}} \times 100$$

Fuente: Norma ICONTEC 334.

2.2.2 Cenizas. La muestra se colocó en un crisol de porcelana limpio, seco y pesado, se calentó en una mufla desde temperatura ambiente (25°C) hasta una temperatura de 620°C calentando a velocidad constante durante 1 h, luego se siguió el calentamiento desde 620°C hasta 900°C por 1h y por último se dejó a 900°C por 2 h. Después de esto, la muestra se dejó enfriar un poco y se llevó a un

deseCADador donde se dejó hasta que alcanzó la temperatura ambiente y se pesó. El porcentaje de cenizas se calculó con la siguiente ecuación:

Ecuación 2. Cálculo de contenido de cenizas.

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

Fuente: Norma ICONTEC 371.

2.2.3 Densidad. Se pesaron 2g de muestra y se llevaron a una probeta de 10 mL la cual contenía 5 mL de varsol (la muestra no absorbe este solvente que es no volátil). La densidad se obtuvo por desplazamiento de volumen. Este procedimiento se realizó por triplicado a una temperatura de 23°C.

Ecuación 3. Cálculo de densidad por desplazamiento de volumen.

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

2.2.4 Solubilidad. La solubilidad se realizó disolviendo 20 mg de muestra en 1mL de solvente. Esta prueba se realizó a una temperatura de 25°C. Los solventes utilizados para este procedimiento fueron: acetona, alcohol etílico, alcohol isopropílico, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de metilo, tolueno, benceno, xileno, tetracloruro de carbono, ácido sulfúrico concentrado, n-pentano, formaldehído, ácido acético e hidróxido de sodio.

2.2.5 Análisis por espectroscopia infrarroja. Este análisis se realizó en un espectrofotómetro de infrarrojo, Bruker optik GMBH modelo Tensor 27.

2.3 ACETILACIÓN DEL MATERIAL CELULÓSICO

Tomando en cuenta las múltiples variaciones de un procedimiento en medio heterogéneo de acetilación de celulosa^{1,5,7,8,23,41} y el hecho de que en el laboratorio en que se llevó a cabo el presente trabajo, se realizó una acetilación de almidón en medio heterogéneo con ácido fosfórico y anhídrido acético en un trabajo de grado anterior³², se tomaron estas condiciones como punto de partida para realizar pruebas preliminares a fin de encontrar una relación anhídrido acético/ácido fosfórico (AA/AF) de inicio, las cuales se hicieron con algodón comercial para obtener un procedimiento estándar para la posterior acetilación de los materiales celulósicos postconsumo de interés (Aserrín, papel y tela).

2.3.1 Acetilaciones preliminares de Algodón. Cada una de las reacciones se efectuó de la siguiente manera: se pesó la muestra para acetilar, ésta se depositó en un vaso de vidrio de 250 mL en donde se llevó a cabo la reacción. Aparte, se preparó la mezcla de anhídrido acético y ácido fosfórico en un baño con hielo debido a la reacción exotérmica de esta. La mezcla se adicionó al vaso y se agitó hasta que la muestra se mojó por completo y a continuación se llevó a un baño termostataado de aceite, previamente calentado, con agitación ocasional.

Al terminar cada reacción, se dejó enfriar el vaso por unos minutos luego de los cuales se precipitó la muestra acetilada con adición de agua, se continuó lavando con ésta hasta alcanzar un pH 7 y se llevó a la estufa a 105°C hasta total sequedad. La muestra seca se maceró y se envasó en un portamuestra con tapa rosca bien cerrado.

En las pruebas preliminares se inició con un peso constante de muestra de 1g y una relación AA/AF de volumen a volumen (mililitros) de 5/1 a una temperatura de 100°C por 6h, la cual no dio un cambio significativo en la muestra (el algodón no se disolvió totalmente); pues, el volumen de la mezcla AA/AF no era suficiente,

por tanto, se un mayor volumen (10/2) dejando las demás condiciones constantes. Cabe anotar que no se utilizaron relaciones molares entre material celulósico y reactivos debido a que para esto es necesario conocer el peso molecular de la celulosa que se va a acetilar, además, en la literatura no se encontraron reportes de este tipo de relaciones en procedimientos en medio heterogéneo.

Esta reacción dio mejores resultados mostrando precipitación de un material blanco de temperatura de reblandecimiento menor que el punto de descomposición del material de partida que es mayor de 300°C, así que, se tomaron estas cantidades de muestra y de mezcla anhídrido acético y ácido fosfórico para establecer las mejores condiciones de tiempo y temperatura para la reacción de acetilación, planteando una matriz de la siguiente manera:

Tabla 4. Matriz de variación de temperatura y tiempo de reacción.

| T(°C) \ t(h) | 70 | 80 | 90 |
|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 2 | A ₁₁ | A ₁₂ | A ₁₃ |
| 4 | A ₂₁ | A ₂₂ | A ₂₃ |
| 6 | A ₃₁ | A ₃₂ | A ₃₃ |

Una vez establecidos los parámetros de tiempo y temperatura (A₂₁= 4h y 70°C) se prosiguió a variar la relación de AA/AF, para verificar que la empleada en el procedimiento anterior era ó no la mejor. Las variaciones estudiadas fueron las siguientes:

Tabla 5. Matriz de variación de la relación AA/AF.

| AA (mL) \ AF (mL) | 10 | 15 | 20 |
|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 2 | B ₁₁ | B ₁₂ | B ₁₃ |
| 3 | B ₂₁ | B ₂₂ | B ₂₃ |
| 4 | B ₃₁ | B ₃₂ | B ₃₃ |

Se eligió la relación que mostró un mejor producto, tomando en cuenta el rango de reblandecimiento de éste y su solubilidad en acetona, lo que indica un DS 2.2-2.7 del material obtenido⁹ ($B_{32}=AA/AF=15/4$). A los materiales para acetilar no se les trato de ninguna manera, a excepción del lavado con hipoclorito de sodio (durante 8 horas) al que se sometieron la tela y el aserrín, para retirar colorantes, el material tomó una apariencia más clara que la del material de partida como se puede observar en las fotografías 1 y 2.

Fotografías 1 y 2. Tela y aserrín antes y después del lavado con hipoclorito de sodio.



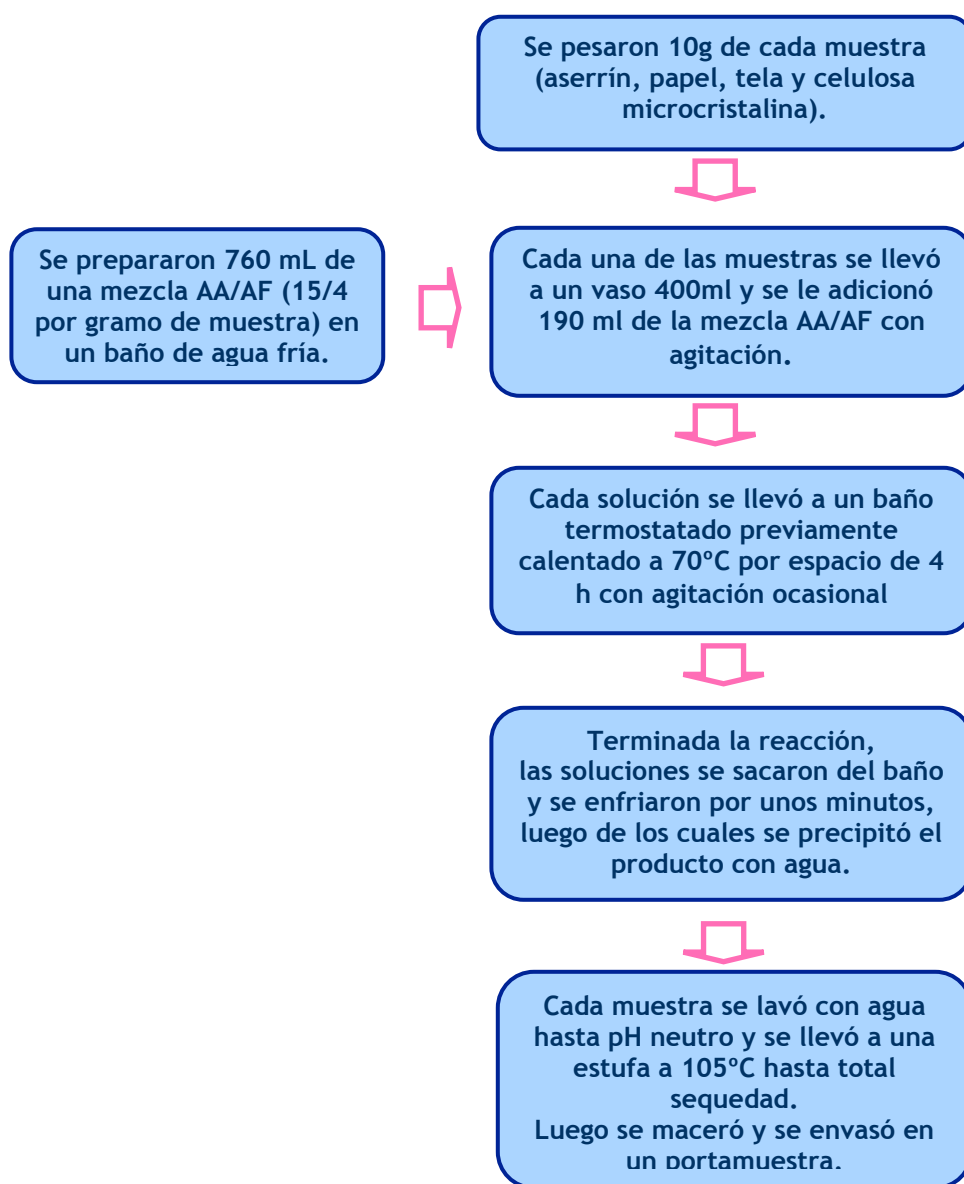
Fotografía 1. Tela.



Fotografía 2. Aserrín.

2.3.2 Acetilación de material celulósico postconsumo y celulosa microcristalina. Una vez determinadas las condiciones de reacción para la esterificación de las muestras de interés: Aserrín (previamente tamizado, tamaño de partícula $\leq 1\text{mm}$), papel, tela y celulosa microcristalina; se procedió como se observa en la figura 9.

Figura 9. Procedimiento de acetilación de los materiales celulósicos (celulosa microcristalina, aserrín, papel y tela).



2.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS

Una vez acetilados y secos los productos, se pesaron para tener un registro de la cantidad de material acetilado obtenido en las reacciones realizadas.

2.4.1 Contenido de Humedad. Para la determinación del contenido de humedad se procedió según la norma ASTM D 871-72 (ver anexo B). Este procedimiento se efectuó por triplicado para cada acetato obtenido. El cálculo de contenido de humedad se realizó por medio de la ecuación 4.

Ecuación 4. Ecuación para el cálculo de contenido de humedad.

$$\%Humedad = \frac{A}{B} \times 100$$

Fuente: Norma ASTM D 871-72.

Donde:

A = peso de la muestra después del calentamiento

B = peso inicial de la muestra

2.4.2 Contenido de cenizas. Se determinó por triplicado según la norma ASTM D 871-72 (ver anexo B). El resultado se calculó con la siguiente ecuación:

Ecuación 5. Ecuación para el cálculo de cenizas.

$$\%Cenizas = \frac{A}{B} \times 100$$

Fuente: Norma ASTM D 871-72.

Donde:

A = peso de cenizas

B = peso inicial de la muestra

2.4.3 Densidad. Ésta se calculó por desplazamiento de la muestra utilizando un picnómetro; inicialmente se calibró el picnómetro con agua. Luego se pesó una cantidad conocida de muestra en él, se adicionó el solvente (xileno) y se volvió a pesar. Este procedimiento se realizó por triplicado, tomando la temperatura a la que se hizo la determinación (ecuación 6).

Ecuación 6. Cálculo de la densidad real.

$$Densidad = \frac{Peso\ muestra}{Volumen\ del\ picnómetro\ corregido - \left(\frac{Peso\ del\ solvente}{Gravedad\ específica\ del\ solvente} \right)}$$

El método utilizado en la determinación de la densidad, se adaptó en el laboratorio, debido a que no se tenía un picnómetro para sólidos; además este picnómetro sólo sirve para determinar densidades aparentes, y el método utilizado en el laboratorio permite la determinación precisa de la densidad real.

2.4.4 Acidez libre. Se determinó según la norma ASTM D 871-72 y se efectuó por triplicado (ver anexo C).

Ecuación 7. Cálculo para determinar acidez libre de los acetatos de celulosa.

$$\% \text{ ácido acético libre} = \frac{[(A - B)N \times 0.06 \times 100]}{W}$$

Fuente: Norma ASTM D 871-872.

Donde:

A = mililitros de solución de NaOH adicionados a la muestra

B = mililitros de solución de NaOH adicionados al blanco

N = normalidad de la solución de NaOH

W = peso de la muestra

2.4.5 Solubilidad. Se realizó disolviendo 0.02g de muestra en 1 mL de solvente. Los solventes utilizados para este procedimiento fueron: acetona, alcohol etílico, alcohol isopropílico, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de metilo, tolueno, benceno, xileno, tetracloruro de carbono, ácido sulfúrico concentrado, n-pentano, formaldehído, ácido acético e hidróxido de sodio.

2.4.6 Determinación del contenido de acetilo y grado de sustitución. Para la determinación del contenido de acetilo de los productos obtenidos se procedió por triplicado según la Norma ASTM D 871-72 (ver anexo D) y se calculó por medio de la siguiente ecuación:

Ecuación 8. Cálculo del contenido de acetilo.

$$\%.\textit{Acetilo} = \frac{[(D - C)N_a + (A - B)N_b \times 4.305]}{W}$$

Fuente: Norma ASTM D 871-72.

Donde:

A = mililitros de solución de NaOH adicionados a la muestra

B = mililitros de solución de NaOH adicionados al blanco

C = mililitros de solución de HCl adicionados a la muestra

D = mililitros de solución de HCl adicionados al blanco

N_a = normalidad de la solución de HCl.

N_b = normalidad de la solución de NaOH

W = peso en gramos de la muestra

El número promedio de grupos acetilo por unidad de anhidro-D-glucosa de celulosa, n (DS), es calculado a partir del contenido de acetilo como sigue:

Ecuación 9. Fórmula para determinar el grado de sustitución.

$$n = \frac{3.86 \times \% \text{Acetilo}}{102.4 - \% \text{Acetilo}}$$

Fuente: SAMIOS, E. DART, R., Preparation, characterization and biodegradation studies on cellulose acetates with varying of degrees of substitution. Polymer. Vol. 38. No. 12. 1997.

2.4.7 Viscosidad intrínseca, grado aproximado de polimerización y peso molecular de los productos acetilados. La viscosidad intrínseca es una medida útil para caracterizar el acetato de celulosa. Puede ser definida como sigue:

Ecuación 10. Definición de la viscosidad intrínseca.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

Fuente: WHISTLER, Roy, SMITH, Robert and BEMILLER, James. Methods in carbohydrate chemistry. Volume III Cellulose. New York: Academic Press. 1964.

Donde η_{sp} es la viscosidad específica y c es concentración en gramos por 10 mL. La viscosidad resultante tiene las unidades de decilitros por gramo. El valor limitante a la concentración cero se encuentra idealmente haciendo mediciones de muchas concentraciones, aplicando el logaritmo a la división de la viscosidad específica en la concentración y extrapolando a cero la concentración. Existe un número de ecuaciones útiles para determinar la viscosidad intrínseca en una sola medida. En este procedimiento se utiliza la ecuación de Baker-Philippoff. La viscosidad de las muestras se realizó según la norma ASTM D 871-72 (ver anexo E).

❖ *Viscosidad intrínseca.* Se obtiene aplicando las siguientes ecuaciones:

Ecuación 11. Cálculo de la viscosidad relativa.

$$\text{Viscosidad relativa} = \eta_r = \frac{\text{tiempo de flujo para la solución}}{\text{tiempo de flujo para el solvente}}$$

Fuente: Norma ASTM D 871-72.

Ecuación 12. Fórmula para determinar la viscosidad intrínseca.

$$\text{Viscosidad intrínseca} = [\eta] = \frac{k}{c} \left[\text{antilog} \left(\frac{\log \eta_r}{k} \right) - 1 \right]$$

Fuente: Norma ASTM D 871-72.

Ecuación 13. Cálculo de viscosidad específica.

$$\text{Viscosidad específica} = \eta_{sp} = \eta_r - 1$$

Fuente: Norma ASTM D 871-72.

Donde k=10 para el acetato de celulosa soluble en acetona y c=concentración.

❖ *Grado aproximado de polimerización.* Cumberbirch y Harland⁴¹ encontraron la siguiente relación para acetatos de celulosa solubles en acetona, para calcular un promedio aproximado de grado de polimerización, así:

Ecuación 14. Fórmulas para determinar el grado aproximado de polimerización.

$$DP = 132 [\eta]^{1.32}$$

Fuente: WHISTLER, Roy, SMITH, Robert and BEMILLER, James. Methods in carbohydrate chemistry. Volume III Cellulose. New York: Academic Press. 1964.

❖ *Peso molecular (MW)*. Un rango aproximado del peso molecular del acetato de celulosa se obtiene multiplicando el peso molecular de la unidad de acetato anhidro-D-glucosa (MW unidad) por el DP calculado anteriormente, como se observa en la ecuación 15.

Ecuación 15. Fórmula para determinar el peso molecular por unidad de anhidro-D-glucosa.

$$\text{MW unidad} = 162 + 42n$$

Fuente: WHISTLER, Roy, SMITH, Robert and BEMILLER, James. Methods in carbohydrate chemistry. Volume III Cellulose. New York: Academic Press. 1964.

Donde n = número de grupos acetilo por unidad de anhidro-D-glucosa calculada en el análisis de acetilación.

Ecuación 16. Fórmula para determinar el peso molecular del acetato de celulosa.

$$\text{Peso molecular (MW)} = \text{DP} \times \text{MW unidad}$$

Fuente: WHISTLER, Roy, SMITH, Robert and BEMILLER, James. Methods in carbohydrate chemistry. Volume III Cellulose. New York: Academic Press. 1964.

2.4.8 Análisis por espectroscopia infrarroja. Este análisis se efectuó en el espectrofotómetro Bruker Optik GMBH Modelo tensor 27. Para estas muestras sólidas se pesó 1 mg de muestra que se mezcló con 100 mg de KBr, se pulverizó en un mortero y, posteriormente se realizó la pastilla.

2.4.9 Determinación de rangos de reblandecimiento. Realizados para observar el comportamiento de los materiales acetilados al aplicarseles temperaturas. Se realizó en el fusiómetro marca Fisher Scientific.

2.4.10 Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Es un método analítico instrumental térmico, en el que se mide la diferencia entre el calor absorbido por una muestra de un polímero y un patrón, mediante la electricidad consumida a medida que se aumenta la temperatura. Los análisis de DSC se efectuaron en el equipo DSC Q10 marca TA Instruments.

2.4.11 Microscopia óptica. En la microscopia óptica es posible observar con más detalle la apariencia de los acetatos de celulosa obtenidos, las muestras acetiladas sometidas a una presión de 10 000 lb/pulg² y a las láminas de mezclas CA-PS. Para esto las muestras se colocaron bajo el estereoscopio ZEISS tipo Stermi 2000C.

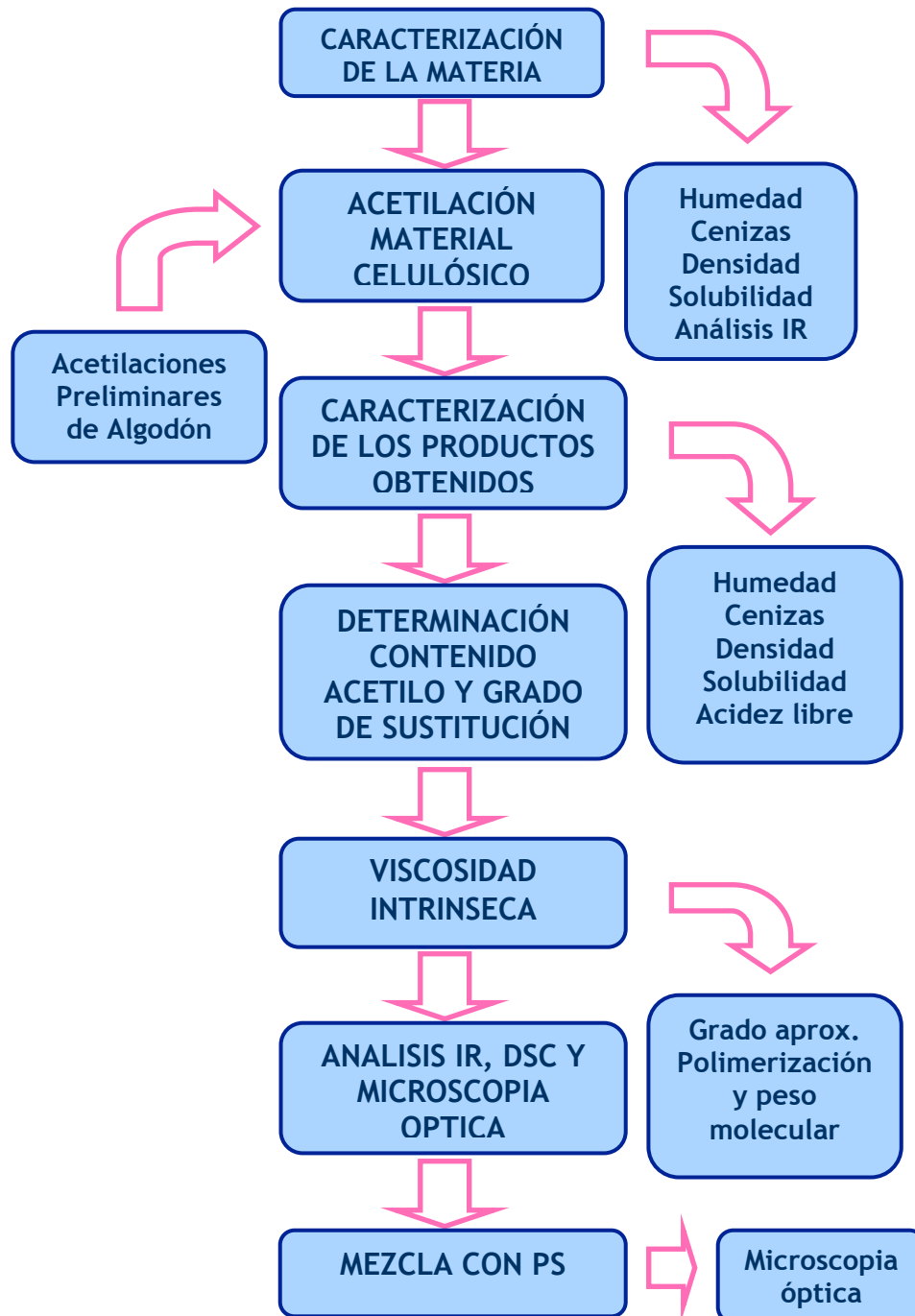
2.5 MEZCLAS ACETATO DE CELULOSA-POLIESTIRENO (CA-PS).

Como ensayo de aplicación se realizaron pruebas de mezclado de los acetatos obtenidos con poliestireno variando un procedimiento encontrado en la literatura en el que se prepararon soluciones, en el mismo tipo de solvente (diclorometano-metanol, 90-10), de poliestireno y acetato (DS=2.83), cada uno por aparte en concentraciones de 16 y 3%, respectivamente.²³ En el artículo en el que se basaron estos ensayos se hacían mezclas en las que el 25%, 50% y 75% de éstas, era la solución de acetato. Luego estas mezclas se llevaban a un molde de polietileno en el que se dejaba evaporar el solvente, obteniéndose, así, laminas de 1 mm de espesor. En los ensayos realizados en el presente trabajo se utilizó acetona como solvente para ambos materiales, ya que no es de origen petroquímico. Se hicieron las mezclas de la misma manera descrita en el artículo y los moldes de polietileno se reemplazaron por moldes de papel aluminio, el cual es de más fácil consecución.

Con estos ensayos se intenta demostrar que los acetatos obtenidos son miscibles con este tipo de polímeros siendo este un posible avance en el desarrollo de nuevas mezclas de materiales biodegradables y no biodegradables.

A continuación se presenta un esquema general del desarrollo experimental.

Figura 10. Diagrama de flujo general de la metodología experimental.



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en todos los análisis a excepción de los espectros infrarrojos y los termogramas (DSC), son el resultado promedio de las pruebas realizadas por triplicado.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

3.1.1 Contenido de Humedad. Los resultados obtenidos en las pruebas de humedad de los materiales celulósicos se registran en la tabla 6.

Tabla 6. Contenido de Humedad de las materias primas.

| Muestra | % Humedad |
|----------|---------------|
| Algodón | 4.37 ± 0.015 |
| Celulosa | 4.15 ± 0.020 |
| Aserrín | 10.55 ± 0.016 |
| Papel | 6.59 ± 0.019 |
| Tela | 5.94 ± 0.011 |

3.1.2 Cenizas. La cantidad de material inorgánico presente en las materias primas, se expresa mediante el contenido de cenizas que se registra en la tabla 7, la cual muestra gran diferencia entre los materiales más puros (celulosa microcristalina) y sin tratamientos químicos (algodón y aserrín), y materiales que sufren múltiples procesos (papel y tela), como aplicación de tintas entre otros.

Tabla 7. Contenido de cenizas de las materias primas.

| Muestra | % Cenizas |
|----------------|------------------|
| Algodón | 0.22 ± 0.011 |
| Celulosa | 0.06 ± 0.009 |
| Aserrín | 0.61 ± 0.019 |
| Papel | 5.14 ± 0.020 |
| Tela | 1.34 ± 0.010 |

Claramente se aprecia una gran diferencia entre el contenido de cenizas del papel respecto a los otros materiales, esto se debe al contenido de rellenos como el caolín y a las tintas de impresión, puesto que el papel utilizado en este trabajo no se sometió a ninguna clase de lavado. En el caso de la tela el contenido de material inorgánico se debe a los tratamientos químicos en los procesos de acabado a los que se someten esta clase de textiles para proporcionarles ciertas propiedades como resistencia a las arrugas, al encogido, a las manchas y a la suciedad, y protección contra daños provocados por el moho, polillas, etc.

3.1.3 Densidad. Las densidades obtenidas de las mediciones realizadas, por triplicado, a los materiales, se registran en la tabla 8 que se muestra a continuación. En los casos de tela, papel y aserrín la densidad varía según el tipo de fuente y proceso al que haya sido sometido, por esta razón no se comparan los datos obtenidos con la literatura. En los del algodón y la celulosa microcristalina, los datos se acercan a los reportados en la bibliografía consultada¹⁵ (1.5 g/mL) y su ficha técnica (0.3-0.5 g/mL), respectivamente.

Tabla 8. Densidad de las materias primas.

| Muestra | Densidad (g/mL) |
|----------|------------------|
| Algodón | 1.23005 ± 0.0021 |
| Celulosa | 0.31026 ± 0.0042 |
| Aserrín | 0.67394 ± 0.0054 |
| Papel | 0.78168 ± 0.0076 |
| Tela | 0.64208 ± 0.0053 |

3.1.4 Solubilidad. Debido a que la celulosa es insoluble en todos los disolventes comunes como alcoholes, ésteres, aldehídos, alcanos, aromáticos, entre otros, era de esperar que los materiales aquí estudiados tuvieran un comportamiento similar al de la celulosa pura, presentando solubilidad en ácido sulfúrico concentrado e insolubilidad en los demás solventes utilizados.

Tabla 9. Solubilidades de los materiales celulósicos en varios solventes.

| Solvente | Algodón | Celulosa | Aserrín | Tela | Papel |
|-----------------------|---------|----------|---------|------|-------|
| Acetona | | | | | |
| Alcohol Etílico | | | | | |
| Alcohol isopropílico | | | | | |
| Acetato de etilo | | | | | |
| Acetato de isopropilo | | | | | |
| Acetato de metilo | | | | | |
| Tolueno | | | | | |
| Benceno | | | | | |
| Xileno | | | | | |

| | | | | | |
|-------------------------|---|---|---|---|---|
| Tetracloruro de carbono | I | I | | I | I |
| Ácido Sulfúrico | S | S | S | S | S |
| n-pentano | I | I | I | I | I |
| Formaldehído | I | I | I | I | I |
| Ácido acético | I | I | I | I | I |
| Hidróxido de sodio | I | I | I | I | I |

S= Soluble, I= Insoluble

3.1.5 Análisis por espectroscopia infrarroja. En los espectros de infrarrojo (figuras 11–15) correspondientes a la materia prima, aparece una banda de absorción fuerte y ancha en una frecuencia de $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ (circulo azul) característica para polímeros con sistemas de enlaces de hidrógeno, todos los espectros tomados son similares en las bandas principales, lo que demuestra que todos los materiales que se trabajaron están compuestos de celulosa en su mayoría.

Entre $1755-1745\text{ cm}^{-1}$ se presenta una banda débil asociada con la vibración de alargamiento del C=O de impurezas no celulósicas en los espectros de todas las muestras, a excepción de la celulosa microcristalina, en la que por razones obvias, no se observa esta banda.

Figura 11. Espectro IR de Algodón.

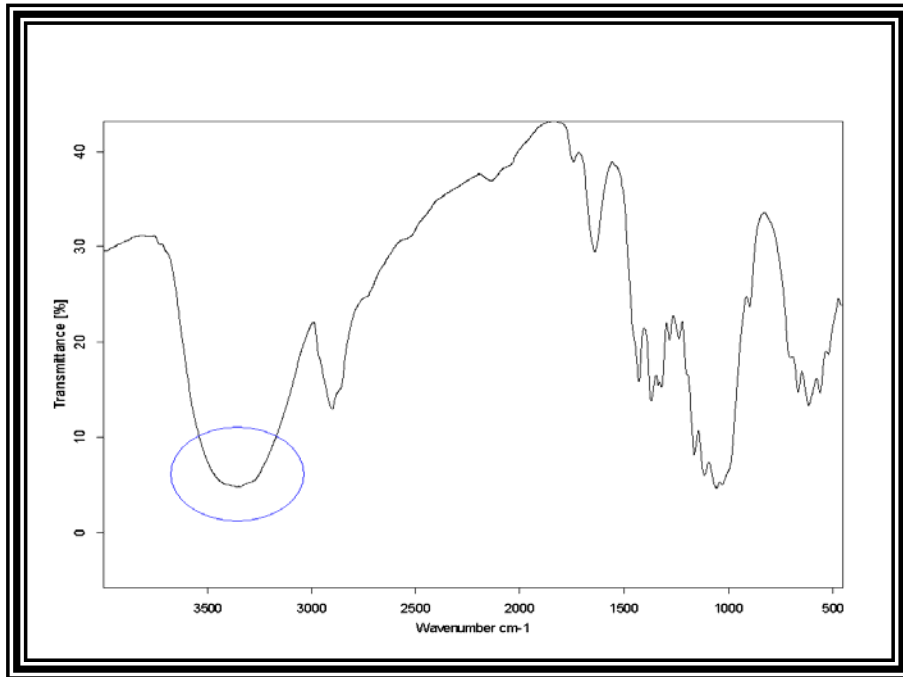
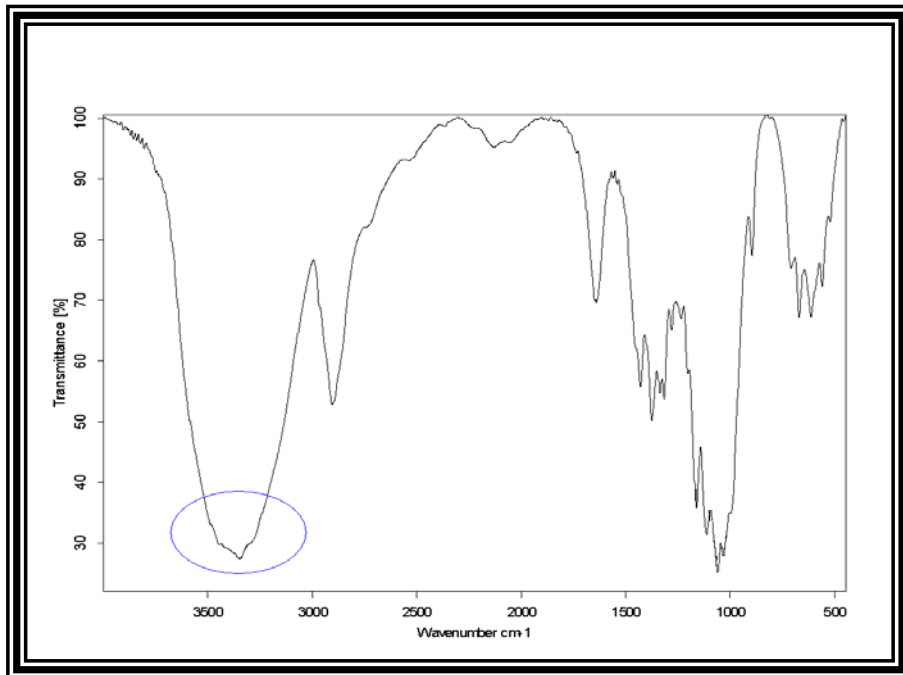


Figura 12. Espectro IR de celulosa microcristalina.



En el caso del aserrín (figura 13) se observa una banda en 1649 cm^{-1} que no se registra en ningún otro de los espectros obtenidos, la cual se atribuye a una posible superposición de absorción del grupo carbonilo y del doble enlace conjugado $\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático de la lignina. Además de lo anterior, no es posible distinguir entre las bandas características de la celulosa, las hemicelulosas y la lignina debido a que estas dos últimas presentan un espectro parecido al de la primera, por tanto, las bandas de uno y otro compuesto se solapan y es difícil distinguirlas entre sí (Ver anexo A).

Figura 13. Espectro IR de aserrín.

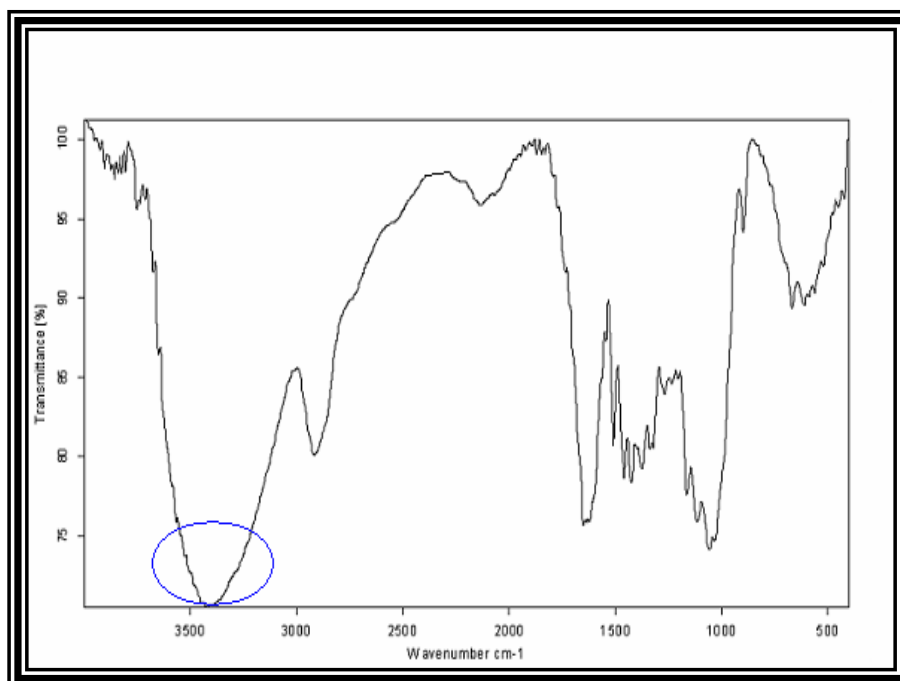


Figura 14. Espectro IR de papel.

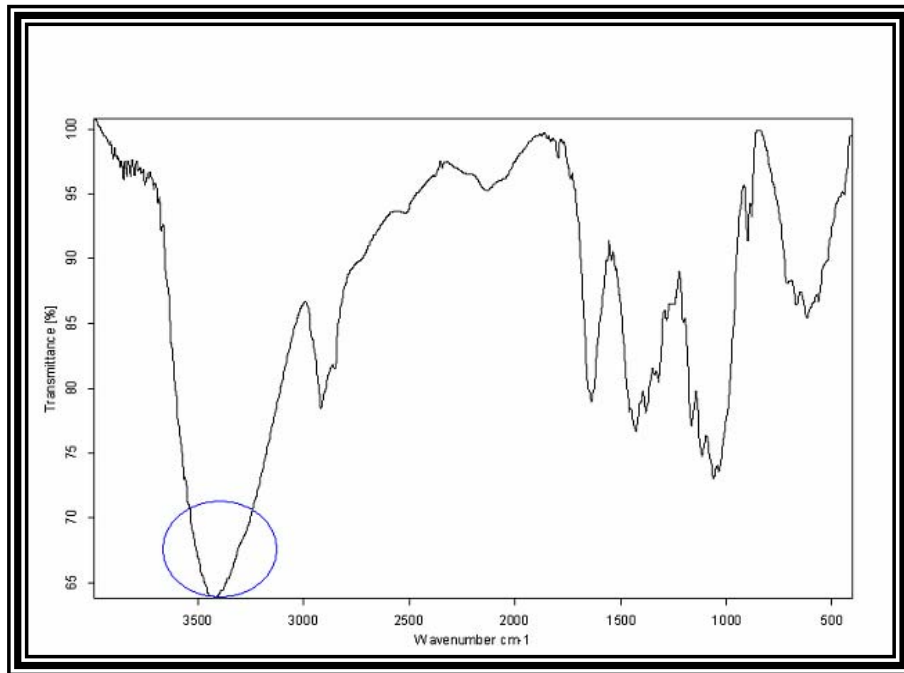


Figura 15. Espectro IR de Tela.

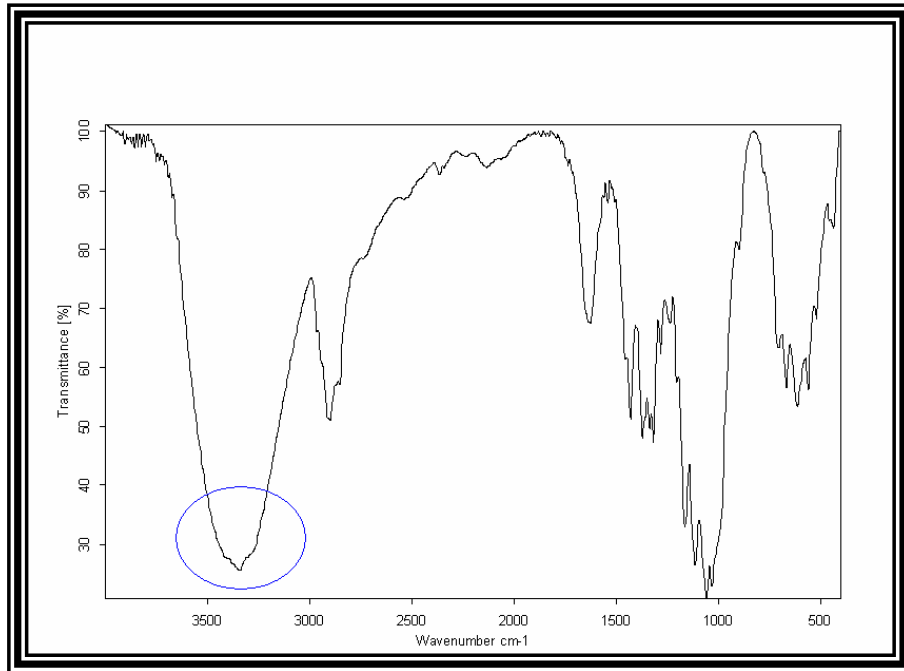


Tabla 10. Observaciones de las principales bandas de los espectros IR de los residuos celulósicos.

| Grupo de origen | Frecuencia (cm ⁻¹) | Observaciones | Al | C | As | P | T |
|--------------------|--------------------------------|--|------|------|------|------|------|
| -O-H | 3600-3200 | Banda ancha y fuerte (alargamiento), grupos alcoholes en polímeros | 3347 | 3344 | 3420 | 3422 | 3344 |
| -C-H | 3000-2000 | Banda de mediana intensidad (alargamiento) | 2901 | 2902 | 2916 | 2920 | 2902 |
| -C=O | 1755-1745 | Vibración de tensión (alargamiento) | 1754 | - | 1754 | 1753 | 1753 |
| C=C | 1663-1600 | Anillo aromático de lignina | - | - | 1649 | - | - |
| CH ₂ OH | 1430 | Deformación vibracional | 1429 | 1430 | 1424 | 1426 | 1429 |
| -C-H | 1320 | Deformación | 1316 | 1317 | 1318 | 1317 | 1318 |
| -C=O | 1160-1025 | Frecuencia del anillo (alargamiento del C=O, deformación del C-OH) | 1163 | 1163 | 1163 | 1163 | 1163 |
| C-O | 1060 | Vibración de tensión (alargamiento) | 1059 | 1059 | 1059 | 1059 | 1059 |
| -C-O-C | 1119 | Alargamiento antisimétrico del anillo | 1113 | 1113 | 1114 | 1113 | 1113 |
| -O-H | 897 | Flexión fuera del plano | 897 | 895 | 896 | 897 | 897 |

C=celulosa, Al=algodón, As=aserrín, P=papel y T=tela

3.2 ACETILACIÓN DEL MATERIAL CELULÓSICO

3.2.1 Acetilaciones preliminares de Algodón. En las pruebas preliminares se determinaron la temperatura y tiempo de reacción, según el procedimiento descrito en el desarrollo experimental. Para esto se tomaron rangos aproximados de temperaturas de reblandecimiento.

Tabla 11. Rangos aproximados de reblandecimiento (T_R) de los productos obtenidos en cada uno de los pares de condiciones de tiempo y temperatura de reacción.

| Muestra | T_R (°C) |
|-----------------|------------|
| A ₁₁ | – |
| A ₁₂ | – |
| A ₁₃ | – |
| A ₂₁ | 230 – 242 |
| A ₂₂ | 230 – 240 |
| A ₂₃ | 226 – 238 |
| A ₃₁ | 224 – 232 |
| A ₃₂ | 222 – 229 |
| A ₃₃ | 222 – 228 |

Las muestras A₁₁, A₁₂ y A₁₃ no mostraron temperatura de reblandecimiento pues el producto obtenido en estas tres reacciones tenía una apariencia fibrosa, como si la muestra no se hubiese disuelto y, por tanto, no hubiera reaccionado totalmente.

Las mejores condiciones obtenidas fueron las de A₂₁, pues, los productos resultantes de las reacciones A₂₁, A₂₂ y A₂₃, mostraron comportamientos similares

y rangos de reblandecimiento muy parecidos, así pues, se escogió la menor temperatura ya que el cambio no es significativo entre una y otra.

Después de determinar las mejores condiciones de tiempo y temperatura se prosiguió a determinar la mejor relación de cantidad de anhídrido acético y catalizador (ácido fosfórico); para esto se tomó como criterio de selección el menor rango de reblandecimiento y la solubilidad en acetona del producto.

Tabla 12. Rangos aproximados de reblandecimiento (T_R) de los productos obtenidos en la variación de la relación AA/AF y su solubilidad en acetona.

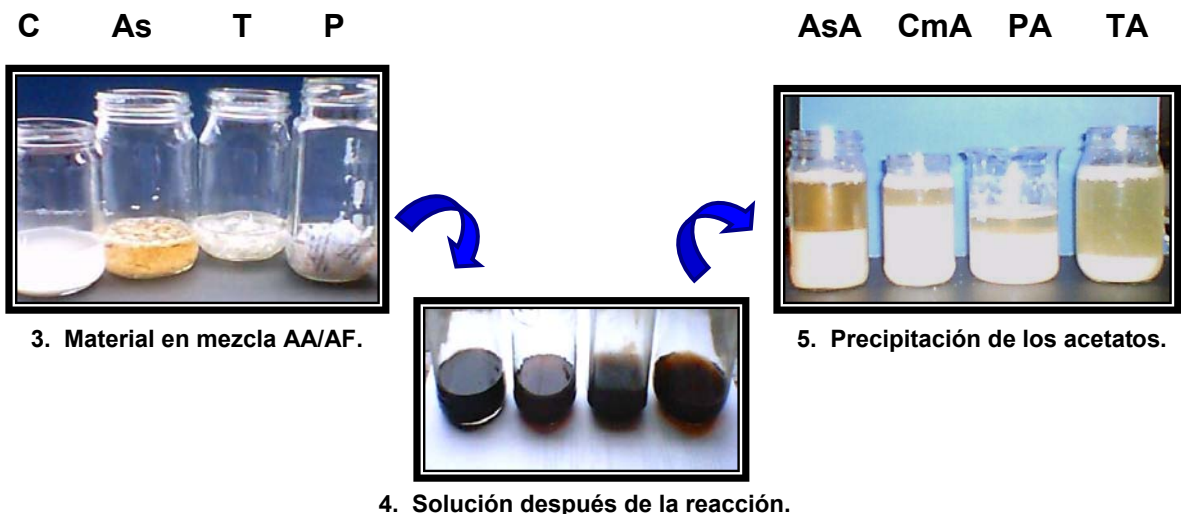
| Muestra | T_R (°C) | Solubilidad en acetona |
|-----------------------|------------|------------------------|
| B₁₁ | 230 – 240 | I |
| B₁₂ | 230 – 238 | I |
| B₁₃ | 227 – 235 | I |
| B₂₁ | 210 – 216 | P |
| B₂₂ | 208 – 215 | P |
| B₂₃ | 205 – 213 | P |
| B₃₁ | 192 – 199 | P |
| B₃₂ | 168 – 179 | S |
| B₃₃ | 162 – 170 | S |

La relación que mostró un mejor producto fue la B₃₂, que mostró un rango de reblandecimiento menor y solubilidad en acetona, lo que indicó un DS 2.2-2.7 de este material.⁹ No se optó por B₃₃; pues, se consideró el hecho de que los dos productos (B₃₂ y B₃₃) son similares, así que, por ahorro de reactivos se eligió B₃₂.

3.2.2 Acetilación de los residuos celulósicos postconsumo y celulosa microcristalina. Después de obtener algodón acetilado (AIA), se acetilaron los materiales celulósicos según el procedimiento descrito en la figura 8 en el capítulo 2, con las condiciones de reacción que se determinaron en la etapa anterior, las cuales son: temperatura y tiempo de reacción de 70°C y 4 h, y relación anhídrido acético/ácido fosfórico de 15/4 por gramo de muestra.

En la fotografía 3 se muestran los materiales en la solución de AA/AF, se encuentran en orden de izquierda a derecha la celulosa microcristalina, el aserrín, la tela y el papel, en la 4 se observa el cambio físico que sufren los materiales celulósicos después de la reacción notándose una solución espesa de color oscuro, en el mismo orden que la fotografía anterior y en la 5 se presenta la precipitación que sufren las muestras al adicionarles agua, el orden en esta fotografía, de izquierda a derecha, es: aserrín acetilado (AsA), celulosa microcristalina acetilada (CmA), papel acetilado (PA) y tela acetilada (TA).

Fotografías 3, 4 y 5. Materiales celulósicos antes y después de reacción.



3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS

Una vez acetilados y secos los productos, se pesaron, notándose que el peso final de las muestras acetiladas de algodón, celulosa microcristalina, papel y tela, a pesar de las pérdidas de material durante el lavado, era mayor que el de la muestra inicial, debido a la adición de grupos acetato en las cadenas glicosídicas. Caso contrario a lo sucedido con el aserrín del que en el momento del lavado se separaron partículas suspendidas en la solución que claramente no eran parte del producto acetilado y por tanto dio un peso menor al de partida.

Tabla 13. Peso final de las muestras acetiladas secas.

| Muestra | Peso inicial (g) | Peso final (g) |
|----------------|-----------------------------|---------------------------|
| AIA | 10.00 | 11.05 |
| CmA | 10.00 | 11.60 |
| AsA | 10.00 | 9.12 |
| PA | 10.00 | 10.3 |
| TA | 10.00 | 11.55 |

3.3.1 Contenido de Humedad. Los resultados obtenidos en el cálculo de los contenidos de humedad de los productos acetilados se registran en la tabla 14.

Tabla 14. Contenido de humedad de los productos obtenidos.

| Muestra | % Humedad |
|----------------|------------------|
| AIA | 1.95 ± 0.016 |
| CmA | 1.91 ± 0.015 |
| AsA | 1.98 ± 0.013 |
| PA | 2.37 ± 0.014 |
| TA | 1.96 ± 0.013 |

3.3.2 Contenido de cenizas. Al comparar el contenido de cenizas de los materiales celulósicos con los resultados de estos después de la acetilación se puede ver una gran disminución de la materia inorgánica presente en ellos, en especial en el papel acetilado, que muestra una disminución mayor en comparación con los otros materiales debido a que la mayor parte de esas sustancias se retiraron en el lavado. El contenido de cenizas en base seca de los productos se muestra en la tabla 15.

Tabla 15. Contenido de cenizas de los productos acetilados.

| Muestra | % cenizas |
|----------------|------------------|
| AIA | 0.09 ± 0.011 |
| CmA | 0.04 ± 0.007 |
| AsA | 0.54 ± 0.012 |
| PA | 0.29 ± 0.015 |
| TA | 0.58 ± 0.017 |

3.3.3 Densidad. Todos los productos acetilados muestran densidades similares a la reportada en la literatura para el acetato de celulosa comercial que es de 1.3 g/mL.²⁰

Tabla 16. Densidades de los productos obtenidos a 23°C.

| Muestra | Densidad (g/mL) |
|----------------|------------------------|
| AIA | 1.17427 ± 0.0030 |
| CmA | 1.28569 ± 0.0041 |
| AsA | 1.23334 ± 0.0036 |
| PA | 1.20402 ± 0.0052 |
| TA | 1.15026 ± 0.0072 |

3.3.4 Acidez libre. El contenido de acidez libre de las muestras acetiladas está expresado por el porcentaje de ácido acético presente en ellas. En el caso del aserrín acetilado se puede observar que su contenido de ácido es mayor en comparación a los demás productos. En contraste, los demás productos acetilados muestran un contenido menor de acidez libre al reportado en la literatura del acetato de celulosa comercial (0.1-0.2%),²⁰ debido a la eficacia en el lavado de estas para alcanzar un pH neutro.

Tabla 17. Contenido de acidez libre.

| Muestra | % Acidez libre |
|----------------|-----------------------|
| AIA | 0.05 ± 0.005 |
| CmA | 0.04 ± 0.004 |
| AsA | 0.16 ± 0.005 |
| PA | 0.07 ± 0.003 |
| TA | 0.07 ± 0.006 |

3.3.5 Solubilidad. Los datos obtenidos se registran en la tabla 18.

Tabla 18. Solubilidades de los productos acetilados.

| Solvente | AIA | CmA | AsA | PA | TA |
|-------------------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|
| Acetona | S | S | P | S | S |
| Alcohol Etilico | I | I | I | I | I |
| Alcohol isopropílico | I | I | I | I | I |
| Acetato de etilo | P | P | P | P | P |
| Acetato de isopropilo | P | P | P | P | P |
| Acetato de metilo | P | P | P | P | P |
| Tolueno | I | I | I | I | I |
| Benceno | I | I | I | I | I |
| Xileno | I | I | I | I | I |
| Tetracloruro de carbono | I | I | I | I | I |

| | | | | | |
|-----------------------------|---|---|---|---|---|
| Ácido Sulfúrico concentrado | S | S | S | S | S |
| n-pentano | I | I | I | I | I |
| Formaldehído | P | P | P | P | P |
| Ácido acético | S | S | S | S | S |
| Hidróxido de sodio | I | I | I | I | I |

S=Soluble, P=parcialmente soluble, I=Insoluble.

Los resultados muestran claramente que todos los materiales sufrieron modificación en su estructura debido al cambio en las solubilidades mostradas antes y después de la reacción de esterificación, así pues, la solubilidad en acetona asegura un DS, de los materiales acetilados, que oscila entre 2.2-2.7. En el caso del aserrín acetilado se observó, por su solubilidad parcial en acetona, que el material no se acetiló completamente; pues se distinguían partículas no disueltas.

3.3.6 Determinación del contenido de acetilo y grado de sustitución. Los métodos de análisis desarrollados para la determinación del contenido de acetilo están basados en la saponificación de los ésteres de celulosa con un exceso conocido de una solución alcohólica de hidróxido de sodio. Para los acetatos de celulosa el ácido acético se libera y combina con el hidróxido de sodio para formar el acetato de sodio. El exceso de hidróxido se neutraliza mediante titulación con una solución estándar de ácido clorhídrico.

En la tabla 19 se puede observar el DS de cada producto acetilado.

Tabla 19. Contenido de acetilo de los productos obtenidos.

| Muestra | % Acetilación | Grado de sustitución (DS) |
|----------------|----------------------|----------------------------------|
| AIA | 40.3 ± 0.025 | 2.50 |
| CmA | 40.6 ± 0.029 | 2.54 |
| AsA | 37.9 ± 0.042 | 2.27 |
| TA | 40.1 ± 0.037 | 2.48 |
| PA | 41.1 ± 0.035 | 2.59 |

3.3.7 Viscosidad intrínseca, grado aproximado de polimerización y peso molecular de los productos acetilados. La conversión de la viscosidad intrínseca a un grado aproximado de polimerización (DP) y al peso molecular es de gran interés debido a que da un claro indicio del tamaño molecular. La conversión precisa es difícil y complicada. Sin embargo, aproximaciones burdas pero útiles se pueden hacer usando los datos de la literatura³⁰.

Tabla 20. Viscosidad intrínseca de los productos acetilados.

| Muestra | [η] (dL/g) |
|----------------|-----------------------------------|
| AIA | 0.2805 |
| CmA | 0.2602 |
| AsA | 0.3957 |
| PA | 0.2333 |
| TA | 0.3487 |

Tabla 21. Viscosidad relativa de los productos acetilados.

| Muestra | η_{rel} (dL/g) |
|---------|---------------------|
| AIA | 1.0724 \pm 0.002 |
| CmA | 1.0671 \pm 0.002 |
| AsA | 1.0310 \pm 0.001 |
| PA | 1.0599 \pm 0.003 |
| TA | 1.0907 \pm 0.003 |

Tabla 22. Viscosidad específica de los productos acetilados.

| Muestra | η_{sp} (dL/g) |
|---------|--------------------|
| AIA | 0.0724 |
| CmA | 0.0671 |
| AsA | 0.0310 |
| PA | 0.0599 |
| TA | 0.0907 |

* *Grado aproximado de polimerización.* El grado de polimerización del papel acetilado muestra diferencia con los demás materiales, siendo el de menor valor, debido probablemente a que las cadenas de celulosa presentes en él, antes de la reacción, son cortas a causa de los tratamientos que recibe la fibra para la obtención del papel como tal. En el caso contrario del aserrín acetilado, que presenta mayor DP, puede pensarse que las fibras sufren una menor modificación respecto a su estructura nativa; consecuentemente, sus cadenas poliméricas son más largas; además, su mayor cristalinidad restringe la entrada de reactivos, y también, una mayor modificación de este material.

Tabla 23. Grado aproximado de polimerización de los productos acetilados.

| Muestra | DP |
|---------|-------|
| AIA | 24.65 |
| CmA | 22.33 |
| AsA | 38.82 |
| PA | 19.37 |
| TA | 32.85 |

* *Peso molecular (MW).* El peso molecular aproximado de los materiales acetilados obtenidos se registra en la tabla 24; además del peso aproximado de la unidad acetato anhidro-D-glucosa.

Tabla 24. Peso molecular aproximado de los productos acetilados.

| Muestra | MW unidad | MW (g/mol) |
|---------|-----------|------------|
| AIA | 267.00 | 6581.55 |
| CmA | 268.68 | 5999.62 |
| AsA | 257.34 | 9989.90 |
| PA | 270.78 | 5245.00 |
| TA | 266.16 | 8743.35 |

Como se puede observar el aserrín acetilado presentó el menor peso de la unidad de acetato anhidro D-glucosa, caso contrario a lo que registró el papel acetilado que fue él de mayor valor. También pueden notarse los valores de peso para el algodón, la celulosa microcristalina y la tela acetilados, los cuales son similares.

3.3.8 Análisis por espectroscopia infrarroja. A continuación se presentan los espectros de infrarrojo correspondientes a los acetatos obtenidos (figuras 16-20), en los que se observa como constante en todos ellos una disminución (en comparación con los espectros IR de los materiales sin acetilar) en la banda de absorción de $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ (circulo azul) correspondiente a las vibraciones de los hidrógenos de compuestos polihidroxilados, lo cual se genera debido a la disminución de grupos OH presentes en la cadena polimérica y a la reducción del tamaño de esta. Además, entre $615-580\text{ cm}^{-1}$ se encuentra la banda característica de grupos acetato, así como también aparece en todos ellos una banda de absorción característica de grupo acetato, aguda y de intensidad fuerte, entre $1755-1745\text{ cm}^{-1}$ (circulo rosa) de la vibración del C=O, una banda entre $1380-1370\text{ cm}^{-1}$ perteneciente a la deformación simétrica del C-H, en $1230 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ y una banda correspondiente a la vibración de tensión del enlace C-O; todas ellas típicas del grupo acetilo.

Figura 16. Espectro IR de Algodón acetilado.

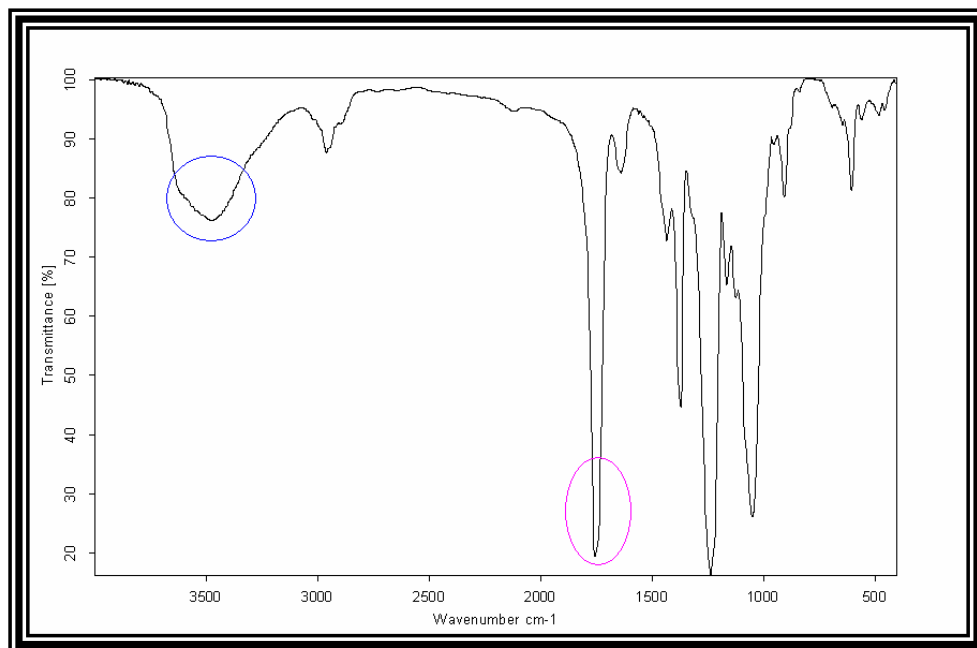


Figura 17. Espectro IR de celulosa microcristalina acetilada.

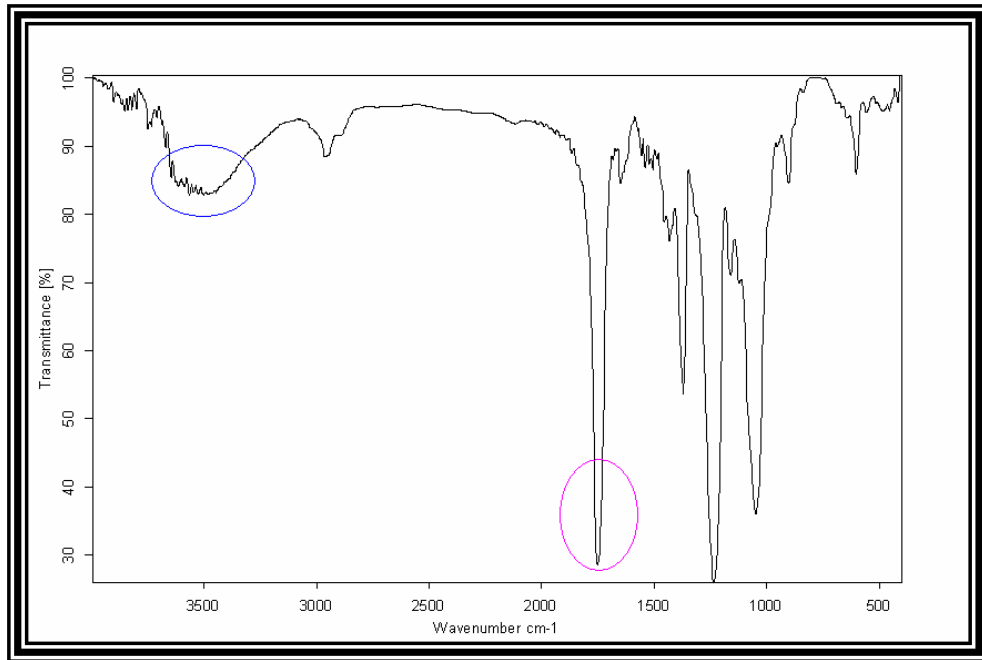


Figura 18. Espectro IR de Aserrín acetilado.

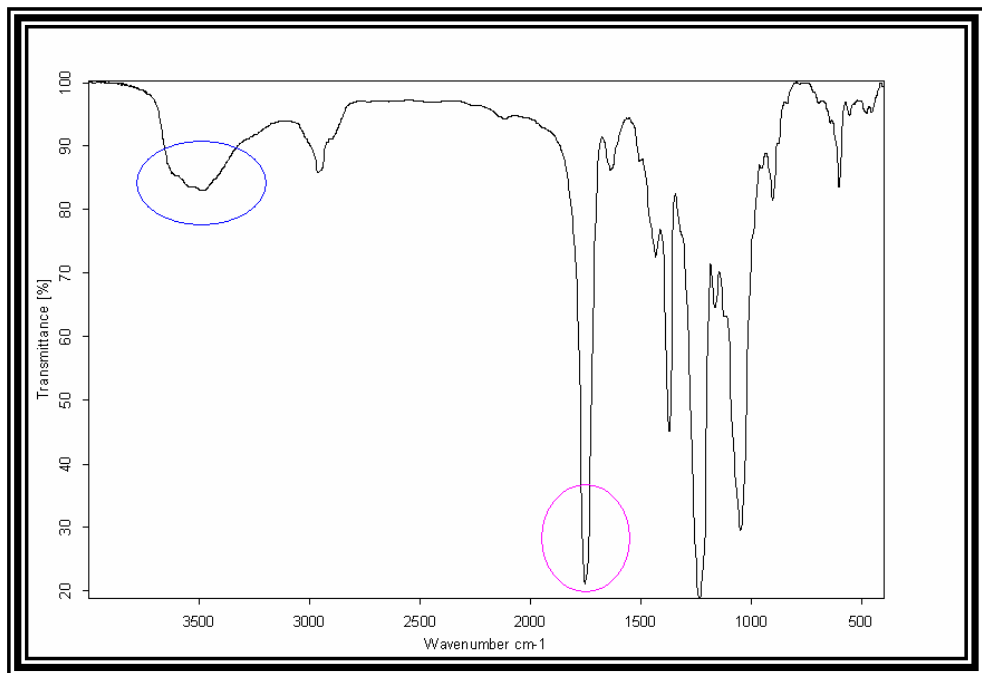


Figura 19. Espectro IR de papel acetilado.

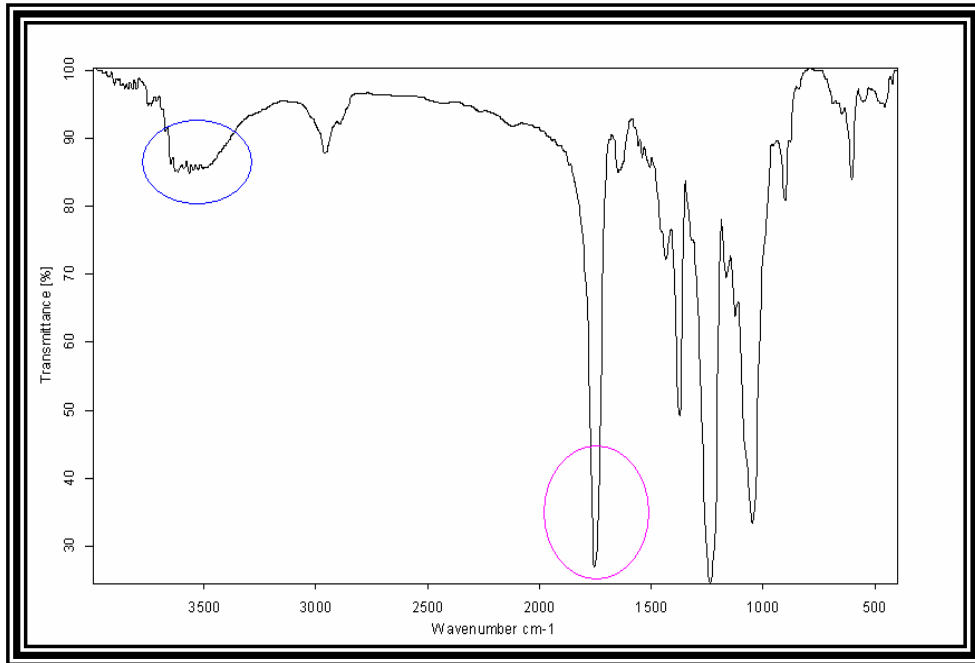


Figura 20. Espectro IR de Tela acetilada.

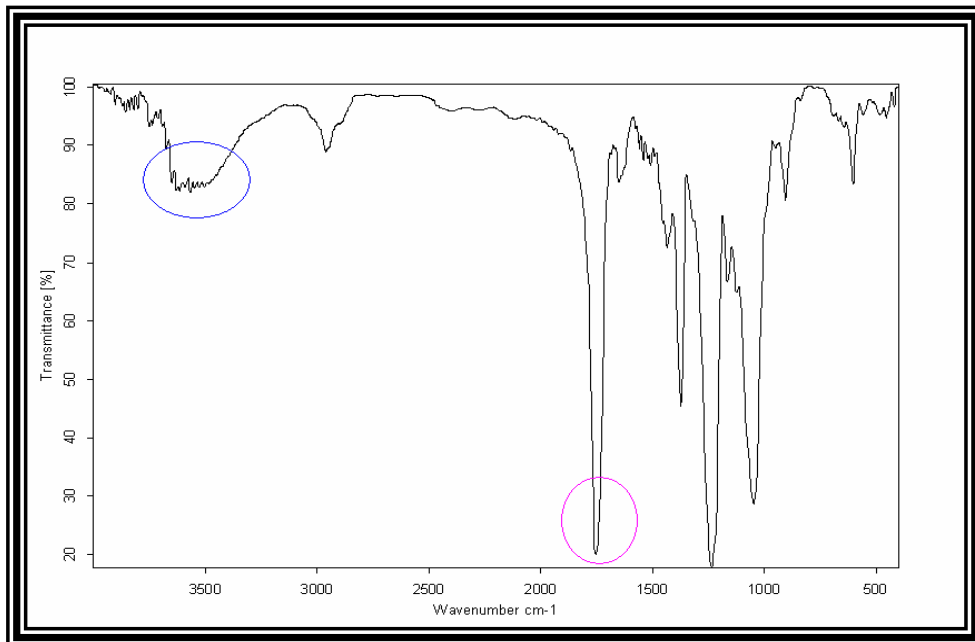


Tabla 25. Observaciones de las principales bandas de los espectros IR de los productos acetilados.

| Grupo de origen | Frecuencia (cm ⁻¹) | Observaciones | AIA | CmA | AsA | PA | TA |
|-----------------------|--------------------------------|---|------|------|------|------|------|
| -OH | 3600 -3200 | Enlaces de H en compuestos polihidroxilados (alargamiento). | 3478 | 3565 | 3483 | 3566 | 3566 |
| -OH | 2962 ± 10 | Banda ancha y difusa, típica de sistemas enólicos tales como esteres. | 2961 | 2961 | 2960 | 2959 | 2961 |
| -CH ₃ | 1450 ± 20 | Deformación asimétrica del enlace CH. | 1433 | 1434 | 1433 | 1434 | 1434 |
| O(C=O)CH ₃ | 1380 -1370 | Deformación simétrica del CH. | 1371 | 1371 | 1371 | 1372 | 1371 |
| -C=O | 1755 -1745 | Vibración de tensión (alargamiento). | 1754 | 1752 | 1754 | 1753 | 1753 |
| -C-O- | 1230 ± 10 | Vibración de tensión del enlace C-O (alargamiento del grupo acetilo). | 1236 | 1236 | 1235 | 1236 | 1236 |
| -C-O- | 1164 | Frecuencias de anillo (alargamiento C-O y/o deformación C-H) | 1163 | 1162 | 1164 | 1164 | 1164 |
| -C-O- | 1160-1025 | Vibración(alargamiento) | 1049 | 1049 | 1049 | 1048 | 1049 |
| Acetato | 615 -580 | Banda característica. | 603 | 603 | 603 | 603 | 603 |

Todos los espectros de los productos acetilados en este trabajo muestran gran similitud con los espectros encontrados en la literatura que han sido obtenidos de la acetilación de materias primas provenientes de otras fuentes de celulosa como algodón nativo¹, el bagazo de caña⁷, fibras de la planta de banano²³, fibras de lino⁸ y salvado de cereales⁵ (ver anexo F).

3.3.9 Determinación de rango de reblandecimiento. Este procedimiento se realizó con el fin de tener una idea de los rangos de reblandecimiento de los productos acetilados para su posterior análisis por DSC. Además, poder observar el comportamiento de los materiales al someterse a un aumento de temperatura. En la tabla 26 se presentan los rangos observados de reblandecimiento y las apreciaciones del cambio del producto.

Tabla 26. Rangos observados de reblandecimiento (T_R) de los productos acetilados.

| Muestra | T_R (°C) | Observaciones |
|----------------|------------------------------|---|
| AIA | 168-179 | Color carmelita, textura brillante, viscosa y medianamente fluida. |
| CmA | 165-170 | Color carmelita, textura brillante, viscosa y medianamente fluida. |
| AsA | 175-183 | Color marrón oscuro, opaco, textura viscosa. |
| PA | 170-176 | Color carmelita verdoso, opaco, textura viscosa y poco fluida |
| TA | 162-170 | Color caramelo claro, textura brillante, viscosa y medianamente fluida. |

3.3.10 Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la figura 21, correspondiente al algodón acetilado, se puede observar una endoterma localizada alrededor de una temperatura de $90,92 \pm 10^\circ\text{C}$ atribuida a humedad de la muestra. Además, presenta una banda endotérmica que corresponde a un rango de reblandecimiento entre $167.23 \pm 10^\circ\text{C}$. A $233,78^\circ\text{C}$ la muestra inicia su descomposición.

En el caso del termograma (figura 22) del acetato de celulosa microcristalina se observa una endoterma a una temperatura menor de 100°C propia de la humedad de la muestra. El intervalo de reblandecimiento (banda endotérmica) que se presenta es a una temperatura de $167.10 \pm 10^\circ\text{C}$ y su descomposición comienza a $240.48 \pm 10^\circ\text{C}$.

El termograma de la figura 23, correspondiente al acetato proveniente del aserrín, presenta una endoterma inicial característica de la humedad de la muestra. También se distinguen dos bandas solapadas en un intervalo de temperatura de reblandecimiento aproximada de $152 \pm 10^\circ\text{C}$, una puede ser atribuida a los compuestos no celulósicos como las hemicelulosas y ligninas que se acetilaron durante la reacción, pues, el aserrín no sufrió ningún tratamiento previo a la acetilación aparte del blanqueo superficial con hipoclorito de sodio. Este acetato se descompone a una temperatura de 268.05°C .

En la figura 24, que corresponde al papel acetilado, se nota la ausencia de agua de la muestra. Igualmente, se observa una endoterma con una temperatura promedio de 142.37°C que no es muy visible, ya que presenta en su estructura cadenas poliméricas muy cortas en relación con los otros productos.

En el termograma de la tela acetilada (figura 25) al igual que en el papel no se observa humedad. En esta figura también se presenta una endoterma muy pequeña que puede corresponder a materiales no celulósicos, seguido de otra de

más definida en un intervalo de temperatura de reblandecimiento en $165.69 \pm 10^\circ\text{C}$. Este material se descompone a un temperatura promedio de 261°C .

Los termogramas de los materiales acetilados presentan un comportamiento similar y una temperatura de reblandecimiento cercanas, a excepción del papel como ya se explicó anteriormente. Además ningún termograma presenta exotermas de cristalización. A continuación en la tabla 27 se muestran las temperaturas promedio de reblandecimiento y descomposición.

Tabla 27. Rangos de reblandecimiento y descomposición de los productos acetilados.

| Muestra | Rango de reblandecimiento ($^\circ\text{C}$) | Rango de descomposición ($^\circ\text{C}$) |
|----------------|--|--|
| AIA | 167.23 ± 10 | 233.78 ± 10 |
| CmA | 167.93 ± 10 | 240.48 ± 10 |
| AsA | 152.15 ± 10 | 268.05 ± 10 |
| PA | 142.37 ± 10 | 286.51 ± 10 |
| TA | 165.59 ± 10 | 261.48 ± 10 |

Figura 21. Termograma del algodón acetilado.

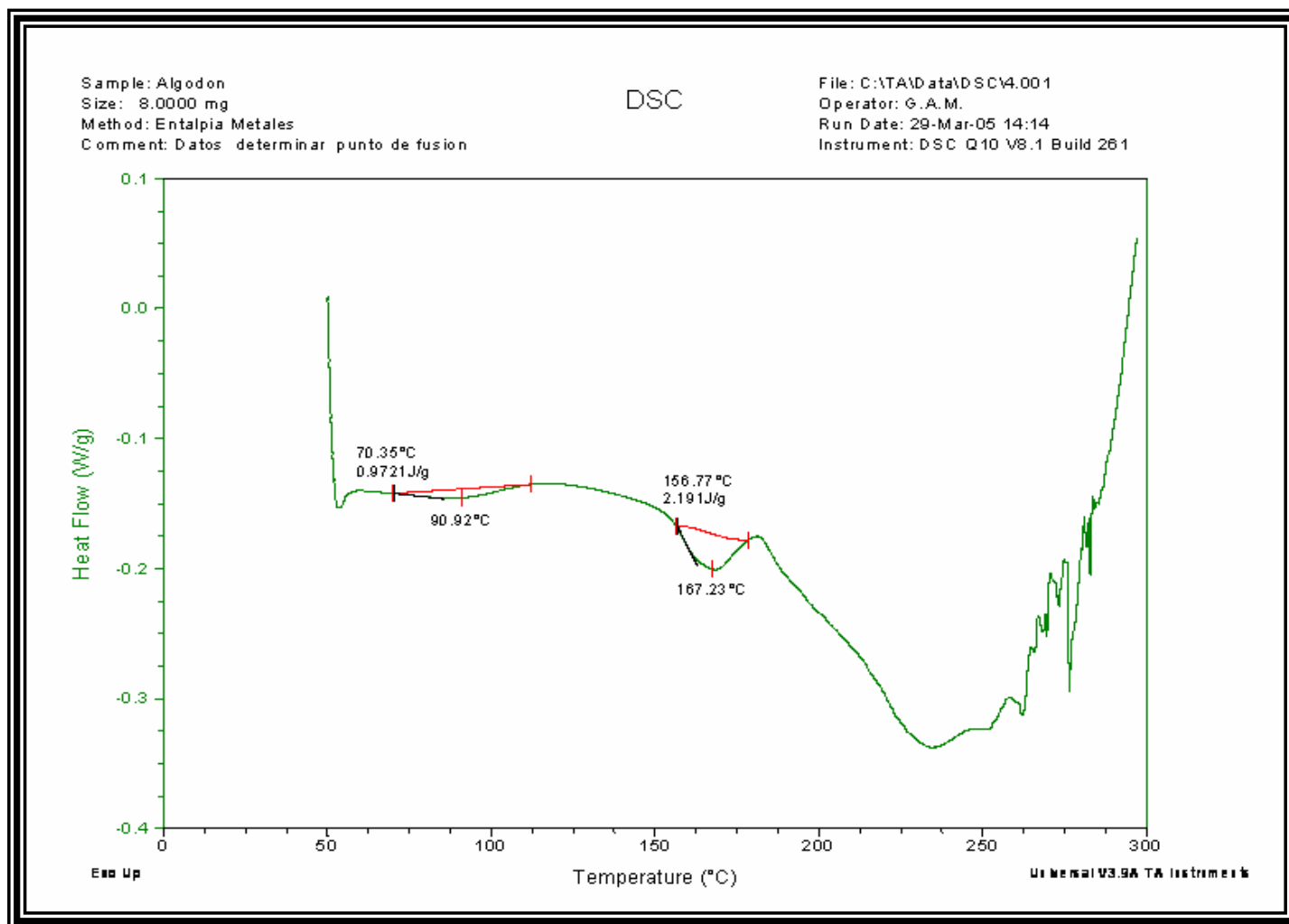


Figura 22. Termograma de celulosa microcristalina acetilada.

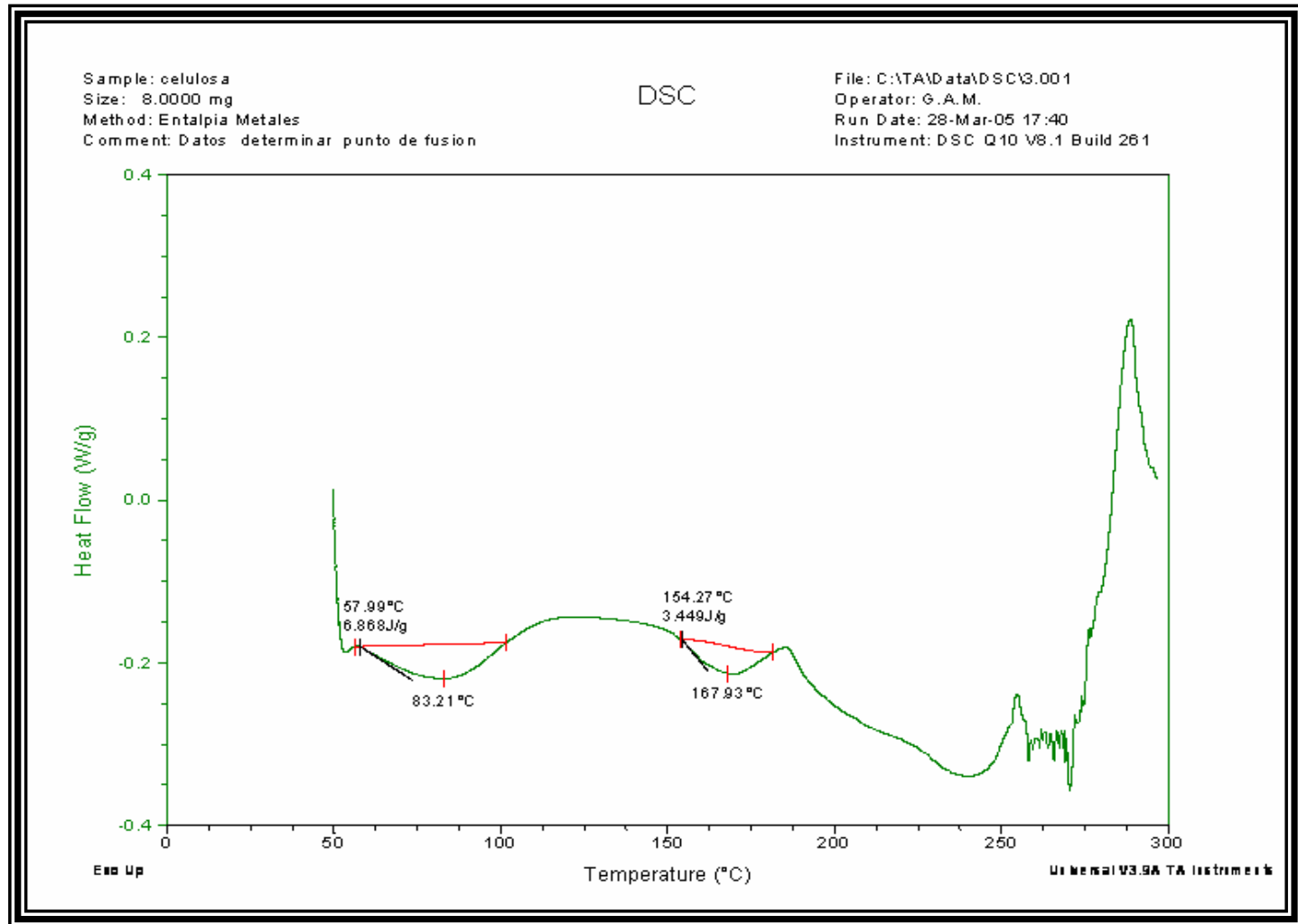


Figura 23. Termograma de aserrín acetilado.

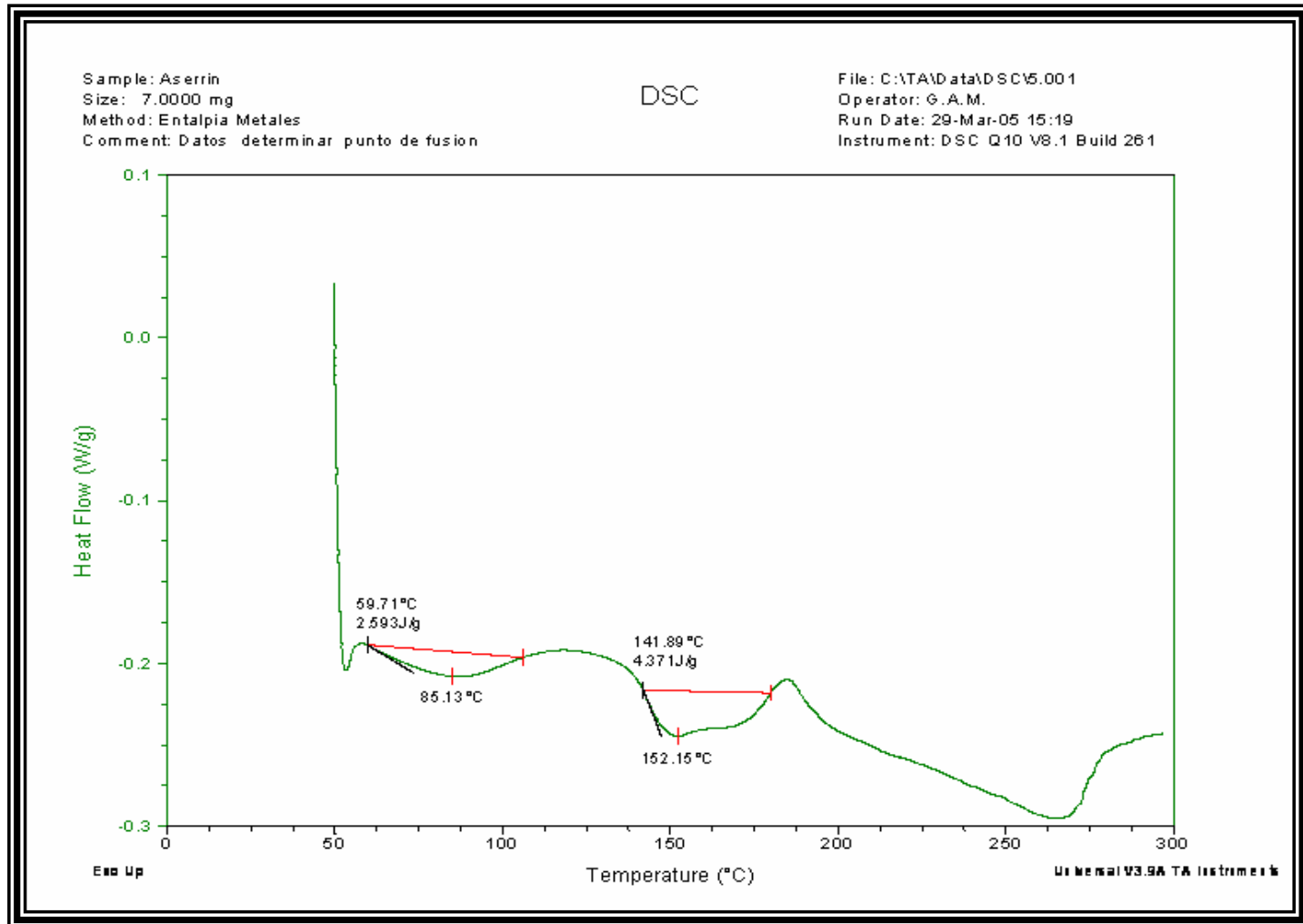


Figura 24. Termograma de papel acetilado.

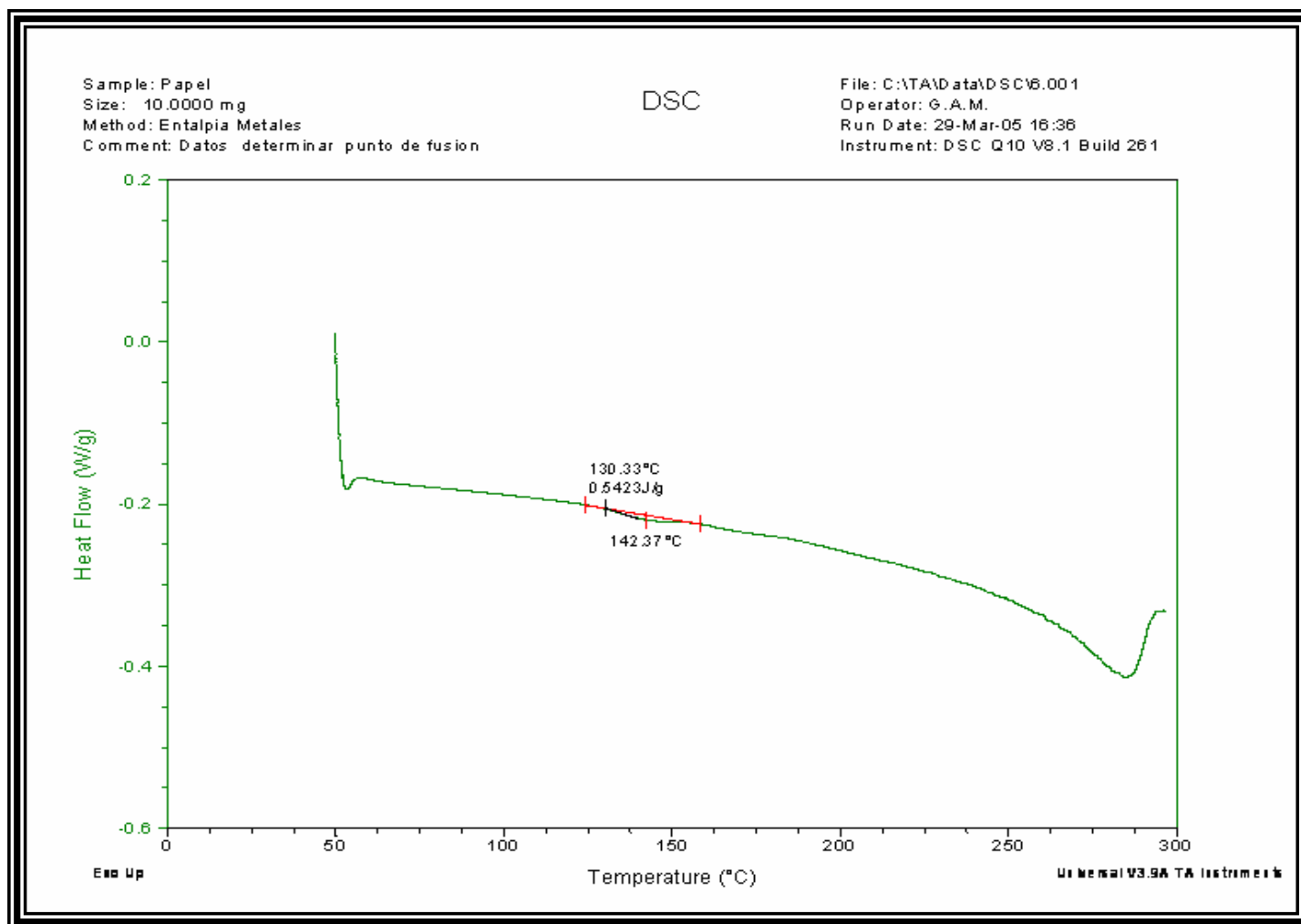
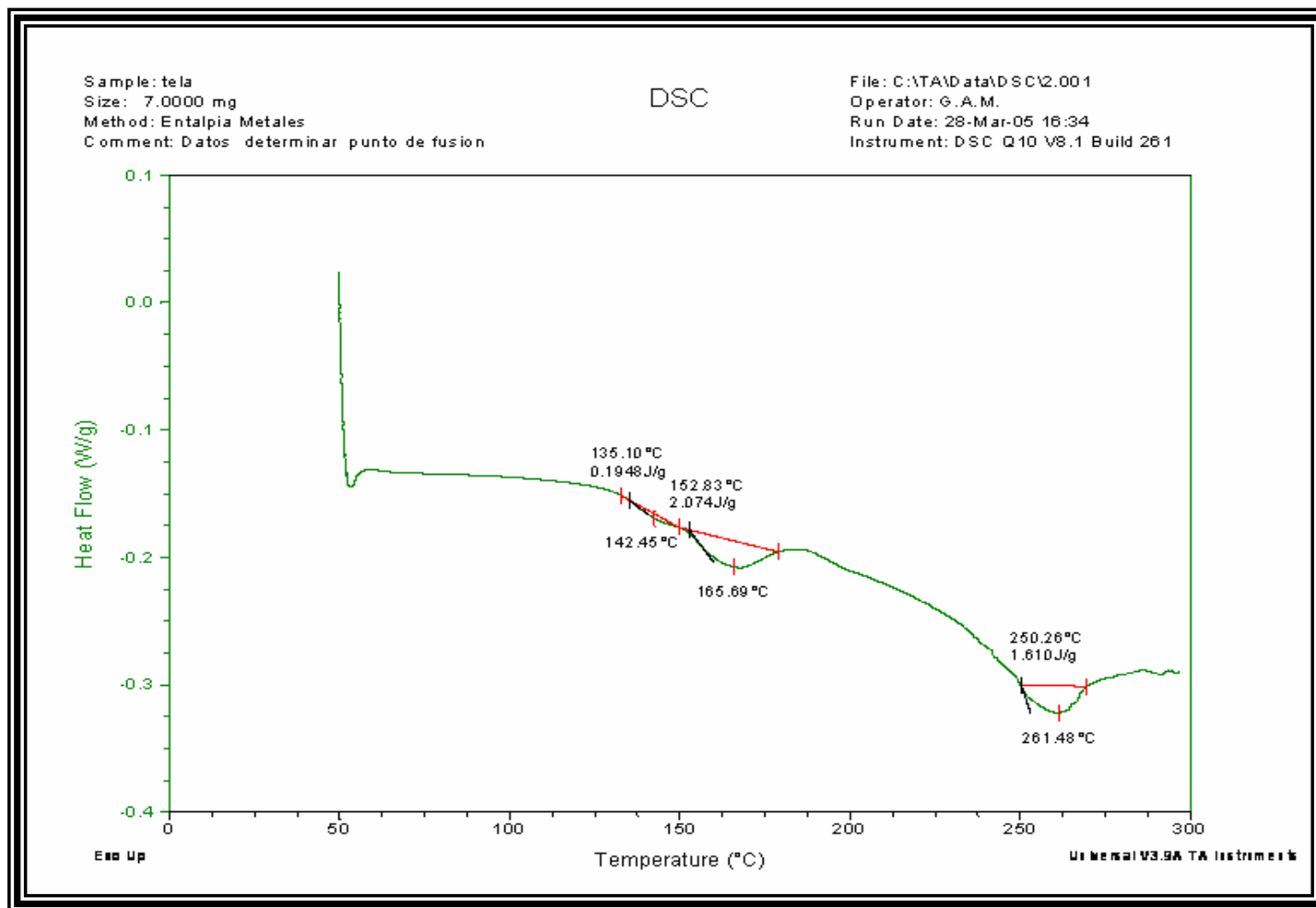


Figura 25. Termograma de tela acetilada.



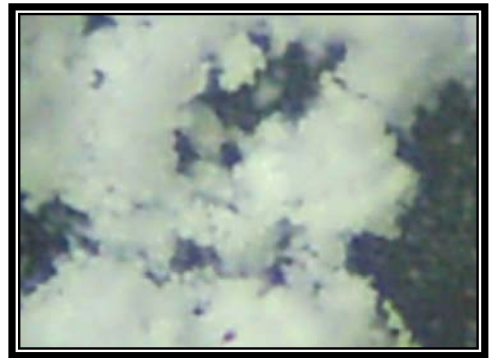
3.3.11 Microscopia óptica

☞ *Microscopía óptica de los productos acetilados.* Todos ellos tienen un aspecto similar (fibroso) que muestra diferencia en su color, siendo aserrín y papel acetilado, los más oscuros.

Fotografías 6 y 7. Imágenes de algodón acetilado.



6. Fotografía de AIA.

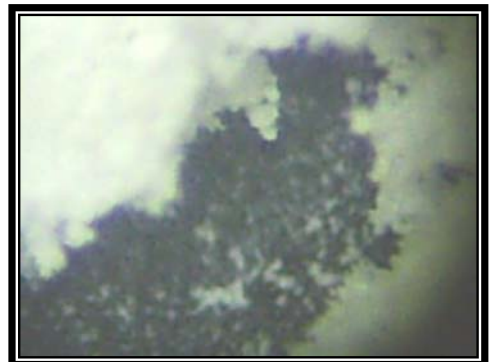


7. Micrografía (5X) de AIA.

Fotografías 8 y 9. Imágenes de celulosa microcristalina acetilada.



8. Fotografía de CmA.

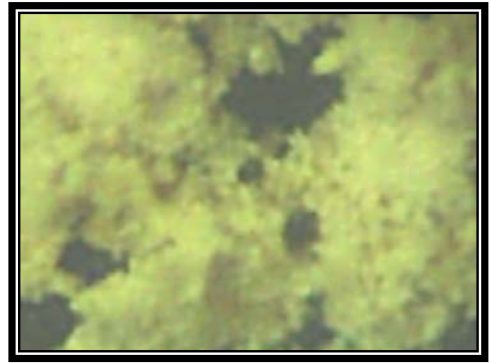


9. Micrografía (5X) de CmA.

Fotografías 10 y 11. Imágenes de aserrín acetilado.



10. Fotografía de AsA.



11. Micrografía (5X) de AsA.

Fotografías 12 y 13. Imágenes de papel acetilado.



12. Fotografía de PA.



13. Micrografía (5X) de PA.

Fotografías 14 y 15. Imágenes de tela acetilada.



14. Fotografía de TA.



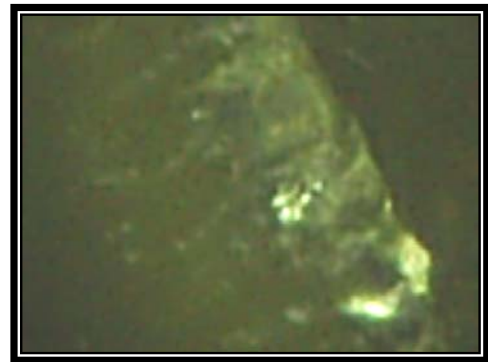
15. Micrografía (5X) de TA.

☞ *Microscopía óptica a 5X de los productos acetilados moldeados con presión.* En las siguientes fotografías se observa que todos los materiales acetilados al ser sometidos a presión se compactan con facilidad mostrando brillo, y una superficie lisa en todos ellos que toma la forma del molde empleado y, en algunos (AIA, CmA, PA y TA), translucidez. Como comparación se hizo una pastilla de celulosa microcristalina sin modificar en la que se puede observar la ausencia de brillo, translucidez y superficie lisa (ésta se erosiona al contacto).

Fotografías 16 y 17. Imágenes de pastillas de algodón acetilado.



16. Pastilla de AIA.



17. Micrografía (5X) Pastilla de AIA.

Fotografías 18 y 19. Imágenes de pastillas de celulosa microcristalina acetilada



18. Pastilla de CmA.

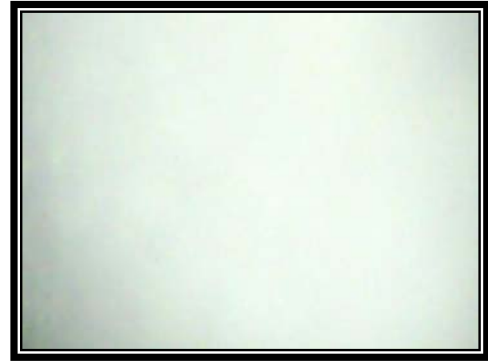


19. Micrografía (5X) Pastilla de CmA.

Fotografías 20 y 21. Imágenes de pastilla de celulosa microcristalina sin acetilar.



20. Pastilla de Celulosa.

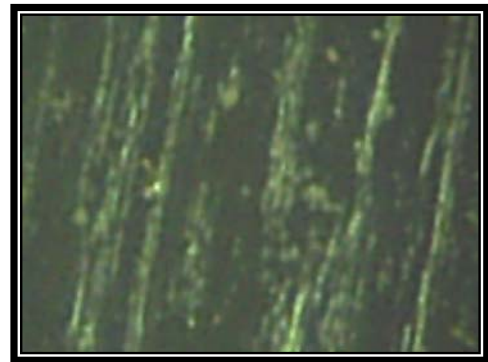


21. Micrografía (5X) Pastilla de Celulosa.

Fotografías 22 y 23. Imágenes de pastilla de aserrín acetilado.

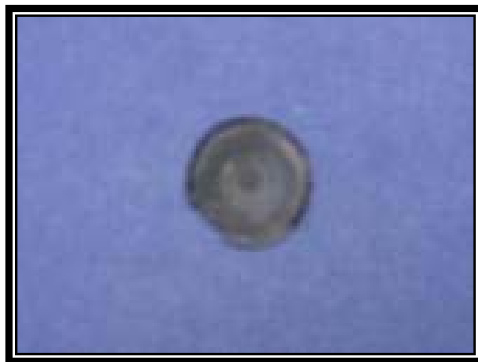


22. Pastilla de AsA.

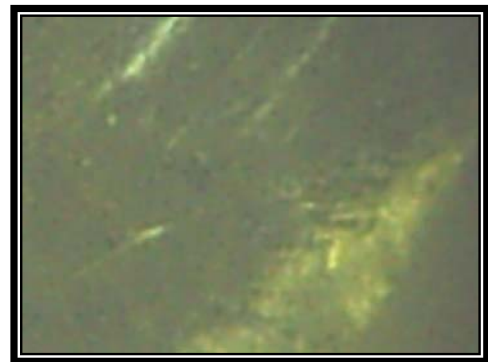


23. Micrografía (5X) Pastilla de AsA.

Fotografías 24 y 25. Imágenes de pastilla de papel acetilado.



24. Pastilla de PA



25. Micrografía (5X) Pastilla de PA.

Fotografías 26 y 27. Imágenes de pastilla de tela acetilada.



26. Pastilla de TA.



27. Micrografía (5X) Pastilla de TA.

3.4 MEZCLAS ACETATO DE CELULOSA- POLIESTIRENO (CA-PS). Al mezclar ambas soluciones no se distinguían dos fases, sino, una mezcla totalmente miscible; a excepción de la solución de aserrín acetilado en la que se observaban partículas grandes suspendidas en la mezcla. Las láminas mostraron una superficie lisa y brillante que se iba perdiendo a medida que se aumentaba la cantidad de acetato, hasta obtener laminas menos brillantes de superficie corrugada en las mezclas en las que el acetato se encontraba en la porción mayoritaria (CA-PS=75-25%). A continuación se muestran imágenes de las láminas obtenidas y micrografías de estas en una escala 5X.

Fotografías 28 y 29. Imágenes de láminas de mezcla AsA-PS (25-75%).



28. Lámina AsA-PS (25%-75%).



29. Micrografía (5X) AsA-PS (25%-75%)

Fotografías 30 y 31. Imágenes de láminas de mezcla AsA-PS (50%-50%)



30. Lámina AsA-PS (50%-50%).

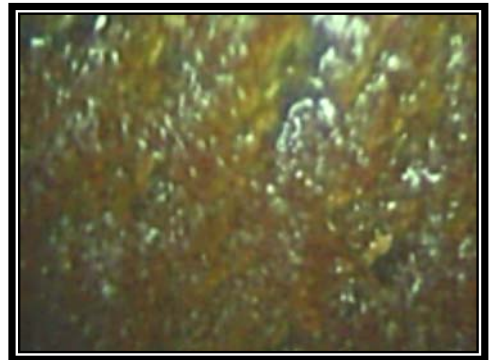


31. Micrografía (5X) AsA-PS (50%-50%).

Fotografías 32 y 33. Imágenes de láminas de mezcla AsA-PS (75%-25%)

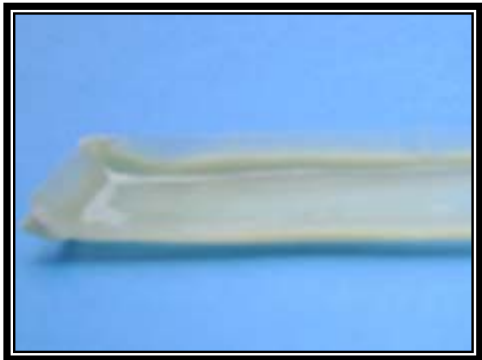


32. Lámina AsA-PS (75%-25%).



33. Micrografía (5X) AsA-PS (75%-25%).

Fotografía 34 y 35. Imágenes de láminas de mezcla PA-PS (25%-75%).



34. Lámina PA-PS (25%-75%)



35. Micrografía (5X) PA-PS (25%-75%).

Fotografías 36 y 37. Imágenes de láminas de mezcla PA-PS (50%-50%).



36. Lámina PA-PS (50%-50%).



37. Micrografía (5X) PA-PS (50%-50%).

Fotografías 38 y 39. Imágenes de láminas de mezcla PA-PS (75%-25%).

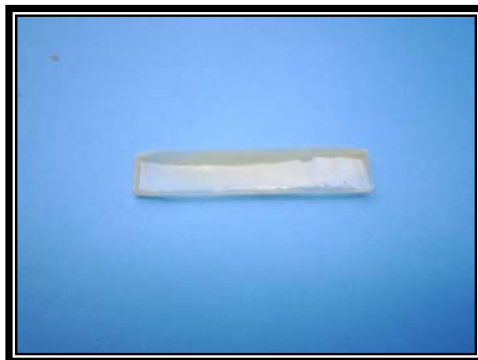


38. Lámina PA-PS (75%-25%)

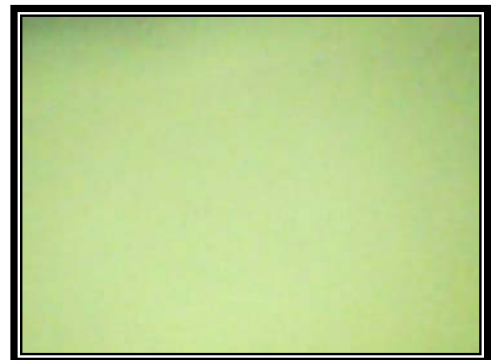


39. Micrografía (5X) PA-PS (75%-25%).

Fotografía 40 y 41. Imágenes de láminas de mezcla TA-PS (25%-75%).



40. Lámina TA-PS (25%-75%).



41. Micrografía (5X) TA-PS (25%-75%).

Fotografía 42 y 43. Imágenes de láminas de mezcla TA-PS (50%-50%).



42. Lámina TA-PS (50%-50%).

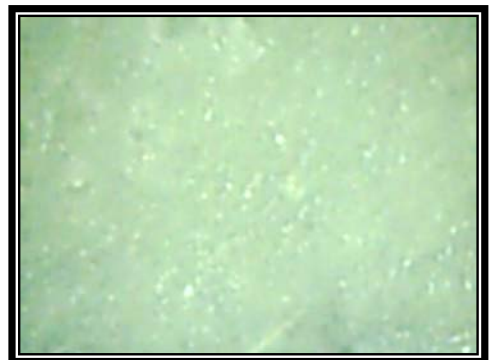


43. Micrografía (5X) TA-PS (50%-50%).

Fotografías 44 y 45. Imágenes de láminas de mezcla TA-PS (75%-25%).



44. Lámina TA-PS (75%-25%).



45. Micrografía (5X) TA-PS (75%-25%).

Se escogió el poliestireno para pruebas de mezclado con los acetatos obtenidos, porque como se mencionó anteriormente en Colombia este material no se recicla, así pues, se pensó en su utilización, ya que es económico y se encuentra disponible en grandes cantidades, para mezclarlo con un polímero barato como el obtenido en este trabajo, por esto, era importante comprobar la miscibilidad de los residuos postconsumo acetilados con el PS reciclado para tener la posibilidad de obtener un nuevo material polimérico que no sólo sea biodegradable, económico y versátil, sino que también ayude a disminuir el constante problema de acumulación de residuos plásticos.

5. CONCLUSIONES

↗ Se demostró que los residuos celulósicos postconsumo pueden ser reutilizados como fuente de materia prima en la obtención de productos de mayor valor agregado que los materiales de partida. Además, los reactivos utilizados en la obtención de estos materiales son comerciales, hecho que disminuye aún más los costos del proceso.

↗ Se estudiaron como variables de reacción de acetilación: temperatura, tiempo, y relación AA/AF (anhídrido acético/ ácido fosfórico) con respecto a cantidad de muestra, encontrando como mejores condiciones de una reacción directa en fase heterogénea sin pretratamientos con agentes hinchadores, una temperatura de 70°C, tiempo de reacción de 4h y una relación de AA/AF de 15/4 por gramo de muestra.

↗ Se obtuvieron productos con un grado de sustitución entre 2.2-2.7, prueba de ello los resultados obtenidos no sólo en ensayos de solubilidad sino también en la determinación de porcentaje de acetilación según las normas ASTM para acetatos de celulosa, los cuales dieron % Acetilación de 40.3 para algodón acetilado, 40.6 para celulosa microcristalina acetilada, 37.9 para aserrín acetilado, 41.1 para papel acetilado y 40.1 para tela acetilada.

↗ En el procedimiento realizado en la presente investigación no se utilizaron agentes disolventes y/o hinchadores, como LiCl/DMAC (N,N-dimetilacetamida), benceno, tolueno, entre otros, previos a la reacción de acetilación, que, según mostraron los resultados para papel, tela, algodón y celulosa microcristalina, no fueron necesarios. Así, de esta manera, el proceso es menos costoso en comparación con los métodos encontrados en la literatura.

↗ Se compararon entre sí los productos obtenidos mediante diferentes pruebas fisicoquímicas en las que se encontró gran similitud entre ellos, a excepción del aserrín que mostró ser un producto acetilado no puro, pues en las pruebas de solubilidad en acetona se observaron dos fases, una soluble y otra insoluble.

↗ Al comparar los productos acetilados de algodón y celulosa microcristalina, y papel y tela, se encontró que los productos se diferencian en unos cuantos grados en su rango de reblandecimiento; además, todos ellos muestran semejanzas en los resultados obtenidos en sus espectros IR, solubilidad, densidad, acidez libre, porcentaje de acetilación y grado de sustitución.

↗ Los materiales acetilados mostraron propiedades fisicoquímicas comparables con las de acetatos de celulosa comercial y de origen investigativo encontradas en la literatura.

↗ La utilización de un método cualitativo, sencillo y de fácil manejo como la espectroscopia infrarroja para el análisis de la materia prima y los productos acetilados, fue útil para comprobar la acetilación de los residuos celulósicos. En los espectros obtenidos de algodón, celulosa microcristalina, papel, tela y aserrín, se notó una banda ancha e intensa en una frecuencia de $3200-3400\text{ cm}^{-1}$ característica de los compuestos polihidroxilados caso contrario a lo que se observó en los espectros de los acetatos donde esta banda es de pequeña intensidad, lo que demuestra la disminución de grupos OH en la cadena polimérica. Además, aparece una banda de absorción aguda y de gran intensidad entre $1745-1755\text{ cm}^{-1}$ propia del grupo acetato. Estos espectros se compararon con los reportados en la literatura, y se observó gran similitud entre ellos, razón por la cual se demostró la acetilación de los productos.

↗ En el espectro del aserrín se observó una banda aguda y de mediana intensidad en una frecuencia entre $1663-1660\text{ cm}^{-1}$, que no apareció en los otros

espectros del material celulósico, característica de la vibración de C=C del anillo aromático de la lignina, mostrando así deficiencia en el proceso que se utilizó para el blanqueo.

↻ Los productos acetilados obtenidos no se lograron comparar con un acetato comercial debido a que en Colombia no es de fácil consecución, su valor es elevado, ya que es importado y además no se vende en pequeñas cantidades. Por esto se acetiló celulosa microcristalina, no sólo para comprobar la eficiencia del método planteado en el presente trabajo en su aplicación a celulosas puras, sino también para comparar las propiedades de este producto con las observadas en los residuos celulósicos acetilados.

↻ El acetato obtenido del papel reciclado presentó el mayor porcentaje de acetilación de 41.1% y un promedio de grado de sustitución de 2.59, pero al determinar su grado de polimerización (DP) se encontró que este es de 19.37, menor en comparación con los otros acetatos, debido a que la celulosa utilizada en la fabricación del papel es sometida a procesos con agitación, temperatura y presión, resultando una celulosa con grados de polimerización menores que los de la celulosa nativa.

↻ De los materiales celulósicos postconsumo acetilados en este proyecto, la tela es el material que presenta un mejor comportamiento de termoplasticidad gran brillo y, una apariencia viscosa y medianamente fluida de color carmelita. De la misma manera, los productos acetilados de aserrín y papel, mostraron un comportamiento similar pero su fluidez se apreciaba en menor medida, por otro lado, el color de cada una de ellas se diferenciaba siendo el del aserrín un poco más oscuro que el de la tela y el del papel se veía carmelita verdoso.

↻ Se demostró que los acetatos obtenidos del aserrín, el papel y la tela pueden utilizarse en mezclas con otros polímeros no biodegradables como el poliestireno.

6. RECOMENDACIONES

† Se recomienda aplicar un mejor tratamiento al aserrín para separar la lignina presentes en él, para su posterior acetilación.

† Implementar los métodos de análisis como cromatografía, espectrometría de masas, RMN y Rayos-X que pueden aportar valiosos datos a la caracterización de los productos acetilados en este proyecto.

† Evaluar la viabilidad del proceso a nivel industrial realizando un estudio de factibilidad técnico-económica y su posible aprovechamiento en la industria nacional, debido a la ausencia de este producto en ella.

† Realizar un estudio de la biodegradabilidad de los productos acetilados donde se determinen los diferentes tipos de microorganismos (hongos y bacterias), tanto en condiciones aerobias como anaerobias que los degraden, el porcentaje en peso perdido de los acetatos por la acción de éstos y la producción de biomasa, así como un estudio para el posible aprovechamiento de los subproductos resultantes durante este proceso.

† Estudiar diferentes técnicas de moldeo como: inyección, compresión y transferencia, para el aprovechamiento de las mezclas de acetato de celulosa y poliestireno a nivel industrial.

BIBLIOGRAFÍA

1. ADEBAJO, O. FROST, R. Acetylation of raw cotton for oil spill cleanup application: an FTIR and ¹³C MAS NMR spectroscopic investigation En: Spectrochimica Acta Part A. No. 60. 2004. p. 2315-2321
2. -----, Infrared and raman spectroscopic study of acetylation of raw cotton application in sorption of oil spills En: Spectrochimica Acta Part A. No. 58. 2003. p. 1312-1313
3. ARRANZ, F. Nuevos materiales poliméricos por modificación selectiva de celulosa En: Revista de plásticos modernos. Volumen 77. Número 516. Madrid. Junio 1999. p. 641-651
4. BOVEY, F. WINSLOW, F. Macromolecules an introduction to Polymer Science. New York. Academia Press. 1979. p. 518-520.
5. CHAUVELON, G. BULÉON, A. THIBAUT. J. Preparation of Sulfoacetate derivates of cellulose by direct esterification En: Carbohydrate Research. No. 338. 2003. p. 743-750
6. EDGAR, K. *Et al.* Advances in cellulose ester performance and application En: Progress in polymer science. Vol. 26. 2001. p. 1605-1688
7. FILHO, G. *Et al.* Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse. En: Journal of Membrane Science. No. 177. 2000. p. 225-231.

8. FRISONI, G., BAIARDO, M., SCANDOLA, M. Natural cellulose fibers: heterogeneous acetylation kinetics and biodegradation behavior. En: Biomacromolecules. Vol. 2, No. 2. 2001. p. 476-482
9. HEINZE, T. Unconventional methods in cellulose functionalization En: Progress in polymer science. Vol. 26. 2001. p 1689-1762
10. HENINRICH, J. MISCHNICK, P. Determination of the substitution pattern in the polymer chain of the cellulose acetate. En: Journal of polymer science. Part A. vol. 37. No. 15. 1999. p. 3011-3016.
11. HERRERA, G. BAEZ, D. Reciclaje del poliestireno espumado para la obtención de resinas de intercambio iónico. Proyecto de grado. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Química. Bucaramanga. 2002 p. 23-25.
12. HOYNEYMAN, J. Recent advances in the chemistry of cellulose and starch. New York: Interscience Publishers. 1956. p. 327
13. INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS. Método para determinar cenizas en pulpa. papel y cartón. Bogotá. INCONTEC. (NTC 371).
14. INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS. Método para determinar la humedad en pulpa. papel y cartón. Bogotá. INCONTEC. (NTC 334).
15. JANDURA, P., RIEDL, B., KOKTA, B. Thermal degradation behavior of cellulose fiber partially esterified with some long Chain organic acids. En: Polymer degradation and stability. No. 70. 2000. p. 387-394

16. KONDO, T. The relationship between intramolecular hydrogen bonds and certain physical properties of regioselectively substituted cellulose derivatives. En: Journal of polymer science. Part B. Vol. 35. No.4. 1997. p. 717-723
17. LENZ, Robert. Organic chemistry of synthetic high polymers. New York: Interscience Publishers. 1967. p. 689
18. LIBBY, Earl. Ciencia y Tecnología sobre pulpa y papel. Tomo I. México: continental, 1967. Pág. 79-80.
19. LOPEZ, M.A., ARROYO M. Fibras naturales como refuerzos de matrices poliméricas. En: Revista de Plásticos Modernos. Vol. 85. No. 564. 2003. p. 594-597.
20. MARCK, H. GAYLORD, N. Encyclopedia of polymer science and technology. Fibers, plastics, resins and rubbers. New York: John Wiley. 1975. p. 325-337.
21. MARSON, G., EL SEOUD O. Cellulose dissolution in lithium chloride/ N,N-Dimethylacetamide solvent system: Relevance of Kinetics of decrystallization to cellulose derivatization under homogeneous solution conditions. En: Journal of polymer science. Vol. 37. No.19. 1999. p. 3738-3743.
22. MARTINEZ, P. Química y Física de los altos polímeros y materias plásticas. Madrid: Alambra. 1972. p. 18-27
23. MEENAKSHI, N. *Et al.* Mechanical and microstructure studies on the modification of CA film by blending with PS. En: Bull. Mater. Science. Vol. 25. No. 1. 2002. p. 25-29

24. McCAFFERY, Edward. Laboratory preparation for macromolecular chemistry. USA.: McGraw-Hill. 1970. p. 140-141.
25. MOHANTY, A. *Et al.* Development of renewable resource-based cellulose acetate bioplastic: Effect of process engineering on the performance of cellulosic plastics En: Polymer Engineering and science. Vol. 43. No. 5. 2003 p. 1151
26. OTERO, María Luiza. Celulosa e papel. Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. Volumen II. 2 ed. São Paulo: Instituto de pesquisas tecnologicas de Estado de São Paulo. 1988. p. 46-67
27. OTT, Emil. SPURLIN, Harold. Cellulose and cellulose derivates. Parte I. 2ed. New York: Interscience Publishers. 1954. p. 55,132,147
28. -----, -----, Parte II. 2ed. New York: Interscience Publishers. 1954. p. 767-769
29. -----, -----, Parte III. 2ed. New York: Interscience Publishers. 1954. p. 1057,1256
30. PAIST, Walter. Reinhold plastics applications series: Cellulosics. Reinhold Publishing Corporation. New York. 1958. p. 21-24,29-30.
31. PEINADO, C. *Et al.* Materiales polímeros degradables En: Revista de plásticos modernos. No. 479. 1996. p. 476-491.

32. PEREZ, E. MIRANDA I. Obtención de almidón modificado reactivo para la sustitución de polioles en la producción de poliuretanos. Proyecto de grado. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Química, Bucaramanga 2004.
33. REGIANI. A. FROLLINI, E. Some Aspect of Acylation of cellulose under Homogeneous solution condition. Journal of polymer science. Part. Polymer chemistry. Vol. 37. No. 9. 1999. p. 1357-1363.
34. RIQUELME, Manuel. Química aplicada a la industrial textil. Tomo II: Blanqueo de fibras textiles. 2 ed. Barcelona: Manuel Marín editor. 1947. p. 127.
35. SAMIOS, E. *Et al.* Preparation, characterization and biodegradation studies on cellulose acetates with varying degrees of substitution. En: Polymer Vol. 38. No. 12. p. 3045-3054.
36. SANCHEZ, M., MARTINEZ, G.. Avances y nuevas perspectivas en celulosa. Revista de plásticos modernos. Vol. 84. No 558. Madrid. 2002. p. 706-707, 711
37. SCHMIDT, A., MARLIES, C. Principles of High-polymer theory and practice. New York. McGraw-Hill. 1948. p. 144-145.
38. SMOOK, G.A. Handbook for pulp and paper technologists. Joint textbook committee of the paper industry. Montreal, Canada. 1986.
39. AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. Standard methods of testing cellulose acetate. Philadelphia 1983. (ASTM D 871-72)

40. STILLE, J. Introduction to polymer chemistry. New York. John Wiley, inc. 1962. p. 135-142.
41. WHISTLER, Roy, SMITH, Robert and BEMILLER, James. Methods in carbohydrate chemistry. Volume III Cellulose. New York: Academic Press. 1964. p. 201-203
42. ZINI, E., SCANDOLA, M. Heterogeneous acylation of Flax fibers. Reaction Kinetics and surface properties. En: Biomacromolecules. Vol. 4. No. 3. 2003. p. 821-826

BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA

CONLEY, R.T. Espectroscopia infrarroja. España: Alambra. 1979. p. 118-185.

DEAN, J. Manual de Química Lange. Tomo IV. Sección 10. Decimotercera edición. México: McGraw Hill. 1989. p. 92-95.

DENISON, E. YU, G. Envases ecológicos. Packaging No. 3. New York: McGraw Hill. 2002. p. 7-15.

EICHHORN, S. *Et al.* Review current international research into cellulosic fibres and composites. En: Journal of material science. No. 36. 2001. p 2107-2131

HURTUBISE, F. Classification of fine structural characteristics in cellulose by spectroscopy. En: Analytical chemistry. Vol. 32. No. 2. 19960. p. 177-181.

LANDRY, C. *Et al.* Physical aging of blends of cellulose acetate polymers with dyes an plasticizer. En: Polymer. Mo. 42. 2001. p 5781-5792.

MITCHELL, J. BOCKMAN, C.D. Determination of acetyl content of cellulose acetate by near infrared spectroscopy. En: Analytical chemistry. Vol. 29. No. 4. 1957 p. 499-502

MORRISON, R. BOYD, R. Química orgánica. Quinta edición. México: Adidson wesly longman. 1998. p. 1257-1296.

RIALS, T. GLASSER, W. Multiphase materials with lignin. VI. Effect of cellulose derivate structure on blend morphology with lignin. En Wood and fiber science. Vol. 24. 1989. p. 80-90.

RIANDE, E. SAIZ, E. Aspectos fundamentales de la adhesión en polímeros. En: Revista de plásticos modernos. Vol. 80. No. 530. 2000 p. 170-179.

SACRISTAN, J. *Et al.* Modificación superficial de polímeros. I. Revisión Bibliográfica. En: Revista de plásticos modernos. Vol. 83. No. 554. 2002. p. 191-197.

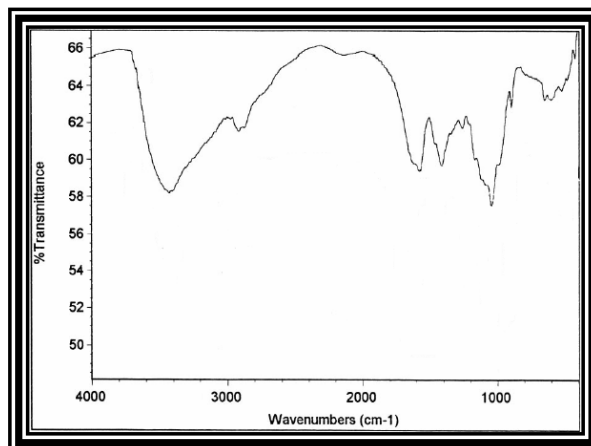
SEYMOUR, R. Compuestos poliméricos con carga de celulosa. En Revista de plásticos modernos. No. 306. 1981. p. 679-681.

SUN, R. FANG, J. Acetylation of wheat straw hemicelluloses in N,N dimethylacetamide / LiCl solvent system. En: Industrial crops and products. No. 10. 1999. p. 209-218.

ANEXO A

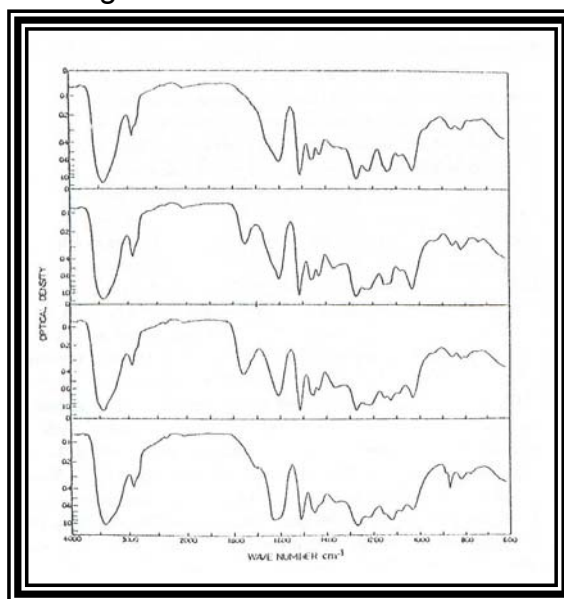
ESPECTROS INFRARROJOS DE LIGNINA Y HEMICELULOSAS

Figura A1. Espectro IR de hemicelulosa.



Fuente: Sun C. Acetylation of wheat straw hemicelluloses in *N,N*-dimethylacetamide:LiCl solvent system. *Industrial Crops and Products* 10 (1999).

Figura A2. Espectro IR de lignina de diferentes clases de madera.



Fuente: Sarkanen L. *Lignins occurrence, formation structure and reactions*. Wiley-Interscience. New York, 1971.

ANEXO B

PROCEDIMIENTO PARA CONTENIDO DE HUMEDAD Y CENIZAS SEGÚN NORMA ASTM D 871-72

CONTENIDO DE HUMEDAD

Transferir cerca de 5 g de la muestra a una botella previamente tarada y pesar lo más cercano a 0.001 g. Secar en una estufa por 2 h a $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$. Remover la botella de la estufa, tapar, enfriar en un desecador, y pesar.

CONTENIDO DE CENIZAS

Secar la muestra por 2 h a $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ y pesar 10 a 50 g a el más cercano 0.01 o 0.1 g dependiendo de la cantidad y exactitud de ceniza deseada. Quemar directamente sobre una llama en un crisol previamente tarado que ha sido calentado a peso constante y pesado al más cercano 0.1 mg. Adicionar la muestra en porciones si son tomados más de 10 g. La muestra debe quemarse suavemente y las porciones pueden ser adicionadas cuando la llama mengua. Transferir el crisol a la mufla y calentar a 550 o 600°C por 3 h, o más tiempo si es requerido. Dejar enfriar un poco el crisol y después transferirlo a un desecador mientras todavía esta cálido. Cuando el crisol ha sido enfriado a la temperatura del salón, pesar con precisión a el más cercano 0.1 mg.

ANEXO C

NORMA ASTM D 871-72 DETERMINACIÓN DE ACIDEZ LIBRE

Tomar 5 g de la muestra y transferir a un erlenmeyer con 150 mL de agua hervida y enfriada. Tapar el frasco y dejar en reposo por 3 h. Filtrar el acetato y lavar este con agua. Titular el filtrado combinado y las aguas de lavado con una solución 0.01 N, usando una solución de fenolftaleína como indicador. Hacer un blanco de determinación sobre el agua, usando el mismo volumen como se usa en la extracción de la muestra.

ANEXO D

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ACETILO SEGÚN NORMA ASTM D 871-72

Secar cerca de 1 g de la muestra en una botella previamente pesada a $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ por 2 h, tapar y enfriar en un desecador. Pesar la botella que contiene la muestra al más cercano 0.001 g transferir la muestra a un frasco con tapa rosca de 250 mL y pesar la botella otra vez al más cercano 0.001 g. Utilizar pinzas o una tela limpia y seca durante estas manipulaciones. Adicionar 40 mL de alcohol etílico al 75 % a cada muestra. Incluir la determinación de un blanco a través del procedimiento completo, incluyendo la titulación por retroceso.

Calentar los frascos, ligeramente tapados, por 30 a 50 minutos a 60°C . Adicionar 40 mL de una solución 0.5 N de NaOH a cada frasco y calentar de nuevo a 50 o 60°C por 15 minutos. Tapar los frascos herméticamente y dejarlos en reposo a una temperatura ambiente por 48 h. Si el contenido de acetil en la muestra esta alrededor del 43 %, o esta dura y acartonada dejar en reposo por 72 h. Al final de este tiempo titular el exceso de NaOH con solución de HCl 0.5 N, usar fenolftaleina como indicador. Adicionar un exceso de 1 mL de HCl 0.5 N y dejar difundir el NaOH de la celulosa regenerada por varias horas, o, preferiblemente toda la noche. La desaparición del color rosado indica la completa neutralización del NaOH. Titular el pequeño exceso de HCl con solución de NaOH 0.5 N al punto final de la fenolftaleina. Un extremo cuidado debe ser tomado para localizar el punto final. Después la muestra es titulada a un punto final rosa pálido, Tapar el frasco y agitar vigorosamente. Continuar la adición de la solución de NaOH 0.5N y agitar hasta que persista el punto final (rosa pálido) después de agitar el frasco vigorosamente.

ANEXO E

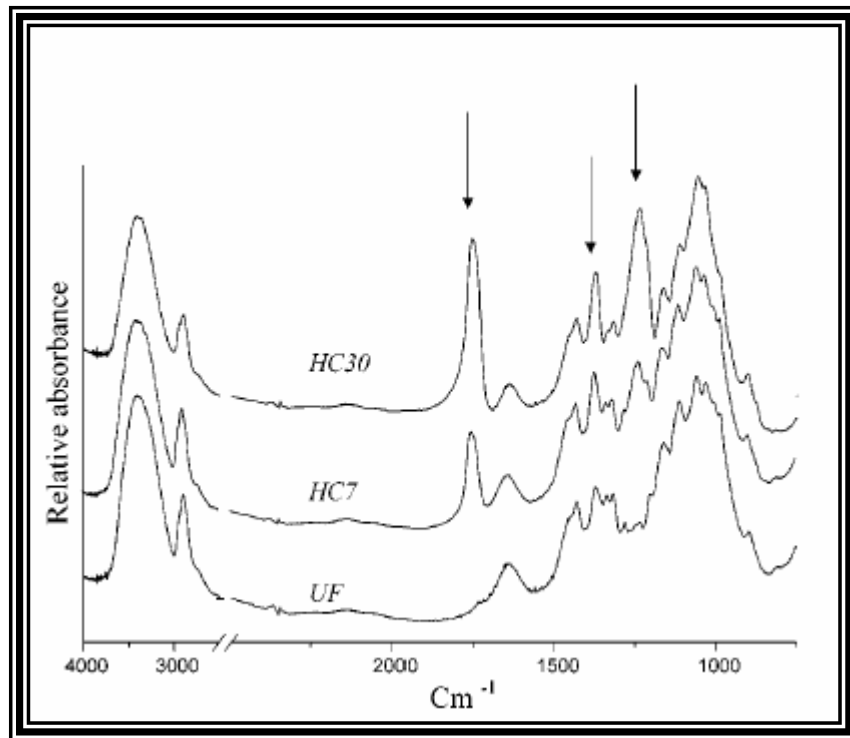
PROCEDIMIENTO PARA EL CÁLCULO DE LA VISCOSIDAD INTRÍNSECA SEGÚN NORMA ASTM D 871-872

Secar cerca de 0.26 g de muestra en un frasco, previamente pesado, a $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ por dos horas. Cerrar y enfriar en un desecador. Pesar la botella que contiene la muestra al 0.001 g más cercano, transferir la muestra a un frasco de 250 mL y pesar de nuevo la botella. Pipetear 100 mL de solvente dentro del frasco a $25 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Después que la muestra se ha disuelto por completo, ponerla en un baño de temperatura constante a 25°C . Enjuagar el interior y el exterior del tubo capilar con solvente. Desechar la porción del solvente con el que se lavó. Adicionar más solvente dentro del interior y dejarlo por varios minutos para obtener un completo drenaje y equilibrio térmico. Registrar el tiempo requerido para pasar entre las marcas en segundos por el menisco del solvente. Tomar un mínimo de dos lecturas. Repetir este proceso sustituyendo el solvente por la solución de interés.

ANEXO F

ESPECTROS INFRARROJOS DE ACETATOS DE CELULOSA OBTENIDOS A PARTIR DE DIFERENTES FUENTES DE CELULOSA

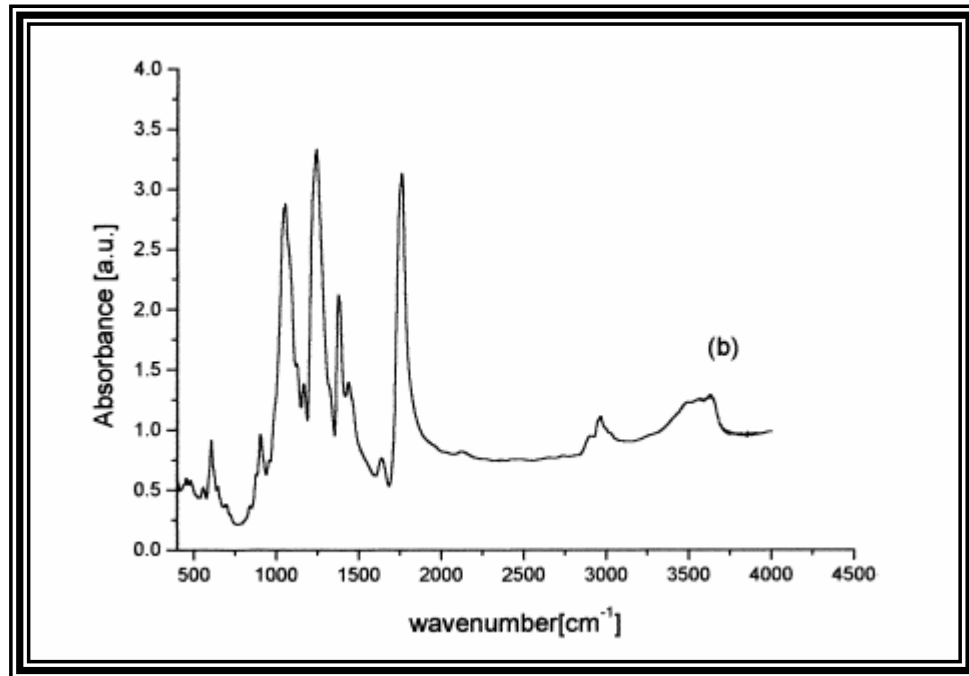
Figura F1. Espectro infrarrojo del acetato de celulosa obtenido a partir de las fibras de lino.



Fuente: FRISONI, G., BAIARDO, M., SCANDOLA, M. Natural cellulose fibers: heterogeneous acetylation kinetics and biodegradation behavior. *Biomacromolecules*. Vol 2, No. 2. 2001.

En el artículo se presentan tres espectros infrarrojo de tres muestras: UF fibras de celulosa sin modificar, HC7 después de 7 h de reacción y HC30 después de 30 h de reacción. Se menciona la presencia de tres bandas características del grupo acetilo, una en 1745 cm⁻¹ asociada a la vibración del C=O otra en 1375 cm⁻¹ asociada a la vibración del C-CH₃ y una última en 1235 cm⁻¹ asociada a la vibración del C-O.

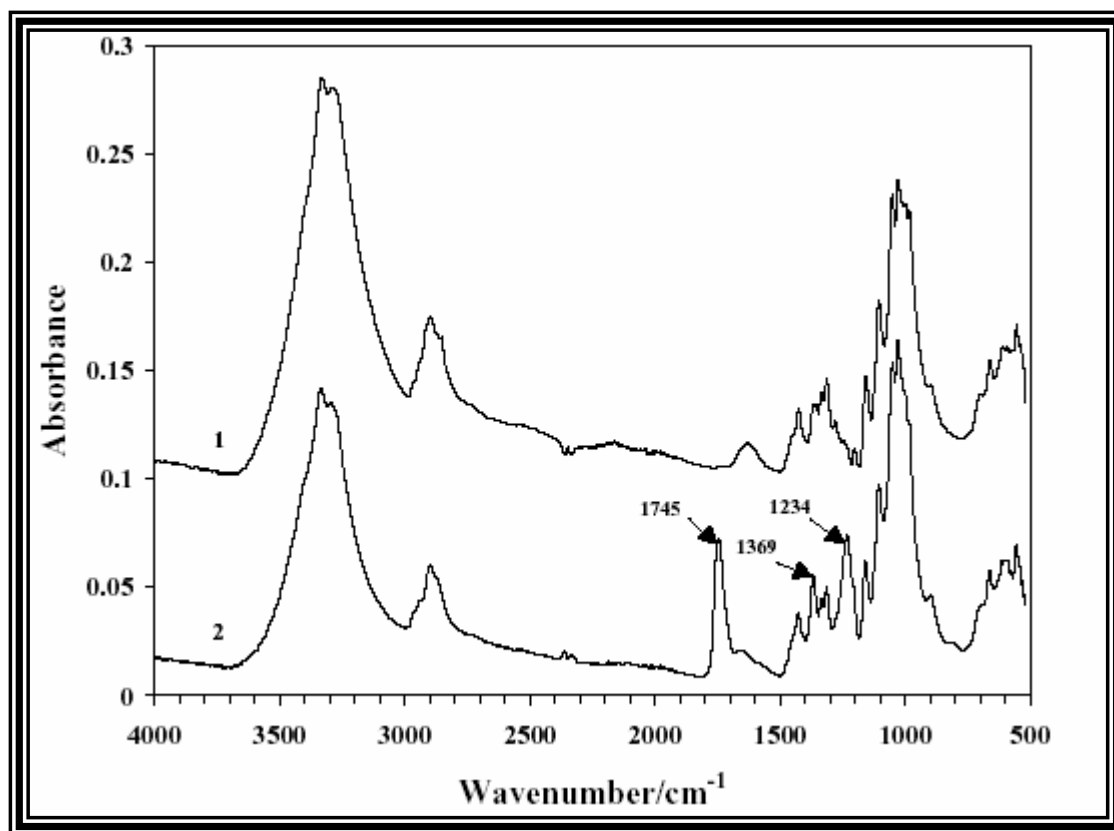
Figura F2. Espectro infrarrojo del acetato de celulosa obtenido a partir del bagazo de caña de azúcar.



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. Pág. 225-231.

En este estudio sólo se menciona una banda localizada 1740 cm^{-1} la cual se atribuye a la vibración de alargamiento del grupo carbonilo, además hacen notar que esta banda no aparece en el espectro infrarrojo de la celulosa y es característica de los materiales acetilados.

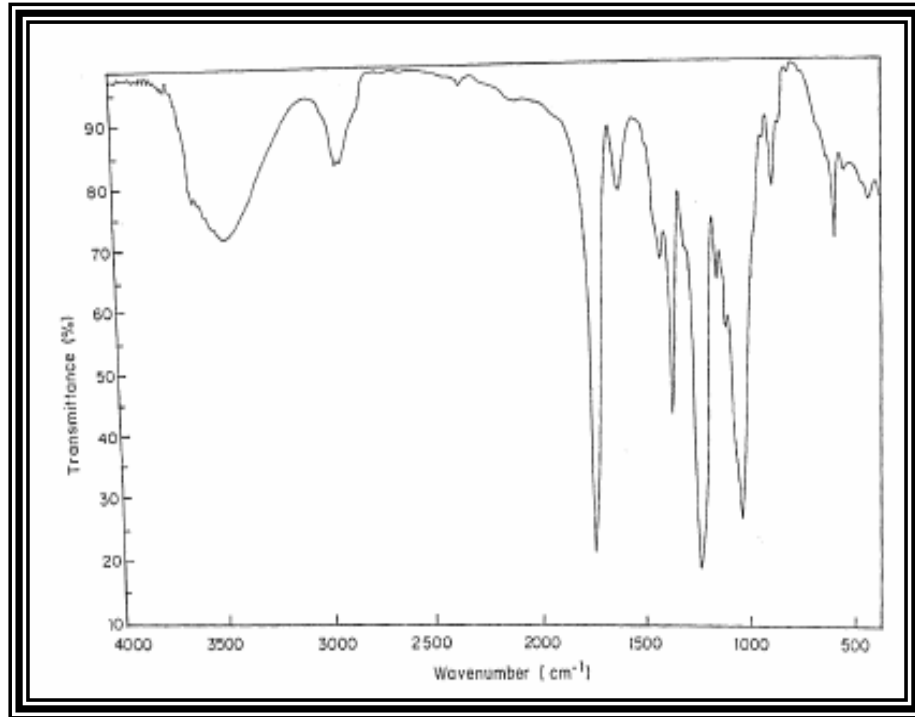
Figura F3. Espectro infrarrojo del acetato de celulosa obtenido a partir del algodón nativo.



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

En el análisis de este espectro se indica la presencia de tres bandas característica del grupo éster, estas son: 1745 cm⁻¹ (vibración de alargamiento del grupo C=O), 1369 cm⁻¹ (C-H en -O(C=O)-CH₃) y 1234 cm⁻¹ (vibración de alargamiento del C-O).

Figura F4. Espectro infrarrojo del acetato de celulosa obtenido a partir de los tallos y hojas de la planta de Banana.



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.

En este artículo los autores nombran la disminución de la intensidad del pico que aparece en $3700-3100\text{ cm}^{-1}$ en el espectro del acetato de celulosa respecto al IR de la celulosa de banana (BC) y la aparición de un banda en 1755 cm^{-1} que representa la forma acetilada de celulosa.

ANEXO G

DIAGRAMA PARA LA RECUPERACIÓN DE REACTIVOS

Figura G1. Recuperación de reactivos del proceso.

