

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CELULOSA AMORFA A PARTIR DE TRIACETATO DE CELULOSA

José Vega-Baudrit<sup>1,3\*</sup>, María Sibaja B.<sup>1</sup>, Svetlana Nikolaeva N.<sup>2</sup>, Andrea Rivera A.<sup>3</sup>

### RESUMEN

Se realizó un estudio para la obtención y caracterización de celulosa amorfa a partir de triacetato de celulosa. Para caracterizar el material obtenido, se determinó el grado de cristalinidad mediante la difracción de rayos X, además de la espectroscopía de infrarrojo FTIR.

**Palabras clave:** Síntesis, caracterización, celulosa amorfa, triacetato.

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AMORPHOUS CELLULOSE FROM TRIACETATE OF CELLULOSE

#### ABSTRACT

It was carried-out a study for the synthesis and characterization of amorphous cellulose starting from cellulose triacetate. X-rays diffraction was used in order to obtain the cellulose crystallinity degree, also infrared spectroscopy FTIR was used.

**Keywords:** Synthesis, characterization, amorphous cellulose, triacetate.

#### INTRODUCCIÓN

La celulosa es un polímero lineal de cadena larga formado por moléculas de D-glucopiranosas, como se muestra en la figura 1. Se la considera como una de las materias primas más abundantes en la naturaleza<sup>1</sup>.

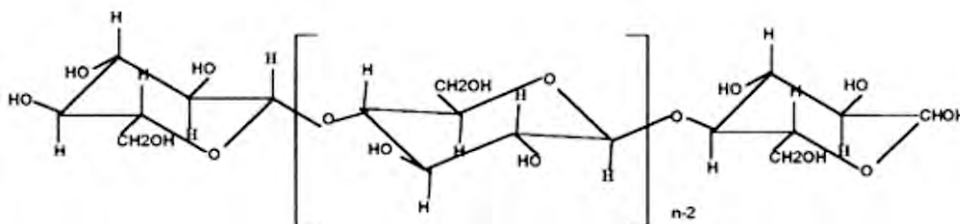


Figura 1. Constitución y conformación de la molécula de celulosa.

Los usos de la celulosa se deben principalmente a su naturaleza fibrosa; puede pulverizarse para ser aplicada como absorbente y material aislante, además de geles y cremas como agente de suspensión. También como materiales diluyente y desintegrante en cápsulas y tabletas<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Laboratorio de Polímeros, Departamento de Química Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica, jvegab@gmail.com

<sup>2</sup> Escuela de Física, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica.

<sup>3</sup> Laboratorio Nacional de Nanotecnología, San José, Costa Rica.

A partir de la celulosa, es posible obtener una serie de derivados como carbamatos carboximetilcelulosas y nitrocelulosas entre otros compuestos. En el Laboratorio de Polímeros (POLIUNA) de la Universidad Nacional, Durán et al.<sup>3</sup> han realizado algunos estudios relacionados con la síntesis de derivados de celulosas, obtenidas de diferentes sustratos, considerados como residuos de la agroindustria. Entre ellos, se obtuvo acetato de celulosa, carboximetilcelulosa (CMC) y bencilcelulosa a partir de desechos de café<sup>3,4</sup>, así como espumas rígidas de poliuretano a partir de disoluciones de sustrato entero de cáscara de piña en PEG<sup>5</sup>.

Uno de los estudios que se encuentran en proceso de evaluación de resultados, es la determinación de la cristalinidad de las microcelulosas y las nanocelulosas de varios materiales considerados como desecho; entre ellos se encuentra la broza y el pergamino de café, las cáscaras de piña, y la cascarilla de arroz. El objetivo de dicho estudio será determinar los posibles usos a los que estos materiales podrían ser sometidos en función de su cristalinidad. Por ejemplo, una baja cristalinidad de la celulosa de la cáscara de piña, podría explicar los excelentes resultados obtenidos en la optimización de la preparación de la disolución de ese material en polietilenglicol (PEG)<sup>5,6</sup>.

Por otra parte, la celulosa, al igual que en muchos polímeros, se da la coexistencia de fases cristalinas y amorfas. Los polímeros potencialmente cristalizable son aquéllos que se encuentran formados principalmente por cadenas lineales con grupos laterales pequeños o con tacticidad. Uno de los modelos que explica este hecho se conoce como el modelo de micela de flecos.

De acuerdo, con ese modelo, el proceso de cristalización, a partir del material fundido, se lleva a cabo por nucleación o alineación de segmentos de cadenas vecinas, seguido del crecimiento por alineación de otras cadenas asociadas a este núcleo. Este modelo explica la existencia de ambas fases, pero no el carácter y crecimiento de los agregados altamente ordenados (esferulitas)<sup>7</sup>. Otro modelo denominado de cadena plegada modificado, indica que el comportamiento observado en los polímeros es producto de que las moléculas poliméricas puedan estar incluidas en un cristal y otra parte en otro cristal o en una zona amorfa. La presencia de dichos cristales poliméricos requiere de la existencia de una celda unitaria que contenga porciones de diferentes cadenas. Mediante estudios de rayos X se determinó las estructuras de dichas celdas; se estableció que los segmentos de las cadenas de la celulosa y el Nylon 6 están empacados dentro de los cristales de igual forma que en la celda unitaria monoclinica<sup>7</sup>. Las zonas cristalinas también aparecen en celulosas regeneradas, mercerizadas y alcalinas.

Cualquiera que sea la teoría que trate de explicar el fenómeno de la aparición de fases cristalinas y amorfas en la celulosa, para determinar su grado de cristalinidad por la técnica de difracción de rayos X, es necesario conocer la línea base correspondiente al material analizado si éste fuera completamente amorfo. Lo anterior se debe a que la respuesta de la fase cristalina y la amorfa de la celulosa coinciden en la misma zona del difractograma. Por lo tanto, se debe tomar como base un material no cristalino, con características similares a las celulosas, para poder inferir a cuánto de la respuesta del material correspondiente a cada zona del material evaluado.

Además de los XRD, otras formas que se utilizan para determinar o inferir la cristalinidad de estos materiales, son los métodos de absorción con yodo o de absorción de humedad.

En este trabajo, se empleó una técnica de saponificación que implica la eliminación de la cristalinidad del triacetato de celulosa empleado. Para comprobar la obtención de este material se hará análisis de difracción de rayos X y espectroscopía de infrarrojo.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Obtención de celulosa amorfa.

La metodología aplicada se basó en la descrita por Yano y col.<sup>7</sup>. Se colocó muestras cortadas de lámina de triacetato de celulosa en cuadros de 1 a 2 cm en un sistema de extracción Soxhlet en una mezcla de etanol-benceno (1:2) por 24 horas. Pasado ese período, las muestras se secaron al vacío.

El material se sumergió en una disolución de etilato de sodio 1% en etanol anhidro, por 24 horas y a temperatura ambiente. Las muestras se protegieron de la humedad del medio empleando una cámara desecadora al vacío.

Finalmente, las muestras se lavaron hasta pH neutro con etanol anhidro. Se secaron al vacío. Inmediatamente se realizó los análisis de difracción de rayos X y espectroscopía de infrarrojo.

### Análisis por Espectroscopía de Infrarrojo -FTIR:

Los análisis de espectroscopía de infrarrojo FTIR, correspondientes al triacetato de celulosa de partida y del producto final, se realizaron en un equipo modelo Thermo Nicolet 6700.

### Análisis de la cristalinidad: método de difracción de rayos X -XRD.

La muestra de celulosa amorfa fue finamente molida y desecada. Posteriormente se colocó en el portamuestras rectangular a presión. Los difractogramas se corrieron bajo las siguientes condiciones: velocidad de barrido: 4°/min, voltaje de tubo: 40 Kv, rango: 2K cps, corriente de tubo: 20 mA, ancho de ventana vertical: 3, ancho horizontal: 5, colimador: 2 mm diámetro, constante de tiempo: 1segundo, velocidad de papel: 20 mm/min y tarjeta de cobre. El equipo utilizado fue un difractómetro GEIGERFLEX 2013 marca RIGAKU Co, con tubo de cobre y filtro de níquel.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El espectro FTIR del triacetato de celulosa se presenta en la figura 2. Se observó las bandas características de los grupos del acetato entre 1700  $\text{cm}^{-1}$  y 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Por otra parte, también se infiere la presencia de los grupos  $-\text{CH}_2-$  debido al estiramiento entre 2900  $\text{cm}^{-1}$  y 3000  $\text{cm}^{-1}$ , así como el estiramiento del grupo  $-\text{OH}$  a 3600  $\text{cm}^{-1}$ , principalmente.

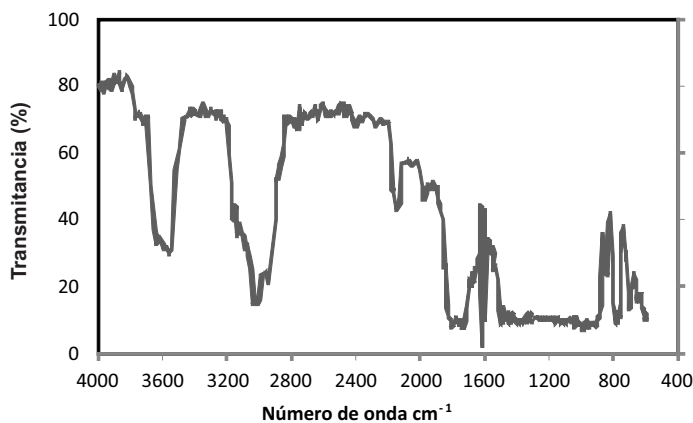
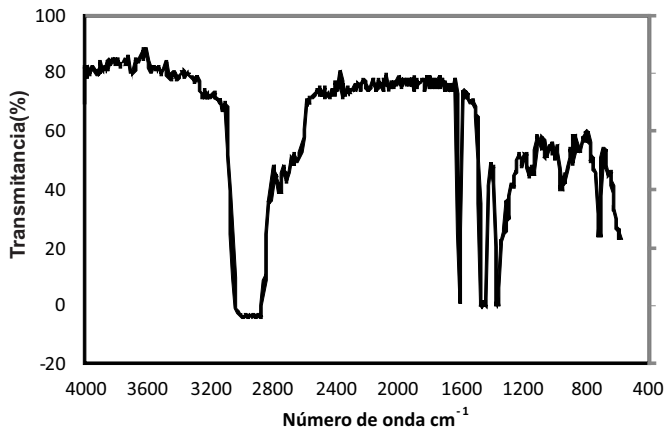


Figura 2. Espectro Infrarrojo del triacetato de celulosa.

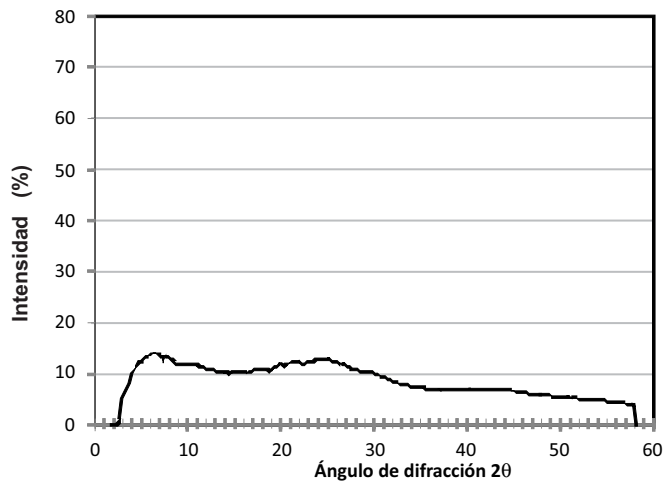
Cuando el triacetato de celulosa es sometido al proceso de saponificación, es posible la obtención de la celulosa amorfa debido a que se produce la eliminación de los grupos acetato en condiciones anhidras. Lo anterior se muestra en el espectro de infrarrojo de la figura 3.

Como se puede notar, no posee picos situados entre los  $1700\text{cm}^{-1}$  y  $1800\text{cm}^{-1}$ , lo que indica que se obtuvo, luego del proceso químico, un material amorfo.

En las figuras 4, 5 y 6 se observa los difractogramas obtenidos mediante XRD. En la figura 4 se observa, como era de esperarse, que la celulosa amorfa no presentara ningún pico debido a su naturaleza no cristalina.



**Figura 3.** Espectro Infrarrojo del triacetato de celulosa sometido a saponificación.



**Figura 4.** Diffractometría de celulosa amorfa obtenida.

En las figuras 5 y 6 se muestran los difractogramas de dos celulosas comerciales. Una es conocida como AVICEL™, y posee alta cristalinidad, y la otra es la celulosa Nativa Merck, con una cristalinidad moderada. Nótese la presencia y la forma de picos con respecto al difractograma obtenido en la celulosa amorfa.

En los difractogramas de las celulosas cristalinas se puede observar un pico cercano a  $2\theta=25^\circ$  asociada a la fase cristalina del polímero natural, con un alto grado de empaquetamiento del material.

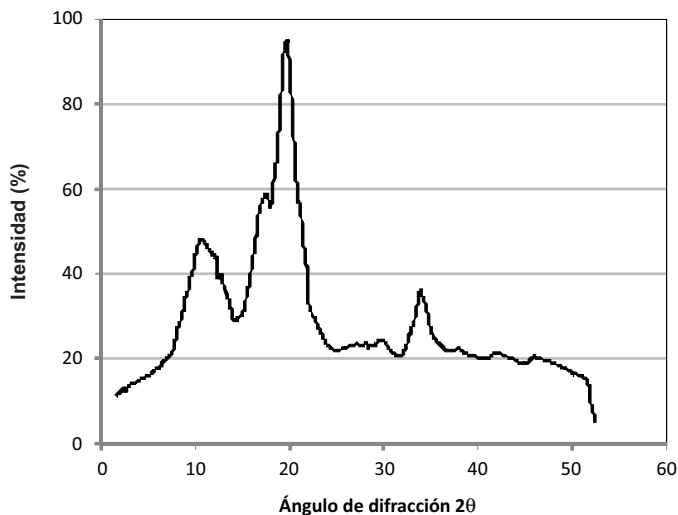


Figura 5. Difractometría de celulosa AVICEL™.

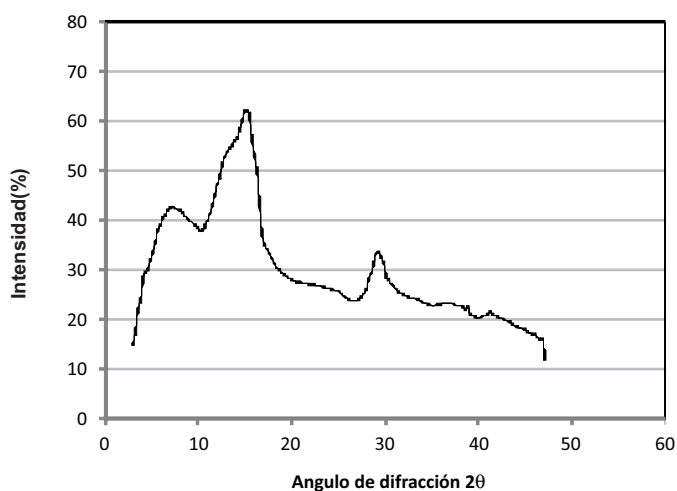


Figura 6. Difractometría de celulosa Nativa.

## CONCLUSIONES

Luego de la evaluación de los resultados por espectroscopía de infrarrojo y de difracción de rayos X, se concluyó que el material obtenido, luego del proceso de saponificación del triacetato de celulosa, presentó las características que se observarían para un material amorfo, es decir, que la metodología empleada permitió obtener una celulosa con características amorfas.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Medina-Morales, M.A. et al; Aprovechamiento de materiales lignocelulósicos para la producción de etanol como carburante, *Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila*, México, 2011; 3(6): 35-41
2. Kennedy, J.F. et al; Cellulose and its Derivates: Chemistry, biochemistry and applications, Ellis Howard: England, 1985: .3-23
3. Durán, M. et al; Síntesis de productos químicos especiales a partir de desechos agroindustriales, *Ingeniería*, 1993; 3 (3): 12-17
4. Nikolaeva, S. et al; Obtención y caracterización de disoluciones en polietilenglicol (PEG) a partir de residuos de olote de la agroindustria del maíz. Síntesis de polímeros potencialmente biodegradables, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 2005; 6(3): 199-212
5. Balam-Cocom, R.J., Obtención y caracterización de materiales compuestos de fibras de la “piña” de henequén y polipropileno, *Revista Mexicana De Ingeniería Química*, 2006; 5 (1):.39-44
6. Vega, J., Obtención de espumas rígidas de PU a partir de cáscara de piña. Tesis de Licenciatura. Universidad de Costa Rica; 1994
7. Seymour, R.B; Carraher, C.E., Introducción a la química de los polímeros. Barcelona: Reverté S.A. Cap 2, 15, 17, 2009
8. Yano, S.; Hatakeyama, H.; Hatakeyama, T., Effect of hydrogen bond formation on dynamic mechanical properties of amorphous cellulose, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*, 1976; 20 (12): 3221–3231