

OBTENCION DE ACETATO DE CELULOSA A PARTIR DE DESECHOS AGROINDUSTRIALES

María del Rosario Sibaja Ballesteró

Manuel E. Moya Portugués

Marlen Durán Chavarría

Departamento de Química

Universidad Nacional

Heredia, Costa Rica

RESUMEN

Con el objeto de buscar nuevos usos a algunos desechos de la agroindustria, se sintetizó acetato de celulosa a partir de celulosa obtenida de cáscara de piña, cascarilla de arroz y aserrín de madera.

Los sustratos se modificaron por acetilación con anhídrido acético, ácido acético y ácido sulfúrico como catalizador: se obtuvieron los productos con rendimientos situados entre 46% y 74% y grados de sustitución entre 2.4 y 2.7.

El espectro IR de los acetatos sintetizados fue similar al del producto comercial, tuvieron una buena solubilidad en mezclas acetona-agua y una temperatura de ablandamiento menor al acetato de la casa Merck.

Los mejores resultados se obtuvieron cuando se utilizó celulosa de cáscaras de piña como sustrato.

ABSTRACT

The purpose of the present work was to find alternative uses for agricultural wastes.

Acetylation of cellulose from pineapple peel, rice peel and saw dust was performed.

The acetylation reaction was carried out with acetic anhydride, acetic acid and sulfuric acid as catalyst.

Products with yields between 46% and 74% and a substitution degree of 2.4-2.7 were obtained.

The IR spectra of these products were similar to the industrial one. They have good solubility in acetone-water mixtures and the softening temperatures were lower than for the industrial acetate.

The cellulose acetate from pineapple waste gave the best results.

INTRODUCCION

El acetato de celulosa es un importante producto químico que se utiliza principalmente en la industria textil, como aislante eléctrico, en la producción de lacas, esmaltes, plásticos y otros. Aunque se ha reportado su síntesis a partir de celulosa de bagazo de caña de azúcar (Ocampo, 1975) y del yute (Moshuzaman *et al.*, 1980), su fuente principal son las fibras cortas de algodón y las pulpas de madera (Kirk y Othmer, 1979), materias primas que son escasas pues su producción no crece al ritmo de las necesidades industriales. El aprovechamiento de los subpro-

ductos agrícolas se presenta como una opción interesante para la producción de celulosa y sus derivados.

En nuestro país la agroindustria procesa anualmente un gran volumen de productos y genera una considerable cantidad de residuos que generalmente constituyen una fuente de contaminación ambiental. La cáscara de piña, la cascarilla de arroz y el aserrín de madera, solamente durante 1985, produjeron alrededor de 300 mil toneladas métricas de desechos, que se utilizaron parcialmente como combustibles o materiales de relleno (Sibaja *et al.*, 1989). Sin embargo, con una tecnología apropiada, estos desechos podrían servir como materia prima para la obtención de productos con un alto valor agregado.

Desde hace algún tiempo, en nuestro laboratorio nos hemos interesado en estudiar la posible utilización de los desechos agroindustriales para producir lignina y celulosa (Sibaja *et al.*, 1982) y algunos de sus derivados como bencil celulosa (Moya *et al.*, 1988), carboximetil celulosa (Durán *et al.*, 1989) y acetato de celulosa (Sibaja *et al.*, 1986). En esta misma línea, el presente trabajo reporta la síntesis de acetato de celulosa a partir de las celulosas obtenidas de cáscara de piña, cascarilla de arroz y aserrín de madera y se determinan algunas de sus propiedades fisicoquímicas y espectroscópicas.

MATERIALES Y METODOS

Obtención de la celulosa.

Se siguió el método descrito por (Sibaja *et al.*, 1989) en el cual los sustratos se secan al aire, se muelen y luego se extraen con una solución de NaOH al 2% a temperatura ambiente durante 24 horas. El material celulósico obtenido se blanqueó con una solución de hipoclorito de sodio al 2.5% durante 4 horas a temperatura ambiente.

Después de lavar hasta la neutralidad, el producto se secó a temperatura ambiente y se molió en una licuadora casera hasta obtener un tamaño de partícula menor que 80 mesh.

Síntesis de acetato de celulosa.

El método utilizado se basó en el descrito por (Malm *et al.*, 1946). En un experimento típico, una parte de celulosa se trató con 2.5 partes en peso de ácido acético glacial y se agitó a 40°C. durante una hora. Se adicionó una mezcla de 4 partes de ácido acético glacial y un 1% del peso de la celulosa de

ácido sulfúrico concentrado. La temperatura y la agitación se mantuvieron durante 45 minutos. Se enfrió a 10°C. y se adicionaron lentamente 2.7 partes de anhídrido acético al 98% y un 6% más de ácido sulfúrico concentrado. La temperatura se elevó hasta 32°C. y se dejó reaccionar hasta que se completara la acetilación; esto último se controló, observando al microscopio la desaparición de las fibrillas de celulosa. Para estabilizar el producto se neutralizó la masa de reacción con carbonato de magnesio y se realizó una hidrólisis parcial mediante la adición de una mezcla de 2 partes de ácido acético y una de agua, en el lapso de una hora, manteniendo la temperatura a 38°C. La mezcla de reacción resultante se precipitó sobre agua fría con agitación constante y vigorosa; se lavó hasta la neutralidad y se secó a 71°C.

Grado de Sustitución (GS).

El grado de sustitución, o contenido de grupos acetilo, se determinó por saponificación del acetato con un exceso de NaOH alcohólico y titulación posterior de la base que no reacciona (Genung y Mallatt, 1941).

Análisis infrarrojo.

Se empleó un espectrofotómetro infrarrojo Perkin Elmer 737-B y la técnica de pastillas de KBr. Se utilizó acetato de celulosa comercial para comparación.

Solubilidad de los acetatos de celulosa.

A 150 mg. de cada acetato se le añadió 1 ml. de solvente. La mezcla resultante se filtró y se evaporó el solvente para determinar la cantidad de material soluble.

Isotermas de absorción de agua.

Se secaron muestras de 1 g. de cada acetato de celulosa durante dos horas a 75°C. y se pesaron exactamente antes de ser colocadas en desecadores en los cuales se controló la humedad relativa mediante soluciones saturadas de sales inorgánicas a 25°C. (Rockland y Nishi, 1980). En todos los casos se trabajó por triplicado. Después de 24 horas se determinó el peso de los acetatos y se calculó el porcentaje promedio de agua absorbida con referencia a las muestras secas.

Otros análisis.

Se determinó la temperatura de ablandamiento con un aparato para determinar puntos de fusión de Fischer-Johns y el contenido de cenizas con el método ASTM D 1102-56.

RESULTADOS Y DISCUSION

El método de separación descrito, que es muy simple y barato, aplicado a los sustratos estudiados produjo materiales celulósicos con un contenido de holocelulosa entre 65% y 90% y α -celulosa de alrededor de 40% según los análisis ASTM (Sibaja *et al.*

,1989). La obtención de acetato de celulosa a partir de estos materiales constituye un buen medio para evaluar ese método de separación debido a que la reacción de acetilación depende de la calidad de los materiales de partida.

La reacción de acetilación, conocida desde hace varias décadas, puede dividirse en varias etapas cuyo control es muy importante pues van a determinar la calidad del producto final.

En el Cuadro 1 se resumen los rendimientos de las reacciones de síntesis de acetatos a partir de las

CUADRO 1. SINTESIS DE ACETATO DE CELULOSA A PARTIR DE

DESECHOS AGROINDUSTRIALES

Celulosa	T.R.	%Rend.	G.A. (%)	A.C. (%)	G.S.	I.R.(cm-1)
Merck	2.6	74	42±1	58±0.1	2.7±0.1	1740
Piña	4.0	56	42±1	58±1	2.7±0.1	1745
Aserrín	3.5	59	41±1	57±1	2.6±0.1	1740
C. Arroz	5.0	46	39±1	54±1	2.4±0.1	1750
Referencia	—	—	40±1	56±1	2.5±0.2	1750

T.R. Tiempo de Reacción (Horas).

G.A. Porcentaje de grupo acetilo.

A.C. Porcentaje de ácido acético combinado.

G.S. Grado de sustitución (número de acetilos por unidad de glucosa).

I.R. Absorción del alargamiento del carbonilo en Infrarrojo.

CUADRO 2. SOLUBILIDADES DE LOS ACETATOS DE CELULOSA

Solvente	Merck	Piña	Aserrín	Arroz	Acet. Comer.
Acet. Metilo	h	h	h	i	h
Acetona	δs	δs	δs	i	s
Acetona-Agua 90%	s	s	s	s	s
Metiletilcetona	h	h	h	i	δs
Acetato de etilo	h	h	h	i	δs
Nitrometano	δs	δs	h	i	h
Nitrometano/EtOH: 8/2	h	δs	h	i	s
Nitroetano	δs	δs	δs	i	δs
Nitroetano/EtOH: 8/2	h	δs	h	i	h
Diclorometano/EtOH:9/1	h	h	h	i	h

h: hinchamiento

s: soluble

s: parcialmente soluble

e: insoluble

CUADRO 3. PROPIEDADES DE LOS ACETATOS DE CELULOSA

Acetato	Color	T.A. (°C)	Cenizas (%)	Humedad (%)
C. Merck	Blanco	195	1.0 +0.1	2.9 +0.1
C. Piña	Crema	195	2.6 +0.2	4.5 +0.2
C. Aserrín	Amarillo	195	2.8 +0.2	5.9 +0.1
C. Arroz	Amarillo	185	7.6 +0.2	6.2 +0.2
Referencia	Blanco	215	0.2 +0.1	3.0 +0.1

T.A. Temperatura de ablandamiento.

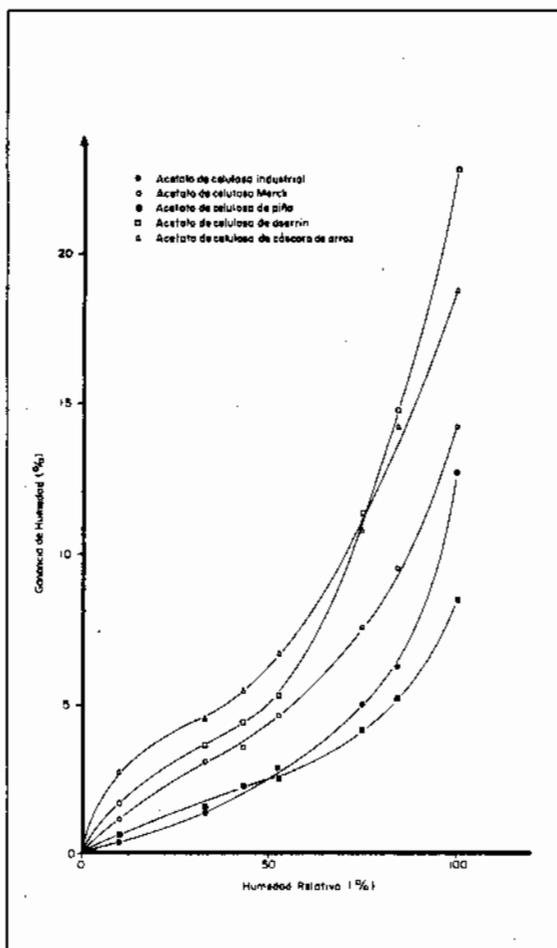


Figura 1. Curvas de absorción de agua de acetatos de celulosa obtenidos de desechos agroindustriales.

celulosas de desechos y se comparan con el que se obtuvo para la celulosa nativa de la casa Merck; se incluyen también los resultados de otros análisis efectuados.

Los tiempos de reacción de la etapa de esterificación fueron variables; el menor correspondió a la celulosa Merck, que tiene un menor tamaño de partícula; esto era de esperar pues, al menos en los primeros momentos, la reacción se realiza en fase heterogénea.

Los rendimientos obtenidos fueron superiores al 46% y se obtuvieron poliésteres con un GS entre 2.4 y 2.7 grupos acetilo por unidad de glucosa, lo que equivale a un porcentaje de grupos acetilo entre 39% y 42%, o a una cantidad de ácido acético combinado entre 54% y 58%. Estos valores están comprendidos entre los que se encuentran usualmente en los productos comerciales (Kirk y Othmer, 1979). Con el objeto de obtener materiales con una distribución uniforme de los sustituyentes a lo largo de la cadena polimérica fue necesario proceder de una manera indirecta; en una primera etapa se dejó reaccionar hasta la obtención del triéster y después se realizó una hidrólisis parcial para eliminar algunos grupos acetilo y obtener la sustitución deseada. Se debe proceder de esta manera pues la reacción es de naturaleza topoquímica, es decir, la esterificación y la disolución del producto progresan de la superficie de la fibra hacia adentro y no se obtiene una sustitución uniforme hasta que el producto se disuelve completamente, lo que ocurre cuando prácticamente se tiene el triéster. Una distribución uniforme de los sustituyentes es deseable, pues es determinante en la calidad del producto final, sobre todo en su solubilidad (Kirk y Othmer, 1979). Para mejorar la estabilidad del acetato fue necesario eliminar cualquier contaminación con ácido sulfúrico usado como catalizador. Con este objeto se neutralizó con carbonato de magnesio después de efectuar la hidrólisis y se lavó en forma exhaustiva una vez que se precipitó el producto.

Los análisis IR de los productos sintetizados fueron similares al del acetato comercial. La posición de la absorción atribuida al alargamiento del grupo

carbonilo se encontró entre 1740 cm^{-1} y 1750 cm^{-1} (Zhbakov, 1966).

No se observaron bandas de absorción entre 1450 cm^{-1} y 1650 cm^{-1} lo que indica que no hay cantidades importantes de lignina que contaminen los acetatos (Sibaja *et al.*, 1986).

En el Cuadro 2 se resumen los resultados de las pruebas de solubilidad de los esteres de celulosa. La solubilidad de esta clase de materiales, al igual que muchos otros polímeros, no es un concepto tan preciso como el correspondiente al de los compuestos de bajo peso molecular. Muchos líquidos no disuelven los materiales poliméricos sino que son absorbidos produciendo una hinchazón de las fibras. Este fenómeno se observó cuando se realizaron pruebas en varios solventes. La mejor solubilidad de los acetatos se observó cuando se utilizó una mezcla de acetona y agua al 90% en volumen.

En un trabajo anterior se había reportado la obtención de acetato de celulosa de cáscaras de piña utilizando una reacción en fase heterogénea con catálisis básica (Sibaja *et al.*, 1986). Ese producto tuvo una solubilidad pobre en acetona, lo que se atribuyó a un bajo GS y a una alta cristalinidad.

El incremento en la solubilidad encontrado en este estudio puede explicarse por el mayor GS obtenido y, sobre todo, por una distribución más uniforme de los grupos acetilo a lo largo de la cadena polimérica en razón de la reacción topoquímica utilizada (Kirk y Othmer, 1979).

En el cuadro 3 se muestran los resultados de otros análisis efectuados. El acetato obtenido a partir de cáscaras de piña fue el que presentó las mejores características en cuanto a color y temperatura de ablandamiento. El contenido de cenizas de todos los derivados es alto en comparación con el del producto comercial y está relacionado con las cenizas presentes en las celulosas de partida. En el caso de la cascarilla de arroz, el alto valor de este parámetro se atribuye al contenido de sílice (Angladette, 1975).

En la Fig. 1 se muestran las curvas de absorción de agua a 25°C . de los diferentes productos. Las

curvas experimentales son típicas para esta clase de polímeros (Kirk y Othmer, 1979). Se puede observar que existe una relación directa entre la ganancia de humedad y la humedad relativa. Es conocido que la acetilación de la celulosa en condiciones prácticas, donde se utilizan ácidos o bases fuertes, provoca la pérdida de gran parte de la estructura primaria y produce básicamente un material amorfo (Crofton *et al.*, 1985). Al absorberse el agua, las moléculas difunden a la región amorfa de la estructura molecular y se produce una mayor absorción de agua al aumentar la humedad relativa del ambiente.

Los poliésteres presentan curvas de absorción bastante diferentes a pesar de que tienen GS parecidos, posiblemente debido a diferencias en la estructura de las fibras pues las celulosas de partida provienen de distintos materiales vegetales.

En el caso de la celulosa, Hatakeyama y Hatakeyama (1985) encontraron una relación inversa entre el agua que difunde en la región amorfa y la cristalinidad determinada por difracción de rayos X. Un estudio será realizado con acetato de piña de diferentes GS para poder aclarar si los acetatos tienen un comportamiento similar.

CONCLUSIONES

Con el presente trabajo se ha podido demostrar que es factible obtener acetatos de celulosa de algunos desechos de nuestra agroindustria como cáscaras de piña, cascarilla de arroz y aserrín de madera, los cuales no son los sustratos tradicionalmente usados.

Los productos se obtuvieron con buenos rendimientos y grados de sustitución que son corrientes en los productos comerciales. La solubilidad en solventes baratos como la acetona fue buena.

Las curvas de absorción de agua mostraron que la ganancia de humedad está directamente relacionada con la humedad relativa ambiente.

De los sustratos estudiados, la cáscara de piña fue la que generó el acetato más parecido al producto comercial.

LITERATURA CITADA

- Angladette, A., 1975. El arroz. Técnicas agrícolas producciones tropicales. Ed. Blume, Paris. Primera reimpression: p. 534.
- Crofton, D.J., S. Doyle y R.A. Pethrick, 1985. Cellulose and its derivatives: Chemistry, Biochemistry and Applications. John Willey and Sons, New York, 1era. ed. cap. 19: pp 237-244.
- Durán, M., M. Fonseca, J. Quesada, M. Moya, M. Sibaja y R. Bolaños, 1984. XIV Congreso Latinoamericano de Química, Río de Janeiro, pp 590-591.
- Durán, M., M. Moya y M. Sibaja, 1989. Ing. Cienc. Quím. (en prensa).
- Genung, L.B. y R.C. Mallatt, 1941. Ind. Eng. Chem. 13: pp 369-374.
- Hatakeyama, H.T. y H. Hatakeyama, 1985. Cellulose and its derivatives: Chemistry, Biochemistry and Applications. John Willey and Sons, New York, 1era. ed. cap. 8: pp 85-94.
- Kirk, R.E., y D.F. Othmer. (Eds), 1979. Encyclopedia of chemical technology. John Willey and Sons, New York, 3era. ed. Vol. 5: pp 70-162.
- Malm, C.J., L.E. Tanghe y B.C. Laird, 1946. Ind. Eng. Chem. 38. (1): pp 77-82.
- Mosihuzzaman, M., J.C. Roy y M.Z. Ali, 1980. Acetylation of raw yute. Dacca University Studies, B. XXVIII (1): pp 47-52.
- Moya Portuguez, M., M. Durán Chavarría y R. Sibaja, 1988. Ing. Cienc. Quím. 12 (1-2): pp 24-27.
- Ocampo, G. 1975. El bagazo en la reducción de celulosa y sus derivados. ATAC Nº 2, Argentina.
- Rockland, L.B. y S.K. Nishi, 1980. Food Technology, pp 42-49.
- Sibaja, M., M. Durán Chavarría, R. Bolaños y J. Mata Segreda, 1982. Ing. Cienc. Quím. 6 (2): pp 183-184.
- Sibaja, M., M. Durán, R. Bolaños, M. Bravo y J. Mata Segreda, 1986. Ing. Cienc. Quím. 10 (3-4): pp 51-53.
- Sibaja, R., M. Moya, M. Durán, R. Pereira y R. Madrigal, 1988. Caracterización de algunos desechos agroindustriales. Uniciencia Vol. 5, 1-2.
- Zhbakov, R.G., 1966. Infrared spectra of cellulose and its derivatives. Consultant Bureau, New York: pp 258 y 315.