

Acetato de celulosa del bagazo de la caña de azúcar: plastificación y evaluación de propiedades / Sugarcane bagasse cellulose acetate: plasticizing and evaluation of properties

Ángel Tomás Pérez-Rodríguez aperez@facing.uho.edu.cu

Marcos Antonio Batista-Zaldívar tonybz@facing.uho.edu.cu

Julio César Velásquez-Infante jcvelazquez@facing.uho.edu.cu

José Manuel García-Arias jmgarcia@vru.uho.edu.cu

Institución de los autores

Universidad de Holguín “Oscar Lucero Moya”

PAÍS: Cuba

RESUMEN

En el trabajo se realizó la plastificación del acetato de celulosa (AC) obtenido a partir del bagazo de la caña de azúcar. Se utilizaron como plastificantes el dietilftalato (DEF) y el trifenilfosfato (TFP) en diferentes proporciones, empleando acetona para mejorar el mezclado. A partir de un diseño experimental factorial 2^3 , se evaluaron los posibles efectos que provocan las variaciones de la composición en las propiedades físicas y mecánicas del plástico obtenido. Los ensayos se realizaron con películas obtenidas por prensado en caliente, preparando las probetas por troquelado. Se observaron efectos estadísticamente significativos para la tensión máxima, el alargamiento a la rotura, la absorción de agua, la dureza Rockwell y la temperatura de ablandamiento Vicat. Los resultados obtenidos demuestran que es posible la plastificación del AC obtenido a partir de la celulosa de bajo grado de polimerización.

PALABRAS CLAVE: ACETATO DE CELULOSA; CAÑA DE AZÚCAR; PLASTIFICACIÓN; PROPIEDADES

ABSTRACT

Plasticization of cellulose acetate (CA) obtained from bagasse of sugar cane was performed. Diethylphthalate (DEF) and triphenylphosphate (TFP) in different proportions were used as plasticizers, using acetone to improve the

mixing. Based on a 23 factorial experimental design, possible effects that cause changes in the composition in the physical and mechanical properties of plastics obtained were evaluated. The trials were conducted with films obtained by heat pressing, the samples prepared by die cutting. A statistically significant effect for the maximum stress, the elongation, water absorption, the Rockwell hardness and the Vicat softening temperature is observed. The results show that it is possible plasticization of AC obtained from cellulose low in polymerization.

KEYWORDS: ETHYL CELLULOSE; SUGARCANE; PLASTICIZING PROPERTIES

INTRODUCCION

El acetato de celulosa (AC) posee un amplio rango de propiedades y aplicaciones, siendo el grado de sustitución (GS) de grupos hidroxilo en la unidad monomérica de glucosa [1], lo que permite preparar diferentes grados de este polímero. Entre ellos, el más utilizado es el secundario, que presenta un valor promedio de GS de 2.5 [1-3]. Sus principales aplicaciones incluyen: base para películas fotográficas, filtros de cigarrillos, marcos de gafas, juguetes y mangos de herramientas, en la producción de pinturas o de membranas usadas como medios de separación, entre otros [4, 5]. Además, y debido al renovado interés en los productos ambientalmente seguros (biomateriales), los ésteres de celulosa están siendo revaluados como una fuente natural de termoplásticos biodegradables [3]. Trabajos realizados por Reese [6], han demostrado la potencial biodegradabilidad de los acetatos de celulosa.

El AC es preparado comúnmente a partir de la celulosa natural, obtenida de fuentes maderables o del línter de algodón, ambos con un elevado contenido de α -celulosa (igual o superior al 95% en peso), mediante una reacción de acetilación con anhídrido acético [7]. No obstante, algunos estudios reportan la factibilidad de obtener acetato de celulosa a partir de pulpas cuyos contenidos de α -celulosa son más bajos que los empleados actualmente en el mundo, tales como las obtenidas a partir del bagazo de la caña de azúcar [8, 9].

El bagazo es un residuo del proceso de molienda y extracción de la caña de azúcar y está integrado fundamentalmente por fibras lignocelulósicas, por lo que constituye una importante fuente no maderable para la producción de

pulpa celulósica [7, 10]. La tabla 1 muestra los análisis químicos realizados a la celulosa obtenida a partir del bagazo de residuo industrial; mientras que, en la figura 1, se presentan los espectros de RMN ^1H de esta, junto a la celulosa del algodón. Obsérvese que, si bien la celulosa del bagazo contiene aproximadamente un 10% menos de β -celulosa que la obtenida a partir del algodón, existe una gran semejanza entre ambas, siendo posible la conversión de la primera en ésteres de celulosa.

La derivación de la celulosa en sus ésteres orgánicos se realiza por una razón fundamental: la celulosa, producto a la elevada concentración de enlaces por puente de hidrógeno, es muy poco soluble en la mayoría de los solventes comunes y, además, no puede ser transformada en fundido debido a que se descompone antes de que se alcance la fluencia. La conversión de la celulosa en sus ésteres, conduce a la obtención de materiales que pueden ser transformados mediante el equipamiento convencional utilizado para conformar termoplásticos [11].

Existen tres estrategias que permiten conseguir un AC termoplástico [12]: (i) adición de plastificantes de bajo peso molecular, (ii) formación de mezclas con otros polímeros y (iii) modificación química o entrecruzamiento del esqueleto polisacárido. Debido al bajo coste y a las facilidades de procesamiento que provee, la plastificación del acetato de celulosa con compuestos de bajo peso molecular como: ftalatos [9, 13], glicerol [14] o triacetino [15], constituye la vía más utilizada [16-21].

La plastificación de los polímeros y la evaluación de las propiedades, es un aspecto ampliamente estudiado [22, 23]; sin embargo, no se encuentran en la bibliografía reportes de trabajos que aborden el tema con el AC del bagazo de la caña de azúcar, lo que constituye el problema de la investigación. Se considera que el efecto producido por los plastificantes es el de un lubricante que disminuye las restricciones de movimiento existentes entre las cadenas de las macromoléculas. En consecuencia, la introducción de éstos en el seno de un polímero provoca la disminución de la viscosidad y el módulo elástico del fundido, disminuyendo la temperatura de transición vítrea (T_g), lo cual determina sus propiedades mecánicas y químico-físicas; que, a la postre, condicionan las posibilidades de aplicación del producto final [24].

En base a la amplia aplicación del acetato de celulosa, así como a sus potencialidades como material biodegradable se planteó como objetivo realizar la plastificación del AC del bagazo de la caña de azúcar, así como el estudio de los efectos que producen en sus propiedades los plastificantes dietilftalato (DEF) y trifenílfosfato (TFP) y el medio de mezclado (acetona).

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Para el estudio de los factores que intervienen en la formación de masas plásticas [7, 25], se utilizó AC del bagazo de la caña de azúcar, obtenido en un trabajo previo realizado por el grupo investigador [9, 26]. Como plastificantes se emplearon el Dietilftalato (DEF) y Trifenílfosfato (TFP), ambos con calidad de reactivo puro para análisis. El proceso de mezclado con los plastificantes se realizó en medio húmedo, utilizando acetona (99% de pureza, Merck) como disolvente.

Planeamiento de los experimentos

Atendiendo al número de factores que intervienen en la plastificación del AC, se decidió proyectar un diseño de experimentos 2^3 completo, tres variables a dos niveles cada una [27]. Como variables independientes se tomaron la cantidad de DEF, TFP y acetona utilizados en el proceso de plastificación. En la tabla 2 se muestran los niveles empleados para cada una de estas variables. Por cada unidad experimental se realizó una réplica, desarrollándose un total de 16 experimentos. Como variables respuesta se seleccionaron la tensión máxima, el módulo de elasticidad y el alargamiento a rotura, así como la densidad, absorción de agua, dureza Rockwell y la temperatura de ablandamiento Vicat.

Proceso de plastificación

En la formación de las masas plásticas [2] se mantuvo constante el peso del AC (11.4 g). Los aditivos, una vez disueltos en la acetona, se mezclaron manualmente en un mortero de porcelana a una temperatura de 25 °C hasta observar homogeneidad en la masa. Seguidamente se procedió a la extracción del disolvente, colocando las muestras en una estufa (DHG-9146A), a una temperatura de 50 °C durante 24 horas.

Propiedades Mecánicas

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo en un minitensiómetro Miniature Materials Tester (Minimat) de Polymer Laboratorios, a temperatura y humedad determinadas. El Minimat es un dinamómetro horizontal con velocidad regulable (desde 0.01 hasta 99.9 mm min⁻¹) controlado por software que permite el almacenamiento de datos y el trazado de las curvas tensión-deformación, simultáneamente a la realización del ensayo. La célula de carga permite fuerzas de hasta 200 N, pudiéndose realizar las experiencias desde temperatura ambiente hasta 150 °C. El máximo alargamiento que se puede alcanzar es del 900% (350% si se usa la cámara de calentamiento), cuando la distancia inicial entre mordazas es de 10 mm.

Los ensayos se realizaron con probetas rectangulares de 30×3 mm y espesores comprendidos entre 0,3-0,5 mm (normas ASTM D882 y D1708), determinándose la tensión máxima (σ_{\max} en MPa), el módulo de elasticidad (E en MPa) y el alargamiento a rotura (ϵ en %). En todos los casos, las probetas se obtuvieron mediante troquelado de películas, previamente conformadas en una prensa térmica de accionamiento hidráulico.

La dureza fue determinada en un Durómetro "Minor 69", según la norma ASTM D-785 en la escala R. Los ensayos para la determinación de la temperatura de ablandamiento Vicat, se realizaron según la norma ASTM D-1525 con carga de 1kg.

Ensayos Físicos

La densidad fue determinada por el método picnométrico, según la norma cubana NC: 30-24-82. Los ensayos de absorción de humedad fueron realizados por la NC: 30-14-82, utilizando probetas en forma de discos con un diámetro aproximado de 30 mm y 2 mm de espesor.

Análisis estadístico

A cada variable respuesta del diseño se le encontró la ecuación de regresión ajustada a su correspondiente data experimental, donde los valores de las variables independientes están especificados en sus unidades originales. Se determinaron, en todos los casos, la significación estadística de los factores y la de sus interacciones a través del análisis de varianza. Para todos los análisis se empleó el software STATGRAPHICS Plus para Windows, versión 2.1.

RESULTADOS DEL TRABAJO

A partir del análisis de los resultados experimentales (tabla 2), se encontraron las ecuaciones de regresión para cada una de las variables dependientes (tabla 3). Se estudió la significación de las variables independientes y sus interacciones a partir del análisis de varianza realizado con el software STATGRAPHICS Plus para Windows, versión 2.1.

La estimación se puede apreciar en las figuras que se obtienen para cada ecuación, donde se muestran los efectos en orden decreciente de magnitud, los que se discuten a continuación para cada variable dependiente. Es importante resaltar que la longitud de cada barra es equivalente al valor estadístico t para cada efecto. Aquellos factores y/o sus interacciones que excedan la **línea vertical** (valor teórico del estadígrafo t de Student) se consideran estadísticamente significativos. Por otra parte, y por razones obvias de espacio, sólo se muestran las figuras correspondientes a la tensión máxima y al módulo de elasticidad.

Tensión máxima:

A partir de los resultados experimentales y mediante un análisis de regresión lineal se obtuvo la ecuación de regresión, mostrada en la tabla 3. El análisis de varianza (figura 2), arrojó como resultado que sólo la *Acetona* y las interacciones *DEF*TFP*Acetona* y *DEF*Acetona* provocan cambios significativos en la tensión máxima, dentro de la región estudiada.

Módulo de elasticidad:

El análisis de varianza realizado a la ecuación de regresión (tabla 3) para el módulo mostró que ninguno de los factores provocó cambios significativos en el mismo, lo que se aprecia en la figura 3.

Alargamiento a rotura:

El análisis de varianza demostró que sólo el trifenilfosfato (TFP) provoca cambios significativos en la variable dependiente.

Densidad

Ninguno de los factores estudiados, así como tampoco sus interacciones, influyen significativamente en la densidad final del producto. No obstante, se observa cierta tendencia negativa provocada por la interacción *DEF*Acetona*, donde su aumento provoca una disminución de la densidad.

Absorción de agua

La interacción *TFP*Acetona* es la única que se considera estadísticamente significativa, pero en sentido general no existe una influencia importante en la absorción de agua.

Dureza Rockwell

Para esta variable se observa la influencia significativa de los tres factores estudiados así como de las interacciones *DEF*Acetona* y *TFP*Acetona*.

Temperatura de ablandamiento Vicat

La *acetona* es el único factor con una influencia significativa sobre la temperatura de ablandamiento Vicat, según el resultado que se obtiene a partir de la ecuación de regresión.

CONCLUSIONES

- En la plastificación del acetato de celulosa, las variaciones de DEF, TFP y cantidad de disolvente, no alteran apreciablemente las propiedades mecánicas del material
- Los resultados obtenidos demuestran que es posible la plastificación del AC a partir de celulosa de bajo GP, proveniente del bagazo de la caña de azúcar

BIBLIOGRAFÍA

1. Zugenmaier, P. (2004). *Characteristics of Cellulose Acetates*. Macromol. Symp. 208, 81-166.
2. Frigman, O.A. & Kostenko, T.I. (1987). *Obtención de masas plásticas de Acetato de celulosa*. Patente 979405. p. 1-5.
3. Glasser, W.G. (2004). *Prospects for Future Applications of Cellulose Acetate*. Macromol. Symp. 208, 371-394.
4. Bechard, S.R., Levy, L., & Clas, S. (1995). *Thermal, mechanical and functional properties of cellulose acetate phthalate (CAP) coatings obtained from neutralized aqueous solutions*. International Journal of Pharmaceutics. 205-213.
5. Mohanty, A. K., Misra, M. & Hinrichsen, G. (2000). *Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview*. Macromolecular Materials Engineering, 276(277), 1-24.

6. Reese, E. T. (1957). Biological Degradation of Cellulose Derivatives. *Industrial and engineering chemistry*, 49(1), 89-93.
7. Kennedy, J.F., Phillips, G.O. & Williams, P.A. (1990). *Cellulose source and exploitation*. London : Edición E. Horwood.
8. Aguilar, G. (1970). *Trabajo Preliminar sobre la obtención de acetato secundario de celulosa de bagazo*. En: Conferencia ATAC (pp. 3-15).
9. García Arias, J. M., Pérez Rodríguez, A., Dorado Lout, J., Fonseca, M. (1989). *Estudio de los factores que intervienen en la formación de masas plásticas de Acetato de Celulosa*. En: Informe de Resultado Parcial del Contrato Económico del PR 549 del ISTH con la UIP de la Celulosa del Bagazo Cuba 9. (pp. 23-31).
10. Noa Silverio, H. (1981). *Consideraciones económicas de los derivados de la caña de azúcar*. Cuba Azúcar, jul.-sep., 3-52.
11. Edgar, K.J., Buchanan, C. M., Debenham, J.S. (2001). *Advances in cellulose ester performance and application*. *Progress in Polymer Science*, 26, 1605-1688.
12. Warth, H., Mulhaupt, R, & Schatzle, J. (1997). *Thermoplastic Cellulose Acetate and Cellulose Acetate Compounds Prepared by Reactive Processing*. *Journal of Applied Polymer Science*, 64, 231–242.
13. Ceccorulli, G., Pizzoli, M. & Scandola, M. (1993). *Effect of a Low Molecular Weight Plasticizer on the Thermal and Viscoelastic Properties of Miscible Blends of Bacterial Poly(3-hydroxybutyrate) with Cellulose Acetate Butyrate*. *Macromolecules*, 26, 6722-6726.
14. Chielhi, E. & Solaro, R. (1996). *Biodegradable Polymeric Materials*. *Advanced Materials*, 8(4), 305-313.
15. Edgar, K.J., Arnold, K.MBlount, W.W., Lawniczak, J.E. & Lowman, D.W. (1995). *Synthesis and Properties of Cellulose Acetoacetates*. *Macromolecules*, (28) 4122-4128.
16. Bindschadler, C., Gurny, R. & Dolker, D. (1989). *Journal of Applied Polymer Science*, 37, 173.
17. Eirich, F.R. (1958). *Rheology Theory and Applications*. New York : Academic Press Inc.
18. Howell, C.J., McWilliams, D.R. & Steiner. T.L. (1987). Eur. Pat. 244, 208 A2. p.p. 1-9

19. Jureviciute, A., Kubaitis, Z. & Chalykh, A.E. (1990). *Cellulose derivatives with low DS*. European Polymer Journal, 26, 929.
20. Mark, H.T. & Bikales, N.M. (1977). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. New York : Interscience.
21. Newman, P. (1989). *Polymer Blends*. Vol. II., San Diego : Academic Press.
22. Bower, D.I. (2002). *An Introduction to Polymer Physics*. Cambridge : Cambridge University Press.
23. Brydson, J.A. (1999). *Plastics Materials*. Vol. 9. Butterworth-Heinemann.
24. Mandelkern, L. (1985). *The relation between structure and properties of crystalline polymers*. Polymer Journal, 17(1), 337-350.
25. Krassig, H.A. (1993). *Cellulose: structure, accessibility and reactivity (Polymer monographs. v. 11)*. Gordon and Breach Science publishers.
26. García, J. M., Pérez Rodríguez, A. (1987). *Estudio sobre el proceso de Obtención de Plásticos del Acetato de Celulosa*. Holguín.
27. López, R. (1988). *Diseño estadístico de experimentos*. La Habana : Ed. Científico Técnica.

Síntesis curricular de los Autores

- Angel Tomás Pérez-Rodríguez

Profesor Titular; Dr. C.

Grupo de Investigación de Materiales y ambiente. Dpto. Física-Química-Electrónica Facultad de Ciencias Agropecuarias. Universidad de Holguín.

E-mail: aperez@facing.uho.edu.cu

- Marcos Antonio Batista-Zaldivar

Profesor Instructor. Licenciado en Física

Grupo de Investigación de Materiales y ambiente. Dpto. Física-Química-Electrónica Facultad de Ciencias Agropecuarias. Universidad de Holguín.

E-mail: tonybz@facing.uho.edu.cu

- Julio César Velásquez-Infante

Profesor Asistente; Dr. C.

Grupo de Investigación de Materiales y ambiente. Dpto. Física-Química-Electrónica Facultad de Ciencias Agropecuarias. Universidad de Holguín.

E-mail: jvelazquez@facing.uho.edu.cu

- José Manuel García-Arias

Profesor Auxiliar; MSc.

Dpto. Educación a Distancia. Vicerrectoría de Universalización. Universidad de Holguín.

E-mail: jmgarcia@vru.uho.edu.cu

Fecha de Recepción: 10 de junio 2013

Fecha de Aprobación: 20 de diciembre 2013

Fecha de Publicación: 27 de enero 2014