

CARACTERIZACIÓN DE LA CELULOSA PROVENIENTE DEL LODO PAPELERO Y SU ESTERIFICACIÓN^a

CHARACTERIZATION OF CELLULOSE FROM PAPER SLUDGE AND ITS ESTERIFICATION

HENRY LABRADOR^{b*}, STEFFANY OSTO^b

Recibido 1-03-2021, aceptado 26-06-2021, versión final 28-06-2021.

Artículo Investigación

RESUMEN: El tratamiento de efluentes de la industria de papel suave, genera un residuo denominado “lodo”, el cual es una mezcla de caolín y de fibras de celulosa. Debido a la importancia tanto biológica como comercial que este carbohidrato posee, se realizó la separación de la celulosa del lodo papero para su caracterización y su modificación por una reacción de esterificación, encontrándose que el porcentaje másico presente de celulosa en el lodo papero fue de 33 % (m/m), lo cual hace factible su obtención a partir de este residuo orgánico, en el análisis semicuantitativo de la superficie por MEB-EDX, se encontró presencia de cloruro debido al método usado para su obtención, en el cual se usó hipoclorito de sodio. A la celulosa se le realizó reacción de esterificación, obteniéndose el acetato de celulosa (monoéster), el cual fue comprobado por el FTIR y por su solubilidad en diclorometano.

PALABRAS CLAVE: Celulosa; esterificación; lodo; acetato; papero.

ABSTRACT: The treatment of effluents in the soft tissue paper industry generates a residue known as “mud”, which consists in a mixture of kaolin and cellulose fibers. Due to the biological and commercial importance this carbohydrate possess, the paper mud was separated for its characterization and modification through an esterification reaction, finding that the cellulose mass percentage in the paper mud was 33 % (m/m), which means the obtention of this organic residue is viable; In the semiquantitative analysis of the surface by SEM-EDX, the presence of chloride was found due to the method used to obtain it, in which sodium hypochlorite was used. An esterification reaction was carried out on the cellulose, obtaining the cellulose acetate (monoester), which was verified by the FTIR and for its solubility in dichloromethane.

KEYWORDS: Cellulose; esterification; sludge; acetate; papermaker.

^aLabrador, H. & Osto, S. (2021). Caracterización de la celulosa proveniente del lodo papero y su esterificación. *Rev. Fac. Cienc.*, 10(2), 67–81. DOI: <https://doi.org/10.15446/rev.fac.cienc.v10n2.94003>

^bLaboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados, Departamento de Química, Facultad Ciencias y Tecnología, Universidad de Carabobo. Venezuela.

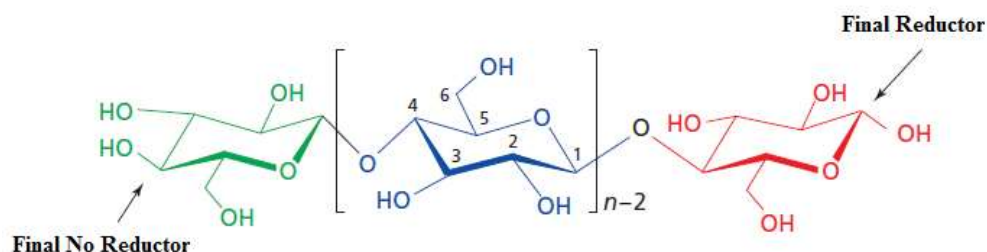
* Autor para la correspondencia: hjlabrad@uc.edu.ve

1. INTRODUCCIÓN

La celulosa es el principal componente de la mayoría de las fibras naturales, tales como algodón, lino, cáñamo, yute, etc (Lima & Borsali, 2004; Tayeb *et al.*, 2018; Habibi *et al.*, 2010). Este biopolímero representa cerca de un tercio de los tejidos vegetales y puede regenerarse mediante fotosíntesis. La composición química de las fibras naturales, varía en función del tipo y del origen de la fibra. Contienen principalmente distintas proporciones de: celulosa, hemicelulosa, pectina y lignina. Usualmente, la composición está dada por un 60 y 80 % de celulosa y hemicelulosa, entre 5 y 20 % de lignina hasta un 5 % de pectina y agua. Además, las fibras contienen bajos porcentajes de cera (Madsen & Gamstedt, 2013; Ummartyotin & Manuspiya, 2015). En relación a la microestructura, las fibras naturales están formadas por microfibrillas de celulosa embebidas en una matriz de lignina (amorfa) y hemicelulosa (semicristalina) (Madsen & Gamstedt, 2013). A su vez, las microfibrillas se encuentran fuertemente unidas entre sí por puentes de hidrógeno, por lignina y la presencia de pectina. Estas microfibrillas de celulosa, están formadas por regiones amorfa y cristalina. Ellas son las principales responsables de las propiedades mecánicas de las fibras naturales. Los dominios cristalinos de las microfibrillas de celulosa tienen excelentes propiedades mecánicas, con un módulo elástico del orden de 150 GPa, mayor que el módulo elástico de las fibras de vidrio 85 GPa y de aramida 65 GPa. (Abduk *et al.*, 2016; Morán, 2008).

Por su parte, el tratamiento de efluentes de la industria de papel suave, genera un residuo denominado “lodo”, el cual es una mezcla de sustancia orgánica e inorgánica en diferentes cantidades dependiendo del origen de la fibra de la celulosa y del método de su producción (Lekha *et al.*, 2017; Morán, 2008), estos lodos son generalmente: celulosa, hemicelulosa, lignina, aditivos del papel, caolilita (arcilla), carbonato de calcio (CaCO_3), metales pesados (Gallardo *et al.*, 2010), estos lodos papeleros en la mayoría de los casos son incinerados (Monte *et al.*, 2009). Las características químicas estos lodos, muestran una gran fuente de celulosa (Ochoa de Alda, 2008), dando un gran valor y pueden usarse para su obtención y modificación por reacciones químicas. Gilbril *et al.* (2018), utilizando celulosas provenientes del lodo papelerero, las convirtieron en nanocelulosa cristalina, dando un alto potencial para funcionalizarla, en donde la estabilidad térmica es deseable, esto con un costo de producción menor haciéndolo económicamente viable.

De acuerdo al contenido de celulosa existente en estos lodos, una extracción de ésta para su modificación química, resulta ser innovador y aplicativo en diversos procesos a nivel industrial, además de favorecer la reutilización óptima de estos lodos y darle valor agregado. Tal es el caso del acetato de celulosa, el cual posee diversas aplicaciones como: artículos del hogar, productos de alta absorbencia, producto de higiene femenino, cigarrillos, productos quirúrgicos, entre otros. Es por ello, que esta investigación se extrajo la celulosa de los residuos papeleros, caracterizándola fisicoquímicamente, análisis espectroscópico, Microscopia de Barrido y Difracción de Rayos X, para posteriormente aplicar una esterificación sobre ella y verificar el cambio en sus propiedades fisicoquímicas y con esto poder comprobar la viabilidad de la síntesis en las condiciones de laboratorio.

Figura 1: Estructura molecular de la celulosa (Wertz *et al.*, 2010)

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Estructura de la celulosa

La molécula de celulosa es un biopolímero lineal de unidades de glucopiranosas D-anhidro, unidos entre sí por enlaces β -1,4-glicosídicos. La numeración convencional de los átomos de carbono en el anillo, se muestra en la Figura 1, se emplean para describir los constituyentes de la estructura molecular de la celulosa, como: dos átomos de oxígeno unidos en C1, hidroxilos en C2 y C3, un átomo de oxígeno unido en C4 y un grupo hidroximetilo en C5. Las posiciones 1 y 4, están implicados en la unión entre unidades. O1 en la formación del enlace glucosídico, O5 corresponde al heteroátomo del anillo, O2 y O3 alcoholes secundarios y O6 en el alcohol primario. C1 es un centro de acetal a lo largo de toda la cadena, excepto para el extremo de la derecha, donde se trata de un hemiacetal con propiedades reductoras. De este modo la celulosa, tiene un extremo reductor que contiene un hemiacetal no sustituido, y uno no reductor final que contiene un grupo hidroxilo adicional en C4 (Wertz *et al.*, 2010; Ummartyotin & Manuspiya, 2015).

Las moléculas de celulosa tienden a formar puentes de hidrógeno intramoleculares (entre las unidades de glucosa de la misma cadena) e intermoleculares (entre unidades de glucosa de cadenas adyacentes), al primer tipo de interacciones, se le atribuye la cierta rigidez de cadenas unitarias y la segunda de la formación de la fibra vegetal, es decir, los biopolímeros de celulosa, se alinean formando microfibrillas, las cuales forman las fibrillas que se ordenan para formar las paredes celulares de fibra. En estos haces o microfibrillas, algunas áreas se creen estar ordenadas, paralelas entre sí y reducidamente empacadas, las cuales poseen un arreglo similar al de un cristal (Krassig, 1993). En otras zonas, por su parte, las moléculas dentro de las fibrillas están desarregladas y su ajuste es por azar. Dado que las zonas cristalinas compactas son más tenaces que las áreas no cristalinas o amorfas, estas son más resistentes al ataque químico (Carreño & Murcia, 2005).

Debido a su cristalinidad, es dificultosa disolver la celulosa en disolventes comunes, pero su modificación por reacciones química dependiendo de su grado de sustitución lo hace soluble en los disolventes (Deng *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2007), los grupos hidroxilos de una molécula de celulosa, se adosan muy íntimamente frente a los de una molécula vecina. Estas cadenas de celulosa, se soportan entre sí por fuerzas secundarias, algunas de las cuales se les conceden a las fuerzas de Van der Waals y otras a los puentes de hidrógeno.

Aunque las primeras son más pequeñas en resistencia que las segundas, a ellas se deben en parte las sorprendentes propiedades de resistencia a las fibras de celulosa. Es en las zonas amorfas de estas fibrillas en donde se experimenta la actividad química de la celulosa; el acceso de reactivos a las regiones cristalinas se hace tardío y complicado. A estas zonas se le atribuye la alta firmeza de la fibra, a las áreas amorfas se les puede atribuir la elasticidad y la disposición de hinchamiento, particularidades éstas de la celulosa (Carreño & Murcia, 2005).

2.2. Reacciones de sustitución

Las reacciones de sustitución en la celulosa, ocurren en los grupos hidroxilos. Los derivados de celulosa contienen una alta proporción de grupos hidroxilos y las propiedades de los derivados varían con el porcentaje de sustitución de estos grupos. Esta sustitución ocurre principalmente por la accesibilidad en la fibra y pocos grupos hidroxilos pueden ser sustituidos, mientras que otros quedan intactos (Carreño & Murcia, 2005). Las fibras de celulosa están presentes en un medio que no favorezca su hinchamiento, las reacciones de sustitución se limitaran a las superficies. Si por el contrario las fibras de celulosa se encuentran en un medio que favorezca su hinchamiento, expandiendo sus superficies internas, será sustituida mayor cantidad de grupos hidroxilos (Liu *et al.*, 2021; Kondo, 1997; Habibi *et al.*, 2010).

Los grupos hidroxilos en las moléculas de celulosa, pueden ser esterificados o eterificados, sin embargo los éster de celulosa reportado más comunes son los monoéster, lo que puede dar restricciones en algunas aplicaciones, la mezcla de éster puede compensar los inconvenientes del monoéster. Tres de los éster celulosa más comunes son los acetato butirato de celulosa (ABC), acetato propianato de celulosa (APC) (Chen *et al.*, 2007; Kang *et al.*, 2012; Huang *et al.*, 2016) y acetato de celulosa (AC), tienen numerables ventajas, son solubles, estructuras estables y son resistente a la luz y al calor, son transparentes y son utilizados en muchas aplicaciones (Kang *et al.*, 2012).

La reacción de acetilación se deja transcurrir durante el tiempo necesario, para sustituir casi a totalidad los tres grupos hidroxilo en cada uno de la unidad D-anhidro glucosa con grupos acetilo (véase Figura 2). El triacetato de celulosa plazo, o simplemente triacetato, se puede utilizar como una descripción genérica de la fibra en la que al menos 92 % de los grupos hidroxilo son acetilados. Es aislado y procesado, o se hidroliza para formar el acetato de celulosa secundario, con un grado de sustitución de aproximadamente 2,4. El triacetato de celulosa es sintetizado por tres procesos, de los cuales el proceso de disolución es el más común. En este método de acetilación, se lleva a cabo con anhídrido acético usando ácido acético glacial como disolvente. El proceso de disolución con un disolvente específico es el segundo proceso más común, en el que está sustituido en su totalidad o parte del ácido acético y se utiliza como un disolvente diclorometano para el triacetato formado (ver Figura 2). Con respecto a las propiedades del material, el acetato de celulosa y el acetato de triacetato secundario, adoptan buenas propiedades mecánicas y una buena estabilidad en condiciones atmosféricas y resistencia al agua. La descomposición entre 225 y 250 °C para el acetato secundario y por encima de 300 °C para el triacetato primario (Liu *et al.*, 2021).

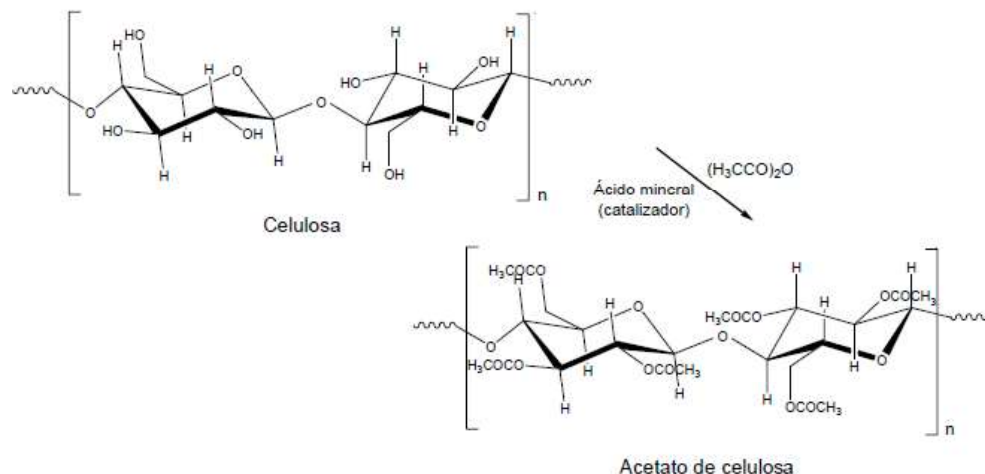


Figura 2: Reacción de acetilación de la celulosa (Carreño & Murcia, 2005)

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Descripción de la muestra

Lodo paplero donado por una empresa manufacturera de papel.

3.2. Descripción de celulosa patrón

Cellulose 764-098. Leco Corporation. 3000. Lakeview Avenue (aspecto de algodón).

3.3. Obtención de celulosa del lodo paplero

Se realizó empleando la técnica de pulpeo, la cual constó primeramente de una hidrólisis ácida suave con ácido nítrico (HNO_3) al 0.5 % m/v durante 1 h, bajo agitación constante con 20 g de muestra; seguida de un lavado con HNO_3 . Posteriormente, se realizó una cloración con hipoclorito de sodio ($NaClO$) al 3.5 % m/v, seguido de uno lavados con agua destilada hasta la neutralidad; posteriormente se efectuó una extracción alcalina con hidróxido de sodio ($NaOH$) al 5 % m/v en agitación por 1 h y por último se ejecutó el blanqueo con una disolución de $NaClO$ al 1 % m/v, con agitación continua por 1 h y un lavado final hasta pH neutro. El producto obtenido se llevó a una estufa por 30 min a 100°C y posteriormente se pesó (López & Arroyo, 2003). El porcentaje de celulosa del lodo paplero obtenida, se determinó a partir de la ecuación (1)

$$\% \text{ Porcentaje de celulosa} = \frac{\text{masa de celulosa}}{\text{masa de lodo}} \times 100 \quad (1)$$

3.4. Caracterización de celulosa

Los procedimientos que se describen a continuación, se le realizaron a la celulosa del lodo paplero (CLP) y a la celulosa patrón (CP).

3.4.1. Contenido de humedad

Se pesó cierta cantidad de muestra y se procedió de acuerdo a lo descrito por Carreño & Murcia (2005). Se determinó la cantidad de humedad de acuerdo a la ecuación (2).

$$\% \text{ Humedad} = \frac{\text{peso muestra inicial} - \text{peso muestra seca}}{\text{peso muestra inicial}} \times 100 \quad (2)$$

3.4.2. Contenido de cenizas

Se pesó cierta cantidad de muestra y se procedió de acuerdo a lo descrito por Carreño & Murcia (2005). Se determinó la cantidad de cenizas de acuerdo a la ecuación (3).

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{\text{peso residuo final}}{\text{peso residuo seco}} \times 100 \quad (3)$$

3.4.3. Solubilidad

Se realizó la prueba de solubilidad con los siguientes disolventes: ácido fosfórico (H_3PO_4) concentrado, ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (98 %m/v), hidróxido de sodio ($NaOH$) al 5 y 20 % m/v, cloroformo ($CHCl_3$), éter metílico (CH_2O_2), *n*-heptano (C_7H_{16}), ácido acético (CH_3COOH) glacial, ácido nítrico (HNO_3) concentrado (53 %m/v), ácido clorhídrico (HCl) concentrado (35 %v/v) y agua destilada.

3.4.4. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier

Se realizó el análisis empleando la metodología para muestras sólidas (elaboración de pastilla con KBr) en un Espectrómetro infrarrojo Nicolet Impact 410 con transformada de Fourier ($FTIR$) (Impact TM 410 $FT - IR$).

3.4.5. Difracción de rayos

Difractómetro de rayos X (DRX) (Rigaku Corporation, The woodlands, TX, USA). El DRX usó radiaciones de $CuK\alpha$ como fuente de rayos X. Las intensidades se midieron en un intervalo de 5 a 90 grados de 2θ . El instrumento opera a 40kV y 444 Ma con un tamaño de paso 0,02 grados y tiempo de medición de 2.0 grado por minuto, fue realizado tanto la CLP y la CP .

3.4.6. Microscopía electrónica de barrido

Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido con Detector de Energía Dispersiva de rayos X ($SEM - EDX$) (estudio micrográfico y análisis semicuantitativo superficial) marca FEI Quanta 250 FEG.

3.5. Síntesis de acetato de celulosa

Se pesaron 4.5 g de celulosa en un matraz Erlenmeyer. Luego se vertieron anhídrido acético ($C_4H_6O_3$) y H_3PO_4 en relación 3.7 : 1 (v/v) respectivamente, bajo un baño de hielo. Se llevó a un baño térmico durante 5 h bajo agitación constante a un intervalo de temperatura entre 60 y 80°C. Al terminar la reacción, se dejó que alcanzara temperatura ambiente y se vertió agua destilada para favorecer la precipitación del acetato. Se realizaron lavados con agua destilada, hasta obtener un pH de 7 y luego se llevó a estufa a 105°C durante 30 min aproximadamente. Seguidamente, se purificó el éster de celulosa, empleando cloroformo ($CHCl_3$). Finalmente, se pesó el éster obtenido (Carreño & Murcia, 2005; Adebajo & Frosto, 2004), este procedimiento se realizó por triplicado y también fue realizado a una celulosa comercial (patrón).

3.6. Caracterización de acetato de celulosa

Se determinó contenido de humedad, cenizas, solubilidad, *FTIR*, *DRX* y *SEM – EDX*, empleando los mismos procedimientos que se le aplicaron a la celulosa.

3.6.1. Determinación de acidez libre

Se pesaron 1 g de acetato de celulosa y se vertió 30 mL de agua hervida, se tapó y se dejó en reposo por 3 h; luego se filtró. Se tituló el filtrado con una disolución de 0.01 N de *NaOH*, usando fenolftaleína como indicador. Se empleó un blanco de determinación sobre agua, usando el mismo volumen como se usa en la extracción de la muestra. Los resultados se expresaron como porcentaje de ácido acético libre, determinándose de acuerdo a la ecuación (4) (Carreño & Murcia, 2005).

$$\%AA = \left(\frac{MB(VB - VBL)}{VA} \right) \times MM \times 0.001 \times \left(\frac{1}{d} \right) \times 100 \quad (4)$$

Donde: AA = Ácido libre

MB = molaridad de disolución de *NaOH*

VB = mililitros de disolución de *NaOH* adicionados a la muestra

VBL = mililitros de disolución de *NaOH* adicionados al blanco

MM = masa molar de ácido acético (60.02g/mol)

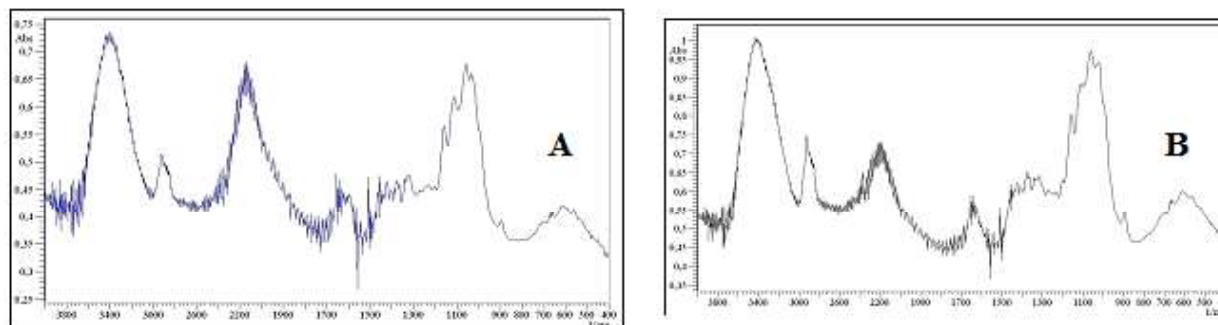
d = densidad de ácido acético (1.049g/mL)

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1, se presentan los porcentajes de celulosa de lodo paplero, humedad y cenizas de la *CLP* y *CP*. También se muestra que el porcentaje de *CLP* fue de 33 %, un valor alto para provenir de un residuo de la industria paplera, lo que lo hace viable para la obtención de *CLP* a nivel industrial, lo que se puede brindar al mercado una alternativa de aprovechamiento de estos residuos papleros. El porcentaje de humedad fue de 8.2 % siendo más alto con respecto *CP*, lo que indica que debe presentar más zonas amorfas que

Tabla 1: Porcentaje (%) de celulosa, de humedad y de cenizas de la celulosa del lodo paplero y celulosa patrón.

Muestra	% de celulosa (± 1) %m/m	% de humedad (± 0.5) %m/m	% de cenizas (± 0.2) %m/m
CLP	33 ± 1	8.2	1.1 ± 0.1
CP	—	3.9	1.0 ± 0.2

Figura 3: Espectro de *FTIR* de la A) *CLP* y B) *CP*. Fuente: Elaboración propia.

la *CP*, lo que puede quedar más agua ocluida entre su red de celulosa, el porcentaje de ceniza es bajo dando que la presencia de inorgánico es baja y es similar al patrón, se puede indicar que este porcentaje de inorgánico es asociado a la celulosa, lo que confirma que el procedimiento de obtención de la celulosa fue efectivo.

Las muestras *CP* y *CLP* fueron evaluadas con diferentes disolventes, se observó que la *CLP* presenta el mismo comportamiento de solubilidad que la *CP*, las celulosas son biopolímeros poco solubles en pocos los disolventes. Este ensayo de solubilidad se realizó también con temperatura, observando que ocurrió reacción con los ácidos (HNO_3 y HSO_4) presentado ambas celulosa el mismo comportamiento, esto nos confirma mucha sus semejanza entre las dos celulosas. En el caso cuando se usó agua caliente como disolvente se observa una diferencia, la *CP* presentó un mayor hinchamiento y este se debe a diferencias en la zona amorfa de la celulosa; este efecto se puede incrementar por la acción de la temperatura, a causa de que el desorden entrópico aumenta, acercando en mayor medida a las moléculas de agua (Woodins, 2003; Klemm *et al.*, 1998).

En la Figura 3, se observan los espectros de *FTIR* obtenidos de la *CLP* y *CP*. Ambos espectros de *FTIR* presentados en las Figuras 3 A y B, son semejantes, en la zona entre 1500 y 700 cm^{-1} representa la huella dactilar, se encuentra que son muy parecidos, lo que indica que el producto obtenido del lodo paplero es celulosa. Entre 3600 y 3200 cm^{-1} es el estiramiento de los grupos $O-H$ (alcohol), entre 3000 y 2850 cm^{-1} estiramiento asimétrico y simétrico del $C_{sp^3}-H$ (alcanos), entre 1200 y 1050 cm^{-1} estiramiento $C-O$ (alcohol), (Youssef *et al.*, 2012), estos son los grupos funcionales presente en la celulosa (ver Figura 3).

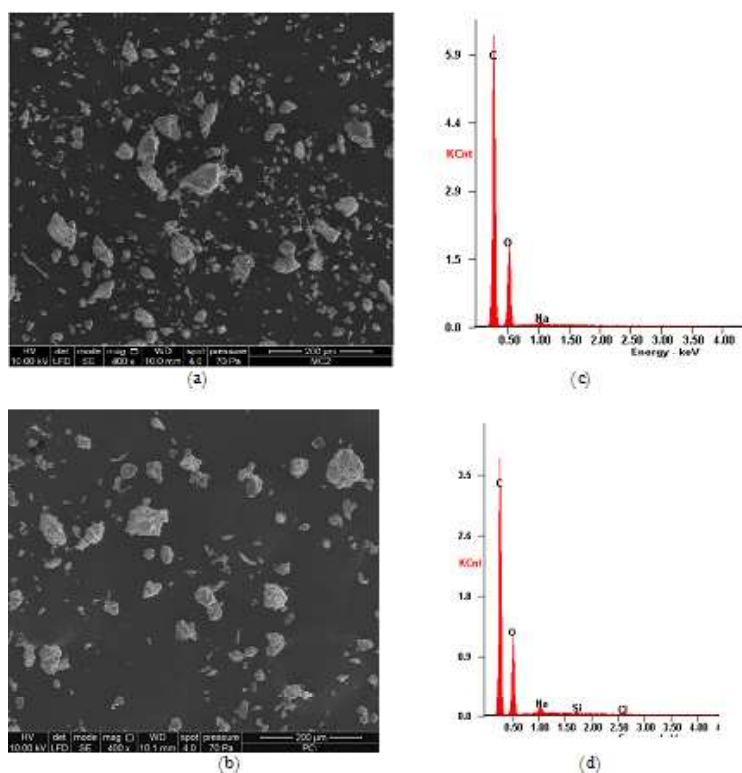


Figura 4: Micrografía SEM de la Celulosa: a) CLP y b) CP, y espectro de EDX de las muestras: c) CLP y d) CP. Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 4 se muestran las imágenes de las celulosas obtenidas con el MEB a un aumento de 400X. En las Figuras 4 a y b, se observa una diferencia en la distribución de las partículas de las celulosas de tamaños, observando una mejor distribución de tamaño en la CP, como se indicó anteriormente esto se debe a dos posibles causas al origen de la biomasa y al proceso de obtención de la celulosa, pero tiene semejanza en su apariencia.

En las Figuras 4 c y d, se muestran los espectros de EDX de las celulosas, en ambas presentan: carbono, oxígeno y sodio, dando semejanza, la diferencia se presenta que es detectado los elementos silicio y cloro, que sólo está presente en la CLP esto se debe al origen de la biomasa, y del proceso de blanqueo que se utilizó, que fue usado el NaOCl aportando el cloro a la celulosa, en el caso de la obtención de la CP no se usó este oxidante.

En la Figura 5 se muestra los difracción de Rayos X de la CP y CLP. En la Figura 5 se muestran las difracción de Rayos X, obtenidas para la CP y CLP, observándose picos cristalinos definidos, alrededor de $2\theta = 22$ y no se observa un doblete en $2\theta = 22$ (Klemm *et al.*, 2005), ambas difracciones son semejantes, indicando que la celulosa obtenida desde el lodo paplero presenta una cristalinidad parecida al CP, en este

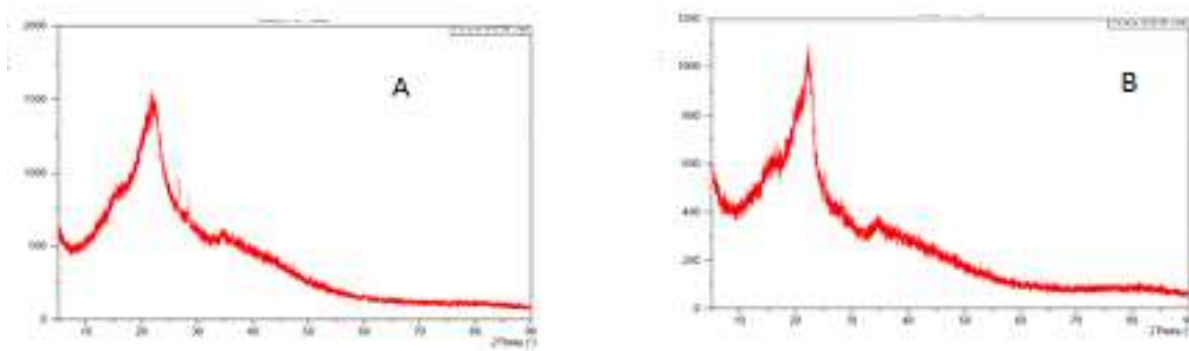


Figura 5: Patrón de Difracción de Rayos X de la A) CP y B) CLP. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 2: Porcentaje de humedad, de cenizas y masa del ACP y ACLP.

Muestra Acetato	% de humedad ($H \pm 0.4$) %	% de cenizas ($C \pm 0.2$) %
ACP	10.8	0.7
ACLP	9.8	0.8

caso dando una celulosa tipo I (Sebe *et al.*, 2013), la celulosa presenta cristalinidad en su estructura contrario a la hemicelulosa y la lignina, los cuales son amorfas, la celulosa presenta una estructura cristalina debido a los enlaces de hidrógenos y las interacciones de Van der Waals (Zhang & Lynd, 2004). Este resultado indica que la biomasa usada y el proceso de obtención es muy efectivo, para obtener una celulosa semejante a un patrón comercial.

En la Tabla 2 se muestran los valores de humedad y cenizas de los acetatos: acetato de la celulosa patrón (ACP) y del acetato de la celulosa del lodo papelerero (ACLP), fueron obtenidos por la reacción de esterificación.

En la Tabla 2, se puede destacar un incremento de humedad con respecto a las obtenidas en ambas celulosas (ver Tabla 1). Lo cual puede atribuírsele a la posible disminución del grado de polimerización por las condiciones de acidez de la reacción; con lo cual favorece a que la muestra adopte mayor susceptibilidad a absorber humedad del medio a causa del posible aumento de las regiones amorfas (Isogai & Atalla, 1991). En cuanto al porcentaje de cenizas, es evidente la disminución del mismo con respecto a la celulosa (véase Tabla 1), lo cual sugiere que más del 90% del producto obtenido se encuentra libre de material inorgánico y en consecuencia prevalece la composición orgánica del mismo. Por otra parte, se puede destacar el incremento del porcentaje de humedad en el ACP, siendo semejante al acetato de ACLP.

En la Figura 6 se presenta el posible mecanismo planteado de la esterificación de la celulosa (Takeuchi &

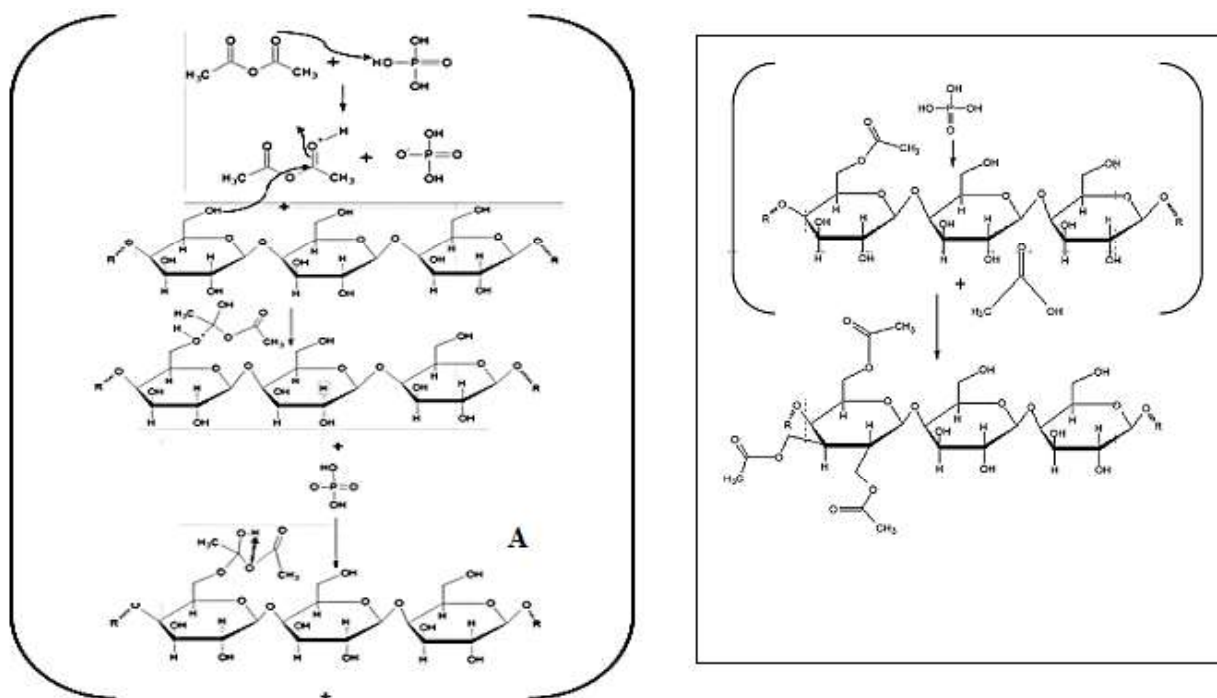


Figura 6: El mecanismo de reacción de la acetilación de la celulosa. Fuente: Elaboración propia.

Takasu, 2019).

En el mecanismo de reacción (véase Figura 6), se detalla que en primer lugar ocurre la protonación del grupo acetilante (anhídrido acético) en el que se incrementa el carácter electrofílico del compuesto; seguidamente se produce el ataque nucleofílico por el grupo $-OH$ del C6 de la celulosa siendo el más reactivo; para generar un intermediario con densidad de carga positiva, que rápidamente es neutralizada por la base conjugada del ácido fosfórico, formando A. Posteriormente, A en medio ácido y en presencia de calor, produce la reacción de eliminación de manera concertada en el que el par electrónico del oxígeno, que forma parte del enlace de acetato produce una reacción ácido-base con el protón del grupo $-OH$, generando la ruptura del enlace y finalmente se libera al ácido acético formado (CH_3COOH) (véase Figura 4). La función que cumple el H_3PO_4 es de agente hinchador, ya que por su carácter polar favorece al hinchamiento interacristalino de la celulosa, para que pueda ingresar de manera efectiva el grupo acetilante ($C_4H_6O_3$), propiciar en gran medida el carácter electrofílico de este grupo y hacerlo más susceptible al ataque nucleofílico del grupo $-OH$ de la celulosa, la reacción de esterificación vuelve a ocurrir aumentando el grado de sustitución de la celulosa.

Se evaluó la solubilidad de los productos obtenidos de la esterificación de las *CP* y *CLP*, se determinó que ambas fueron solubles en diclorometano (CH_2Cl_2), indicando que ocurrió la reacción, debido que se pudo disolver en un disolvente orgánico, en donde la celulosa es insoluble, esto nos dice que ocurrió una modifi-

Tabla 3: Porcentaje de ácido acético libre en el acetato de celulosa del lodo paplero y en el patrón.

Muestra	% AA ± 0.009
ACL <i>P</i>	0.102
ACP	0.058

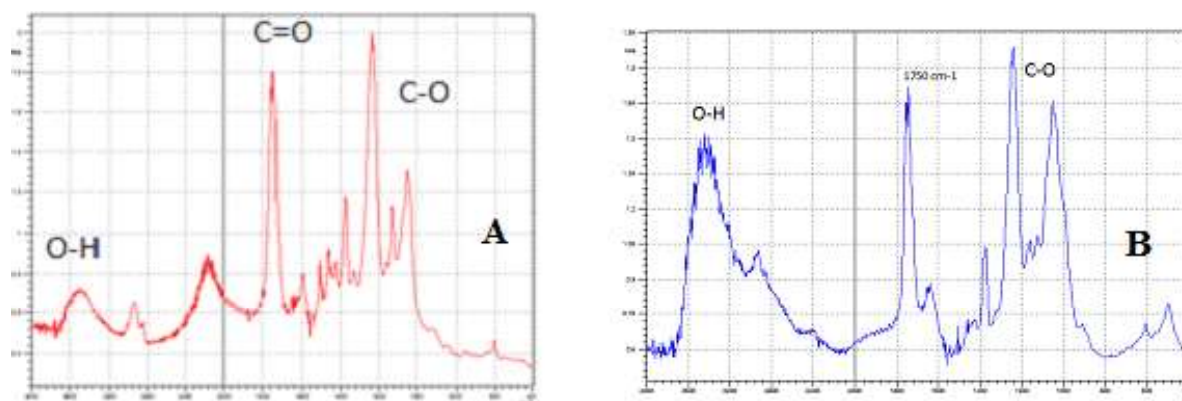


Figura 7: Espectro de FTIR: A) ACLP y B) ACP. Fuente: Elaboración propia.

cación de la estructura, favoreciendo su interacción con el disolvente. Además, los productos ACP y ACLP reaccionan con el HNO_3 y el H_2SO_4 , nos comprueba que hubo una modificación de la estructura de la celulosa producto de la esterificación.

En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos de acidez libre (AA) tanto del ACLP y ACP. También se nota la diferencia en la cantidad de ácido acético libre presente los ACP y ACLP, obteniéndose un valor mayor para la ACLP, esto indica que el proceso de esterificación fue diferente alcanzando grados de sustitución no iguales, lo cual sugiere que según la fuente de origen de la celulosa de partida, además, de sus características morfológicas pueden haber sido factores influyentes en la reacción de esterificación. Sin embargo, con los valores obtenidos de acidez libre pudiese concluirse que gran parte de la celulosa de partida tanto del lodo paplero como del patrón fueron acetilados, y que parte de ese porcentaje obtenido se debe a la hidrólisis espontánea del agente acetilante ($C_4H_6O_3$), a CH_3COOH .

En la Figura 7, se muestran los espectros de infrarrojo del ACLP y ACP. En las Figuras 7 A y B, se muestran los espectros de FTIR, donde se observa una banda entre 1780 y 1720 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento de grupo $-C=O$ del grupo éster, y a una banda entre 1200 y 1100 cm^{-1} corresponde el estiramiento del $C-O$ del grupo éster (Bolin *et al.*, 2015), el FTIR está demostrando que se obtuvo el acetato de celulosa, ambos espectros presentan diferencias en las intensidades de las bandas, esto se debe a diferencias en su grado de sustitución, producto en la materia de partida que es la celulosa, la cual depende de la biomasa

utilizada y del procedimiento de su obtención teniendo incidencia en la reacciones de sustitución.

5. CONCLUSIONES

El lodo paplero presentó un alto porcentaje de celulosa, indicando como una excelente fuente para la obtención de celulosa, biopolímero muy utilizado en la industria. El espectro de *FTIR* presentó las señales características de los grupos funcionales presentes en la celulosa y el *DRX* indicó que es una celulosa Tipo I la que se obtiene de lodo paplero. El *SEM – EDX* nos confirma que presenta una polidispersidad de tamaños en la celulosa y el espectro nos indica la presencia de los elementos *Si* y *Cl* los cuales son producto de su origen de la biomasa y del proceso de obtención. El espectro de *FTIR* del acetato de celulosa mostró la banda característica de estrechamiento $-C=O$, indicando que se obtuvo la esterificación y su solubilidad en un disolvente polar.

Referencias

- Abduk, H., Davoudpour, Y., Saurabh, C., Hossain, M., Adnan, A., Dungani, R., Paridah, M., Sarker, M., Fazita, M. & Syakir, M. (2016). A review on nanocellulosic fibres as new material for sustainable packaging: Process and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 64, 823-836.
- Adebajo, O. & Frosto, R. (2004). Acetylation of raw cotton for oil spill cleanup applicatiin: an FTIR and ^{13}C MAS NMR Spectroscopic Investigation. *Spectrochimica Acta Part A*, 60, 2314-2321.
- Bolin, J., Peixin, T., Kelu, Y. & Gang S. (2015). Catalytic actions of alkaline salts in reactions between 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid and cellulose: II. Esterification. *Carbohydrate Polymers*, 132, 228-236.
- Carreño, S. & Murcia L. (2005). Obtención de acetato de celulosa a partir de residuos celulósicos postconsumo. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia. p. 8-20, 25, 34-35, 39-43, 101-102.
- Chen, Y., Bao, Y., Huang, Z. & Weng, Z. (2007). Synthesis and characterization of cellulose acetate propionate. *J. Cell. Sci. Technol*, 15 (2), 18-21.
- Deng, Z., Leng, Y. & Jiang, C. (2008). Research on synthesis of cellulose acetate butyate. *Chem. Res. Appl*, 20, 418-421.
- Gallardo, F., Bravo, C., Briceño, G. & Diez, M. (2010). Use of sludge from kraft mill wastewater treatment as improver of volcanic soils: effect on soil biological parameters. *Revista de la Ciencia del Suelo y Nutrición Vegetal*, 10, 48-61.

- Gilbril, M., Lekha, P., Andrew, J., Sithole, B., Tesfaye, T. & Ramjugernath, D. (2018). Beneficiation of pulp and paper mill sludge: production and characterization of functionalised crystalline nanocellulose. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20, 1835-1845.
- Habibi, Y., Lucia, L. & Rojas, O. (2010). Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-Assembly and Applications. *Chem. Rev.* 110, 3479-3500.
- Huang, K., Wang, B., Cao, Y., Li, H., Wang, J., Lin, W., Mu, C. & Liao, D. (2011). Homogeneous Preparation of Cellulose Acetate Propionate (CAP) and Cellulose Acetate Butyrate (CAB) from Sugarcane Bagasse Cellulose in Ionic Liquid, *J. Agric. Food Chem.*, 59, 5376-5381.
- Isogai, A. & Atalla, R. (1991). Amorphous celluloses stable in aqueous media: Regeneration from SO₂ - amine solvent systems. and graft copolymers as blocks for functional materials. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 29(1), 113-119.
- Kang, H., Liu, R., Xu, & Huang, Y. (2012). Cellulose derivatives and graft copolymers as blocks for functional materials. *Polym Int*, 62, 338-394.
- Klemm D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U. & Wagenknecht, W. (1998). Comprehensive Cellulose Chemistry: Fundamentals and Analytical Methods, Wiley-VCH, Weinheim. 1, 150.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. & Bohn, A. (2005). Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 3358-3393.
- Kondo, T. (1997). La relación entre los enlaces de hidrógeno intramoleculares y ciertas propiedades físicas de derivados de celulosa sustituidos regioselectivamente. *Jornada de ciencia de polímeros. Parte B.* 35(4), 717-723.
- Krassig H. (1993). Cellulose - Structure, Accessibility and Reactivity, *Polymer Monographs*. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam. 11, p. 200.
- Lekha, P., Andrew, J., Gibril, M. & Sithole, B. (2017). Pulp and Paper mill sludge: a potential resource for producing high-value products. *TAPPSA*, 1, 16-19.
- Lima, M. & Borsali, R. (2004). Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. *Macromol. Rapid Commun.*, 25, 771-787.
- Liu, Y., Ahmed, S., Sameen, D., Wang, Y., Lu, R., Dai, J., Li, S. & Qin, W. (2021). A review of cellulose and its derivatives in biopolymer-based for food packaging application. *Trends in Food Science Technology*, 112, 532-546.
- López, M. & Arroyo M. (2003). Fibras naturales como refuerzos de matrices poliméricas. *Revista de plásticos modernos: Ciencias y Tecnología de Polímeros*, 564, 594-600.

- Madsen, B. & Gamstedt, E. (2013). Wood versus plant fibers: Similarities and differences in composite applications. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013, 1-14.
- Monte, M., Fuente, E., Blanco, A. & Negro, C. (2009). Waste management from pulp and paper production in the European Union. *Waste Manag*, 29, 293-308.
- Morán, J. (2008). Extracción de celulosa y obtención de nanocelulosa a partir de fibra sisal caracterización. Universidad Nacional de Mar del Plata. Mar del Plata, Argentina. p. 1.
- Ochoa de Alda, J.A.G. (2008). Feasibility of recycling pulp and paper mill sludge in the paper and board industries. *Resour Conserv Recycl*, 52, 965-972.
- Sebe, G., Ham-Pichavant, F., Ibarboure, E., Koffi, A. & Tingaut, P. (2013). Supramolecular Structure Characterization of Cellulose II Nanowhiskers Produced by Acid Hydrolysis of Cellulose I Substrates, *Biomacromolecules*, 13, 570-578.
- Takeuchi, S. & Takasu, A. (2019). Facile rare-earth triflate-catalyzed esterification of cellulose by carboxylic anhydrides under solvent-free conditions, *Polymer*, 84, 12196.
- Tayeb, H., Amini, E., Ghasemi, S. & Tajvidi, M. (2018). Cellulose nanomaterials - Binding properties and applications, *A review. Molecules*, 23, 2684.
- Ummartyotin, S. & Manuspiya, H. (2015). A critical review on cellulose: From fundamental to an approach on sensor technology, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 41, 402-412.
- Wertz, J., Mercier, J. & Bédué, O. (2010). Cellulose Science and Technology. First edition. Editorial EPFL Press. Italy. p. 24
- Woodins C. (2003). Encyclopedia of Polymer Science and Technology - Cellulose Fibers, Regenerated, John Wiley & Sons, Inc. p 100.
- Youssef, M., Kamel, S., El-Sakhawy, M. & El Samahy M. (2012). Structural and electrical properties of paper-polyaniline composite. *Carbohydr Polym*, 90, 1003-1007.
- Zhang, Y. & Lynd, L. (2004). Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulose system. *Biotechnol. Bioeng.* 88, 797-824.