

## DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS “TODO CELULOSA” EMPLEANDO EL SISTEMA SOLVENTE HIDRÓXIDO DE SODIO/UREA

J.F. Delgado<sup>1</sup>, C.R. Bernal<sup>2</sup> y M.L. Foresti<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Biotecnología y Materiales Biobasados, Instituto de Tecnología en Polímeros y Nanotecnología (ITPN), UBA-CONICET, Avenida Las Heras 2214 (C.P. 1127), Ciudad de Buenos Aires, Argentina – [delgado.jfrancisco@gmail.com](mailto:delgado.jfrancisco@gmail.com)

<sup>2</sup>Grupo de Ingeniería de Polímeros y Materiales Compuestos, ITPN, UBA-CONICET, Ciudad de Buenos Aires, Argentina

### ABSTRACT

Los materiales compuestos “todo celulosa” (ACCs) han despertado gran interés por sus prestaciones y su biodegradabilidad. Las soluciones de NaOH/Urea pueden utilizarse en la preparación de ACCs para solubilizar la superficie de las fibras de celulosa, que una vez regenerada constituirá la matriz del compuesto. En este trabajo se estudió el impacto del empleo de sistemas NaOH/Urea 7:12% y 6:4% en características seleccionadas de ACCs obtenidos por disolución parcial, utilizando como materia prima papel de filtro pretratado con agua destilada o con agua y una solución de NaOH al 3%. El sistema NaOH/Urea 7:12% condujo a una reducción de la porosidad original del papel de filtro de 65% a 3% en 4 h con ambos pretratamientos, mientras que con el sistema 6:4% se redujo de 65% a 18% (pretratamiento con agua) y de 65% a 37% (pretratamiento con agua - NaOH 3%) en 24 h. La disminución de porosidad obtenida fue acompañada por un descenso de la opacidad de hasta 26% y una reducción del tamaño original del papel de hasta 79%.

### 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos de un solo polímero (*Single-polymer composites*, SPCs) están formados por componentes de la misma naturaleza química, por lo que la compatibilidad entre las fases que actúan como matriz y refuerzo es excelente. La celulosa es un polímero atractivo para desarrollar SPCs por su resistencia mecánica, gran disponibilidad en la naturaleza y biodegradabilidad en diversos ambientes (Mukhopadhyay y Adak, 2019).

Los compuestos “todo celulosa” (*All-cellulose composites*, ACCs) usualmente se desarrollan a través de dos métodos de preparación (Li *et al.*, 2018). Uno de ellos es el método de impregnación, en el que las fibras celulósicas se contactan con una solución de celulosa, que se regenera para producir la matriz del ACC. En el segundo método, en cambio, primero se disuelve parcialmente la superficie de las fibras celulósicas y luego se regenera para originar la matriz, mientras que el interior de las fibras actúa como refuerzo. Las soluciones de NaOH/Urea pueden ser una alternativa de bajo impacto ambiental para desarrollar ACCs, evitando el empleo de otros solventes de mayor toxicidad (Huber *et al.*, 2012).

En este trabajo se desarrollaron ACCs por el método de disolución parcial, utilizando como materia prima celulósica papel de filtro pretratado con agua destilada o agua destilada y una solución de NaOH 3% p/p, y como sistemas solventes soluciones de NaOH/Urea 7:12% p/p y 6:4% p/p, aplicados durante diferentes tiempos de contacto a -18°C.

### 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para la preparación de los ACCs se utilizaron papeles de filtro como fuente de celulosa (Grado 103, Hangzhou Fuyang

Xinxing Co., China) que se impregnaron con agua destilada (20 min) o con agua destilada y NaOH 3% p/p (20 min cada tratamiento) y luego con soluciones NaOH/Urea 7:12% y 6:4% p/p (Anedra, Argentina) (-18 °C, distintos tiempos). Posteriormente, se lavaron con agua destilada para permitir la regeneración de la celulosa. Se prosiguió con el lavado hasta alcanzar pH=7 y se secó con aire a 50 - 55 °C hasta peso constante.

Los ACCs se fotografiaron en fondos negro y blanco según las recomendaciones de Riquelme *et al.* (2017) con una cámara digital Sony (IMX 230, China) en condiciones controladas de ISO y de exposición total (EV=11). Las imágenes se convirtieron del espacio de color sRGB a CIE Lab – 1976 utilizando el programa *ImageJ* (v1.53, NIH, EE.UU.) y se determinó la opacidad con la ecuación 1, donde  $L^*$  es la luminosidad.

$$Opacidad = \frac{L_{Fondo\ negro}^*}{L_{Fondo\ blanco}^*} \quad (1)$$

A través de la determinación del peso y el volumen de las muestras y la densidad de la celulosa (Mwaikambo y Ansell, 2001) se calculó la porosidad según la ecuación 2 (Alcalá *et al.*, 2013).

$$Porosidad (\%) = \left(1 - \frac{\rho_{compuesto}}{\rho_{celulosa}}\right) \cdot 100 \quad (2)$$

Con las imágenes de los compuestos se determinó el porcentaje de reducción de tamaño, según la ecuación 3. Área<sub>original</sub> corresponde al área ocupada por el papel de filtro antes de iniciar el tratamiento, Área<sub>compuesto</sub> es el área ocupada por el compuesto una vez finalizado el secado.

$$\text{Reducción (\%)} = \left( \frac{\text{Área}_{\text{original}} - \text{Área}_{\text{compuesto}}}{\text{Área}_{\text{original}}} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

Se llevó a cabo el análisis de la superficie de las muestras por microscopía electrónica de barrido (SEM) (Quanta 200, FEI, EE.UU.). Las muestras fueron recubiertas con una capa delgada de oro antes de su observación.

Se realizaron análisis estadísticos ANOVA y HSD Tukey con el software *Infostat* (v2020, Grupo Infostat, UNC).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se puede observar en la tabla 1, las muestras tratadas con soluciones NaOH/Urea 7:12% alcanzaron su porosidad, opacidad y tamaño mínimos en menor tiempo que aquellas tratadas con soluciones NaOH/Urea 6:4%. Se observó que a medida que se reducía la porosidad y el tamaño original del papel también disminuía la opacidad, posiblemente por la buena adhesión entre matriz y refuerzo (Gindl y Keckes, 2005) así como por la similitud del índice de refracción de las fases (Retegi *et al.*, 2012). La aplicación de uno u otro pretratamiento (con agua destilada o con agua destilada y NaOH 3% p/p) parece no afectar de gran manera a las variables estudiadas (porosidad, opacidad y tamaño), siendo en cambio clave el sistema solvente elegido (NaOH/Urea 7:12% p/p o NaOH/Urea 6:4% p/p) y el tiempo de aplicación del mismo en el desarrollo de los ACCs.

**Tabla 1.** Características de los compuestos "todo celulosa"

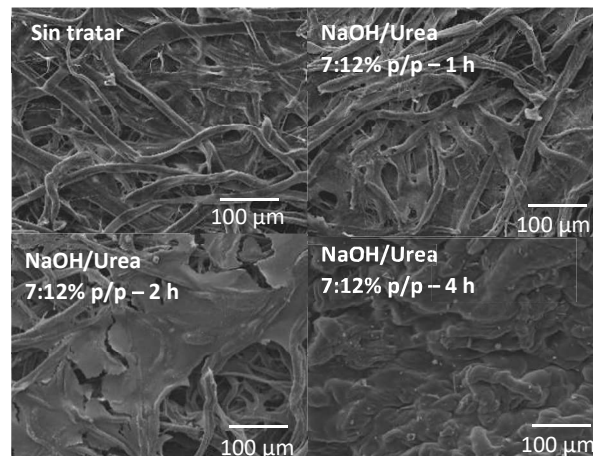
Tiempo (h)	Porosidad (%)	Opacidad (adimensional)	Reducción de tamaño (%)
Sin tratar	65 ± 1 <sup>a</sup>	0,94 ± 0,01 <sup>a</sup>	---
NaOH/Urea 7:12% p/p (pret. solamente Agua)			
1	63 ± 4 <sup>a</sup>	0,94 ± 0,01 <sup>a</sup>	6 ± 1 <sup>a</sup>
2	53 ± 2 <sup>b</sup>	0,92 ± 0,02 <sup>a</sup>	26 ± 4 <sup>b</sup>
4	3 ± 3 <sup>c</sup>	0,74 ± 0,03 <sup>b</sup>	75 ± 3 <sup>c</sup>
NaOH/Urea 7:12% p/p (pret. Agua – NaOH 3% p/p)			
1	63 ± 4 <sup>ab</sup>	0,95 ± 0,01 <sup>a</sup>	7 ± 5 <sup>a</sup>
2	50 ± 10 <sup>b</sup>	0,94 ± 0,03 <sup>a</sup>	53 ± 10 <sup>b</sup>
4	3 ± 6 <sup>c</sup>	0,71 ± 0,04 <sup>b</sup>	79 ± 4 <sup>c</sup>
NaOH/Urea 6:4% p/p (pret. solamente Agua)			
6	47 ± 5 <sup>b</sup>	0,86 ± 0,08 <sup>a</sup>	42 ± 10 <sup>a</sup>
12	44 ± 4 <sup>b</sup>	0,84 ± 0,04 <sup>a</sup>	45 ± 7 <sup>a</sup>
24	18 ± 8 <sup>c</sup>	0,70 ± 0,04 <sup>b</sup>	66 ± 4 <sup>b</sup>
NaOH/Urea 6:4% p/p (pret. Agua – NaOH 3% p/p)			
6	64 ± 2 <sup>a</sup>	0,96 ± 0,01 <sup>a</sup>	10 ± 1 <sup>a</sup>
12	48 ± 3 <sup>c</sup>	0,84 ± 0,01 <sup>b</sup>	56 ± 1 <sup>b</sup>
24	37 ± 3 <sup>d</sup>	0,76 ± 0,04 <sup>c</sup>	57 ± 9 <sup>b</sup>

Letras diferentes en un mismo grupo indican una diferencia estadísticamente significativa,  $p < 0,05$ .

En la figura 1 se observa cómo se cubrieron los poros del papel de filtro original (10 a 15  $\mu\text{m}$  de diámetro) en forma progresiva durante el tratamiento con NaOH/Urea 7:12% p/p. Mientras que en la muestra sin tratar se puede ver la

estructura inicial del papel de filtro, en la muestra tratada por 4 h se aprecia la cobertura completa de los poros.

Nishino y Arimoto (2007) prepararon ACCs a partir de papel de filtro usando dimetilacetamida/cloruro de litio como sistema solvente, y obtuvieron películas con buena transparencia para tamaños de refuerzos micrométricos. Nishino y Arimoto atribuyeron el fenómeno de transparencia a la buena interfaz obtenida y a la cobertura de los poros originales del papel de filtro, en concordancia con lo observado en los ACCs obtenidos en este trabajo.



**Figura 1.** Imágenes SEM de ACCs preparados con el sistema solvente NaOH/Urea 7:12% (pretratamiento Agua – NaOH 3%)

### 4. CONCLUSIÓN

Los sistemas solventes NaOH/Urea estudiados resultaron adecuados para la obtención de ACCs a  $-18^\circ\text{C}$ . El tiempo de contacto con el papel de filtro afectó fuertemente la porosidad, el tamaño y la opacidad de los compuestos obtenidos. La reducción de la opacidad y la disminución del tamaño acompañaron el descenso de la porosidad. Independientemente del pretratamiento utilizado, el sistema NaOH/Urea 7:12% requirió menor tiempo de contacto que el sistema NaOH/Urea 6:4% para alcanzar reducciones comparables en la porosidad original del papel.

### 5. BIBLIOGRAFÍA

- Alcalá, M., González, I., Boufi, S., Vilaseca, F. & Mutjé, P. *Cellulose*, 20(6), pp. 2909-2921, **2013**.
- Gindl, W., & Keckes, J. *Polymer*, 46(23), pp. 10221-10225, **2005**.
- Huber, T., Müssig, J., Curnow, O., Pang, S., Bickerton, S., & Staiger, M. *Journal of Materials Science*, 47(3), pp. 1171-1186, **2012**.
- Li, J., Nawaz, H., Wu, J., Zhang, J., Wan, J., Mi, Q., Yu, J. & Zhang, J. *Composites Communications*, 9, pp. 42-53, **2018**.
- Mukhopadhyay, S., & Adak, B. All-Cellulose Composites: Concepts, Raw Materials, Synthesis, Phase Characterization, and Structure Analysis En: *Single-Polymer Composites*, CRC Press, Boca Raton, pp. 115-158, **2019**.
- Mwaikambo, L. Y., & Ansell, M. P. *Journal of Materials Science Letters*, 20(23), pp. 2095-2096, **2001**.
- Nishino, T., & Arimoto, N. *Biomacromolecules*, 8(9), pp. 2712-2716, **2007**.
- Retegi, A., Algar, I., Martín, L., Altuna, F., Stefani, P., Zuluaga, R., Gañán, P. & Mondragón, I. *Cellulose*, 19(1), pp. 103-109, **2012**.
- Riquelme, N., Herrera, M., & Matiacevich, S. *Food and Bioproducts Processing*, 104, pp. 94-103, **2017**.