



ASOCIACION ARGENTINA
DE MATERIALES

Revista SAM

www.materiales-sam.org.ar

Registro N° ISSN 1668-4788

Volumen 2 Septiembre 2018

Premios JIM 2017

Categoría Posgrado

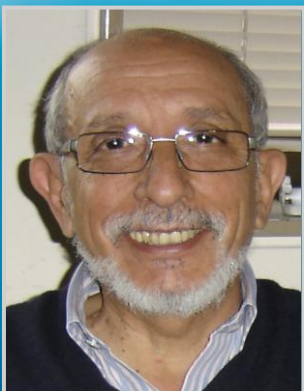
Premio: ALEJANDRO ÁVILA RAMÍREZ

Mención Especial: MAITE OCHOA

Categoría Jóvenes Profesionales

Premio: ALEJANDRO OSCAR MIRANDA

Mención Especial: TAMARA ALTIERI



**EL NACIMIENTO DE LA
METALURGIA MODERNA
EN ARGENTINA**

JOSE OVEJERO GARCIA



REVIEW

Comisión Directiva de la SAM

Presidente:

Roberto Arce (Santa Fe)

Vice Presidente:

Ricardo Romero (Tandil, Buenos Aires)

Secretaria:

María Cecilia Marinelli (Rosario, Santa Fe)

Pro Secretaria:

Alicia Esther Ares (Posadas, Misiones)

Tesorera:

Sonia P. Brühl (Concepción del Uruguay, Entre Ríos)

Pro Tesorera:

Silvina Hereñú (Rosario, Santa Fe)

Vocales Titulares:

Rubén González (Buenos Aires)

Silvana Sommadossi (Neuquén)

Paula Alonso (Buenos Aires)

Vocales Suplentes:

Sergio Aricó (Buenos Aires)

Graciela Bertolino (Bariloche, Río Negro)

Roberto Lucci (Córdoba)

Revisor de Cuentas:

Hernán Svoboda (Buenos Aires)

Revisora de Cuentas Suplente:

Ana VeliaDruker (Rosario, Santa Fe)

Editor:

Lucio Iurman

Comité Editorial:

Alicia Ares

Lilian Moro

Edgardo Benavidez

Elena Brandaleze

Página 2

INDICE

- **Editorial** Página 3
Lucio Iurman

- **Sección: Trabajos Técnicos**
 - Hidrofobización organocatalítica de nanofibras y nanocristales de celulosa para aplicaciones en materiales compuestos biodegradables.** Página 4
J.A. Ávila Ramírez, P. Cerrutti, M.I. Errea, M.L. Foresti

 - Corrosión en rendijas del cobre como barrera ingenieril para repositorios de residuos radiactivos de nivel alto.** Página 10
M. Ochoa, M.A. Rodríguez, S.B. Farina

 - Evolución microestructural de recubrimientos refundidos de Ni-Cr-B-Si-Fe obtenidos por proyección térmica.** Página 16
A.O Miranda, H.G. Svoboda

 - Adsorción superficial de los iones Zn(II) y Co(II) sobre magnetita y su incorporación a la red cristalina.** Página 22
T.A. Altieri, L.A. García Rodenas, M. Chocrón

- **Sección: Recuerdos**
 - El nacimiento de la Metalurgia Moderna en Argentina.** Página 28
José Ovejero García

- **Sección: Difusión**
 - Proceedings SAM-CONAMET 2018** Página 45



HIDROFOBIZACIÓN ORGANOCATALÍTICA DE NANOFIBRAS Y NANOCRISTALES DE CELULOSA PARA APLICACIONES EN MATERIALES COMPUESTOS BIODEGRADABLES.

Jhon Alejandro Ávila Ramírez^{1,2}; Patricia Cerrutti^{2,3}; María Inés Errea¹; María Laura Foresti²

¹Centro de Ingeniería del Medio Ambiente (CIMA), Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA), Buenos Aires Argentina.

alejandroavila@conicet.gov.ar, merrea@itba.edu.ar

²Grupo de Biotecnología y Biosíntesis, Instituto de Tecnología en Polímeros y Nanotecnología (ITPN) FIUBA-CONICET, Buenos Aires Argentina. mforesti@fi.uba.ar

³Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería (UBA), Buenos Aires Argentina. cerrutti@di.fcen.uba.ar

RESUMEN

*La nanocelulosa bacteriana (BNC) por sus excelentes propiedades mecánicas, alta relación superficie/volumen, biodegradabilidad y pureza, resulta de interés para aplicaciones como refuerzo de matrices poliméricas. Sin embargo, la hidrofiliidad de las nanofibras de celulosa limita su uso como refuerzo de matrices hidrofóbicas, como, por ejemplo, el ácido poliláctico (PLA). Con el objetivo de mejorar la compatibilidad entre el refuerzo y la matriz y promover la adecuada dispersión de las nanofibras en el PLA, se estudió la esterificación de la superficie de las nanofibras de celulosa bacteriana implementando una ruta no convencional catalizada por α -hidroxiácidos (ácidos láctico, tartárico y cítrico) de origen natural. Como acilante se utilizó anhídrido acético y se operó sin cosolventes agregados. La obtención de la BNC se llevó a cabo en cultivo estático usando una cepa de *Gluconacetobacter xylinus* y desechos agroindustriales como fuente de carbono. Se estudió la influencia del tipo de catalizador, el tiempo de reacción, la carga de catalizador y la temperatura de reacción sobre el grado de sustitución (GS) de la BNC, obteniéndose BNC con GS comprendidos entre 0.27 y 0.90. La mayor actividad catalítica se registró usando ácido cítrico. Debido a que se observó una ligera pérdida de cristalinidad en las muestras con DS superior a 0.75, se modificaron las condiciones de reacción a efectos de limitar el GS al rango de 0.20 y 0.73. Se evaluó, también, la posibilidad de reutilizar el catalizador. Los resultados obtenidos estimularon la extensión de la ruta de acetilación a nanocristales de celulosa vegetal (CNC). Variando la carga de catalizador, se obtuvieron CNC con GS entre 0.18 y 0.34. Los materiales se caracterizaron por FTIR y RMN¹³C CP/MAS. Se confirmó, además, que la acetilación no afectó la morfología (SEM) ni la cristalinidad (DRX) aunque se evidenció una leve disminución de la estabilidad térmica (TGA) de los materiales acetilados.*



Jhon Ávila Ramírez

Colombiano. Licenciado en Biología y Química de la Universidad de Caldas (Colombia). Desde el 2014 es becario doctoral de CONICET en el grupo de Biotecnología y Biosíntesis del Instituto de Tecnología en Polímeros y Nanotecnología (ITPN) y realiza sus estudios de Doctorado en Ingeniería en el Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA). El tema de investigación de su tesis, comprende la derivatización de nanopartículas de celulosa mediante reacciones de esterificación usando como catalizadores α -hidroxiácidos de origen natural, como potencial aplicación para la preparación de materiales compuestos de matriz polimérica hidrofóbica biodegradable.

ABSTRACT

*Due to its excellent mechanical properties, high surface/volume ratio, biodegradability and purity, bacterial nanocellulose (BNC) deserves great interest as reinforcement of polymeric matrices. However, the hydrophilicity of BNC limits its use as reinforcement of hydrophobic matrices, such as for example polylactic acid (PLA). Aiming to improve the compatibility between BNC and polymeric matrices such as PLA and thus promote a proper dispersion of cellulose nanofibers, in the current contribution surface esterification of BNC was studied by use of a non-conventional route catalyzed by naturally occurring α -hydroxy acids (lactic, tartaric and citric). Acetic anhydride was used as acylant and the reaction was performed without additional solvents. BNC was obtained in static culture using a strain of *Gluconacetobacter xylinus* and using agroindustrial by-products as a carbon source. The influence of the type of catalyst, reaction time, catalyst load and the reaction temperature on the degree of substitution (DS) conferred to BNC were studied, leading to products with DS between 0.27 and 0.90. The highest catalytic activity was recorded using citric acid. Since there was a slight loss of crystallinity in the samples with DS greater than 0.75, reaction conditions were tuned in order to keep the DS in the 0.20-0.73 interval. The possibility of reusing the catalyst was also evaluated. The results obtained triggered the evaluation of the acetylation route on cellulose nanocrystals (CNC) isolated from vegetable sources. By varying the catalyst load, CNC with DS between 0.18 and 0.34 were obtained. The materials were characterized by FTIR and ^{13}C NMR CP/MAS to confirm derivatization. Data showed that the acetylation did not affect the morphology (SEM) nor the crystallinity (XRD) of CNC, although a slight decrease in the thermal stability (TGA) of the acetylated materials was evidenced.*

INTRODUCCIÓN

La nanocelulosa bacteriana (BNC), está compuesta de microfibrillas de celulosa de sección rectangular de 80 x 4 nm, que pueden obtenerse como metabolito primario extracelular a partir de la fermentación de diversas fuentes de carbono y utilizando bacterias del género *Gluconacetobacter*, como, por ejemplo, *G. xylinus* [1]. Las nanofibras de BNC se caracterizan por poseer alta relación superficie/volumen, alta resistencia y rigidez, elevada cristalinidad, bajo coeficiente de expansión térmica, alta pureza química y baja densidad. Además, son materiales biodegradables y biocompatibles [2].

Entre las aplicaciones descriptas de la BNC se puede mencionar su uso como: refuerzo de materiales compuestos, medio filtrante nanoporoso, papeles de alta resistencia para prestaciones específicas, máscaras faciales para aplicaciones cosméticas, diafragmas acústicos, modificadores de propiedades reológicas, agentes de sostén para el crecimiento de tejidos, piel sintética, venas artificiales, y aditivo en adhesivos óseos, entre otros [3-4]. Sin embargo, el carácter hidrofílico de las nanofibras de celulosa nativa, asociado a su estructura rica en grupos hidroxilo, dificulta su

aplicación en usos que involucren medios/matrices no polares.

Este sería el caso del uso de nanocelulosa como refuerzo de matrices hidrofóbicas como, por ejemplo, el ácido poliláctico (PLA). La hidrofiliidad de la nanocelulosa conduce a materiales con propiedades mecánicas pobres y alta capacidad de absorción de humedad (que produce pérdida de resistencia del refuerzo y deformación del material compuesto). Además, la fuerte interacción vía puentes de hidrógeno provoca agregación de las nanofibras lo cual redundaría en una pobre dispersión en el material a compatibilizar [5-6].

Para superar las dificultades mencionadas anteriormente, puede considerarse la modificación química de las nanofibras de celulosa, esterificando los grupos hidroxilos superficiales con vías a reducir su hidrofiliidad.

En la presente contribución, con el objetivo de mejorar la compatibilidad entre refuerzo y matriz y promover la adecuada dispersión de las nanofibras en el PLA, se propone la esterificación de la superficie de las nanofibras de BNC sin solventes agregados, usando como acilante anhídrido acético, y como catalizadores α -hidroxiácidos (ácidos láctico, tartárico y cítrico) de origen natural.

Se estudió el efecto sobre el grado de sustitución (GS) de la BNC de: 1- el catalizador utilizado (ácidos láctico, tartárico y cítrico), 2- el tiempo de reacción, 3- la carga de catalizador, y 4- la temperatura de reacción. Se evaluó también la posibilidad de reutilizar el catalizador. De acuerdo a los resultados obtenidos en la acetilación de BNC, se extendió la ruta a la acetilación de nanocristales de celulosa (CNC) utilizando ácido cítrico como catalizador, los cuales son obtenidos mediante hidrólisis ácida de celulosa microcristalina de origen vegetal y que tienen al igual que la BNC aplicaciones potenciales en la elaboración de materiales compuestos [7].

Las nanopartículas derivatizadas se caracterizaron mediante FTIR, RMN ¹³C CP/MAS, SEM, DRX, TGA, ángulo de contacto y ensayos cualitativos de dispersión en solventes orgánicos.

METODOLOGÍA

Obtención de nanocelulosas (BNC - CNC)

La BNC se obtuvo mediante fermentación estática usando la cepa *Gluconacetobacter xylinus* NRRL B-42 que fue previamente inoculada en el medio de cultivo Hestrin and Schramm (HS) [8] e incubada a 28°C con agitación durante 48 h. La producción de BNC se llevó a cabo en 5L del medio de fermentación formulado con 4.0% p/v de glicerol y 8% p/v de macerado de maíz en contenedores de 10L inoculados al 1% (v/v) de inóculo e incubados luego estáticamente durante 14 días a 28°C. Finalmente, las películas de BNC obtenidas se trataron con KOH (5% p/v) y se neutralizaron mediante lavado con agua destilada.

Los CNC se obtuvieron mediante hidrólisis ácida de celulosa microcristalina de origen vegetal con ácido sulfúrico concentrado (64% p/p, 200 mL) a 45°C por 30 min, como ha sido reportado previamente [9]. Finalizada la hidrólisis el producto se diluyó con agua destilada, se centrifugó y dializó contra agua destilada por 5 días. La concentración de la suspensión acuosa resultante fue de 0.4% (p/v) aproximadamente. Los CNC se liofilizaron para su posterior derivatización.

Reacciones organocatalíticas de esterificación

La derivatización de los productos nanocelulósicos se efectuó en un matraz de vidrio de

100 mL equipado con un condensador de reflujo. Las condiciones de reacción se modularon para estudiar el efecto sobre el GS. Inicialmente se estudió la cinética de acuerdo al tipo de catalizador utilizado (ácidos láctico, tartárico y cítrico (1 mmol/mmol UAG)) con 0.5 g de BNC (base seca), 50 mL de anhídrido acético como acilante, 120°C y un rango de 1-7 h de reacción. Posteriormente, se empleó el catalizador de mayor actividad para modular las variables de reacción y obtener rangos de GS donde no se afecte la cristalinidad de las nanofibras. En todos los casos, se usó 0.5 g de BNC (base seca) y 50 mL de anhídrido acético como acilante. Se analizaron las siguientes variables: 1- el tiempo de reacción (0.5-7h), 2- la carga de catalizador (0.08–1.01 mmol/mmol UAG), 3- la temperatura de reacción (90-140°C). Además, se analizó la posibilidad de reutilizar el catalizador. Finalmente, se extendió la ruta organocatalítica a CNC usando el catalizador de mayor actividad (ácido cítrico) (0.26 y 2.6 mmol) con 0.7g de CNC, 50 mL de anhídrido acético, a 120°C y 3 h de reacción.

Caracterización

El porcentaje de acetilación (acilo%) y el grado de sustitución (GS) de la BNC y los CNC acetilados fueron determinados por saponificación heterogénea y titulación por retorno con HCl 0.1 N, como una adaptación del método estandarizado para determinar el porcentaje de acetilación del acetato de celulosa [10]. El grado de sustitución de los biopolímeros se calculó utilizando el sistema de ecuaciones que se muestra a continuación, en la Ec. 1 y 2:

$$Acilo\% = [(VB - VS) * NHCl * 4.3] / W \quad (1)$$

$$GS = (162 * Acilo\%) / [4300 - ((42) * Acilo\%)] \quad (2)$$

donde VB (mL) es el volumen de HCl requerido para la titulación del blanco, VS (mL) es el volumen de HCl usado para titular la muestra, NHCl es la normalidad de la solución de HCl, y W (g) es la masa de la muestra usada.

Se usaron las técnicas de FTIR y RMN ¹³C CP/MAS para la caracterización química de los productos obtenidos luego de la esterificación. La morfología y la cristalinidad de dichos productos se estudiaron por SEM y DRX, respectivamente, y la estabilidad térmica se analizó por TGA. Se

realizaron, además ensayos de ángulo de contacto y dispersabilidad en solventes orgánicos para evidenciar la hidrofobización del material.

RESULTADOS

Se obtuvieron lotes de nanocelulosa bacteriana de hasta 2 kg (masa húmeda) para su posterior derivatización. Según el α -hidroxiácido utilizado como catalizador, en función del tiempo de reacción, se obtuvo BNC con GS comprendidos entre 0.27 y 0.90, lo cual se muestra en la Fig. 1 para un tiempo de 7 h.

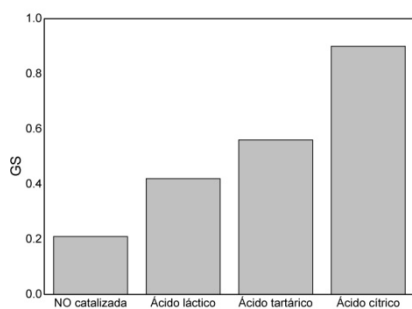


Figura 1. Efecto del catalizador utilizado para la acetilación de BNC. Reacción no catalizada (GS= 0.21). Reacciones catalizadas con: Ácidos láctico (GS= 0.42), tartárico (GS= 0.53) y cítrico (GS= 0.90) para un tiempo de 7 h.

La mayor actividad catalítica se registró usando ácido cítrico. Sin embargo, al estudiar el patrón de difracción de las muestras derivatizadas se observó una ligera pérdida de cristalinidad en las muestras con GS superior a 0.75. Por ese motivo, seleccionando como catalizador el ácido cítrico, se variaron las condiciones de reacción obteniéndose BNC con GS entre 0.20 y 0.73. Al extender la modificación a CNC, variando la carga de catalizador se alcanzaron GS entre 0.18 y 0.34. La influencia de las distintas variables investigadas en el GS del producto final se muestra en la Fig. 2.

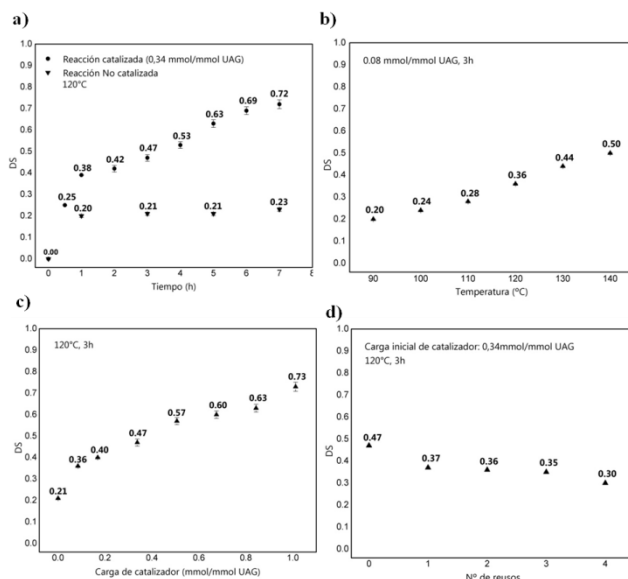


Figura 2. Efecto de las variables de reacción sobre la BNC **a)** Efecto del tiempo de reacción, 0.34 mmol ácido cítrico/mmol UAG, 120°C; **b)** Efecto de la temperatura de reacción, 0.08 mmol ácido cítrico/mmol UAG, 3 h; **c)** Efecto de la carga de catalizador (ácido cítrico), 120°C, 3 h; **d)** Reuso del catalizador, contenido inicial de catalizador: 0.34 mmol ácido cítrico/mmol UAG, 120°C, 3 h.

En todos los casos, la caracterización mediante FTIR y RMN ^{13}C CP/MAS confirmó la acetilación de BNC y CNC observándose las señales características de los grupos ésteres introducidos en la estructura, como se ilustra para BNC en la Fig. 3.

Se confirmó que el nivel de acetilación conferido no afectó la morfología (SEM) ni la cristalinidad (DRX) de la BNC y CNC (Fig. 4). Que no se haya afectado la morfología ni la cristalinidad confirma que se logró restringir la derivatización a la superficie de las nanocelulosas.

La Fig. 5 reúne los análisis termogravimétricos (TGA) realizados para BNC y CNC, en los cuales se evidenció una leve disminución en la estabilidad térmica de los polímeros como consecuencia de la acetilación.

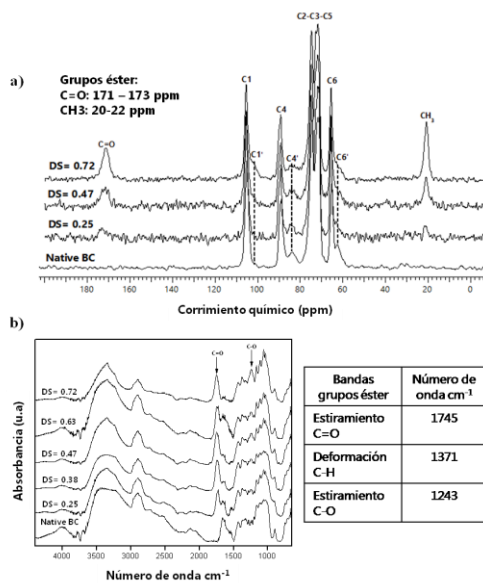


Figura 3. a) RMN CP/MAS ^{13}C de muestras de nanocelulosa bacteriana nativa y acetilada. b) Espectros FTIR de muestras de celulosa bacteriana nativa y acetilada.

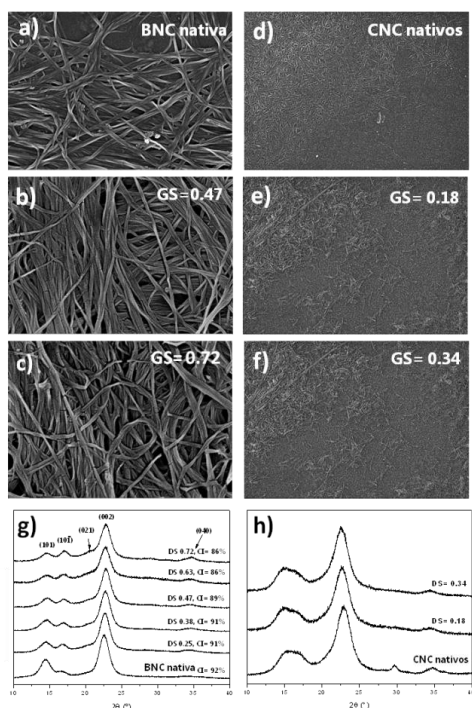


Figura 4. Micrografías de barrido electrónico (SEM) de: a) BNC nativa b-c) BNC acetilada. d) CNC nativos e-f) CNC acetilados. Difractogramas de rayos X (DRX) de: g) muestras de BNC nativa y acetilada. h) CNC nativos y acetilados.

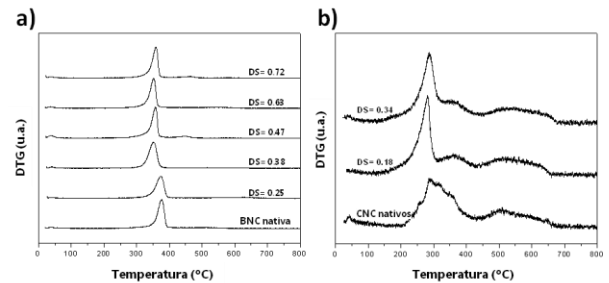


Figura 5. Análisis Termogravimétrico (TGA) de: a) muestras de BNC nativa y acetilada. b) muestras de CNC nativos y acetilados.

Los ensayos de ángulo de contacto para películas de BNC y de dispersabilidad en solventes orgánicos de diferente polaridad para los CNC, confirmaron la hidrofobización superficial del material. Los principales resultados obtenidos se resumen en la Fig. 6.

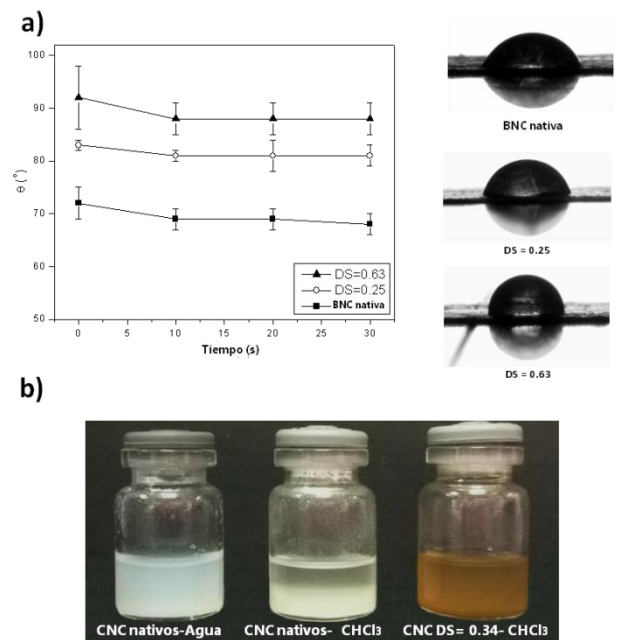


Figura 6. a) Evolución de los ángulos de contacto para BNC nativa y acetilada (GS= 0.25 y 0.63). Las imágenes de las gotas de agua usadas corresponden al ángulo de contacto de equilibrio, 30 s. b) Fotografías de suspensiones representativas (1.7 %) de muestras liofilizadas de CNC nativos en agua y cloroformo y CNC acetilados (GS 0.34) en cloroformo. Fotografías tomadas 25 min después de sonicación durante 3h.



CONCLUSIONES

En la presente contribución se propuso la acetilación de nanocelulosa bacteriana (BNC) y de nanocristales celulosa (CNC) mediante una novedosa metodología organocatalítica caracterizada por el uso de catalizadores α -hidroxiácidos de origen natural y por la operación en ausencia de solventes agregados. Variando el catalizador (ácidos láctico, tartárico y cítrico), se logró obtener BNC con GS comprendidos entre 0.27 y 0.90. La mayor actividad catalítica se alcanzó usando ácido cítrico. Al estudiar el patrón de difracción de las muestras derivatizadas, se observó una ligera pérdida de cristalinidad en las muestras con DS superior a 0.75. Seleccionando como catalizador el ácido cítrico y variando las condiciones de reacción se obtuvo BNC con GS entre 0.20 y 0.73. Al extender la modificación a CNC se obtuvieron valores de GS entre 0.18 y 0.34.

Los resultados de FTIR y RMN¹³C CP/MAS confirmaron la acetilación al observarse en los espectros las señales características de los grupos ésteres introducidos en la estructura de los polímeros en el rango de GS de 0.20 a 0.73. Los estudios de DRX y SEM confirmaron que la acetilación ocurrió únicamente en la superficie de los biopolímeros. Por otra parte, se observó una ligera pérdida de estabilidad térmica de las nanocelulosas acetiladas respecto del polímero nativo. Los ensayos de hidrofobicidad evidenciaron un aumento del ángulo de contacto y una mayor afinidad con solventes de baja polaridad para BNC y CNC respectivamente.

Actualmente, nuestro grupo estudia el uso de la BNC y los CNC acetilados como refuerzo de ácido poliláctico (PLA) en la fabricación de nano-

compuestos mediante la metodología de evaporación de solvente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONICET (PIP 11220110100608), a la Universidad de Buenos Aires (UBACYT 20020120100336BA) y al Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA) por el apoyo logístico y financiero.

REFERENCIAS

- [1] P. Cerruti, P. Roldán, R. Martínez García, M. A. Galvagno, A. Vásquez, M.L. Foresti. *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016), 43109–43117.
- [2] M.L. Foresti, P. Cerrutti, A. Vazquez. *Polymer nanocomposites based on inorganic and organic nanomaterials*. S. Mohanty, S. Nayak, B.S. Kaith, S. Kalia (ed.), 1a. edición (2015).
- [3] G. Siqueira, J. Bras, A. Dufresne. *Polym.* 2, (2010), 728–765.
- [4] S.J. Eichhorn, A. Dufresne, M. Aranguren, N.E. Marcovich, J.R. Capadona, S.J. Rowan. *J. Mater. Sci.* 45 (2010), 1–33.
- [5] K. Missoum, M.N. Belgacem, J. Bras. *Materials* 6 (2013), 1745–1766.
- [6] I. Siro, D. Plackett, *Cellulose* 17 (2010), 459–494.
- [7] L. Brinchi, F. Cotana, E. Fortunati, J. M. Kenny. *Carbohydr. Polym.* 94 (2013), 154–169.
- [8] S. Hestrin, M. Schramm. *J. Biochem.* 58 (1954), 345–352.
- [9] E. D. Cranston, D. G. Gray. *Biomacromolecules* 7 (2006), 2522–2530.
- [10] ASTM D871-96, Standard Test Methods of Testing Cellulose Acetate.