

Tópico: S24. Materiales Lignocelulósicos

Obtención de productos regenerados de celulosa a partir de solución de viscosa

Graciela V. Olmos^a, María C. Taleb^a, Diana B. Lanieri^{a,b}, María C. Balbi^a, Mirtha G. Maximino^a

^aInstituto de Tecnología Celulósica, Facultad de Ingeniería Química, Universidad nacional del Litoral, Santiago del Estero 2654, Santa Fe (3000), Argentina.

^bConsejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Santiago del Estero 2654, Santa Fe (3000) Argentina.

Preferencia de presentación (oral o póster): póster

Tópico: S24. Materiales Lignocelulósicos**Obtención de productos regenerados de celulosa a partir de solución de viscosa****Graciela V. Olmos^a, María C. Taleb^a, Diana B. Lanieri^{a,b}, María C. Balbi^a, Mirtha G. Maximino^{a,*}**^aInstituto de Tecnología Celulósica, Facultad de Ingeniería Química, Universidad nacional del Litoral, Santiago del Estero 2654, Santa Fe (3000), Argentina.^bConsejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Santiago del Estero 2654, Santa Fe (3000) Argentina.

*maximino@fiq.unl.edu.ar

ABSTRACT

The study of the production of cellulose derivatives is regaining importance due to its many innovative applications in areas related to the direct consumption of human beings, where the biocompatibility of these derivatives is an essential factor in medicine, cosmetics, pharmaceutical and food areas.

Regenerated cellulose products, such as beads and sponges, may be obtained from a viscose solution prepared with a high purity cellulose pulp. In the process the pulp is treated with CS₂ to obtain cellulose xanthate, which is then dissolved in dilute aqueous NaOH to form the viscose solution. Regenerated cellulose molded products are obtained when the processed and well shaped viscose solution is chemically and/or thermally treated.

Cellulose beads were prepared by dropping viscose solution in a coagulation and regeneration acid bath. The sponges were molded by mixing viscose with reinforcing fibres and pore forming salt in a coagulation bath at 85 °C. The size and shape of the beads can be controlled by the temperature, stirring rate and composition of the coagulation bath, the cellulose concentration, among others. In this study, the influence of the following parameters is analyzed: coagulation bath temperature and cellulose concentration in viscose. By image analysis, shape, volume, size distribution and porosity of the beads were characterized. Sponges were prepared in order to perform the comparison of properties such as density, absorption and shrinkage. These results provided a first analysis of characterization of both products that would define the continuity of the study and their possible applications.

Keywords: Dissolving pulp, Viscose, Chemical and thermal regeneration, Cellulose beads, Cellulose sponges.

RESUMEN

El estudio de la obtención de derivados de celulosa está recobrando importancia debido a sus múltiples aplicaciones innovadoras en áreas relacionadas con el consumo directo del ser humano, donde la biocompatibilidad de estos derivados es un factor esencial en las áreas de medicina, cosmetología, farmacia y alimentos.

Los productos regenerados de celulosa, tales como esferas y esponjas, pueden obtenerse a partir de una solución de viscosa preparada con pulpa celulósica de alta pureza. En el proceso la pulpa se trata con CS₂ para obtener xantato de celulosa, el cual luego se disuelve en NaOH acuoso diluido para formar la solución de viscosa. Los productos moldeados de celulosa regenerada se obtienen cuando la solución de viscosa procesada y bien moldeada se trata química y/o térmicamente.

Las esferas de celulosa se prepararon por goteo de solución de viscosa en un baño ácido de coagulación y regeneración. Las esponjas se moldearon mediante la mezcla de viscosa con fibras de refuerzo y una sal formadora de poros en un baño de coagulación a 85 °C. El tamaño y forma de las esferas pueden ser controlados mediante la temperatura, velocidad de agitación y composición del baño de coagulación, concentración de celulosa, entre otros. En este estudio, se analizó la influencia de los siguientes parámetros: temperatura del baño de coagulación y concentración de celulosa en viscosa. Por análisis de imágenes, se caracterizaron forma, volumen, distribución de tamaño y porosidad de las esferas. Se prepararon esponjas con el objetivo de realizar la comparación de propiedades como densidad, absorción y contracción. Estos resultados proporcionaron un primer análisis de caracterización de ambos productos que definirían la continuidad del estudio y sus posibles aplicaciones.

Palabras Clave: Pulpa para disolver, Viscosa, Regeneración química y térmica, Celulosa esférica, Esponjas celulósicas.

1. Introducción

La celulosa esférica junto con las esponjas y membranas celulósicas son representativas de una amplia gama de productos innovadores basados en celulosa. Las ventajas de estos materiales son la porosidad, elasticidad, hidrofiliadad, posibilidades de modificación tanto química como morfológica,

además son biodegradables, biocompatibles y provenientes de materia prima renovable.

Las perlas de celulosa tienen múltiples aplicaciones como soportes en los procesos de separación y concentración cromatográficos [1], adsorción de metales pesados [2], soporte de principios activos en medicamentos de liberación controlada [3], inmovilización de enzimas [4], entre otras. Las esponjas de celulosa son productos muy versátiles, cuya producción se puede

adaptar de acuerdo al uso final del mismo. Tienen una importante aplicación específica para muestreo en alimentos, analizar la presencia de salmonellas, realizar el recuento de aerobias totales y de enterobacterias. También se utilizan para retener metales peligrosos como por ejemplo el arsénico [5], o bien pueden fabricarse esponjas quirúrgicas y de drenaje de elevada pureza, que se emplean en las cirugías oftálmicas.

Aún hoy el proceso de viscosa continúa siendo el método industrial predominante de disolución de celulosa. El mismo consiste en el tratamiento de la pulpa celulósica con sulfuro de carbono para obtener xantato de celulosa que se solubiliza en álcali acuoso diluido formando así la solución de viscosa. Los productos moldeados se logran cuando se desprende el sustituyente CS_2 en forma gaseosa y se regenera la celulosa de alta pureza.

En forma general, existen dos procedimientos para la preparación de celulosa esférica: (1) transición sol-gel térmico y (2) coagulación y regeneración directa en un baño ácido a través del goteo de la solución de celulosa. La diferencia entre ambos métodos de preparación radica en el tamaño de partícula obtenido, por dispersión se forman perlas de diámetros cercanos a los micrones mientras que por goteo las dimensiones son en milímetros [6].

En este trabajo se utilizó una solución de viscosa preparada en laboratorio a partir de una pulpa para disolver de eucalipto. Esta investigación apunta a la preparación de partículas de celulosa esférica como soporte para el desarrollo de un adsorbente celulosa/oxihidróxido de hierro para la remoción de arsénico en agua, constituyendo parte del relleno de un filtro en columna. Por ello se prepararon partículas con tamaños mayores al milímetro utilizando la técnica por goteo. En esta metodología, las propiedades de las mismas están determinadas por parámetros tales como temperatura, composición y velocidad de agitación del baño de coagulación, caudal y concentración de la solución de celulosa, altura de caída de la gota, entre otros [7]. Particularmente en este trabajo se estudia la influencia de la temperatura del baño y concentración de celulosa sobre las características físicas de las partículas.

Por otro lado, las esponjas se moldearon, mezclando la viscosa con fibras de refuerzo y una sal formadora de poros, en un baño de coagulación a elevada temperatura (85 °C). Se prepararon esponjas con el objetivo de realizar un análisis preliminar de las propiedades de densidad, absorción y contracción.

2. Materiales y métodos

2.1. Preparación y caracterización de solución de viscosa

Se utilizó una pulpa para disolver de eucalipto, marca Solucell®, suministrado por la empresa Bahia Specialty Cellulose S.A. (Camaçari, Brasil), con 95,3 % de α -celulosa y un grado de polimerización promedio viscosimétrico (DP_v) de 993, para preparar la solución de viscosa de acuerdo a Lanieri *et al.* [8]. La caracterización química de la misma se realizó mediante las siguientes técnicas analíticas convencionales: índice de sal, contenido de celulosa y álcali total [9], contenido de sulfuro de carbono total y grado de sustitución de la cadena celulósica expresado como número gamma [10].

2.2. Preparación y caracterización de celulosa esférica

La celulosa esférica se formó a partir de la solución de viscosa, utilizando una bomba de jeringa con un caudal de 30 ml/h. La altura de caída se ajustó a 1,5 cm de la superficie del baño de coagulación y regeneración. El mismo

consiste en una mezcla de H_2SO_4 (12,5 % P/V) y Na_2SO_4 anhidro (20 % P/V). Las partículas formadas se lavaron con abundante agua y se almacenaron en agua destilada.

En este trabajo se estudió la influencia de la variación de la concentración de celulosa en viscosa y la temperatura del baño sobre el tamaño de las perlas de celulosa obtenidas. A partir de una solución de viscosa, con un contenido de celulosa de aproximadamente 6 %, se prepararon diluciones de la misma con agua 1:1 y 2:1 para obtener concentraciones de celulosa de 3 y 4 % respectivamente. La temperatura del baño se fijó en 25 y 40 °C.

Se evaluaron las diferentes muestras mediante análisis de imágenes de partículas húmedas por microscopía óptica con un equipo OLYMPUS BX51 provisto de cámara fotográfica. Se cuantificaron los porcentajes de partículas redondas y deformadas. Se determinó estadísticamente la distribución de tamaño de las perlas no deformadas a partir de la medición de los diámetros. Además se calculó el valor de circularidad y volumen de las mismas [6]. La porosidad de partícula o volumen total de poros se calculó cuantificando la masa de las perlas húmedas y secas considerando la densidad de la celulosa de 1,5 g/cm³ [11].

2.3. Preparación y caracterización de esponjas

La solución de viscosa se mezcló con fibras de refuerzo (FR) de linters de algodón ($\text{DP}_v \approx 1300$) previamente hinchadas en NaOH 9 % P/V. El sistema de viscosa/FR se mantuvo un tiempo determinado en agitación para mejorar la adhesión y homogeneización. Posteriormente se añadieron cristales de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ en una cantidad igual a 3 veces el peso total del sistema viscosa/FR. La adición de la sal permite formar la estructura porosa de la esponja mediante la eliminación de los cristales por fusión que ocurre junto con la coagulación térmica de la celulosa. La mezcla se colocó en un molde en el baño de coagulación y se calentó paulatinamente hasta alcanzar los 85 °C. Finalmente la esponja se terminó de regenerar mediante lavado con agua caliente y se conservó en agua destilada.

Se evaluaron las siguientes propiedades de las esponjas: densidad, absorción expresada como la capacidad de retención de agua de la esponja y contracción.

3. Resultados y discusión

3.1. Solución de viscosa

Los productos moldeados (perlas y esponjas) se obtuvieron a partir de una misma solución de viscosa preparada en el laboratorio con contenido de celulosa y álcali total de 5,9 % y 7,8 % respectivamente, índice de sal 9 %, contenido de CS_2 total de 3,2 % y grado de sustitución expresado como número gamma igual a 50.

3.2. Celulosa esférica

Las características de las esferas de celulosa para aplicaciones específicas se pueden ajustar modificando las propiedades físicas, tales como tamaño, forma y morfología. En la práctica cuando se utiliza la técnica de goteo, las perlas de celulosa son propensas a tener forma elíptica y en algunos casos presentar prolongación en forma de “cola”. Esto resulta de la deformación mecánica de las gotas cuando golpean la superficie del baño de coagulación, como se muestra en la Figura 1.

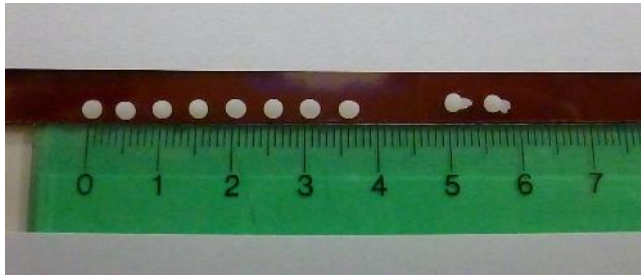


Figura 1 – Perlas de celulosa con y sin deformación.

En la Figura 2 se observa el porcentaje de partículas de celulosa con y sin deformación de cada muestra. En general se obtiene aproximadamente más de un 70 % de partículas redondas, resultando el mayor valor (86 %) cuando se trabajó con una concentración de celulosa de 4 % y temperatura del baño de coagulación de 40 °C. Los valores de circularidad determinados solamente en la fracción no deformada fueron cercanos a 1. Esto indica que las formas de las perlas son muy próximas a la de un círculo perfecto.

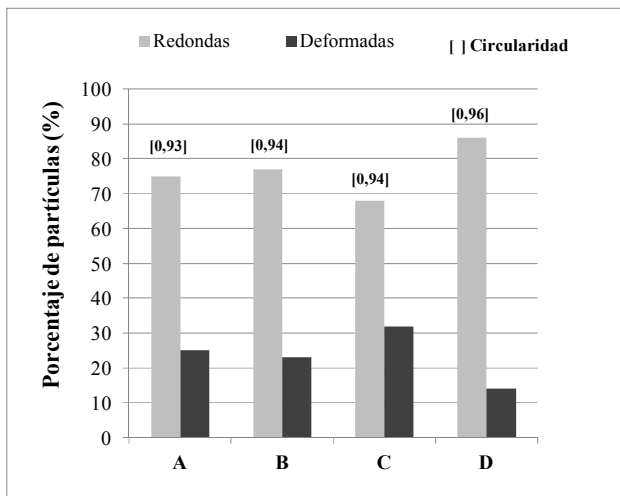


Figura 2 – Cuantificación y caracterización de la forma de las perlas de celulosa preparadas en distintas condiciones de concentración de celulosa y temperatura.

A: 3% - 25 °C, B: 4 % - 25 °C, C: 3% - 40 °C y D: 4 % - 40 °C.

La Figura 3 muestra la porosidad y el volumen en función de la concentración de celulosa. Los resultados muestran que el aumento del volumen promedio de las esferas es más marcado cuando se incrementa la concentración de celulosa y se mantiene fija la temperatura. A 25 °C y 40 °C dichos incrementos son del 50 % y 47 % respectivamente. Por otro lado, los incrementos son menores cuando se modifica la temperatura del baño manteniendo constante la concentración de celulosa. A 3% y 4% de concentración, los incrementos son del 10 % y 8 % respectivamente.

El aumento de volumen en función de la temperatura podría atribuirse a que la coagulación ocurre a mayor velocidad a 40 °C, la capa más externa de la gota de viscosa se regenera en celulosa rápidamente y por lo tanto se preserva un mayor tamaño de la esfera. Análogamente, a menor temperatura, la coagulación sería más lenta y por ende las moléculas de celulosa se empaquetarían más densamente, provocando una ligera contracción en la gota coagulada [6].

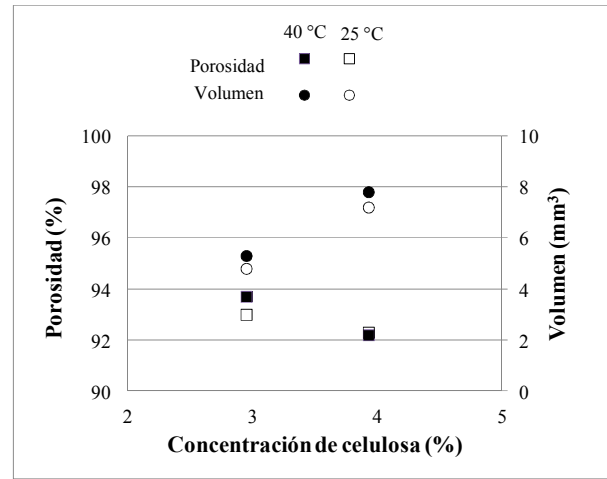


Figura 3 – Efecto de la temperatura y concentración de celulosa en la porosidad y volumen de las perlas de celulosa.

La porosidad de las perlas de celulosa, definida como la relación entre el volumen de agua contenido en ellas y su volumen total, fue mayor a 90 % observándose un incremento de la misma al disminuir el contenido de celulosa en viscosa. El aumento de la porosidad de la partícula podría explicarse teniendo en cuenta que la concentración de celulosa es menor, lo cual determinaría una mayor cantidad de espacios vacíos capaces de contener agua.

En la Tabla 1 se resume el análisis estadístico de las mediciones de diámetro sobre la fracción de partículas redondas. Todas las muestras presentan coeficientes de asimetría y de curtosis dentro del rango esperado (entre -2 y +2) correspondiente a una distribución normal. Al aumentar la concentración de celulosa el incremento del diámetro fue de 14 % a 25 °C y de 22 % a 40 °C.

Tabla 1 – Análisis estadístico del diámetro de la fracción de partículas redondas.

A: 3% - 25 °C, B: 4 % - 25 °C, C: 3% - 40 °C y D: 4 % - 40 °C.

Muestra	Media (mm)	Desviación estándar	Mínimo (mm)	Máximo (mm)	Asimetría	Curtosis
A	2,09	0,16	1,65	2,43	-2,0	0,3
B	2,39	0,11	2,09	2,59	-1,9	0,2
C	2,16	0,13	1,90	2,69	0,3	0,8
D	2,63	0,06	2,42	2,78	-1,1	1,6

3.3. Esponjas celulósicas

En la Figura 4 se observa una muestra de esponja de celulosa preparada mediante la metodología descrita anteriormente, mostrándose en la Tabla 2 las propiedades físicas de las diferentes muestras obtenidas en las mismas condiciones.



Figura 4 – Muestra de esponja de celulosa.

Se ha mostrado que las propiedades de las esponjas, en general, dependen de las condiciones de preparación y de la densidad [12].

La absorción está relacionada directamente con la porosidad y la manera en que están estructurados los poros. Las esponjas presentan una porosidad macroscópica debida a la presencia de los cristales formadores de poros. Además, puede existir una importante cantidad de poros más pequeños debido a los gases que son liberados cuando la celulosa se regenera. La contracción corresponde a la disminución del área superficial externa de una esponja húmeda en comparación con la misma esponja rehumectada luego de ser secada en estufa. En base a estos resultados preliminares, mostrados en la Tabla 2, el importante aumento de la contracción indicaría que se han cerrado una gran cantidad de poros, corroborado por el aumento de la densidad. Se observa, además, que la absorción disminuye cuando aumenta la densidad.

Tabla 2 – Propiedades físicas de las esponjas.

Esponja	Densidad (g/dm ³)	Absorción	Contracción (%)
1	60	5	41
2	50	5	42
3	43	16	2
4	41	15	7
5	40	17	2

4. Conclusión

En este trabajo se estudiaron las propiedades de los productos regenerados de celulosa tales como perlas y esponjas obtenidos a partir de solución de viscosa preparada en el laboratorio.

En la preparación de la celulosa esférica se pudo comprobar que tiene mayor influencia la concentración de celulosa en viscosa que la temperatura del baño de coagulación sobre el tamaño de las partículas obtenidas. El diámetro y la porosidad de las perlas logradas mediante la metodología por goteo, permitirían la utilización de las mismas como soporte en aplicaciones específicas como es la deposición de hierro para la eliminación de arsénico en agua.

El estudio de la influencia de las condiciones experimentales en la formación de esponjas y en las propiedades determinadas hasta el momento deberá continuarse para lograr la optimización de acuerdo al uso final del producto.

Este trabajo se continuará, sumando más variables a las analizadas hasta aquí, como ser la evaluación de resistencia mecánica de las esponjas mediante la determinación de la tensión de ruptura. En cuanto a celulosa esférica, sería importante estudiar tratamientos que permitan obtener partículas con mayor porosidad y área superficial específica.

REFERENCIAS

- [1] E. Bordallo, V. Leon, G. Marquez, J. Sanchez, I. Menendez Cuesta, R. Hernandez, IV CIADICYP, Santiago y Valdivia, Chile (2006).
- [2] G. T. Tsao, L. F. Chen, US Patent 4090022 (1978).
- [3] B. Wolf, International Journal of Pharmaceutics **156** (1997) 97.
- [4] G. T. Tsao, L. F. Chen, US Patent 4063017 (1977).
- [5] J. A. Muñoz, A. Gonzalo, M. Valiente, Environ. Sci. Technol. **36** (2002) 3405.
- [6] J. Trygg, P. Fardim, M. Gericke, E. Mäkilä, J. Salonen, Carbohydrate Polymers **93** (2013) 291.
- [7] M. Gericke, J. Trygg, P. Fardim, Chem. Rev. **113** (2013) 4812.
- [8] D. Lanieri, G. Olmos, I. Alberini, M. Maximino, O Papel **75** (2014) 60.
- [9] R. Whistler, Methods in Carbohydrates Chemistry, 3, Cellulose, Academic Press Inc., New York & London (1963).
- [10] Barthélemy H., L. Williams, Industrial and Engineering Chemistry **17** (1945) 624.
- [11] M. Etnenauer, F. Loth, K. Thummler, S. Fischer, V. Weber, D. Falkenhagen, Cellulose **18** (2011) 1257.
- [12] M. Egal, PhD Thesis, Ecole Des Mines, Paris (2006).