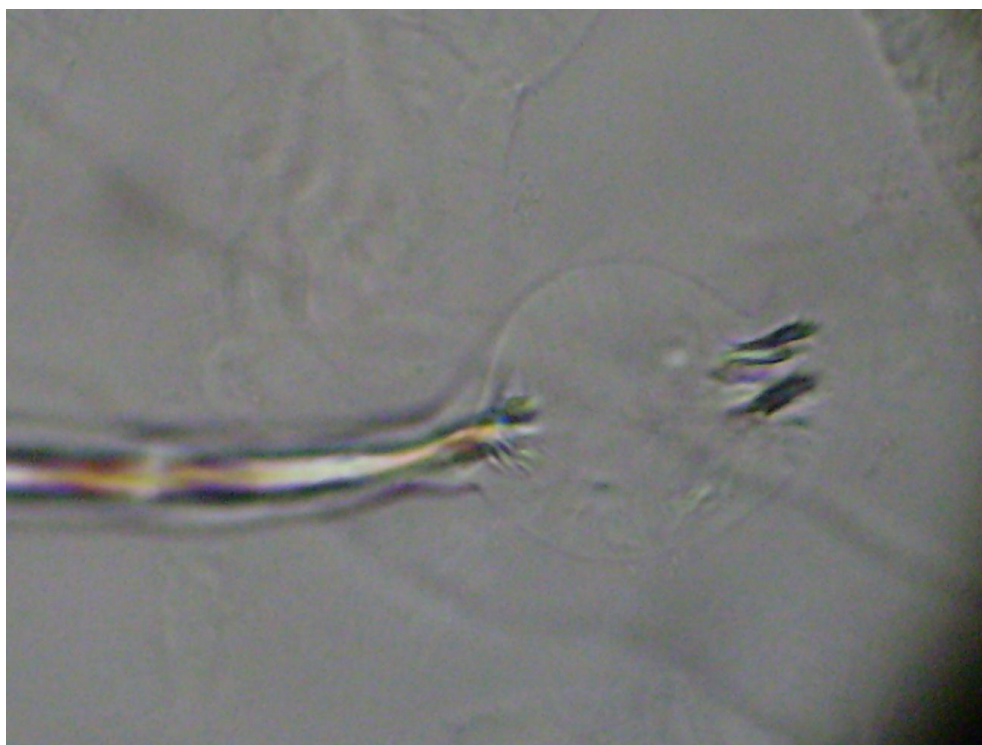




**ESCUELA UNIVERSITARIA DE INGENIERIA
TECNICA INDUSTRIAL. UNIVERSIDAD DE
ZARAGOZA**



CARACTERIZACIÓN DE RESIDUOS INSOLUBLES DE ACETILACIÓN DE CELULOSAS



AUTOR DEL PROYECTO: CRISTINA SABATÉ GAYÁN

DIRECTOR DEL PROYECTO: FERNANDO NAVARRO GOMEZ

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA

INDICE:

CAPÍTULO 1	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	3
1.1	Introducción	3
1.2	Objetivos	5
1.3	Estructura del proyecto:	6
CAPÍTULO 2	LA CELULOSA.....	8
2.1	Polisacáridos naturales: Celulosa	8
2.2	Biosíntesis de la celulosa.	10
2.3	Estructura de las fibras de celulosa	12
2.3.1	El nivel molecular	13
2.3.2	La estructura supramolecular	17
2.3.3	El nivel macroestructural o morfológico	24
2.4	Estructuras microfibrilares de celulosa de algas, tunicados y bacteriana.....	31
2.4.1	Celulosa de algas y tunicados.....	31
2.4.2	Celulosa bacteriana.....	33
2.5	Celulosa microcristalina y nanocelulosa (celulosa microfibrilada y nanocristales de celulosa).....	36
2.5.1	Celulosa microcristalina.	36
2.5.2	Nanocelulosa: celulosa microfibrilada y celulosa nanocristalina	38
2.6	El mecanismo heterogéneo de disolución de celulosay sus derivados.	41
CAPÍTULO 3	PARTE EXPERIMENTAL. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. ...	47
3.1	Introducción.	47
3.2	Resultados y Discusión.....	48
CAPÍTULO 4	CONCLUSIONES	74

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

La celulosa es el material biorrenovable más abundante, con una amplia base tecnológica establecida [24-25]. Sus productos derivados presentan una gran variedad y cantidad de importantes aplicaciones en numerosas industrias, entre las que cabe destacar las de, papel, fibras, membranas, polímeros, etc. [26-27]. Los esteres de celulosa y en especial, los acetatos de celulosa son productos industriales con muchas aplicaciones comerciales bien conocidas como fibra textil, filtros de cigarrillos, membranas de filtración, soporte de películas fotográficas, etc. [28-31].

En la actualidad, existe una voluntad creciente de mejorar los procesos establecidos de derivatización de la celulosa y de desarrollar materiales celulósicos nuevos, dado que la celulosa es un recurso extraordinariamente abundante, además de renovable y biodegradable y que por consiguiente, sus derivados pueden presentar un impacto ambiental mucho menor que los polímeros obtenidos de fuentes fósiles. No obstante, muchas de las tecnologías utilizadas normalmente en el procesamiento de celulosa son consideradas no verdes.

Particularmente, los procesos de obtención de acetatos de celulosa exigen un esfuerzo continuado de investigación básica. En este sentido, este proyecto es continuación de otro proyecto fin de carrera EUITIZ [32], que revisó algunos de los principales nuevos métodos de acetilación de celulosa aparecidos en la bibliografía en los últimos cinco años y que aparentemente, suponen mejoras considerables de los procesos convencionales, especialmente desde el punto de vista medioambiental [33-46].

En este proyecto se pretende continuar con el estudio iniciado en dicho PFC anterior [32], de aquellos procesos que producen una baja degradación de la celulosa, utilizando disolventes y catalizadores de bajo impacto medioambiental. En particular, el método que utiliza yodo como catalizador [38-46].

La acetilación de celulosa se puede realizar en ausencia de disolvente con catalizador yodo, que no presenta impacto ambiental negativo y puede recuperarse fácilmente. Sin embargo, hemos podido comprobar que al ser un catalizador poco efectivo requiere del empleo de cantidades elevadas del mismo, además de temperaturas elevadas y/o tiempos de reacción elevados. En especial, comprobamos que las temperaturas elevadas producen una considerable reducción del peso molecular de la celulosa. Además, durante la acetilación no se conserva la estructura fibrosa original de la celulosa [41-42].

Por tanto, en este proyecto se continua con el estudio del método desarrollado en el PFC anterior [32], que consiste en la acetilación de celulosa en fase sólida con yodo como catalizador, conservando intacta la totalidad de la estructura fibrosa de la celulosa y sin reducción de su peso molecular.

El estudio de la acetilación en fase sólida de celulosa con yodo, se realizará en comparación con métodos convencionales de acetilación de celulosa, que emplean pequeñas cantidades de catalizadores ácidos minerales fuertes y muy efectivos, como el ácido perclórico.

Principalmente, las comparaciones las realizaremos con el proceso de acetilación en fase sólida catalizada con HClO_4 , que a temperatura ambiente, permite conservar la estructura fibrosa de la celulosa y evita el consumo de los reactivos y el uso de disolventes adicionales para la precipitación de los acetatos de celulosa disueltos en el medio de reacción de los procesos homogéneos [25-27].

En particular, este PFC se centra en el estudio comparativo de los subproductos de estas dos reacciones de acetilación de celulosas. Estos subproductos son oligómeros peracetilados solubles en acetona y residuos insolubles de celulosa sin acetilar, celulosa acetilada parcialmente y celulosa degradada.

Principalmente, se trata de conocer la influencia de las diferentes variables de la reacción de acetilación en la cantidad, proporción y composición de estos subproductos.

La caracterización de los residuos insolubles de celulosa sin reaccionar, celulosa parcialmente acetilada y celulosa degradada, se realiza mediante microscopia óptica con luz polarizada. Estas celulosas presentes en los residuos insolubles, muestran diferentes formas, birrefringencias, solubilidades y comportamientos distintos frente a los disolventes, que permiten caracterizarlas con el microscopio óptico con luz polarizada.

1.2 Objetivos

El objetivo principal de este proyecto consiste en llegar a comprender la influencia que las diferentes variables de la reacción de acetilación de celulosa tienen en la aparición de ciertos subproductos de reacción. Especialmente, los oligómeros peracetilados solubles en acetona y sobre todo, los residuos insolubles en diclorometano. Estos últimos presentan una composición compleja, cuyos componentes principales se pueden agrupar en las siguientes tres clases generales: celulosa sin reaccionar, celulosa parcialmente acetilada y celulosa degradada.

Incluso pequeñas modificaciones de cualquiera de las variables de la activación y acetilación de celulosa producen cambios significativos en las cantidades, proporciones y composición de estos subproductos y en particular, en las correspondientes de los residuos insolubles de celulosa.

Por consiguiente, resulta esencial disponer de un método práctico de caracterización de estos residuos insolubles. Este es el otro objetivo principal de este proyecto. Es decir, desarrollar y utilizar de forma rutinaria y eficaz la microscopia óptica con luz polarizada, como método de caracterización de los complejos residuos insolubles de la acetilación de celulosas.

Estos objetivos principales se dividen en los siguientes parciales:

1.- Efecto de las diferentes condiciones de activación y acetilación de diferentes celulosas (celulosas de algodón de diferentes orígenes y celulosa microcristalina). Como activantes se emplean ácido acético y agua. La reacción de acetilación se realiza en fase sólida, a temperatura ambiente, con ácido perclórico como catalizador y tolueno como no disolvente.

2.- Efecto de las diferentes condiciones de activación y acetilación de diferentes celulosas (celulosas de algodón de diferentes orígenes y celulosa microcristalina). Como activantes se emplean ácido acético y agua. La reacción de acetilación se realiza a 50°C, con yodo como catalizador y tolueno como no disolvente.

3.- Caracterización mediante microscopía óptica con luz polarizada de los productos de las reacciones anteriores y en especial los residuos insolubles en diclorometano.

4.- Estudio detallado mediante microscopía óptica con luz polarizada, de la microestructura de las fibras parcialmente acetiladas presentes en los residuos insolubles en diclorometano.

1.3 Estructura del proyecto:

El proyecto consta de las siguientes partes:

1º.- La primera parte (capítulo 2) consiste en una introducción elemental a la estructura y propiedades de la celulosa y sus principales derivados.

En este capítulo, es de particular interés el último apartado que introduce muy brevemente, los diferentes mecanismos de hinchado y disolución de fibras de celulosa y derivados

2º.- La segunda parte (capítulo 3), es la parte experimental del proyecto, en la que se exponen en forma de 10 tablas las condiciones y los resultados obtenidos de los experimentos realizados, siempre tratando de analizarlos, explicarlos y discutirlos.

En este capítulo se presentan, como caracterización detallada de los residuos insolubles, algunas microfotografías representativas de las fibras parcialmente acetiladas de diferentes residuos insolubles en diclorometano.

3º.- En la tercera parte (capítulo 4), se exponen las conclusiones obtenidas.

4º.- Bibliografía.

CAPÍTULO 2 LA CELULOSA

2.1 Polisacáridos naturales: Celulosa

Los glúcidos son las biomoléculas más abundantes en la naturaleza y sus unidades básicas son los monosacáridos. La condensación covalente de monosacáridos permite obtener moléculas de mayor tamaño, los oligosacáridos, que están formados por 2-20 monosacáridos y los polisacáridos con más de 20 monosacáridos (macromoléculas).

Monosacáridos: Los monosacáridos son polihidroxialdehídos o polihidroxicetonas. El más abundante es la dextrosa.

Oligosacáridos: Los oligosacáridos más sencillos y más representativos desde el punto de vista biológico, son los disacáridos. Los disacáridos se forman por la unión de dos monosacáridos a través de un enlace covalente, el enlace glucosídico. Este enlace se da entre un hemiacetal y un alcohol. El disacárido más conocido es la sacarosa o azúcar de caña, formado por los azúcares de D-glucosa y D-fructosa.

Polisacáridos: Son glúcidos que contienen más de 20 unidades de monosacáridos. Los polisacáridos no tienen una masa molecular específica sino que muestran una gama de pesos moleculares relativos muy distintos, porque la cantidad de monosacáridos que los componen varía. Los distintos polisacáridos difieren en la cantidad, naturaleza de sus unidades repetitivas, en los tipos de enlace entre las unidades y en su grado de ramificación. Los polisacáridos formados por un solo tipo de monosacárido, se denominan homopolisacáridos y los formados por dos o más tipos, heteropolisacáridos. La posibilidad de más de un enlace glucosídico por monosacárido, permite que se produzcan estructuras ramificadas. Los polisacáridos naturales más abundantes y mejor conocidos son el almidón, la celulosa, el glucógeno y la quitina. Las funciones biológicas de los polisacáridos son: elemento estructural de vegetales y madera (celulosa) y del esqueleto animal (quitina) y almacenamiento de energía (almidón y glucógeno).

Glucógeno: La molécula de glucógeno está formada por 8 a 12 glucosas unidas por enlace 1- 4 con ramificaciones en 1- 6. En los mamíferos el glucógeno es acumulado en el citoplasma de células del hígado y del músculo como reserva de carbono y energía.

Almidón: El almidón constituye alrededor del 65% de la materia seca de los granos de cereales y es muy abundante en tubérculos como la papa. La mayoría de los almidones contienen de 20 a 30% de amilosa y de 70 a 80% de amilopectina y se almacenan dentro de los cloroplastos, reserva a corto plazo, o en amiloplastos, reserva a largo plazo, en forma de gránulos.

Quitina: La quitina es también un polisacárido estructural que constituye el exoesqueleto de los artrópodos y es uno de los componentes principales de las paredes celulares de los hongos. Esta molécula, no ramificada, está formada por residuos de N-acetil glucosamina unidos por enlace 1-4.

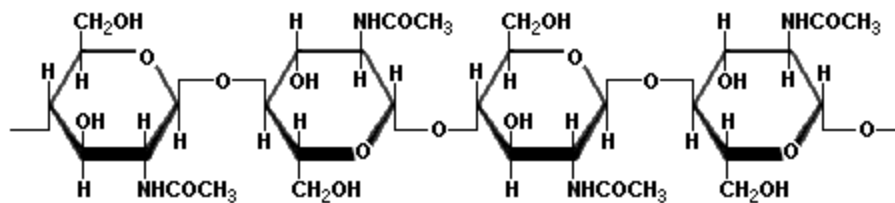


Figura 1:Quitina

Celulosa: Es el polisacárido más ampliamente distribuido en la naturaleza. Es sintetizado por plantas, algas, bacterias y animales marinos y es el principal constituyente de la materia vegetal. Se encuentra en plantas, madera y fibras naturales, por lo general, combinada con otras sustancias (lignina, hemicelulosas, pectinas, etc.). La madera contiene aproximadamente un 50% de celulosa. Es un polímero lineal compuesto por unidades de glucosa (anhidrogucosa o anhidrogucopiranosas), unida por enlaces β -glucosídicos. Se encuentra en forma prácticamente pura únicamente, en las fibras de algodón y en las secreciones extracelulares (celulosa bacteriana) de ciertas especies de bacterias como por ejemplo, acetobacter.

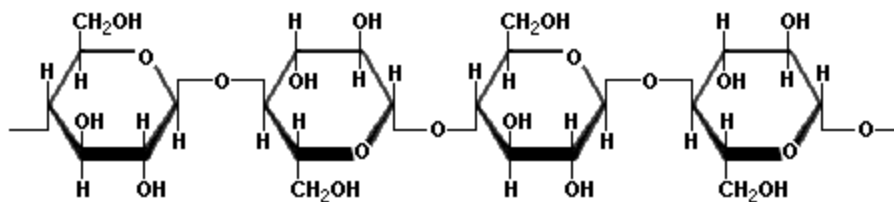


Figura 2: Celulosa

2.2 Biosíntesis de la celulosa.

Las células vegetales varían en forma, tamaño y tipo de contenido, sin embargo, siempre son las unidades estructurales y dinámicas básicas de los vegetales. Todas las células vegetales constan de los siguientes componentes principales: pared celular, protoplasma y vacuolo. La pared celular es una estructura no viva, porosa, semirrígida, que encierra el protoplasma vivo que lo forma. Está constituida básicamente por fibras de celulosa, además de hemicelulosa y sustancias pécticas. De acuerdo con sus funciones más específicas, sostén y forma, tiene otras sustancias secundarias, como la lignina (firmeza) y la suberina (impermeabilización). En general, celulosa y lignina constituyen aproximadamente el 90% del total de la planta (excluyendo al agua) la fracción del vegetal correspondiente a la celulosa se le conoce como holocelulosa y está formada principalmente por α -celulosa y hemicelulosa.[1]

$$\text{Holocelulosa} = \alpha\text{-celulosa} + \text{hemicelulosa}$$

La α -celulosa (celulosa propiamente dicha) es la parte de holocelulosa insoluble en NaOH (17,5%, 20°C), mientras que la hemicelulosa es la parte soluble. El más insoluble de estos polisacáridos es la α -celulosa, que es la que presenta mayor grado de polimerización y de cristalinidad, mientras que los polisacáridos de la hemicelulosa presentan grados de polimerización mucho menores, no son cristalinos y parte de ellos son ramificados y solubles incluso en agua caliente. La holocelulosa constituye aproximadamente entre el 65% y 75% de la madera (40-50% celulosa y 25-35% hemicelulosa del peso de madera seca).

La pared celular de las plantas está compuesta de cuatro entidades principales: el citoplasma, delimitado por la membrana plasmática, el núcleo, que contiene el ADN y las mitocondrias, el aparato de Gorgi y los cloroplastos. Las moléculas de clorofila presentes en los cloroplastos son capaces de convertir la energía solar (fotones), CO₂ y agua, en moléculas de glucosa, O₂ y agua a través del mecanismo de la fotosíntesis. Una parte de estas moléculas de glucosa se almacena en la pared celular en forma de macromoléculas, como la celulosa, hemicelulosa y pectinas, mientras que la otra parte es utilizada en las mitocondrias para producir energía utilizable (ATP).

Las moléculas de glucosa producidas para el almacenamiento son utilizados por la célula en forma activada llamada UDP-glucosa (UDP = uridin difosfato). La UDP-glucosa es el sustrato para la síntesis de celulosa con el complejo de celulosa

sintasa (CSC) en la membrana plasmática. Otros azúcares, como NDP-azúcares, se utilizan en el aparato de Golgi para producir la matriz de los demás componentes, como hemicelulosas y pectinas.

En este proyecto no utilizaremos frecuentemente el término holocelulosa ni el de α -celulosa. Únicamente emplearemos el término de **celulosa** para referirnos a la α -celulosa y el término hemicelulosa para aludir a los polisacáridos de la pared celular extraíbles con álcalis acuosos (que incluyen a todos los polisacáridos estructurales salvo la celulosa).

Existen muchas plantas con tejidos especializados que producen paredes celulares con un único componente mayoritario, bien sea celulosa, hemicelulosa o lignina (ver figura 2).

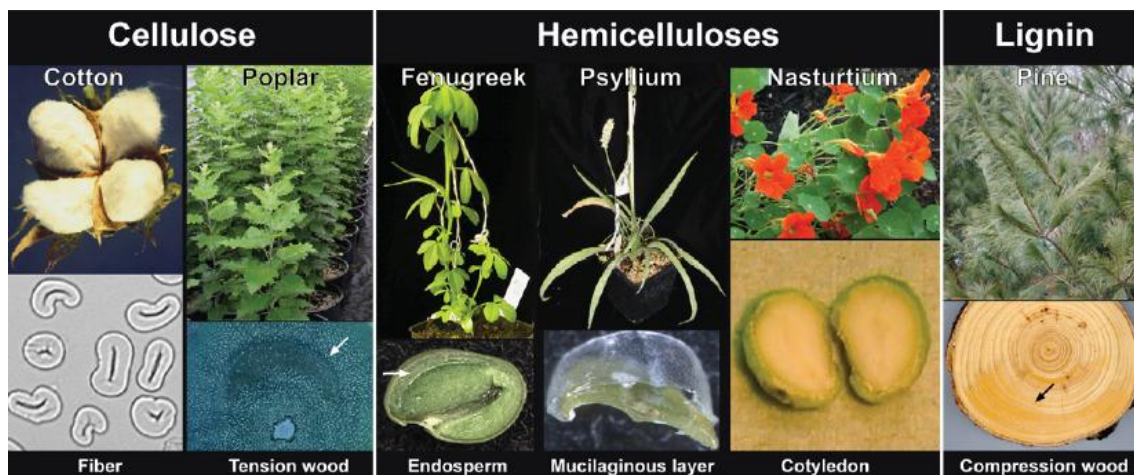


Figura 3

Generalmente, la pared celular de las plantas es un material compuesto principalmente por microfibrilas de celulosa y una matriz compuesta de lignina, hemicelulosa, pectinas y proteínas. La célula sintetiza las microfibrilas de celulosa en el complejo celulosa sintasa (CSC) y el aparato de Golgi produce la matriz de polisacáridos [1-2].

En las plantas superiores y algunas algas el CSC está formado por una roseta de 6 subunidades y cada una de estas subunidades está formada a su vez por 6 proteínas CESA. Por consiguiente, el CSC es un complejo de 36 proteínas CESA, cada una capaz de producir una cadena de celulosa.

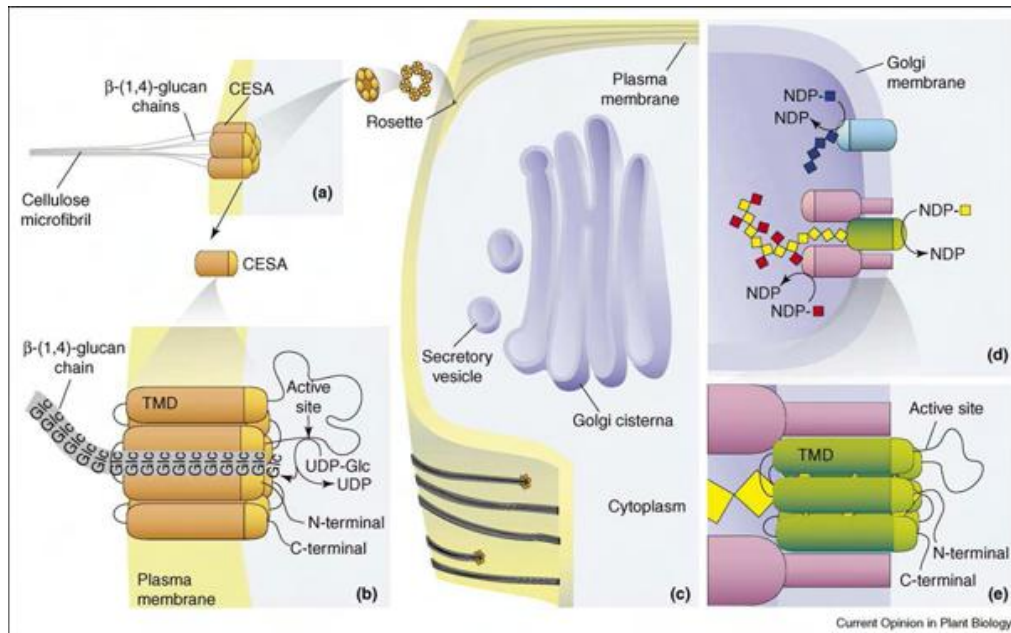


Figura 4

La figura 4 muestra como las proteínas CESA utilizan la UDP-glucosa para producir cadenas de celulosa, las cuales se unen mediante fuerzas de Van der Waals y puentes de hidrógeno para formar microfibrilas de celulosa (a) y (b). En (c) la matriz de polisacáridos producida en el aparato de Golgi es depositada por la vesícula secretoria en la pared interior de la célula uniando las microfibrilas de celulosa[2-3]

La producción paralela de polisacáridos por el aparato de Golgi está sujeta a varias preguntas. Se sabe que el aparato de Golgi sintetiza polisacáridos de la matriz como hemicelulosa y pectinas por medio de las proteínas que utilizan NDP-azúcares como sustrato. Los polisacáridos son entregados a la superficie de la pared celular interna por vesículas secretoras, sin embargo se sabe mucho menos acerca de la topología de las proteínas y de la forma en que se usa el NDP-azúcar para producir los polisacáridos. Por último, tras la finalización de la deposición de la pared celular, la célula muere y deja tras de sí la estructura polisacárido organizada y compleja, es decir, la fibra de celulosa [2-4].

2.3 Estructura de las fibras de celulosa

Las propiedades físicas y químicas de la celulosa sólo pueden entenderse adecuadamente combinando el conocimiento de la naturaleza química de la molécula de celulosa y su estructura y morfología en el sólido, principalmente en estado de fibra.

Para analizar los efectos de la estructura en las propiedades físicas y químicas es necesario conocer la forma estructural de la celulosa.

En este apartado se describe la forma en que se organiza la celulosa en conjunto con todos los componentes no celulósicos teniendo en cuenta los distintos niveles de la estructura de la fibra. Generalmente, la estructura de las fibras de celulosa se describen en tres niveles:

- 1) **El nivel molecular (Å):** en el que se incluye la constitución química, la conformación estérica, la distribución de masa molecular, los grupos funcionales hidroxilo, las interacciones intramoleculares, etc.... de la macromolécula de celulosa.
- 2) **El nivel supramolecular (nm):** descrito por la agregación de las macromoléculas de celulosa en cristales elementales, fibrilas y microfibrilas (interacciones intermoleculares, redes cristalinas, grado de orden, etc.).
- 3) **El nivel morfológico (nm-µm):** organización espacial de las microfibrilas y macrofibrilas en capas y paredes (las distintas capas de las membranas celulares en las fibras de celulosa nativa o las distintas capas en las estructuras núcleo-corteza en fibras de celulosa regenerada, la presencia de componentes no celulósicos así como de huecos, poros o intersticios interfibrilares, etc.).

2.3.1 El nivel molecular

Actualmente se conoce bastante bien la celulosa a nivel molecular, es decir, su composición química, conformación estérica, distribución de pesos moleculares, posición y funcionalidad de los tres grupos hidroxilo y sus interacciones intra e intermoleculares.

a) Estructura química

La fórmula química de la celulosa es $C_6H_{10}O_5$. La estructura macromolecular se puede ver en la figura 4. Las unidades básicas de glucosa están unidas entre sí por enlaces β -1,4 glucosídicos, formados entre los átomos de carbono C-1 y C-4 de unidades de glucosa adyacentes.[5 y 6]

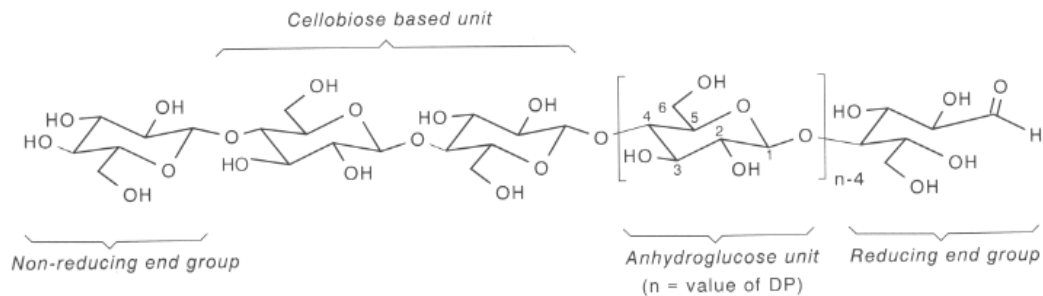


Figura 5: estructura molecular de la celulosa. [6]

A ambos extremos de la cadena de celulosa se encuentran grupos hidroxilos terminales. El grupo hidroxilo del C-1 se comporta como un grupo reductor, mientras que el grupo hidroxilo del C-4 en el otro extremo de la cadena es no reductor. También se encuentran tres grupos hidroxilo reactivos en cada unidad de anhidroglucosa (AGU) en las posiciones C-2, C-3 (grupos hidroxilo secundarios) y C-6 (grupo hidroxilo primario).

En función de la posición relativa de los hidroxilos con respecto al plano del anillo de piranosa (cinco carbonos y un oxígeno), hay dos conformaciones posibles de la AGU. En la conformación axial (conformación de silla 1C_4) los hidroxilos son colocados alternativamente por encima y por debajo del plano del anillo, y en la conformación ecuatorial (conformación de silla 4C_1) se colocan en el plano del anillo con los átomos de hidrogeno en una posición vertical.

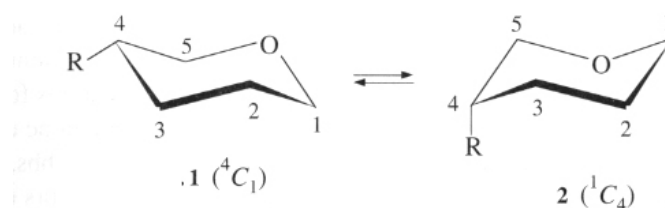


Figura 6: Posibles conformaciones de la AGU.

En la siguiente figura (figura 7) se puede apreciar que generalmente, las unidades AGU adoptan en las cadenas la conformación termodinámicamente más estable, la conformación silla 4C_1 , con los grupos $-\text{OH}$ en 2 y 3 y el grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$ en 6 en posición ecuatorial, fuera del plano del anillo.

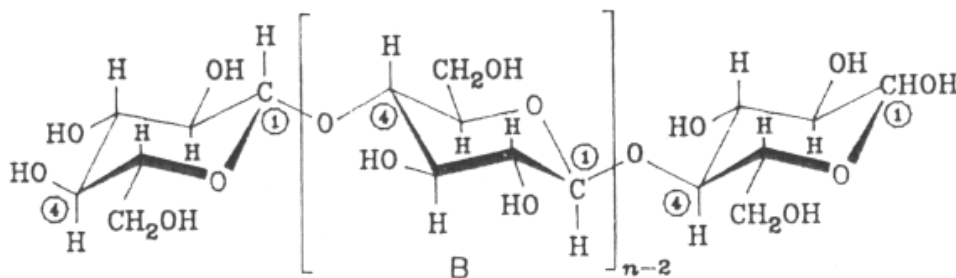


Figura 7: conformación de la molécula de celulosa. [7]

b) Distribución de pesos moleculares

El peso molecular de la celulosa puede ser definido por su grado medio de polimerización (DP). Dependiendo del origen y tratamiento previo, diferentes muestras de celulosa tienen distintos valores de DP. En la tabla 1 se presentan valores de DP para varios tipos de celulosa.

	Range of DP
Native cotton	+ 12000
Scoured and blached cotton linters	800-1800
Wood pulp (dissolving pulp)	600-1200
Man-made cellulose filaments and fibers	250-500
Cellulose powders	100-200

Tabla 1

La figura 8 muestra las curvas de distribución de pesos moleculares (GPC) de diferentes muestras de celulosa.

a y b) algodón y linters, respectivamente.

c y e) dos especies de ramie.

d) lino

f, g y h) madera de bálsamo, abeto y álamo, respectivamente.

Puede apreciarse que prácticamente casi todas las muestras son bastante polidispersas y que su polidispersidad y pesos moleculares varían ampliamente con el origen de la celulosa.

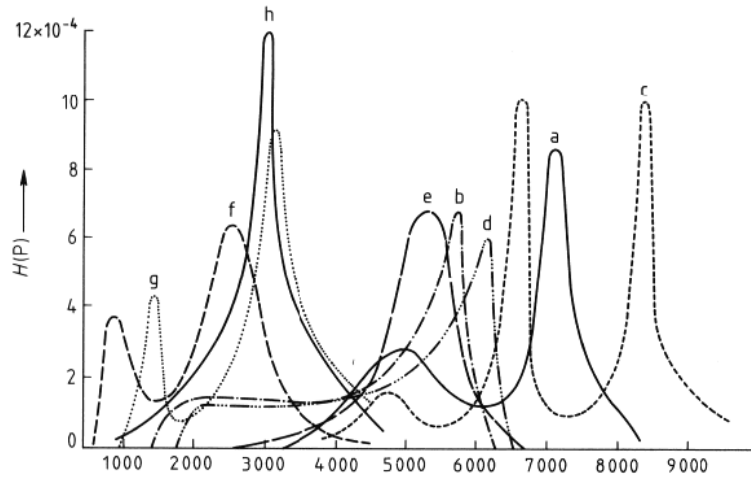


Figura 8.

Source	Wood	Valonia	Cotton	Acetobacter xylinum	Cotton linters	Flax	Pulp	Kapok	Ramie
*DP _w (10 ³)	8-9	25-27	8-15	2-6	1-5	7-8	2.1	9.5	9-11

*DP_w weight average DP determined by viscometric methods

Tabla 2.

En la tabla 2 puede observarse que los DP's más elevados corresponden a celulosa de algas de la clase Valonia ($25 - 27 \cdot 10^3$), esto no es debido únicamente a su origen, sino también al suave proceso de aislamiento de la celulosa de las algas. Sobre todo, si lo comparamos con los drásticos procesos mecánico - químicos comúnmente empleados en el aislamiento de la celulosa de la madera. El DP de la celulosa bacteriana es muy elevado ($16 - 20 \cdot 10^3$) sin embargo, solo el mero proceso de secado de los geles de celulosa producidos por *Acetobacter xylinum* reduce su DP a 1/3.

c) Enlaces hidrógeno intramoleculares

Los 3 grupos hidroxilo de la AGU son capaces de interactuar y formar puentes de hidrógeno por medio de interacciones intramoleculares e intermoleculares. La fuerza de estos enlaces de hidrogeno es de alrededor de 25 KJ/mol (fuerzas de Van der Waals 0,15 KJ/mol y enlace covalente O-H 460 KJ/mol)

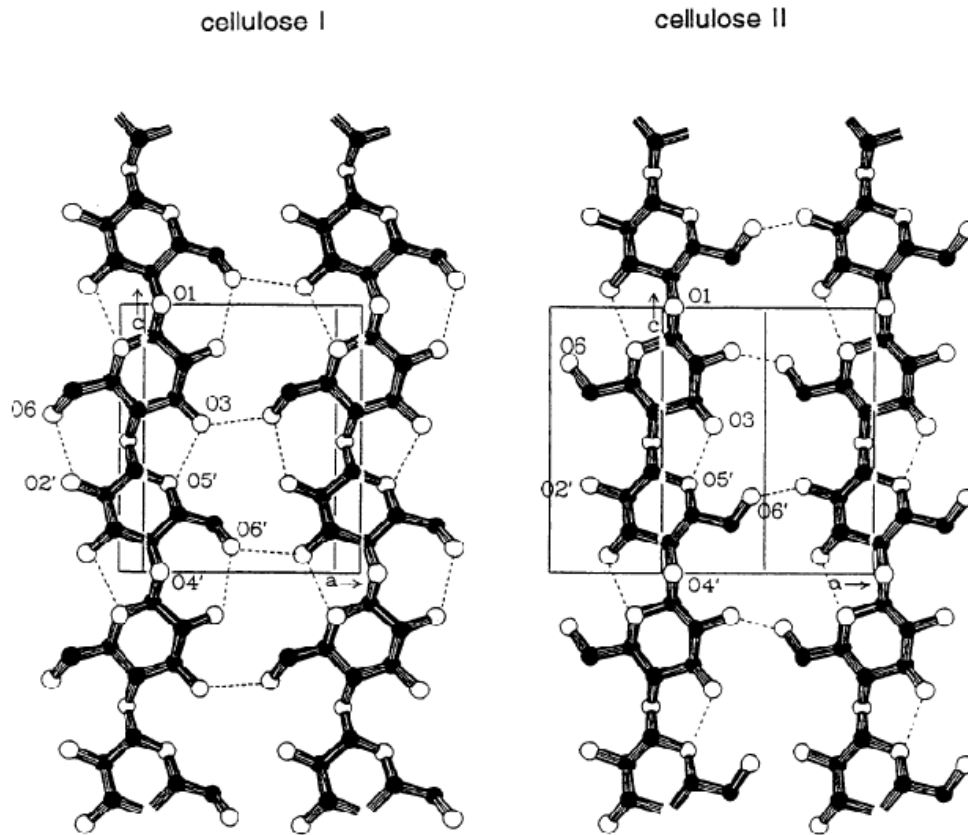


Figura 9: enlaces de hidrógeno más probables en la celulosa.

Estos enlaces de hidrógeno intramoleculares son los principales responsables de la rigidez de las cadenas de celulosa. Aunque, la conformación silla del anillo de piranosa de la unidad AGU y los enlaces β-glucosídicos favorecen también, la rigidez y linealidad de la macromolécula.

2.3.2 La estructura supramolecular

Debido a la constitución química y conformación espacial, las cadenas de celulosa tienen una fuerte tendencia a agregarse y alinearse en entidades altamente ordenadas como son las fibrilas, microfibrilas y macrofibrilas. La base molecular de esta tendencia a formar estructuras ordenadas es una extendida red de enlaces de hidrógeno, los enlaces intramoleculares e intermoleculares mencionados anteriormente. Puede entenderse gráficamente viendo la figura 9.

Los enlaces de hidrógeno intermoleculares son los principales responsables de

la cohesión entre cadenas de celulosa, esta cohesión se ve favorecida por la alta regularidad espacial de los puentes de hidrogeno y por la participación de los tres grupos hidroxilo en la red de enlaces de hidrógeno.

a) La estructura fibrilar

Como se discutió anteriormente, en las plantas superiores, la celulosa se sintetiza en la membrana plasmática por un anillo de seis complejos dispuestos sobre seis enzimas de celulosa sintasa (CESAs): el complejo de la celulosa sintasa (CSC), también llamado "roseta". En este reactor, salen seis cadenas adyacentes, producidas por cada uno de los seis complejos CESAs, que probablemente comiencen a asociarse por fuerzas de Van der Waals y finalmente se unan por puentes de hidrogeno. Esta primera unidad básica se llama "fibrilla elemental". Estas unidades se unen hasta que la fibra se va haciendo más y más grande y forma la pared celular.

Las fibrilas elementales, conformadas por seis cadenas de glucano, se agregan en microfibrilas, que consisten en 36 a 90 cadenas de glucano en las plantas de tierra y en algunas algas verdes, es decir, seis o más fibrilas elementales, sin embargo, en algunas algas verdes, como *Valonia Macrophysa*, las microfibrilas pueden contener hasta 1400 cadenas de glucano. La dimensión de las microfibrilas es altamente dependiente de la estructura del CSC. La agregación de las fibrilas elementales en microfibrilas forma unidades cristalinas llamadas cristalitas elementales. En la figura 8 se representa lo anteriormente dicho de manera gráfica.

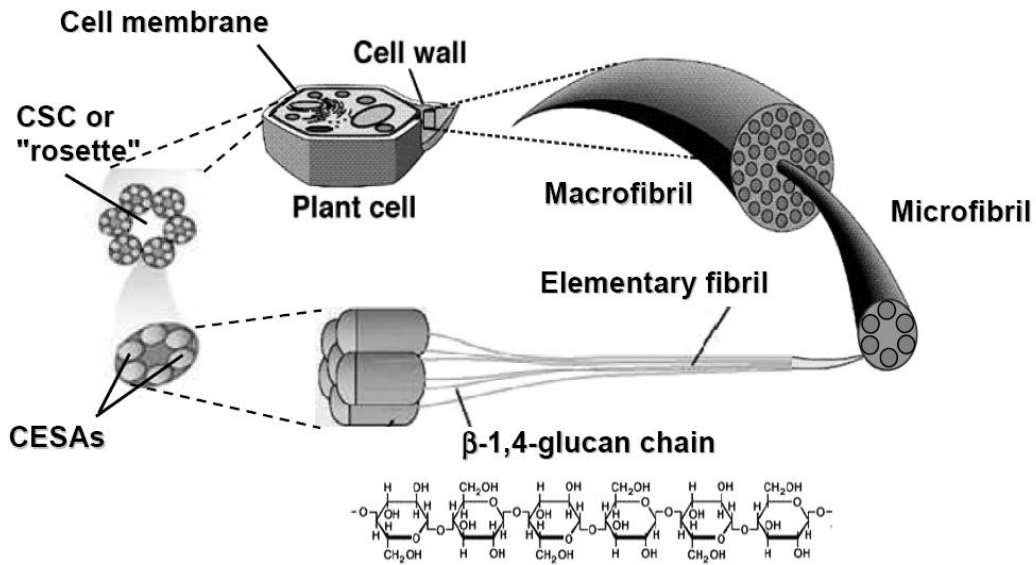


Figura 10.

La figura 11 ilustra una representación de un modelo que trata de describir la organización interna de la estructura fibrilar. Este asume regiones amorfas y cristalinas ordenadas según un modelo de micela a franjas. En una micela coexisten franjas de zonas cristalinas alineadas, agrupadas en haces y embebidas en una matriz amorfa. Según este modelo, las fibrilas elementales se agregan en cristalitas elementales formando microfibrilas y macrofibrilas, esta supraestructura cohesionada por la red de puentes de hidrogeno presenta defectos como las zonas desordenadas de la microfibrila, los intersticios entre fibrilas en las microfibrilas y los grandes espacios vacíos entre microfibrilas en las macrofibrilas.

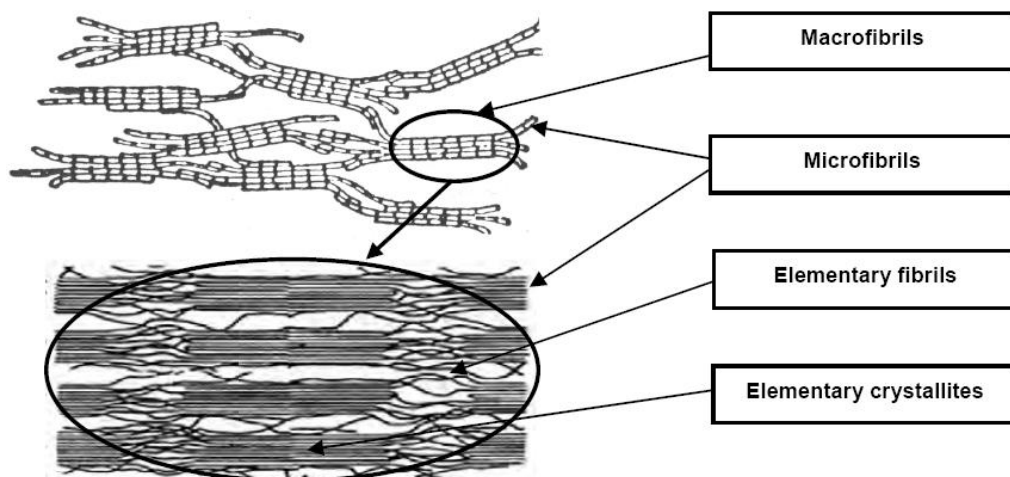


Figura 11.

Dependiendo del origen de las microfibrilas, sus diámetros varían ampliamente, normalmente de 2 a 20 nm, pero pueden alcanzar hasta varios cientos de nm. Como no incluyen pliegues de las cadenas de celulosa y presentan un número muy bajo de defectos, cada microfibrila se puede considerar compuesta de una serie de franjas cristalinas alternando con zonas amorfas (o zonas cristalinas menos ordenadas). Las microfibrilas aisladas, presentan un módulo y resistencia a la tracción similares al de un cristal perfecto de celulosa nativa (150 GPa y 10 GPa, respectivamente, valores parecidos a los de Kevlar y fibras de carbono).

b) Polimorfismo de la celulosa

La celulosa presenta diferentes formas cristalinas, o polimorfismos, dependiendo de su origen natural o de los tratamientos artificiales a que es sometida. La figura 10 muestra un esquema resumido que ilustra el polimorfismo de la celulosa.

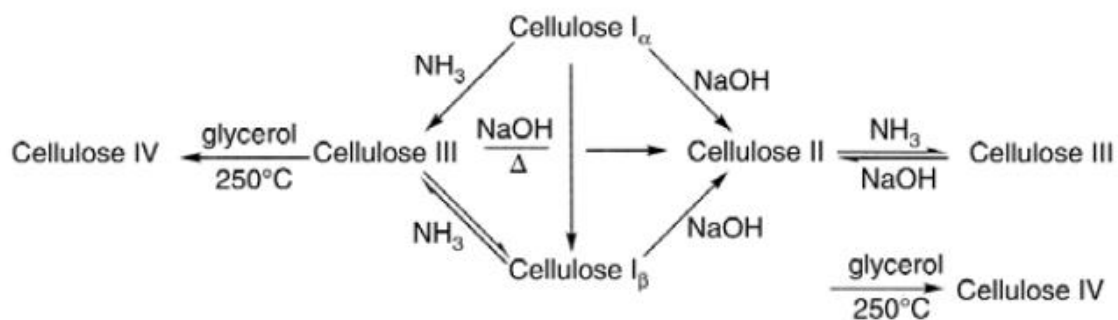


Figura 12.

Se conocen cuatro polimorfos o alomorfos, Celulosas I II, III y IV, y han sido identificadas subclases para todas (p.ej. celulosa I_α y celulosa I_β), excepto para la celulosa II. La forma molecular y el modo general de empaquetamiento en estas diferentes formas son similares. La celulosa nativa se presenta casi por completo, como la forma I y se transforma en la forma II mediante un proceso de importancia industrial (mercerizado). Las formas III y IV tienen una importancia práctica mucho menor.

La celulosa I_α y la celulosa I_β son dos formas diferentes o alomorfos de celulosa I que tienen similares sistemas de enlaces de hidrógeno y empaquetamiento cristalino.

Celulosa I_α es metaestable y se puede transformar mediante tratamiento térmico (anelado) en la fase celulosa I_β termodinámicamente más estable.

La mayor parte de las celulosas nativas son mezclas de estos dos alomorfos de celulosa I, en una proporción que varía ampliamente según las especies [8-11]. La celulosa I_β es la más importante en las plantas superiores y los animales marinos tunicados, mientras que la celulosa I_α es la más importante en organismos más primitivos como algas y bacterias. La celulosa I_α está presente únicamente en un 10-20% en las plantas celulósicas superiores como por ejemplo, en el algodón y en animales marinos *Halocynthia*. Sin embargo, también existen sistemas bifásicos que contienen elevadas cantidades de las dos fases, como en la pared celular del alga verde *Microdictyon tenuius* donde coexisten simultáneamente en dos fases, celulosa I_α y celulosa I_β , dentro de la misma microfibrila en dominios discretos bien definidos. Parece ser que en este caso, los dominios de I_α y I_β alternan a lo largo de cada microfibrila, mientras que en *Valonia* o *Cladophora*, la situación es más complicada, pues en estas algas dominios de I_α y I_β (dominios discretos de unos tamaños sustanciales y bien separados) aparecen a lo largo y a lo ancho de las microfibrilas. En estos casos se ha encontrado que la fase I_α es más reactiva que la I_β frente a la acetilación y degradación enzimática y por el contrario, durante su desacetilación la fase termodinámicamente más estable I_β aparece más rápidamente. [8-15].

I_α/I_β ratio for different cellulose sources

Type	Class	Ratio I_α/I_β (%)
<i>Glucanoacetobacter</i>	Bacterial	64/36
<i>Valonia</i>	Vegetal (algae)	60/40
<i>Halocynthia</i>	Animal	10/90

Tabla 2.

Estos dos alomorfos celulosa I_α y celulosa I_β , se pueden convertir de forma irreversible en la forma más estable celulosa II, mediante mercerización o regeneración. Ampliamente empleado desde hace más de 150 años, el proceso de mercerizado consiste en tratar el algodón tejido con álcali diluido (típicamente en el laboratorio NaOH 18%, una hora a 0°C - 25°C), lavarlo (neutralizarlo) y secarlo. Mediante este tratamiento, los tejidos adquieren una apariencia sedosa, su resistencia a la tensión aumenta considerablemente y se produce una drástica modificación

polimórfica del estado cristalino, que va de la celulosa I a la celulosa II. La misma forma cristalina celulosa II se obtiene cuando las disoluciones de celulosa nativa (forma I) se precipitan, hilan o regeneran (así que esta forma se conoce también como celulosa regenerada y celulosa mercerizada) o cuando acetato de celulosa se desacetila mediante saponificación [5]. La celulosa mercerizada es menos reactiva que la nativa y únicamente resulta más reactiva que la I, por ejemplo frente a la acetilación, si se activa previamente con agua o con ácido acético (con ácido acético requiere de un tiempo prolongado).

Otro proceso industrial de mucha menor importancia, que afecta profundamente a las propiedades de los tejidos de algodón es el tratamiento con amoníaco líquido, que mejora su suavidad y facilidad de teñido. En este caso, la modificación polimórfica del estado cristalino, va de la celulosa I a la celulosa III_I, y de la celulosa II a la celulosa III_{II}. El tratamiento (hinchado) de celulosa con amoníaco líquido o con aminas, diaminas o poliaminas, produce este cambio de fase y resulta, un procedimiento muy efectivo para aumentar la accesibilidad y reactividad de la celulosa cristalina (celulosa I y celulosa II) al convertirse en la forma celulosa III. Las moléculas de estos disolventes hinchaban la celulosa al penetrar en sus cristales, produciendo no solo una drástica distorsión de los cristales, sino que también modifican la conformación de los grupos hidroximetileno ($-\text{CH}_2\text{OH}$) dentro de la red cristalina. De manera, que cuando de los cristales hinchados se retiran estas moléculas, dejan una morfología cristalina distorsionada (arrugada) y los grupos hidroximetileno desordenados. Es decir una estructura más accesible a las moléculas de reactivos.

Actualmente, se sabe que la celulosa I y la celulosa II están formadas por cadenas de celulosa empaquetadas paralelas y antiparalelas, respectivamente. Sin embargo, no se comprende cómo se produce esta transición irreversible sin un estado intermedio de dispersión de las cadenas de celulosa. (Paralelas quiere decir por ejemplo, que los grupos terminales reductores de las cadenas quedan siempre en el mismo lado, dentro de los dominios cristalinos. Mientras que antiparalelas, es cuando quedan alternando uno a cada lado).

Aunque la forma termodinámicamente más estable es la celulosa II esta forma es producida naturalmente por muy pocos organismos (principalmente algas marinas y ciertas bacterias mutantes de *Gluconacetobacter xylinum*). Por ejemplo, la bacteria productora de celulosa *Acetobacter xylinum*, produce dos tipos de entramados de

celulosa con dos diferentes estructuras cristalinas (celulosa I y celulosa II), dependiendo del medio de cultivo. En el medio de Hestrin-Schramm a 28°C, la célula bacteriana extrude un entramado de fibrillas de celulosa en forma de cinta paralelo al eje axial de la célula. Esta cinta está retorcida en forma de α -hélice y contiene cristales de celulosa I_α (64%) y celulosa I_β (36%). Por el contrario, esta misma bacteria y en este mismo medio pero a 4°C (o a 28°C pero con este medio solidificado), produce un entramado de celulosa en forma de bandas que contienen cristales del tipo de celulosa II. [16].

c) Enlaces hidrógeno intermoleculares

Como se explicó en el apartado 3.3.1 c, las moléculas de celulosa podrían tener uno o dos enlaces de hidrógeno intramoleculares. Esto deja la posibilidad de una vinculación por otro enlace de hidrógeno intramolecular entre el hidroxilo O-3-H y el O-6 de la cadena vecina. El empaquetamiento de las cadenas de celulosa es pues, un empaquetamiento muy denso, donde los hidroxilos en los cristales no son fácilmente accesibles.

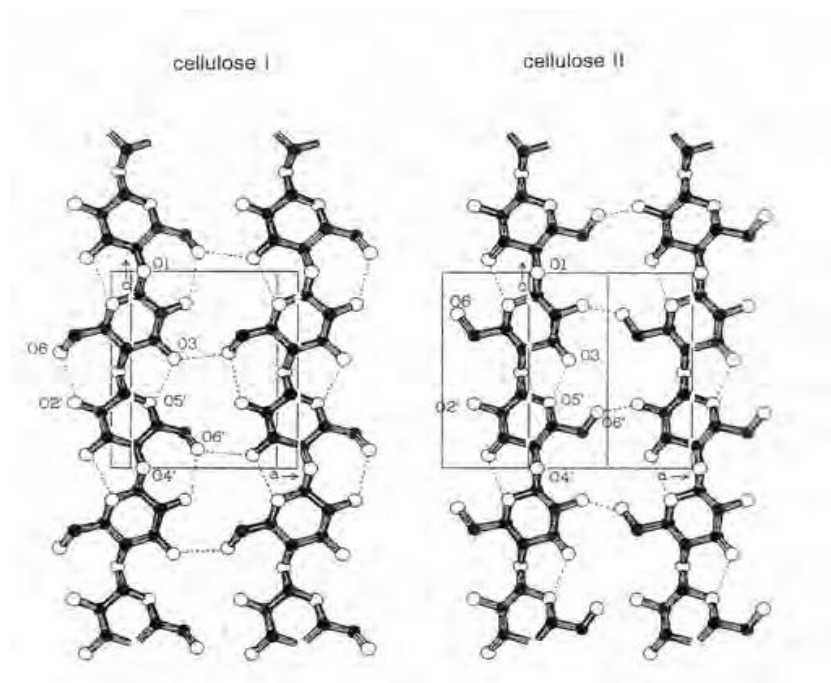


Figura 13: enlaces de hidrogeno intramoleculares e intermoleculares en celulosa I y celulosa II

En celulosa I, la posición de los hidroxilos favorece la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares. Los enlaces intramoleculares son similares a la celulosa I, en consecuencia, la celulosa II es más densa y las moléculas de celulosa están fuertemente unidas con una longitud promedio de enlace más corto que en celulosa I.

2.3.3 El nivel macroestructural o morfológico

a) Estructura de la pared celular de las fibras naturales de celulosa

La morfología de la celulosa puede ser entendida como una arquitectura bien organizada de elementos fibrilares. En las fibras naturales de celulosa se encuentra con una jerarquía de las entidades fibrilares, generalmente organizada en diferentes capas que difieren en su textura. Las microfibrilas y macrofibrilas representan las unidades de construcción de la arquitectura de la pared celular de las fibras de celulosa. Esta morfología de la pared celular se caracteriza por diferentes capas en la textura fibrilar, como se muestra esquemáticamente en la figura 14. [6]

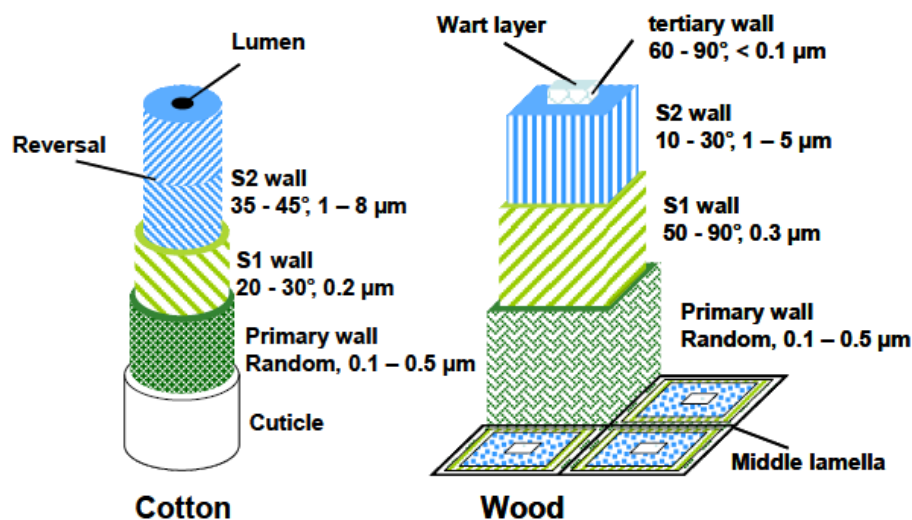


Figura 14: esquema de la arquitectura morfológica de una fibra de algodón y de madera. Las dos fibras están formadas de capas de celulosa de distinto grosor y diferente orientación microfibrilar.

A pesar del diferente origen y función de estas fibras de celulosa, tienen muchas similitudes morfológicas en su arquitectura. Ambas consisten en fibras de diferentes capas. En la capa exterior, la pared primaria, llamada P, las fibrilas, de unos 10 nm de diámetro, se colocan en sentido transversal a una capa de alrededor de 50

nm. Este posicionamiento en cruz posiblemente impide una inflamación de la pared secundaria interior. La pared secundaria (S) se compone de dos capas, S1 y S2, el espesor de la capa S1, en el caso del algodón, es de unos 100 nm, en el caso de una fibra de celulosa de la madera, de 300 nm. Las fibrilas están alineadas en paralelo formando una hélice, la dirección de la cual será la opuesta en la siguiente capa. La capa S1 puede impedir la inflamación de la capa S2 debajo de ella. El espesor de esta capa asciende a varios μm , y por tanto contiene la mayor parte de la masa de celulosa. En la fibra de algodón, existe una estructura en capas de S2 debido a las fluctuaciones de la densidad durante el crecimiento, con una distancia media de 100-200 nm. Finalmente la última capa, llamada la capa terciaria (T) en las fibras de madera y S3 en las de algodón, no siempre está presente, es muy delgada (menos de 100 nm) y tiene las fibrilas alineadas en una espiral plana.

	Microfibril diameter (nm)
Bacterial cellulose	4 - 7
Cotton linters	7 - 9
Ramie	10 - 15
Disolving pulp	10 - 30
Valonia cellulose	10 - 35

Tabla 3: rango de diámetros de las microfibrilas en distintos tipos de celulosa.

b) Componentes de la pared celular de las fibras de celulosa

La pared primaria es la más compleja de la pared celular, además de celulosa y hemicelulosa, puede contener pectinas (30%), proteínas (20%) y ácidos fenólicos. Las microfibrilas de celulosa están colocadas aleatoriamente y unidas a hemicelulosa por puentes de hidrógeno, que ayudan al posicionamiento de las microfibrilas, las proteínas ayudan a la elongación de la pared primaria. Se supone que las proteínas

están entrecruzadas con pectinas y ácidos fenólicos mediante la formación de interacciones proteína-pectina-ácidos fenólicos. Esta compleja estructura de la pared primaria se muestra en la figura 15.

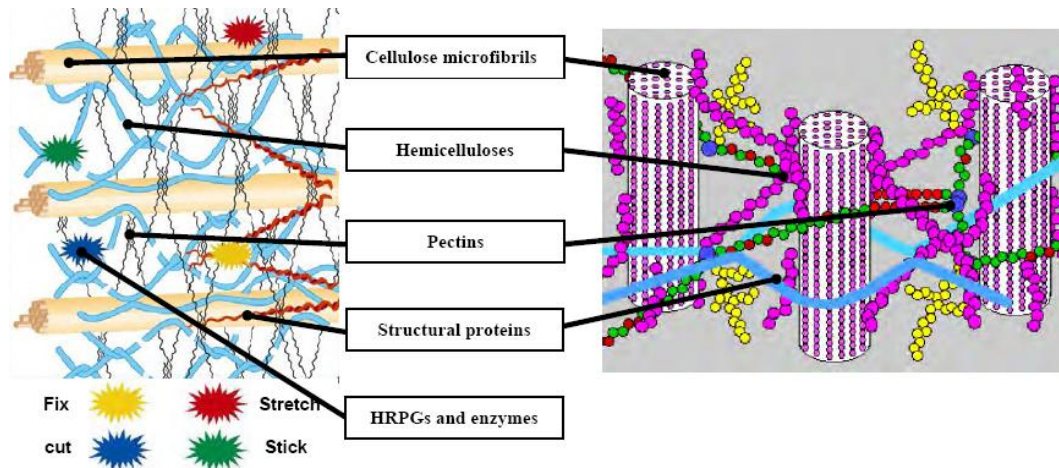


Figura 15.

La pared secundaria está formada principalmente por celulosa (50-85%), hemicelulosa (0-25%) y lignina (0-25%) unidas por puentes de hidrogeno (celulosa-hemicelulosa) y entrecruzamiento covalente (lignina-celulosa y lignina-hemicelulosa). La pared secundaria de las fibras de algodón contiene únicamente celulosa (99%).

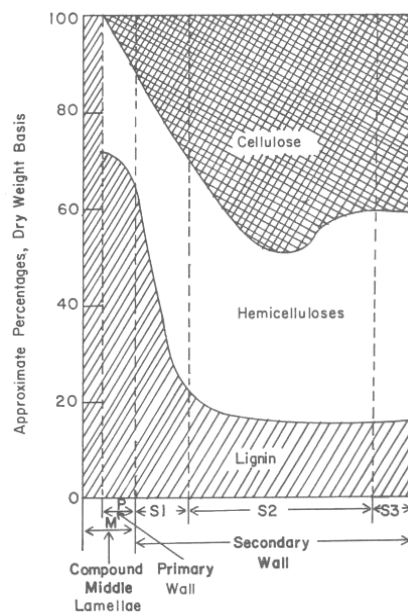


Figura 16: distribución de los principales componentes en las distintas capas de la pared celular de fibras vegetales de celulosa. [17]

c) Estructura de los poros

Además de tener una estructura fibrilar, la pared celular es un sistema de poros, capilares, huecos e intersticios. Estos poros no son uniformes en tamaño y forma, el tamaño de los poros juega un papel decisivo en todas las reacciones heterogéneas de la celulosa, por lo que es necesario y conocer una descripción completa del sistema de poros. En la siguiente tabla se muestran algunos datos de poros para distinto tipos de celulosa. [6]

Sample	Volume of pores (%)	Inner surface of pores (m ² /g)	Parameter of average pore size (nm)
Cotton linters	1.7–1.8	5.3–6.0	11.6–13.1
Sulfite dissolving pulp	0.7–1.5	1.7–3.2	10.1–25.4
Sulfate pulp ^a	1.2	3.7	13.1
Cellulose powder ^b	1.4	5.2	10.4
Cellulose powder mercerized	1.7	15.8	4.4
Cellulose powder enzyme-treated	2.5	6.2	15.9

^a Prehydrolyzed.

^b Prepared from spruce sulfite pulp by partial hydrolysis and mechanical disintegration.

Tabla 4.

El volumen total de poros y la distribución de tamaño de poro son muy sensibles a los tratamientos previos de la fibra de celulosa. Por ejemplo. La mercerización lleva a una disminución en el diámetro de los poros y a una mejora de la superficie de los microporos, mientras que los tratamientos enzimáticos amplían el tamaño de los poros. La hidrólisis ácida aumenta el tamaño del poro mediante la eliminación de la celulosa amorfa de la superficie, revelando la estructura macrofibrilar de las fibras de celulosa. [18-19]

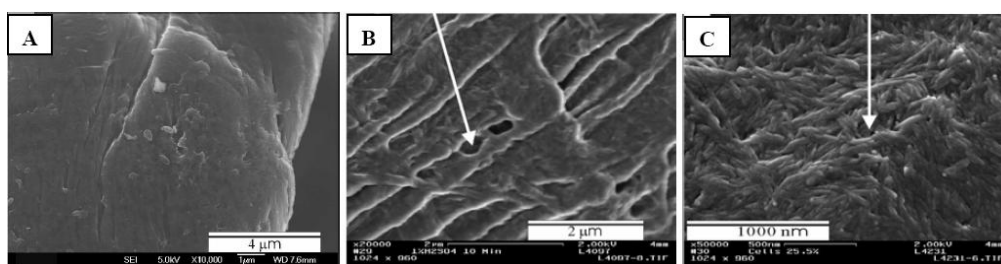


Figura 17.

La figura 17 muestra:

- a) Borra de algodón no tratado.
- b) Borra de algodón después de que se haya hidrolizado un 1,0%
- c) Borra de algodón después de que se haya hidrolizado un 11,8%. Se revela la estructura macrofibrilar.

Los poros de las fibras de celulosa son significativamente alterados durante el secado de la fibra. Este es el mecanismo conocido como hornificación, según el cual se produce una irreversible reducción del volumen de poros debido al cierre de los poros más pequeños. Este mecanismo se muestra en la figura 18, cuando el agua se evapora, las fuerzas capilares debidas a la gran tensión superficial del agua obligan a aproximarse a las paredes y por tanto colapsan el tamaño del poro. [18-19]

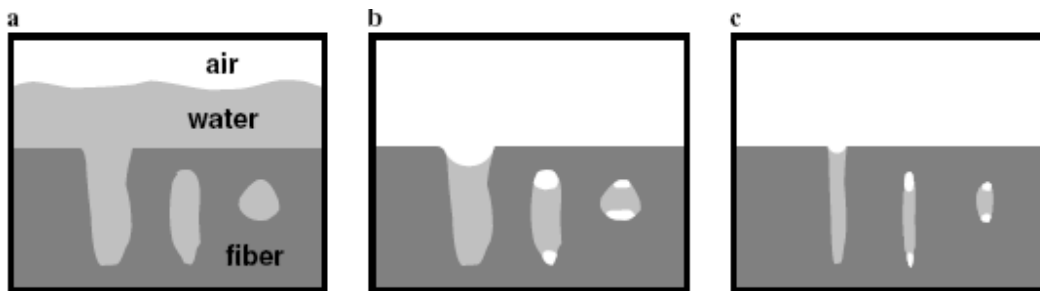


Figura 18: modelo conceptual del cierre de los poros. Cuando el agua se evapora, ocurre el colapso de los poros debido a las fuerzas capilares con la alta tensión superficial del agua.

El secado causa una irreversible contracción física de la pared de las células de la fibra, por tanto, si ha sido previamente secada, cuando sea tratada con un disolvente, se hinchará menos.

d) Formas características de las fibras de algodón.

El secado de la fibra de algodón implica la aparición de tensiones mecánicas que acaban produciendo deformaciones a lo largo de la fibra. Cuando la fibra de algodón madura y se seca, su forma de tubo hueco cambia notablemente, y aparecen

a lo largo de la fibra twists no periódicos que cambian frecuentemente de dirección y su sección transversal toma una forma arriñonada.



Figura 19: twist característico de una fibra de algodón.



Figura 20: corte transversal de una fibra de algodón, se aprecia la forma arriñonada.

Aunque la inversión de la espiral S-Z (alineación de las microfibrilas según una hélice S-Z en la capa S2) cambia solo 1 a 3 veces por milímetro, el número de vueltas de la fibra de algodón, o twist, es más alto (entre 3,9 y 6,5 por mm), sin embargo, el alineamiento lateral de las inversiones fibrilares en las capas de celulosa y los twists en las fibras secas están relacionados. La probabilidad de que las inversiones en las fibras de celulosa coincidan lateralmente aumenta con la madurez de la fibra y el espesor de la pared secundaria. Cuando un número suficiente de inversiones coincide, el estrés conduce a la formación de un twist. Por consiguiente, un twist es una región donde las inversiones microfibrilares se solapan entre las diferentes capas concéntricas de la pared S2. El proceso inverso, el untwisting de la fibra al hincharla con disolventes, resulta un fenómeno más aparente cuanto mejor es el disolvente utilizado. [20-23]

La forma de riñón es más o menos pronunciada en función de la madurez de la fibra. La forma es casi elipsoidal debido al espesor de la pared secundaria.

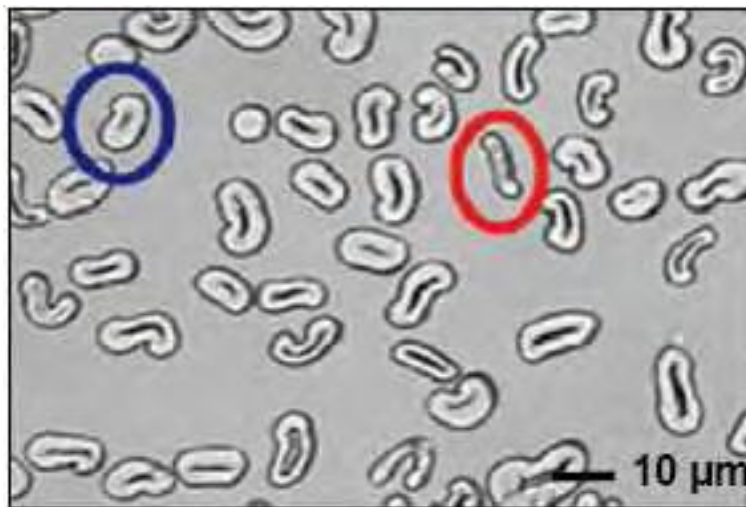


Figura 21: influencia de la madurez de la fibra. El círculo azul muestra la sección transversal de una fibra de algodón madura y bien desarrollada. El círculo rojo muestra la sección transversal de una fibra de algodón inmadura.

Debido a las tensiones mecánicas que aparecen durante el secado, la fibra se deforma, cambiando su sección transversal de circular a arriñonada. La siguiente figura (figura 20) muestra, a la izquierda, las tensiones mecánicas (flechas continuas) y las deformaciones (flechas discontinuas) producidas por el colapsamiento de la fibra durante su secado. En consecuencia, la densidad de empaquetamiento y orientación microfibrilar cambia, tal y como propone el esquema del modelo, en la figura de la derecha. [24]

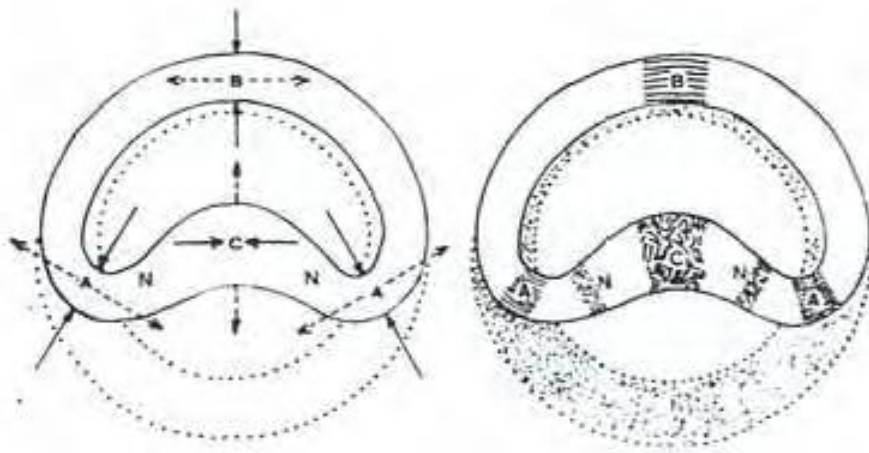


Figura 22: relación entre fuerzas mecánicas y deformaciones producidas durante el secado.

2.4 Estructuras microfibrilares de celulosa de algas, tunicados y bacteriana.

2.4.1 Celulosa de algas y tunicados.

Celulosa ha sido extraída de la pared celular de una gran variedad de algas con rendimientos entre 1 y 20% [27-28]. La estructura supramolecular de la celulosa de la pared celular de las algas es significativamente diferente de la de las plantas superiores. La anchura de las cristalitas elementales de la celulosa de las plantas es 4 – 5 nm, mientras que las de la de las algas es mucho mayor, aproximadamente 20 nm. El área específica superficial de la celulosa de las algas es también significativamente mayor que la de las plantas terrestres y se aproxima a la de los adsorbentes industriales (entre 100 y 1000 m²/g, para estos últimos). Con las siguientes imágenes SEM se trata de comparar la estructura porosa (como una esponja, formada por una

red de microfibrilas de un ancho 20 -30 nm) de una partícula de celulosa de alga *Cladophora*, con la de una partícula de celulosa microcristalina de algodón [27-28].

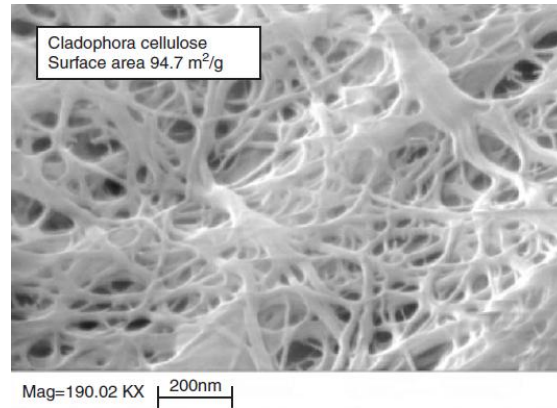


Figura 23: celulosa de alga *Cladophora*.

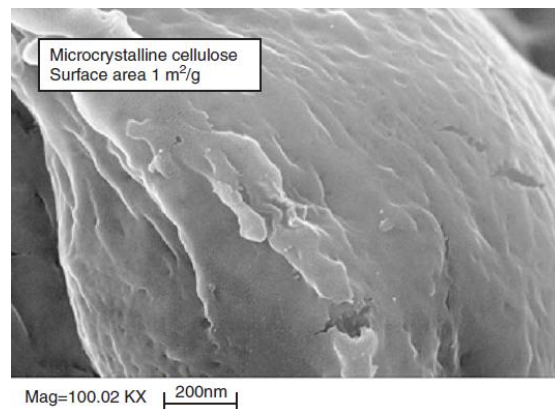


Figura 24: celulosa microcristalina de algodón.

Aunque actualmente se conocen bien pocas celulosas de algas, la celulosa extraída del alga *Valonia* se ha estudiado extensivamente y se caracteriza por presentar un grado de polimerización y de cristalinidad muy elevados. Las siguientes imágenes SEM muestran las microfibrilas de la pared celular de dos diferentes algas verdes *Valonia ventricosa*.

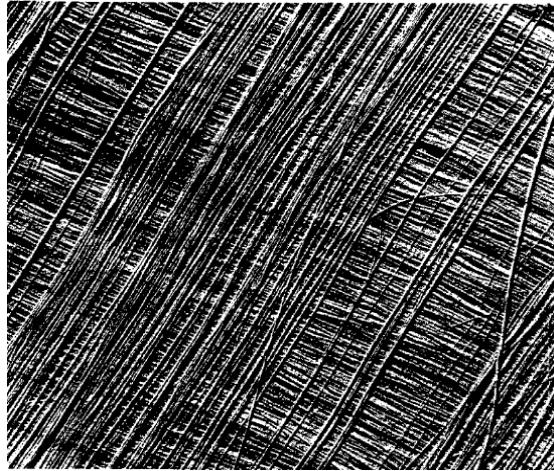


Figura 25.

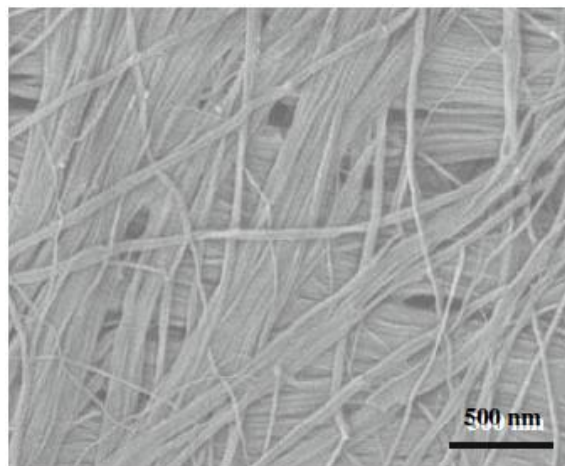


Figura 26.

2.4.2 Celulosa bacteriana.

Las bacterias aeróbicas (del vinagre) *Acetobacter xylinum* (y otros géneros, *Agrobacterium*, *Gluconacetobacter*, *Rhizobium* y *Sarcina*) extruyen nanofibrilas de celulosa pura extracelular (sin hemicelulosa ni lignina) que se agregan, formando un gel fuertemente hidratado que contiene más del 99% de agua. La siguiente figura muestra (c) una imagen SEM de *Gluconacetobacter xylinum* produciendo una fibra de celulosa por agregación de numerosas microfibrilas (cintas de 50 nm de ancho), las flechas indican el grosor de estas microfibrilas. [29]

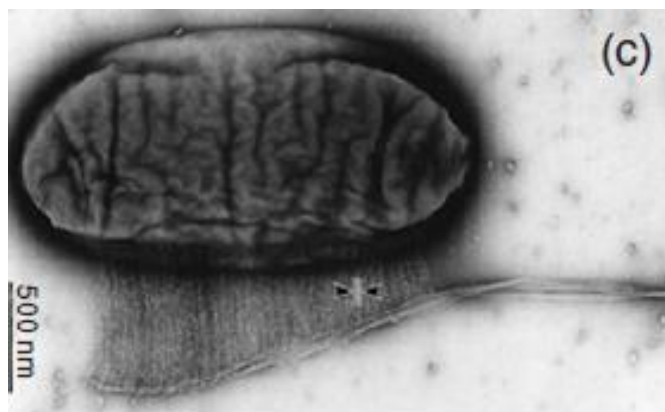


Figura 27.

Las células de *Gluconacetobacter xylinum* tienen en sus membranas mas de cien poros que extruyen una cadena de celulosa cada uno. 36 de estas cadenas se agregan para formar una fibrila elemental o nanofibrila en forma de cinta plana (de una anchura 7-13 nm). Alrededor de 50 de estas cintas nanofibrilares se unen mediante enlaces de hidrogeno formando microfibrilas con forma de cintas o bandas mayores (delgadas y planas, de una anchura 70-150 nm). Finalmente, estas microfibrilas de cientos de nm de longitud se enroscan entre sí, formando una fibra que en la superficie del medio de cultivo se enreda con otras incorporando agua, para formar la red tridimensional que constituye el pseudo-hidrogel de celulosa bacteriana. Se trata de una ultraestructura compuesta de nanofibrilas (rango 1 nm) agregadas en microfibrilas (rango 10 nm), las cuales unidas por cadenas de celulosa producen las cintas (rango 100 nm) que son la unidad básica de la estructura densamente reticulada de la celulosa bacteriana estabilizada por numerosos enlaces de hidrogeno. Esta estructura presenta un grado de cristalinidad una orientación cristalina muy elevadas, como resultado del elevado número de puentes de hidrogeno entre cadenas de celulosa que crean una ordenación cristalina regular. Consecuencias de esta particular estructura son por ejemplo, los elevados módulos de Young entre 16 y 30 GPa y el elevado grado de absorción de agua de las películas preparadas secando el gel de celulosa bacteriana. La siguiente figura (izquierda) compara un esquema muy simplificado del modelo de celulosa bacteriana con el modelo de micela a franjas propuesto para la celulosa vegetal. (derecha) imagen TEM de cintas de 60 nm de celulosa bacteriana. [29]

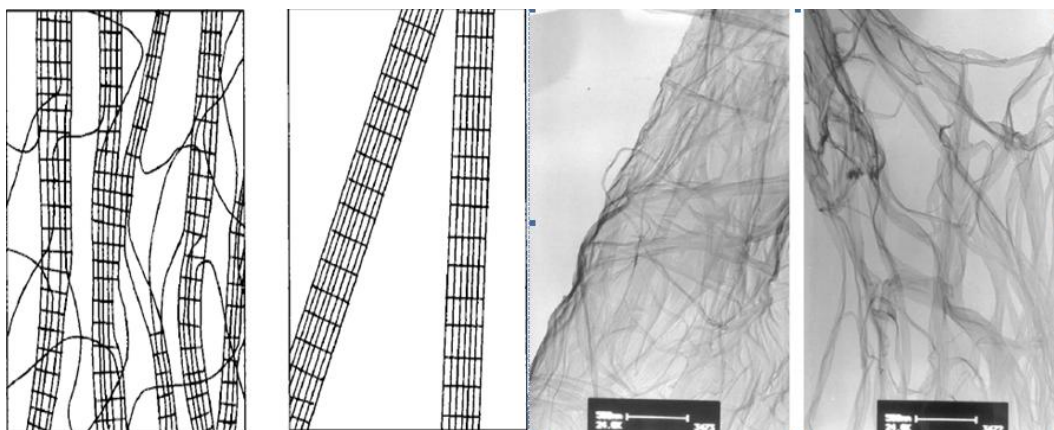


Figura 28.

La siguiente tabla muestra algunas aplicaciones de celulosa bacteriana en industrias alimenticias, farmacéutica, papelera, etc.[29].

Examples of applications of bacterial cellulose

Area	Application
Cosmetics	Stabilizer of emulsions; component of artificial nails
Textile industry	Artificial textiles; highly absorbent materials
Sports and tourism	Sporting clothes; tents; camping material
Mining and refinery	Sponges for recovery spilled oil; material for toxin adsorption
Wastes treatment	Recycling of minerals and oils
Sewage purification	Urban sewage purification; water ultrafiltration
Broadcasting	Sensitive diaphragms for microphones and stereo headphones
Forestry	Artificial wood replacer, multi-layer plywood, heavy-duty containers
Paper industry	Specialty papers, archival documents repairing, more durable banknotes, diapers, napkins
Machine industry	Car bodies, airplane parts, sealing of cracks in rocket casings
Food production	Edible cellulose (<i>nata de coco</i>)
Medicine	Temporary artificial skin for therapy of burns and ulcers, component of dental implants
Laboratory	Immobilization of proteins, cells; chromatographic techniques; medium for tissue cultures
New applications	Cellulose thin films for documents and book recovery; fibres (including optical); biodegradable plastics; oriented templates; liquid crystal displays; luminescent materials; fuel cell membranes; drug delivery; stents covering; ophthalmic, cardiovascular and neurological prostheses; bulletproof materials

Tabla 5.

2.5 Celulosa microcristalina y nanocelulosa (celulosa microfibrilada y nanocristales de celulosa).

La arquitectura de la celulosa nativa se puede desestructurar en sus componentes elementales; cristales, microfibrilas y fibrilas y cristalitas elementales. Si se realiza mecánicamente se obtiene celulosa microfibrilada compuesta de nanofibrilas ($\varnothing = 10\text{-}40\text{ nm}$) que conservan la parte amorfa y cristalina de las microfibrilas de la celulosa original, pero que presenta la estructura de *una fina red tridimensional de nanofibrilas* interconectadas.

Si la desestructuración de la celulosa se realiza por medios químicos, mecánico-químicos o enzimáticos, que eliminan la parte amorfa de las macrofibrilas, se obtienen cristales de celulosa de distinto tamaño según el proceso empleado. Cuando celulosa se trata con HCl diluido se obtiene celulosa microcristalina formada por cristales de celulosa de dimensiones $> 1\text{ }\mu\text{m}$. Si se trata con sulfúrico concentrado (65%), se obtienen nanocristales o whiskers de celulosa de 2 a 20 nm de diámetro. La tabla siguiente muestra las dimensiones de las partículas de estas microcelulosas y nanocelulosas.

Cellulose structure	Diameter (nm)	Length (nm)	Aspect ratio (L/d)
Microfibril	2–10	$>10,000$	$>1,000$
Microfibrillated cellulose (MFC)	10–40	$>1,000$	100–150
Cellulose whisker	2–20	100–600	10–100
Microcrystalline cellulose (MCC)	$>1,000$	$>1,000$	~ 1

Tabla 6.

2.5.1 Celulosa microcristalina.

Celulosa microcristalina es una forma no fibrosa de celulosa parcialmente despolimerizada, que se presenta como un sólido pulverulento cristalino compuesto de partículas porosas (normalmente con un tamaño 10-15 μm). Se prepara tratando con ácidos minerales diluidos α -celulosa obtenida como pulpa fibrosa, a partir de todo tipo de materiales celulósicos y lignocelulósicos. Se emplea en industrias de cosméticos, alimentación y sobre todo farmacéutica, como excipiente pues permite preparar tabletas muy robustas que sin embargo, se desintegran rápidamente en agua, debido

al gran poder de absorción de agua de las partículas microcristalinas de celulosa. En el laboratorio se utiliza como fase estacionaria en cromatografías y como producto de partida para la preparación de derivados de celulosa.

En medio ácido diluido, (como por ejemplo, 2.5M HCl, 100°C, 15 minutos), los enlaces glucosídicos $\beta(1-4)$ de la celulosa se hidrolizan selectivamente, produciendo la disminución de su grado de polimerización (DP). Típicamente, el DP de la celulosa microcristalina es de 200 a 400 mientras que el DP de las celulosas de partida suelen ser mayores de 1000. El ácido penetra mucho más rápidamente en las regiones amorfas que en las cristalinas, hidrolizando las primeras para producir oligómeros solubles en agua. El tiempo de hidrólisis se limita de manera que las regiones cristalinas resulten muy poco afectadas. [30-31].

Las siguientes figuras muestran la disminución del DP de celulosas de diferentes orígenes en función de la [HCl] y la temperatura [30-31]. Puede observarse que los DP's disminuyen rápidamente al principio de la hidrólisis ácida, debido a la degradación de la celulosa amorfa. Poco después, cuando la celulosa amorfa desaparece, se produce una estabilización de los DP's, correspondiente a los DP's de las cadenas de celulosa de las zonas cristalinas resistentes a la hidrólisis ácida.

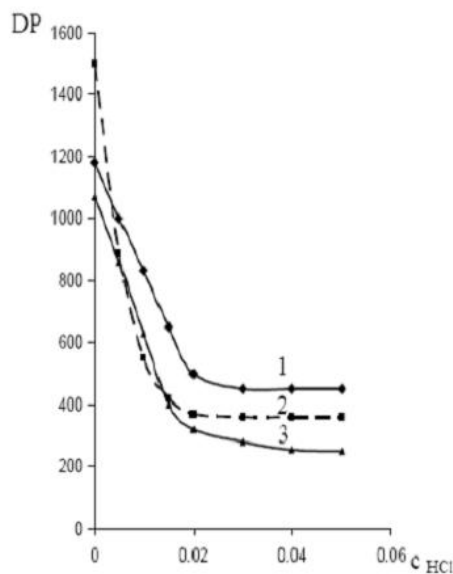


Fig. 27. Cellulose polymerization degree versus hydrochloric acid solution concentration at the treatment temperature 110°C for birch (1), aspen (2) and pine (3) pulp samples

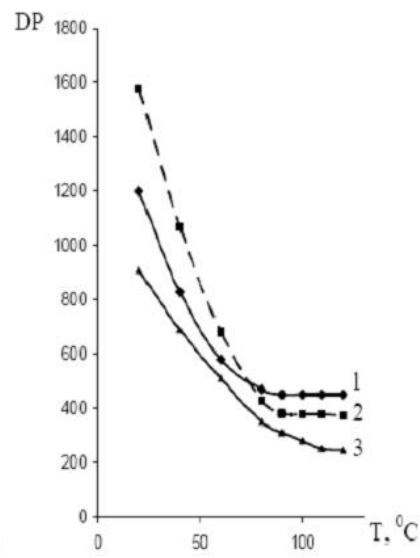


Fig. 28. Cellulose polymerization degree versus thermal treatment temperature at the hydrochloric acid solution concentration 0.04% for birch (1), aspen (2) and pine (3) pulp samples

Figura 29

2.5.2 Nanocelulosa: celulosa microfibrilada y celulosa nanocristalina

a) Celulosa microfibrilada

Microfibrilas y nanofibrilas han sido extraídas de una gran variedad de materiales celulósicos de diferentes orígenes. La separación de las microfibrilas de celulosa resulta un proceso dificultoso, pues requiere la rotura de la red de puentes de hidrogeno interfibrilares. Generalmente, se emplea un proceso mecánico intensivo de homogenización a alta presión sobre suspensiones de fibras de celulosa en agua. Cuando las suspensiones acuosas contienen $> 1\%$ de celulosa se convierten en un gel homogéneo, debido a la formación de una fina red tridimensional de microfibrilas y nanofibrilas interconectadas. Las enormes fuerzas de cizalla producen la desfibrilación de las fibras de celulosa produciendo la separación de las microfibrilas. Las microfibrilas y nanofibrilas generadas se agregan a través de puentes de hidrogeno interfibrilares, formando una fina red tridimensional de microfibrilas y nanofibrilas interconectadas entre sí. [32].

Debido a esta estructura reticulada y aunque, las microfibrilas conservan gran parte de sus dominios amorfos, la celulosa microfibrilada presenta un área específica superficial, capacidad de absorción de agua, relación longitud a diámetro, modulo y resistencia a la tracción, mucho mayores que la fibra de celulosa original.

Debido a estas propiedades la celulosa microfibrilada se emplea como modificador reológico en la industria farmacéutica, de alimentos, pinturas y cosméticos y como relleno en materiales compuestos y papel. Celulosa microfibrilada de pulpa de madera y de celulosa bacteriana son comercializadas bajo el nombre de Cellish® y Cellulon®, respectivamente. [32]

La figura muestra imágenes SEM del proceso de desfibrilación de macrofibrilas de celulosa mediante un homogeneizador de alta presión [32]. a) las macrofibrilas después de 5 pases por el homogeneizador de alta presión. Puede observarse que no se produce desfibrilación suficiente como para producir nanofibrilas. b, c y d) después de 10, 15 y 20 pases, respectivamente. Puede observarse como a medida que la desfibrilación aumenta se va produciendo una densa red de nanofibrilas interconectadas.

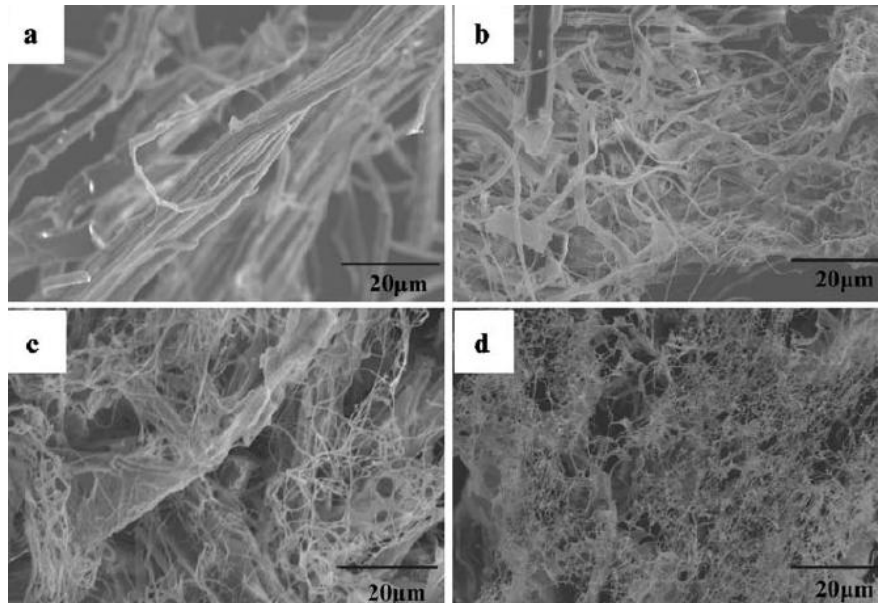


Figura 30.

b) Celulosa nanocristalina

Numerosos nanocristales de celulosa o whiskers se han preparado disolviendo, mediante hidrólisis ácida (H_2SO_4 65%), los dominios menos ordenados o amorfos de las microfibrilas de celulosas de diferentes orígenes. El tratamiento ácido corta la microfibrilas en cada defecto, obteniéndose verdaderos nanocristales de celulosa que conservan intactas las propiedades morfológicas y cristalinas de la celulosa original.

Las regiones cristalinas aisladas presentan forma de fina aguja con dimensiones que dependen de la fuente de celulosa y del proceso de hidrólisis. Normalmente, longitudes de 100-600 nm y diámetros de 2-20 nm. En especial, los whiskers de tunicados pueden tener varias μm de longitud (típicamente, $26 \text{ nm} \times 2.2 \mu\text{m}$). Además presentan un área superficial específica de unos $200 \text{ m}^2/\text{g}$ una relación longitud/diámetro de 100.

Debido a la casi perfecta ordenación cristalina existente en los nanocristales de celulosa, estos whiskers de tunicados presentan un modulo de unos 140 GPa y se utilizan como elemento de refuerzo (extraordinariamente efectivo) en materiales compuestos (nanocomposites). [33-35]

Una vez dispersados en agua, y debido a su forma de varilla rígida, forman suspensiones coloidales estables, que aparecen birrefringentes cuando se observan con luz polarizada. Cuando se secan delgadas películas de estas suspensiones, se

obtienen filmes de celulosa muy robustos y estables, utilizados en como membranas de diálisis y en medicina regenerativa.

La siguiente figura muestra de izquierda a derecha, un imagen SEM de un film de whiskers de tunicado *Styela clava* y la formación de dominios birrefringentes en una suspensión coloidal estable (acuosa al 0.5%), polarizadores cruzados. [33-35]

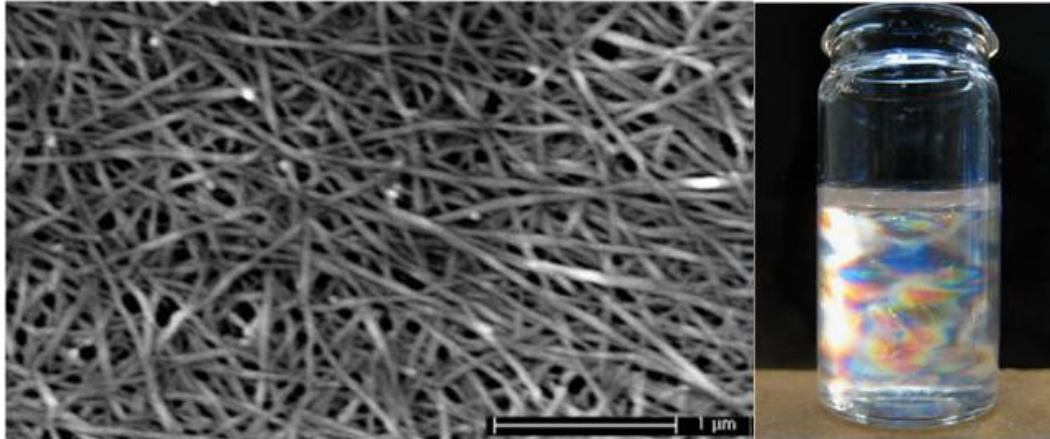


Figura 31.

La siguiente figura muestra de izquierda a derecha, whiskers de celulosa de algodón (5 nm × 500 nm), whiskers de tunicado *Halocynthia roretzi* (15 nm × 1000 nm) y la birrefringencia de una suspensión de estos últimos whiskers (0.5% en agua) cuando se observa entre polarizadores cruzados. [33-35]

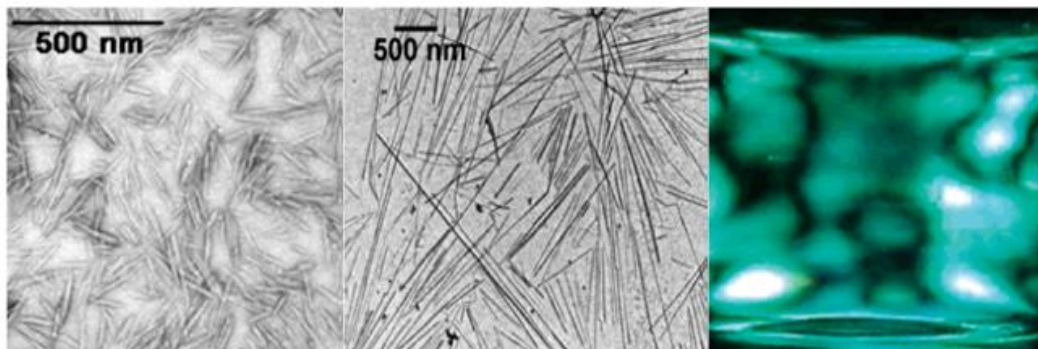


Figura 32.

2.6 El mecanismo heterogéneo de disolución de celulosay sus derivados.

Las fibras vegetales nativas desprovistas de cutícula, pero que conservan sus paredes primaria y secundaria, presentan un mecanismo heterogéneo de hinchamiento y disolución que se caracteriza por un gradiente de solubilidad que aumenta hacia el interior de la fibra. Siendo la capa S2 de la pared secundaria más soluble que la S1 y esta más que la pared primaria P1. Probablemente, debido a que S2 está formada de celulosa pura, mientras que S1 y P1 contienen pequeñas proporciones de hemicelulosas formando un entramado con las fibrilas de celulosa que resulta más insoluble. El fenómeno más significativo de este mecanismo de hinchamiento y disolución es el de (ballooning) la formación de grandes balones, donde la capa S1 gelificada forma una membrana que retiene la celulosa disuelta de la capa S2. La pared primaria acaba rompiéndose debido a la presión del hinchamiento, formando collares y espirales alrededor y entre los balones, dando lugar a estrechamientos y gruesas hélices. Dependiendo de la calidad del disolvente; 1.- la fibra puede quedar en este estado, similar a un collar de perlas, 2.- los balones pueden acabar reventando liberando la celulosa S2 disuelta y después se disuelven, primero la membrana S1 rota y finalmente las partes más insolubles, las hélices espirales, collares y cilindros de P1.

Las siguientes figuras muestran varios esquemas representativos del mecanismo heterogéneo del hinchado y disolución de fibras naturales de celulosa y sus derivados. Estos derivados deben de ser obtenidos mediante procedimientos heterogéneos que preserven la estructura fibrosa original de la celulosa. En todos los casos, las fibras desprovistas de cutícula, deben de tener formadas y conservadas sus paredes primaria y secundaria.

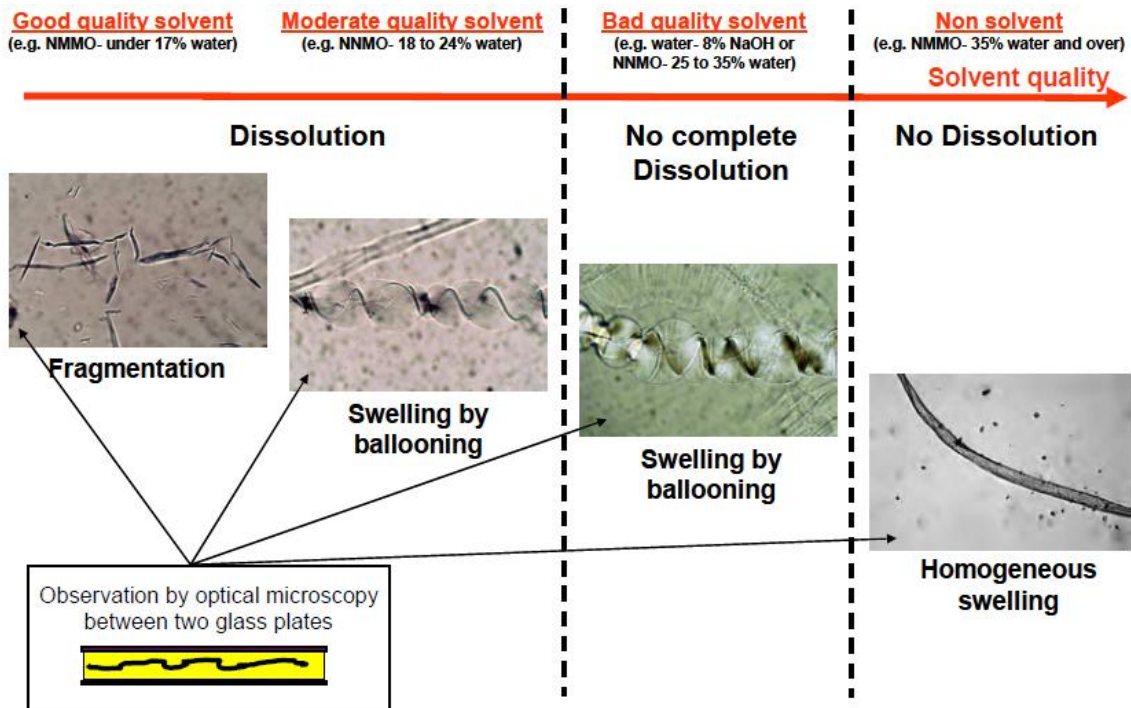


Figura 33

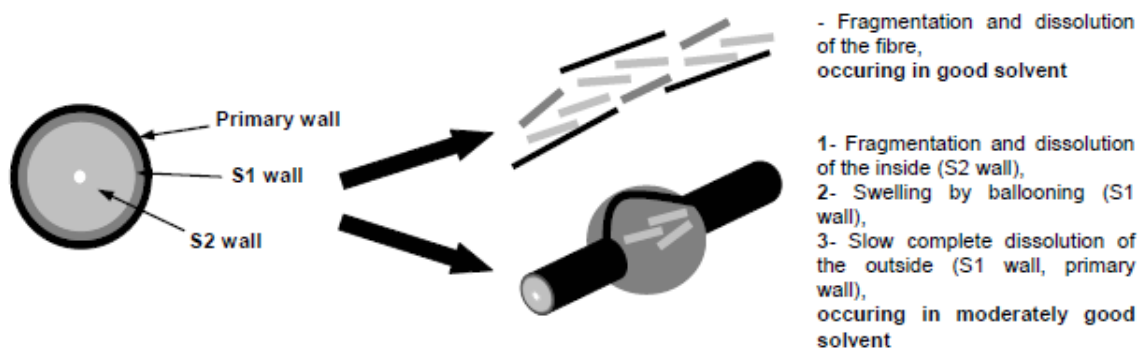


Figura 34

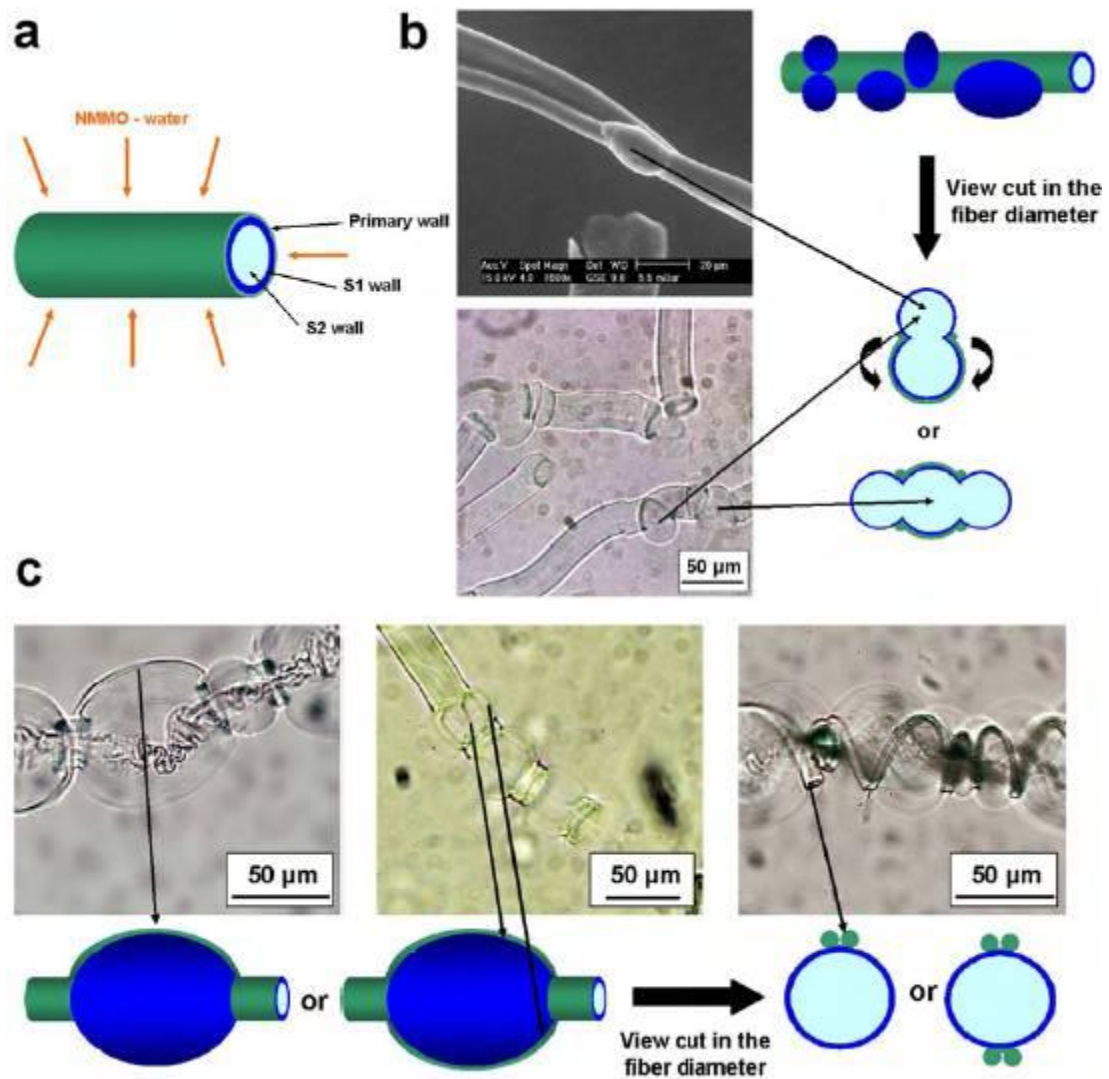


Figura 35

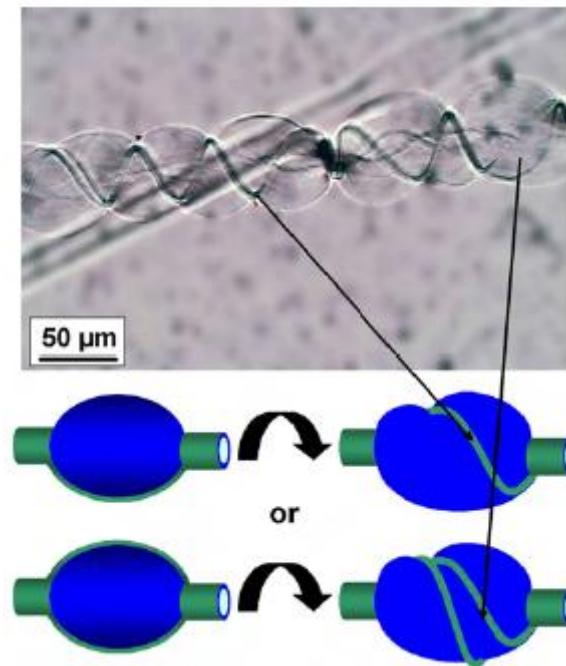


Figura 36

La siguiente figura (37), muestra tres fibras de algodón hinchadas con disolvente [N-metil morfolina N-óxido (NMMO) - agua 20-23%] que presentan diferentes tipos de hinchamiento:

a) un gran hinchamiento heterogéneo (430%) con formación de balones, estrechamientos y gruesas hélices, justo antes de la disolución de la fibra.

b) un gran hinchamiento homogéneo (370%) sin disolución de la fibra, donde la fibra está formada únicamente por la capa S1 gelificada como una membrana, que retiene en su interior la celulosa disuelta de la capa S2. Pueden observarse las características estructuras espirales de la capa S1.

c) un pequeño hinchamiento homogéneo (100%) sin disolución de la fibra.

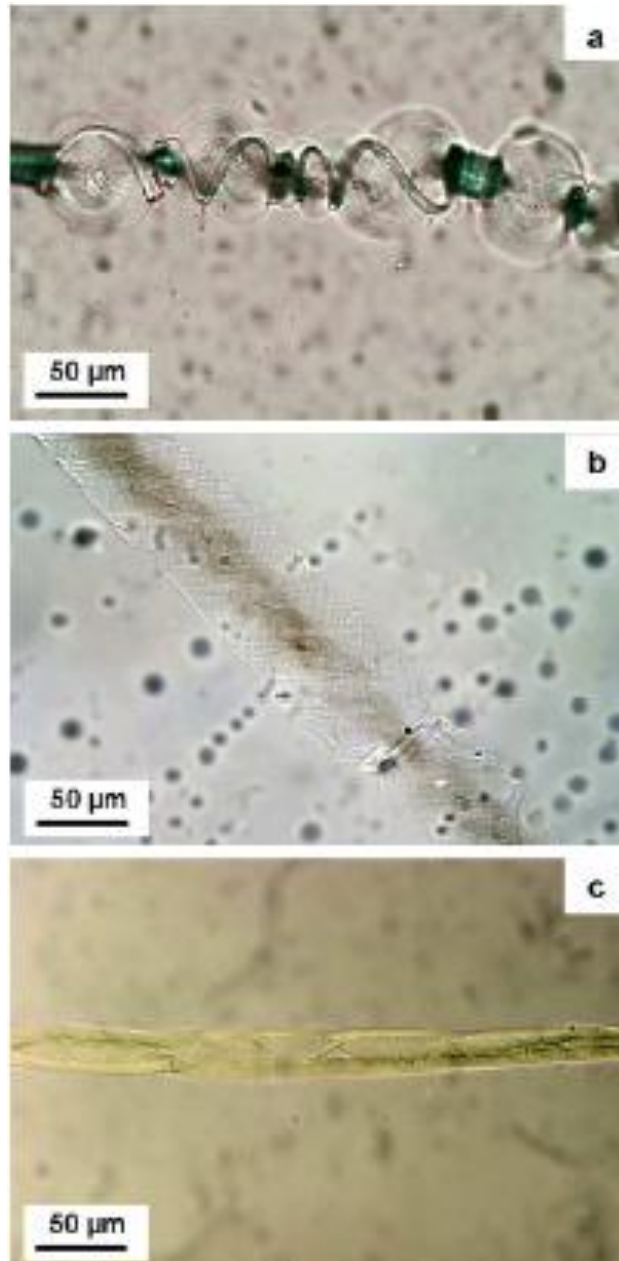


Figura 37

La siguiente figura (38) (similar a la microfotografía b de la figura anterior), muestra detalles de dos fibras de algodón hinchadas con el reactivo de Shweyserov. Estas fibras presentan un gran hinchamiento homogéneo, sin llegar a la disolución de las mismas. Las fibras aparecen formadas únicamente por la capa S1 gelificada como una membrana, que retiene en su interior la celulosa parcialmente disuelta de la capa S2. Puede apreciarse con particular detalle las siguientes particularidades: 1.- la característica disposición helicoidal de las microfibrilas espirales en la capa S1 y 2.- las capas de microfibrilas de la pared S2, paralelas al eje de la fibra.

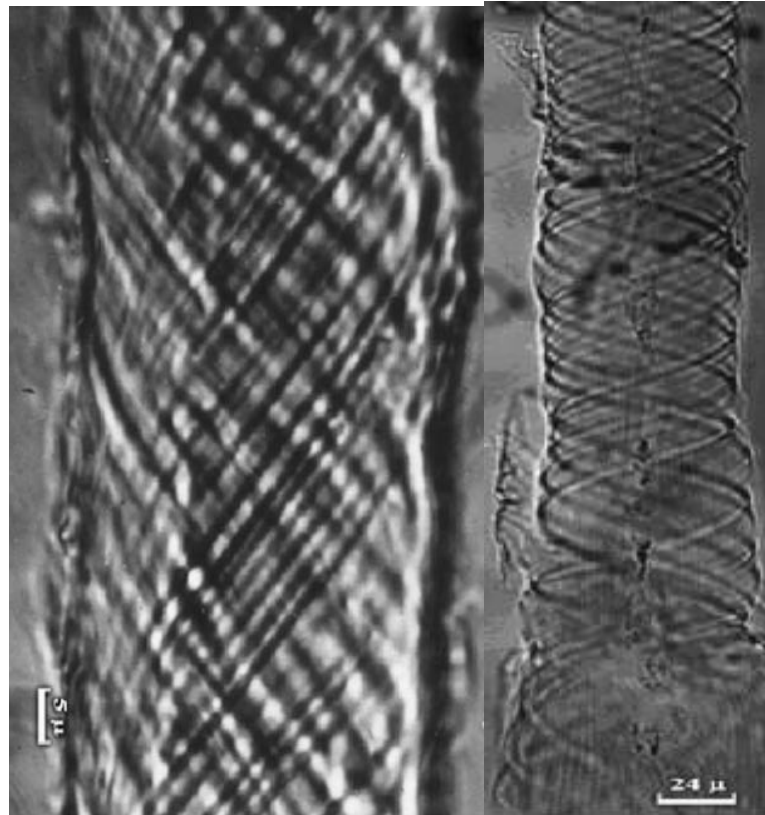


Figura 38

CAPÍTULO 3 PARTE EXPERIMENTAL. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Introducción.

En este capítulo se presentan distintas acetilaciones de celulosas, en forma de 10 tablas, que recogen detalladamente las condiciones y resultados de cada uno de los experimentos realizados.

En especial, en estos experimentos se estudia el efecto que las diferentes condiciones de activación y acetilación de las fibras de celulosa, tiene sobre la aparición de subproductos de acetilación. Particularmente, en la cantidad, proporción y composición de oligómeros peracetilados solubles en acetona y residuos de celulosa sin reaccionar, celulosa degradada y celulosa parcialmente acetilada, insolubles en diclorometano.

Las 6 primeras tablas recogen los experimentos de acetilación en fase sólida de fibras de celulosa de algodón de diferentes orígenes. En todas estas acetilaciones, se emplea ácido perclórico como catalizador y tolueno como no disolvente.

En la tabla 7 se muestran unos pocos experimentos de desacetilación en fase sólida de fibras de triacetato de celulosa de algodón.

En las tablas 8 y 9 se presentan experimentos de acetilación con yodo como catalizador. En la tabla 8, experiencias de acetilación con disolvente, mientras que en la tabla 9, acetilaciones en fase sólida con tolueno como no disolvente.

Finalmente, en la tabla 10 aparecen diferentes experimentos de acetilación de celulosa microcristalina con ácido perclórico como catalizador, tolueno como no disolvente, AcOH como activante y en presencia o ausencia de agua.

Los resultados obtenidos se discuten en cada tabla en particular. Además y también en cada tabla, se presentan y discuten las caracterizaciones de los diferentes residuos insolubles de celulosa, mediante microscopía óptica con luz polarizada. En el caso de residuos con fibras de celulosa parcialmente acetilada, las discusiones se ilustran con microfotografías representativas de dichas fibras.

3.2 Resultados y Discusión.

La siguiente **Tabla 1** muestra las condiciones de reacción y los resultados obtenidos en 8 experimentos de acetilación heterogénea de muestras idénticas de celulosa de algodón puro (0.55g, experimentos 241 - 272), con anhídrido acético (Ac_2O , reactivo acetilante), tolueno (no disolvente) y ác. acético (AcOH , activante). Como catalizador se emplea la misma concentración de (C) = HClO_4 (60%) en cuatro experimentos, mientras que en los otros cuatro se emplea (S) = H_2SO_4 (98%), también a concentración constante. Sin embargo, la concentración de (S) es más del triple de la de (C) y dos experimentos con cada catalizador contienen el doble de catalizador que los otros dos. También, dos experimentos con cada catalizador contienen además de AcOH , agua H_2O como agente activante. Todas las acetilaciones se realizaron a 30 °C y durante el tiempo necesario para observar una considerable reducción de la birrefringencia de las fibras (en el microscopio óptico con polarizadores cruzados).

Los rendimientos de celulosa acetilada bruta, son muy elevados en todos los casos, pero menores para catalizador S (88 – 95%) que para catalizador C (93 – 98%). Además en todos los casos, la celulosa acetilada con catalizador S presenta importantes cantidades de residuo insoluble en Cl_2CH_2 a ebullición (determinado mediante microscopia óptica con luz polarizada). Mientras que con catalizador C, no se observan residuos insolubles o únicamente muy pequeñas cantidades. **Estos resultados indican que en las condiciones de acetilación empleadas, el catalizador S es menos efectivo que el C.**

Por otra parte, puede observarse que cuando se emplea H_2O como agente activante, no aparecen residuos de celulosa degradada. Sin embargo, los rendimientos en celulosa acetilada bruta, los residuos de celulosa sin reaccionar y los tiempos de reacción son similares a los obtenidos en ausencia de agua. **Estos resultados ilustran la utilidad del agua como agente activante.**

Finalmente, en las acetilaciones con ác. perclórico se observa un considerable aumento de la proporción de oligómeros peracetilados (solubles en acetona a ebullición) con el aumento del tiempo de reacción y de la cantidad de catalizador (aunque su concentración permanezca constante).

Las siguientes microfotografías muestran fragmentos de fibras representativas (parcialmente acetiladas) del residuo insoluble del experimento 241. Este experimento, presenta muy poco residuo insoluble, compuesto únicamente de fibras de celulosa sin reaccionar y otras parcialmente acetiladas.

En el centro de la foto superior, puede observarse la apariencia de collar de perlas de una fibra, en la que la pared P1 se ha roto formando collares (estrangulamientos), que impiden el hinchamiento homogéneo de la fibra.

Las perlas transparentes contienen la celulosa acetilada disuelta de la capa S2 englobada por la membrana gelatinosa que formada por la capa S1.

En primer plano y a la izquierda, aparece una fibra con pequeño hinchamiento homogéneo, en la que pueden apreciarse la disposición helicoidal de las microfibrilas de la capa S1.

Sin embargo, en el centro y en último plano de esta misma foto, puede observarse (bastante difuminada, puesto que está casi disuelta) una fibra fragmentada (abajo, justo entre las dos fibras anteriores), que presenta un gran hinchamiento homogéneo. Puede apreciarse, que las microfibrilas espirales de la capa S1 han sido desplazadas hasta una disposición transversal, debido al aumento de la presión osmótica en el interior de la fibra.

En la foto inferior, puede observarse el pequeño hinchamiento heterogéneo de una fibra, que presenta pequeñas perlas separadas por grandes tramos estrangulados por la pared P1. Su apariencia contrasta fuertemente con la de la figura superior que muestra un gran hinchamiento con grandes perlas casi juntas. La diferencia entre las dos podría ser debida a las distintas madureces de las fibras de celulosa originales. El grosor de la capa S2 aumenta con la madurez de la fibra, mientras que la pared P1 y la capa S1 pueden estar completamente formadas desde muy tempranos estadios de desarrollo de la fibra. A mayor grosor de S2 mayor hinchamiento, puesto que la presión que origina el hinchamiento aumenta con la cantidad disuelta de acetato de celulosa de las capas S2.

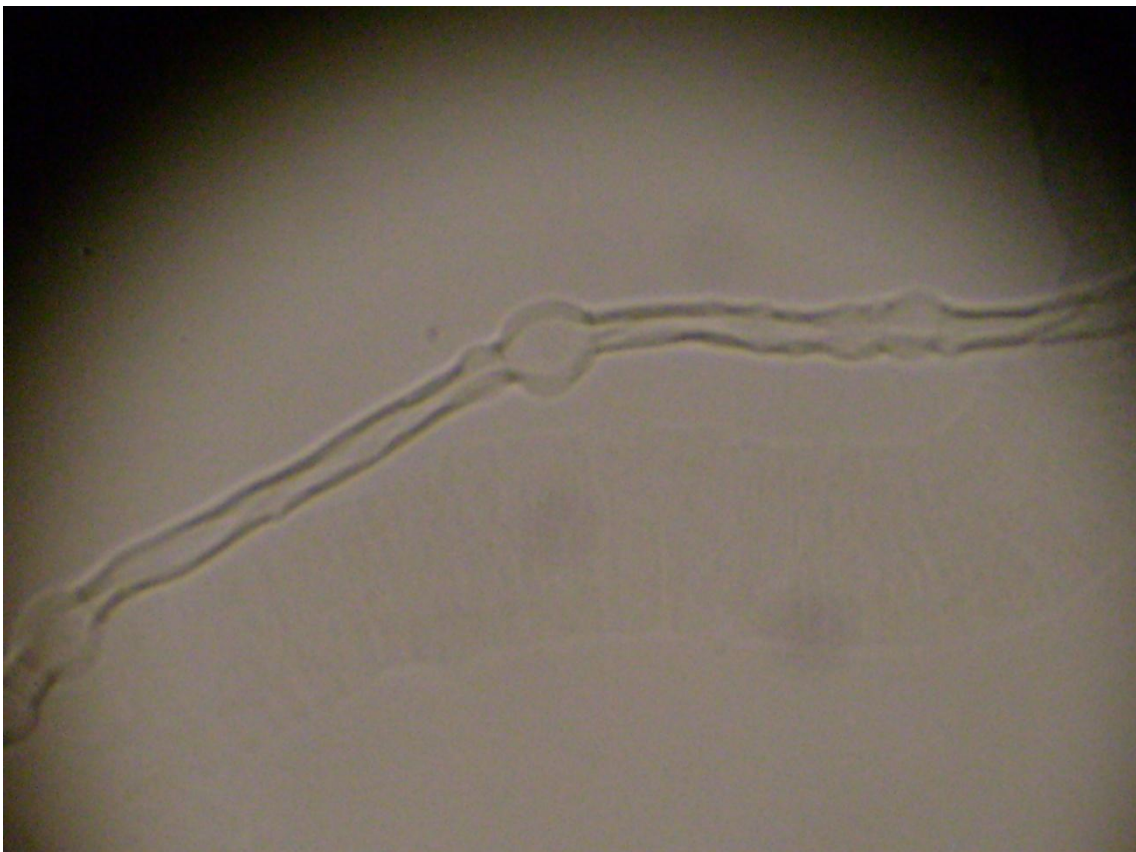


TABLA 1

Muestra	Peso (g)	AcOH (mL)	H ₂ O (mL)	Tolueno (mL)	Ac ₂ O (mL)	Vol. Tot. (mL)	Cata. (mg)	[Cata.] (mg/mL)	T (°C)	tiempo (h)	Pes. Fin. (g)	SA (g)	IA (g)	Residuo Insoluble
241	0.55	0.4	0.1	2	2	4.5	2.5(C)	0.333	30	24	0.93	0.1	0.8	Ce-/H-
242	0.55	0.8	0.2	4	4	9	5(C)	0.333	30	24	0.92	0.1	0.8	0
251	0.55	0.5	0	2	2	4.5	2.5(C)	0.333	30	60	0.91	0.2	0.7	0
252	0.55	1	0	4	4	9	5(C)	0.333	30	60	0.90	0.4	0.5	D-
261	0.55	0.4	0.1	2	2	4.5	5(S)	1.089	30	60	0.92	0.2	0.7	Ce <i>m</i> /H+
262	0.55	0.8	0.2	4	4	9	10(S)	1.089	30	40	0.90	0.2	0.7	Ce <i>m</i> /H+
271	0.55	0.5	0	2	2	4.5	5(S)	1.089	30	60	0.88	0.2	0.7	Ce+/D <i>m</i>
272	0.55	1	0	4	4	9	10(S)	1.089	30	60	0.85	0.2	0.7	D+

Catalizadores (C) = HClO₄ (60%), (S) = H₂SO₄ (98%) en reacción acetilación Ac₂O/Tolueno/AcOH con o sin agua. Pes. Fin. = peso de celulosa acetilada bruta. SA = parte de la celulosa acetilada bruta soluble en acetona a ebullición, IA = parte de la celulosa acetilada bruta insoluble en acetona a ebullición. Contenido y composición aproximados del Residuo Insoluble en Cl₂CH₂ a ebullición: Ce = celulosa sin reaccionar, D = celulosa degradada y H = Celulosa parcialmente acetilada (cantidad aproximada: + = mucha, *m* = media y - = poca). Residuo Insoluble caracterizado mediante microscopía óptica con luz polarizada.

En la siguiente **Tabla 2**, se muestra las condiciones de reacción y los resultados obtenidos en 9 experimentos de acetilación heterogénea (que conserva la estructura fibrosa de las muestras acetiladas). Las muestras acetiladas en fase sólida son muestras idénticas de celulosa de algodón puro (0.52g, experimentos 20 – 40A), con anhídrido acético (Ac_2O , reactivo acetilante), tolueno (no disolvente) y ác. acético (AcOH , activante).

Como catalizador se emplea la misma concentración de ác. perclórico en 6 experimentos 0.333 mg/mL, mientras que en los otros 3 se emplea solo la mitad de este catalizador. También, 3 de los experimentos con $[\text{HClO}_4] = 0.333 \text{ mg/mL}$, contienen además de AcOH , agua como agente activante.

Todas las acetilaciones se realizaron a 30 °C y durante el tiempo necesario para observar una considerable reducción de la birrefringencia de las fibras (en el microscopio óptico con polarizadores cruzados).

Los rendimientos de celulosa acetilada bruta, son muy elevados en todos los casos > 95%. Sin embargo cuando se utiliza agua (experimentos 20A – 40A), estos rendimientos se consiguen en la mitad de tiempo de reacción, sin que se genere ningún residuo insoluble y con la obtención de cantidades similares de oligómeros peracetilados a las que se obtienen empleando el doble de catalizador en ausencia de agua (experimentos 20B – 40B).

En ausencia de agua como agente activante, las cantidades residuos insolubles de celulosa degradada y de oligómeros peracetilados, se incrementan con la cantidad/concentración de catalizador empleada (a igualdad del resto de variables de reacción, experimentos 20 – 40B).

Estos resultados coinciden con algunos de los principales resultados obtenidos en los experimentos listados en la Tabla 1. En especial, en cuanto a la utilidad del agua para reducir tiempos de reacción y eliminar/reducir subproductos solubles e insolubles y también, en cuanto al aumento de la cantidad de estos subproductos con el incremento de la cantidad de catalizador.

TABLA 2

Muestra	Peso (g)	AcOH (mL)	H ₂ O (mL)	Tolueno (mL)	Ac ₂ O (mL)	Vol.. Tot. (mL)	Catal. (mg)	[Catal.] (mg/mL)	T °C	t (h)	Pes. Fin. (g)	SA (g)	IA (g)	RI %
20	0.52	2	0	8	8	18	10(C)	0.333	30	48	0.88	0.6	----	---
30	0.52	3	0	12	12	27	15(C)	0.333	30	48	0.86	0.5	0.3	Dm+
40	0.52	4	0	16	16	36	20(C)	0.333	30	48	0.86	0.5	0.3	Dm+
20B	0.52	2	0	8	8	18	5(C)	0.167	30	48	0.85	0.25	0.6	Dm
30B	0.52	3	0	12	12	27	7.5(C)	0.167	30	48	0.86	0.3	0.54	Dm
40B	0.52	4	0	16	16	36	10(C)	0.167	30	48	0.85	0.35	0.5	Dm
20A	0.52	1.6	0.4	8	8	18	10(C)	0.333	30	24	0.88	0.3	0.56	0
30A	0.52	2.4	0.6	12	12	27	15(C)	0.333	30	24	0.88	0.35	0.53	0
40A	0.52	3.2	0.8	16	16	36	20(C)	0.333	30	24	0.87	0.4	0.47	0

Catalizador (C) = HClO₄ (60%) en reacción acetilación Ac₂O/Tolueno/AcOH con o sin agua. Pes. Fin. = peso de celulosa acetilada bruta. SA = parte de la celulosa acetilada bruta soluble en acetona a ebullición, IA = parte de la celulosa acetilada bruta insoluble en acetona a ebullición. Contenido y composición aproximados del (RI) Residuo Insoluble en Cl₂CH₂ a ebullición: D = celulosa degradada (cantidad aproximada: + = mucha, m = media y - = poca), caracterizado mediante microscopía óptica con luz polarizada.

En la siguiente **Tabla 3** se muestra las condiciones de reacción y los resultados obtenidos en 12 experimentos de acetilación heterogénea (que conserva la estructura fibrosa de las muestras acetiladas). Las muestras acetiladas en fase sólida son muestras idénticas de celulosa de algodón puro (0.50g, experimentos E5a – E20d), con anhídrido acético (Ac_2O , reactivo acetilante) y tolueno (como no disolvente).

Como catalizador se emplea una concentración aproximadamente constante de ác. perclórico, que en 6 experimentos (series a y b) está comprendida entre 0.212 - 0.270 mg/mL, mientras que en los otros 6 (series c y d) se emplea aproximadamente solo la mitad (entre 0.126 y 0.162 mg/mL).

Las muestras se activaron con ác. acético previamente a su acetilación. Seis muestras (series b y d) con AcOH 100% y las otras seis con AcOH 90% (series a y c).

Todas las acetilaciones se realizaron a 30 °C y durante el mismo tiempo 45h. En este tiempo, en todos los experimentos se observó una reducción de la birrefringencia de las fibras muy considerable (en el microscopio óptico con polarizadores cruzados).

Los rendimientos de celulosa acetilada bruta, son muy elevados prácticamente en todos los casos > 94%.

En los 6 experimentos con muestras activadas con AcOH acuoso del 90% (series a y c) no se obtiene ningún residuo insoluble. Excepto en el E5c, que presenta un residuo insoluble con un contenido elevado tanto en celulosa sin acetilar como en parcialmente acetilada. Esto es debido, a la menor cantidad de catalizador empleada en este experimento. En cualquier caso, en ninguno de estos experimentos se obtuvieron residuos insolubles de degradación de celulosa. Por el contrario, en casi todos los experimentos con muestras activadas sin agua se obtuvieron residuos insolubles con cantidades apreciables de celulosa degradada.

Sin embargo, las cantidades de oligómeros peracetilados (solubles en acetona caliente) no dependen esencialmente de la forma de activación de las muestras. Es decir, de que las muestras se activen con AcOH glacial o acuoso. Igualmente que en los experimentos mostrados en las tablas anteriores 1 y 2, las cantidades de estos subproductos solubles aumentan con el incremento de la cantidad de catalizador, aun a concentraciones de catalizador aproximadamente constantes.

Estos resultados coinciden con algunos de los principales resultados obtenidos en los experimentos listados en las Tablas 1 y 2. En especial indican,

que independientemente de que la activación de las muestras se realice previamente a la acetilación o se produzca in situ; 1.- la presencia de agua conduce a la eliminación/reducción de subproductos insolubles y 2.- la cantidad de subproductos solubles en acetona aumenta con el incremento de la cantidad de catalizador.

Las dos microfotografías de la página siguiente muestran varios fragmentos de fibras representativas (parcialmente acetiladas) del residuo insoluble del experimento E5d. Este experimento presenta muy poca cantidad de residuo insoluble, compuesto únicamente de fragmentos de fibras de celulosa parcialmente acetiladas con forma de varilla rígida, junto con trazas de fibras de celulosa sin reaccionar.

La fotografía superior se realizó con luz polarizada con el polarizador superior cruzado solo 20° con respecto al inferior, mientras que en la foto de abajo, el polarizador superior se cruzó hasta formar un ángulo de 60° con el polarizador inferior.

En el centro de las fotografías y en especial en el fragmento vertical, puede observarse claramente trozos de la pared P1 (algo deshilachados y sin birrefringencia) adheridos a la membrana que forma la capa S1. Las capas más interiores de celulosa acetilada de S2 aparecen disueltas (hueco central no birrefringente) de las fibras. Mientras que la doble hélice birrefringente que discurre a lo largo de toda la fibra rodeando al hueco central, se debe a la disposición helicoidal de las capas hinchadas más exteriores de S2 (en estado casi gel). El aumento de la presión osmótica en el interior de la fibra llega a orientar las capas de S2 paralelas al eje de la fibra, mientras que las microfibrilas espirales de S1 quedan dispuestas transversalmente. Esta disposición perpendicular de las microfibrilas de S1 y S2, puede apreciarse en el fragmento más pequeño (a la izquierda, fotografía inferior).

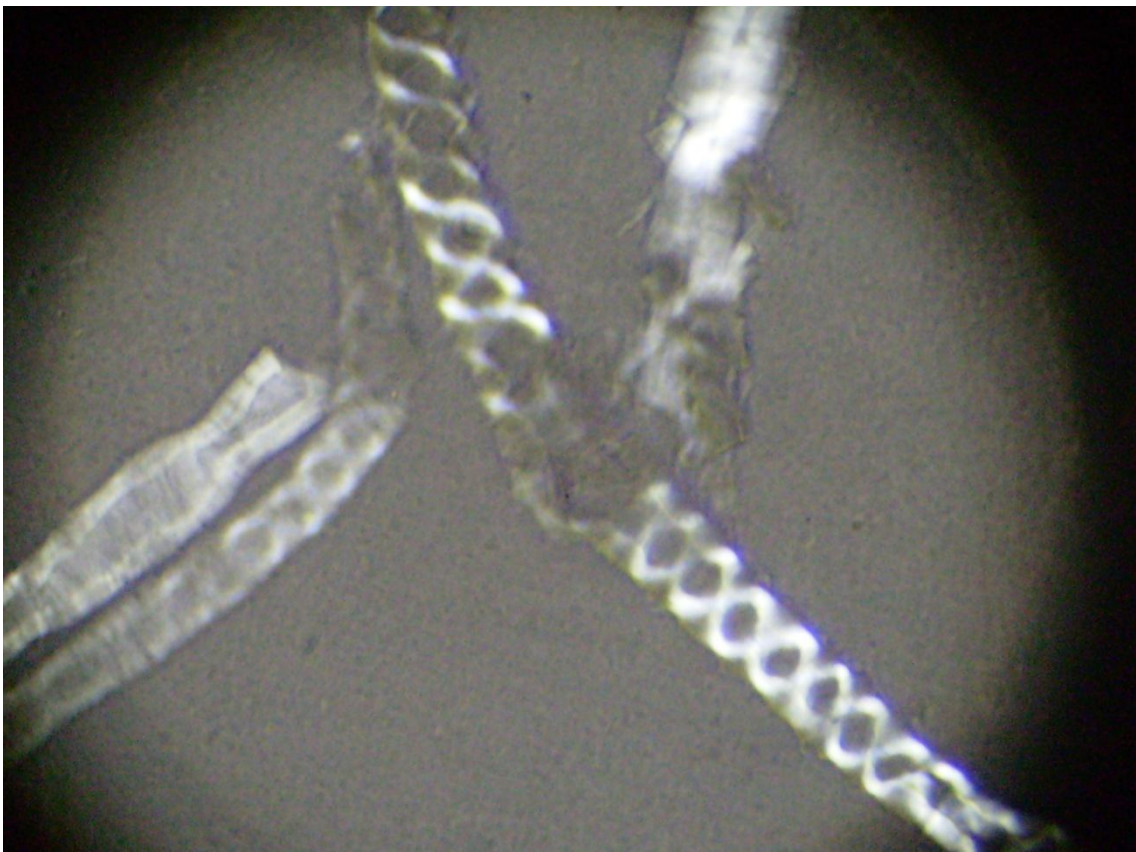


TABLA 3

Muestra	Peso (g)	AcOH (mL)	H ₂ O (mL)	Tolen (mL)	Ac ₂ O (mL)	V. tot (mL)	Catal. (mg)	[Catal.] (mg/mL)	T (°C)	t (h)	Pes. Fin. (g)	SA (g)	IA (g)	RI %
E5a	0.5	2.10	--	2.5	2.5	7.10	2.5(C)	0.212	30	45	0.85	0.127	0.725	0
E10a	0.5	2.40	--	5	5	12.40	5(C)	0.242	30	45	0.85	0.270	0.583	0
E20a	0.5	2.44	--	10	10	22.44	10(C)	0.268	30	45	0.85	0.480	0.368	0
E5b	0.5	1.96	0	2.5	2.5	6.96	2.5(C)	0.216	30	45	0.85	0.160	0.725	0
E10b	0.5	2.15	0	5	5	12.15	5(C)	0.246	30	45	0.84	0.340	0.523	D-
E20b	0.5	2.00	0	10	10	22.00	10(C)	0.270	30	45	0.79	0.530	0.270	Dm
E5c	0.5	2.28	--	2.5	2.5	7.28	1.5(C)	0.126	30	45	0.83	0.080	0.790	Ce+/H+
E10c	0.5	2.07	--	5	5	12.07	3(C)	0.150	30	45	0.83	0.213	0.650	0
E20c	0.5	2.35	--	10	10	22.35	6(C)	0.162	30	45	0.83	0.350	0.520	0
E5d	0.5	2.19	0	2.5	2.5	7.19	1.5(C)	0.126	30	45	0.85	0.045	0.805	Ce-/H+
E10d	0.5	1.95	0	5	5	11.95	3(C)	0.150	30	45	0.85	0.165	0.706	Dm
E20d	0.5	2.48	0	10	10	22.48	6(C)	0.162	30	45	0.85	0.320	0.531	D+

Catalizador (C) = HClO₄ (60%). Muestras series a y c, activadas con 100 mL AcOH 90% durante 1h, prensadas y después intercambiadas con AcOH 100% durante 15 minutos y vueltas a prensar. Muestras series b y d, activadas con 100 mL AcOH 100% durante 1h y 15 minutos, y después prensadas. (Los prensados se realizan hasta que el peso de la muestra queda entre 2.5 y 3g). La cantidad de agua presente en las muestras de las series a y c es desconocida. Pes. Fin. = peso de celulosa acetilada bruta. SA = parte de la celulosa acetilada bruta soluble en acetona a ebullición, IA = parte de la celulosa acetilada bruta insoluble en acetona a ebullición. Contenido y composición aproximados del Residuo Insoluble (RI) en Cl₂CH₂ a ebullición: Ce = celulosa sin reaccionar, D = celulosa degradada y H = Celulosa parcialmente acetilada (cantidad aproximada: + = mucha, m = media y - = poca). Residuo Insoluble caracterizado mediante microscopia óptica con luz polarizada.

En la siguiente **Tabla 4** se muestra las condiciones de reacción y los resultados obtenidos en 6 experimentos de acetilación heterogénea (que conserva la estructura fibrosa de las muestras acetiladas). Las muestras acetiladas en fase sólida son muestras idénticas de celulosa de algodón puro (0.50g, experimentos R5 – S20), con anhídrido acético (Ac_2O , reactivo acetilante) y tolueno (no disolvente).

Como catalizador se emplea ác. perclórico 60% en cantidades (por gramo de celulosa) y concentraciones muy superiores a las empleadas en todos los experimentos descritos en este PFC. Su concentración aumenta constantemente en cada experimento, desde el primero R5, 0.627 mg/mL hasta el último S20, 1.211 mg/mL. Sin embargo, las cantidades totales de catalizador no siguen esta tendencia (ni tampoco los volúmenes de mezcla de reacción).

Las muestras se activaron con ác. acético AcOH 100% previamente a su acetilación.

Todas las acetilaciones se realizaron a 30 °C y durante el mismo tiempo 23h. Este tiempo fue suficiente para que en todos los experimentos se observase una considerable reducción de la birrefringencia de las fibras de celulosa (en el microscopio óptico con polarizadores cruzados).

Los rendimientos de celulosa acetilada bruta, son muy elevados en todos los casos > 94%. Excepto en R20 y S20 que contienen cantidades extraordinariamente elevadas de catalizador 30 y 44.6 mg, respectivamente.

Todos los experimentos muestran residuo insoluble de celulosa degradada. Muy probablemente esto es debido, a la ausencia de agua y a las elevadas cantidades de catalizador. En general, el contenido en celulosa degradada aumenta con el incremento de la cantidad de catalizador utilizado.

Las cantidades de oligómeros peracetilados y de triacetato de celulosa obtenidos en los experimentos de la Tabla 4 siguen una clara tendencia con respecto a la cantidad de catalizador, pero no con respecto a la concentración de catalizador. De hecho, a medida que se incrementa la cantidad de catalizador, las cantidades de productos solubles e insolubles en acetona aumentan y disminuyen, respectivamente. Por el contrario, las cantidades de los dos productos no siguen una tendencia definida con respecto a la concentración de catalizador.

TABLA 4

Muestra	Peso (g)	AcOH (mL)	H ₂ O (mL)	Tolu. (mL)	Ac ₂ O (mL)	Vol. Tot (mL)	Catal. (mg)	[Catal.] (mg/mL)	T (°C)	t (h)	Pes. Fin. (g)	SA (g)	IA (g)	RI %
R5	0.5	2.173	0	2.5	2.5	7.173	7.5(C)	0.627	30	23	0.85	0.206	0.670	D-
R10	0.5	2.267	0	5	5	12.267	15(C)	0.734	30	23	0.85	0.370	0.507	Dm
R20	0.5	2.235	0	10	10	22.235	30(C)	0.810	30	23	0.78	0.470	0.278	D+
S5	0.5	2.142	0	2.5	2.5	7.142	11.15(C)	0.940	30	23	0.85	0.271	0.575	D-
S10	0.5	2.133	0	5	5	12.133	22.30(C)	1.103	30	23	0.83	0.460	0.305	D-
S20	0.5	2.090	0	10	10	22.090	44.6(C)	1.211	30	23	0.75	>0.5*	0.232	Dm

Catalizador (C) = HClO₄ (60%). Muestras activadas con 100 mL AcOH 100% durante 1h y 15 min, y después prensadas, hasta que el peso de la muestra queda entre 2.5 y 3g. Pes. Fin. = peso de celulosa acetilada bruta. SA = parte de la celulosa acetilada bruta soluble en acetona a ebullición, IA = parte de la celulosa acetilada bruta insoluble en acetona a ebullición. Contenido y composición aproximados del Residuo Insoluble (RI) en Cl₂CH₂ a ebullición: D = celulosa degradada (cantidad aproximada: + = mucha, *m* = media y - = poca). Residuo Insoluble caracterizado mediante microscopia óptica con luz polarizada.

*SA de muestra S20 resulto muy abundante (>0.5g), pero demasiado frágil para manipularlo y pesarlo con exactitud.

En la siguiente **Tabla 5** se muestra las condiciones de reacción y los resultados obtenidos en 6 experimentos de acetilación en fase sólida de muestras idénticas de celulosa de algodón puro (0.50g, experimentos T1 – T6), con anhídrido acético (Ac_2O , reactivo acetilante) y tolueno (no disolvente). Como catalizador se emplea HClO_4 60% en cantidades (por gramo de celulosa) y concentraciones constantes. Las muestras se activaron de manera idéntica con AcOH acuoso 90%, previamente a su acetilación. Todas las acetilaciones se realizaron a 30 °C.

El tiempo es la única variable en esta serie de experimentos y se incrementa desde 12 a 168 h. En todos los casos, 12h de reacción fue un tiempo suficiente para que en todos los experimentos se observase una considerable reducción de la birrefringencia de las fibras de celulosa (en el microscopio óptico con polarizadores cruzados).

Los rendimientos de celulosa acetilada bruta, son muy elevados en todos los casos > 95%. Excepto en T6 (93.5%) cuya reacción de acetilación se mantuvo durante un tiempo extraordinariamente elevado 168 h. Ninguno de los experimentos presenta residuo insoluble. La ausencia de celulosa degradada es muy probablemente, debido a la presencia de agua.

Las cantidades de oligómeros peracetilados y de triacetato de celulosa obtenidos en los experimentos de la Tabla 5, siguen una marcada tendencia con respecto al tiempo de reacción. A medida que se incrementa el tiempo de reacción, las cantidades de productos solubles e insolubles en acetona aumentan y disminuyen, respectivamente. Por consiguiente, esta tendencia es muy similar a la observada con respecto a la cantidad de catalizador en los experimentos de la Tabla 4.

La Tabla 6 muestra experimentos totalmente similares a los recogidos en la Tabla 5 (series T) pero realizados con fibras de celulosa de algodón de dos procedencias diferentes (series Bo y Su). Los resultados muestran que las tendencias de sus IA y SA con respecto al tiempo de reacción, son totalmente similares a las señaladas en el párrafo anterior. Sin embargo, aunque las tendencias de los IA y SA son iguales para todos los algodones independientemente de su origen, la proporción IA / SA no lo es, sino que aumenta según el siguiente orden: Bo < T < Su. **Esto indica, que la reactividad de las fibras de celulosa frente a la acetilación, puede variar considerablemente con el origen de cada algodón.**

TABLA 5

Muestra	Peso (g)	AcOH (mL)	H ₂ O (mL)	Tolu. (mL)	Ac ₂ O (mL)	Vol. tot (mL)	Catal. (mg)	[Catal.] (mg/mL)	T (°C)	t (h)	Pes. Fin. (g)	SA (g)	IA (g)	RI %
T1	0.5	2.210	--	2.5	2.5	7.210	2.375(C)	0.198	30	12	0.845	0.040	0.795	0
T2	0.5	2.057	--	2.5	2.5	7.057	2.375(C)	0.202	30	24	0.840	0.045	0.775	0
T3	0.5	2.240	--	2.5	2.5	7.240	2.375(C)	0.197	30	48	0.845	0.085	0.730	0
T4	0.5	2.185	--	2.5	2.5	7.185	2.375(C)	0.198	30	72	0.845	0.155	0.645	0
T5	0.5	2.250	--	2.5	2.5	7.250	2.375(C)	0.196	30	96	0.847	0.165	0.667	0
T6	0.5	2.360	--	2.5	2.5	7.360	2.375(C)	0.194	30	168	0.828	0.255	0.542	0

Catalizador (C) = HClO₄ (60%). Muestras activadas con 100 mL AcOH 90% durante 0.5h, prensadas y después intercambiadas con AcOH 100% durante 15 min y vuelta a prensar, hasta que el peso de la muestra queda entre 2.5 y 3g. La cantidad de agua presente en las muestras es desconocida. Pes. Fin. = peso de celulosa acetilada bruta. SA = parte de la celulosa acetilada bruta soluble en acetona a ebullición, IA = parte de la celulosa acetilada bruta insoluble en acetona a ebullición. Contenido y composición aproximados del Residuo Insoluble (RI) en Cl₂CH₂ a ebullición. Residuo Insoluble caracterizado mediante microscopia óptica con luz polarizada.

TABLA 6

Muestra	Peso (g)	AcOH (mL)	H ₂ O (mL)	Tolu. (mL)	Ac ₂ O (mL)	Vol. Tot (mL)	Catal. (mg)	[Catal.] (mg/mL)	T (°C)	t (h)	Pes. Fin. (g)	SA (mg)	IA (g)	RI %
Bo1	0.5	2.189	--	2.5	2.5	7.189	2.375(C)	0.198	30	72	0.805	190	0.590	0*
Bo2	0.5	1.864	--	2.5	2.5	6.864	2.375(C)	0.207	30	96	0.822	282	0.540	0
Bo3	0.5	1.878	--	2.5	2.5	6.878	2.375(C)	0.207	30	240	0.815	421	0.394	0
Su1	0.5	2.456	--	2.5	2.5	7.456	2.375(C)	0.191	30	72	0.845	124	0.721	0
Su2	0.5	2.230	--	2.5	2.5	7.230	2.375(C)	0.197	30	96	0.847	152	0.695	0
Su3	0.5	2.410	--	2.5	2.5	7.410	2.375(C)	0.192	30	240	0.828	317	0.511	0

Catalizador (C) = HClO₄ (60%). Muestras activadas con 100 mL AcOH 90% durante 0.5h, prensadas y después intercambiadas con AcOH 100% durante 15 min y vuelta a prensar, hasta que el peso de la muestra queda entre 2.5 y 3g. La cantidad de agua presente en las muestras es desconocida. Pes. Fin. = peso de celulosa acetilada bruta. SA = parte de la celulosa acetilada bruta soluble en acetona a ebullición, IA = parte de la celulosa acetilada bruta insoluble en acetona a ebullición. Contenido y composición aproximados del Residuo Insoluble (RI) en Cl₂CH₂ a ebullición. Residuo Insoluble caracterizado mediante microscopia óptica con luz polarizada.

*La muestra Bo1 presenta trozos de algodón sin convertir, probablemente debido a que la muestra no quedo totalmente impregnada de la mezcla de acetilación.

La siguiente **Tabla 7** se muestra las condiciones de reacción y los resultados obtenidos en 3 experimentos de desacetilación en fase sólida de muestras idénticas de triacetato de celulosa de algodón puro (0.835g, experimentos H1 – H3), con 100 mL NaOH acuoso 0.1 - 0.5M. Todas las desacetilaciones se realizaron a temperatura ambiente 20 - 30 °C.

TABLA 7

Muestra	Peso (g)	[NaOH] M	T (°C)	t (h)	Peso Final (g)	Grad. Desace. %	SA (mg)	IA (g)	RI %
H1	0.835	0.50	30	86	0.500	100	0	0.500	100
H2	0.835	0.25	22	20	0.750	25	65	0.685	91.3
H3	0.835	0.10	22	72	0.725	33	48	0.677	93.4

Muestras H1, 2 y 3 fueron obtenidas acetilando 0.5 g de algodón puro, de acuerdo con experimento 242, Tabla 1. Peso Final = peso de celulosa desacetilada bruta. SA = parte de la celulosa desacetilada bruta soluble en acetona a ebullición, IA = parte de la celulosa desacetilada bruta insoluble en acetona a ebullición. (RI) = % de celulosa desacetilada insoluble en Cl_2CH_2 a ebullición.

La muestra H1 se desacetilo por completo en fase sólida, generando 0.5 g de algodón puro, que (a simple vista y en el microscopio óptico) aparece como totalmente indistinguible de los 0.5 g del algodón original de partida.

Aunque el grado de desacetilación de las muestras H2 y H3 resulto muy inferior al de H1, su insolubilidad en acetona y diclorometano resulto totalmente similar a la de H1. Además, la apariencia de las fibras parcialmente desacetiladas de H2 y H3 en el microscopio óptico, resulto también muy similar a la de las fibras completamente desacetiladas de H1. Sin embargo, mientras que las fibras desacetiladas de H2 y H3 no experimentaron cambio aparente al ser tratadas con el reactivo de Shweyserov, las correspondientes de H1 pudieron ser hinchadas y completamente disueltas al ser tratadas con este mismo reactivo.

Estos resultados sugieren que la desacetilación con NaOH se produce en primer lugar en la superficie de las fibras. Por consiguiente, las fibras de triacetato de celulosa quedan cubiertas de una capa de celulosa que les hace completamente insolubles en diclorometano. Aunque esta delgada capa de celulosa es disuelta por el reactivo de Shweyserov, el grueso de la fibra de triacetato permanece inalterado por este reactivo.

En la **Tabla 8** se muestra las condiciones de reacción y los resultados obtenidos en 6 experimentos de acetilación de muestras de celulosa de algodón puro (discos de 6 cm de diámetro y peso 0.66 - 0.57g, experimentos I1 – I6), con anhídrido acético y yodo como catalizador. Este catalizador es mucho menos efectivo que el HClO_4 y se suele emplear en concentraciones unas 30 veces mayores. También, se utiliza una temperatura de acetilación (50°C), considerablemente mayor que en el caso de utilizar HClO_4 como catalizador (30°C).

Cuatro muestras se activaron con AcOH previamente a su acetilación (I1 – I4). Las dos primeras muestras (I1 - I2) se activaron con ác. acético AcOH acuoso 90% y las dos siguientes (I3 – I4) con AcOH 100% (ausencia de agua). Finalmente, las dos últimas muestras no recibieron ninguna activación, ni previa, ni durante la reacción de acetilación.

El tiempo de reacción 46 h, es igual para todas las muestras y suficiente para que en todos los experimentos se observase una considerable reducción de la birrefringencia de las fibras de celulosa (en el microscopio óptico con polarizadores cruzados). Durante este tiempo, las muestras activadas con AcOH se disuelven en la mezcla de reacción. Mientras que en las no activadas, únicamente una pequeña parte de la muestra se disuelve, observándose una reducción de su diámetro del 30 al 50%.

Los rendimientos de celulosa acetilada bruta, son muy elevados en todos los casos 91-95%, excepto en las muestras no activadas 80-84%. También son las no activadas las únicas que presentan productos solubles en acetona (aunque casi despreciables) y residuos insolubles de celulosa sin reaccionar y degradada.

Todos estos resultados ilustran claramente la influencia del AcOH en las reacciones de acetilación con yodo como catalizador. Con menores cantidades de catalizador yodo y en presencia de AcOH, se consiguen mayores rendimientos en triacetato de celulosa libre de subproductos solubles e insolubles. A diferencia de la gran mayoría de las acetilaciones con HClO_4 expuestas hasta aquí (tablas 1 - 6), estas acetilaciones con yodo no producen oligómeros solubles en acetona (o cantidades despreciables).

TABLA 8

Muestra	Peso (g)	AcO H (mL)	H ₂ O (mL)	Ac ₂ O (mL)	Vol.To t (mL)	Cat. (mg)	[Catal.] (mg/mL)	T (°C)	t (h)	Ø _i cm	Ø _f cm	Pes. Fin. (g)	SA (mg)	IA (g)	RI %
I1	0.665	3.325	---	5	8.325	50(I)	6.000	50	46	6	0	1.069	0	1.069	0
I2	0.566	2.995	---	5	8.995	50(I)	6.250	50	46	6	0	0.936	0	0.936	0
I3	0.604	3.376	0	5	8.376	50(I)	5.970	50	46	6	0	1.008	0	1.008	0
I4	0.585	3.245	0	5	8.245	50(I)	6.064	50	46	6	0	0.956	0	0.956	0
I5	0.645	0	0	5	5	50(I)	10	50	46	6	4	0.995	60	0.935	C+/D+ +
I6	0.575	0	0	5	5	50(I)	10	50	46	6	4	0.895	37	0.858	C+/D+

Catalizador (I) = I₂ (mg). Muestras I1 e I2 activadas con 100 mL AcOH 90% durante 6 días a 5 °C, prensado y después intercambiado con AcOH 100% durante 15 min y vuelto a prensar, hasta que el peso de la muestra queda entre 2.5 y 3.5g. Muestras I3 e I4 activadas con 100 mL AcOH 100% durante 15 min a 20 °C, y después prensadas hasta que el peso de la muestra queda entre 2.5 y 3.5g.

Pes. Fin. = peso de celulosa acetilada bruta. SA = parte de la celulosa acetilada bruta soluble en acetona a ebullición, IA = parte de la celulosa acetilada bruta insoluble en acetona a ebullición. Contenido y composición aproximados del Residuo Insoluble (RI) en Cl₂CH₂ a ebullición: D = celulosa degradada (cantidad aproximada: + = mucha, m = media y - = poca). Residuo Insoluble caracterizado mediante microscopía óptica con luz polarizada.

Ø diámetro inicial y final de la muestra en cm. Ø_f = 0 cm, la muestra se disuelve en la mezcla de reacción. Esta se diluye con Cl₂CH₂ y se precipita en metanol.

En la **Tabla 9** se muestra las condiciones de reacción y los resultados obtenidos en 5 experimentos de acetilación en fase sólida, de muestras de celulosa de algodón puro (discos de 6 cm de diámetro y 0.5g, experimentos IA – I300), con anhídrido acético, tolueno (no disolvente) y yodo como catalizador. Todas las muestras fueron activadas idénticamente, con AcOH 100% (previamente a la acetilación). En todos los casos la temperatura de reacción fue de 50°C.

El primer experimento (IA) muestra que en las condiciones indicadas y con una concentración moderada de yodo como catalizador (5.22 mg/mL) son necesarios largos tiempos de acetilación (120 h) para acetilar las fibras de celulosa en fase sólida, con un buen rendimiento (de celulosa acetilada bruta >92%). Sin residuos insolubles y con cantidades de oligómeros peracetilados solubles en acetona prácticamente despreciables.

En el resto de experimentos (I35 – I300) se incrementa la concentración de yodo, de 2.86 a 24.51 mg/mL, mientras se disminuye proporcionalmente el tiempo de reacción de 144 a 24h. Al igual que en todos los experimentos de la anterior tabla 8, en ninguno de los de la tabla 9 aparecen cantidades significativas de oligómeros solubles en acetona.

Todos los experimentos presentan rendimientos de celulosa acetilada bruta muy elevados >94%, excepto el primero I35 (84%) debido a su tiempo de reacción extraordinariamente largo (144 h). A pesar de su prolongado tiempo de reacción, I35 presenta un residuo insoluble con cantidades apreciables de celulosa sin reaccionar y parcialmente acetilada. Esto indica claramente que la cantidad de yodo utilizada en este I35 fue insuficiente. Al aumentar la cantidad de catalizador en el resto de experimentos (I65B y I140) desaparece la celulosa sin reaccionar, pero la parcialmente acetilada persiste. Finalmente, en el último experimento la concentración de yodo es tan grande que aparecen cantidades apreciables de celulosa degradada, aun a pesar de su reducido tiempo de reacción (24h).

Todos estos resultados confirman que el yodo resulta un catalizador mucho más suave que el HClO_4 . A diferencia de este, el yodo no conduce a la formación de residuos de celulosa degradada, excepto si es utilizado en concentraciones extraordinariamente elevadas y aun en este caso, no aparecen cantidades significativas de oligómeros solubles en acetona.

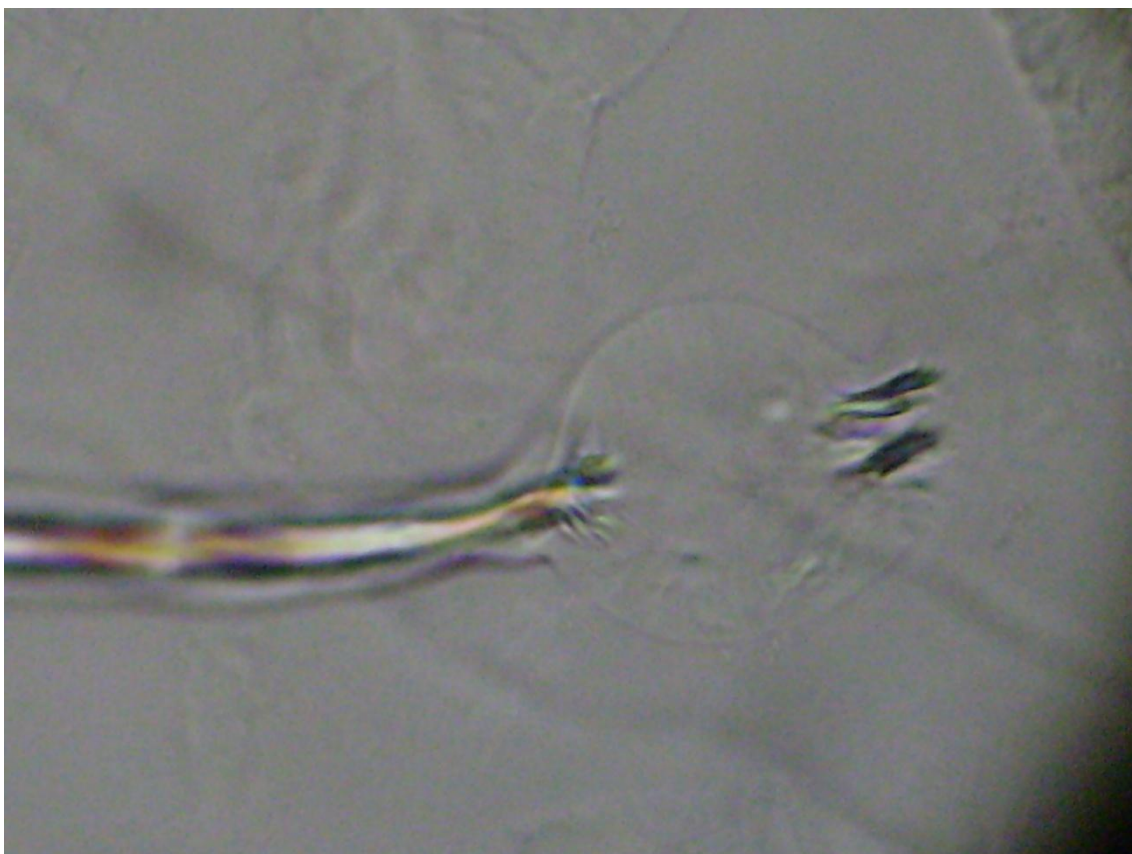
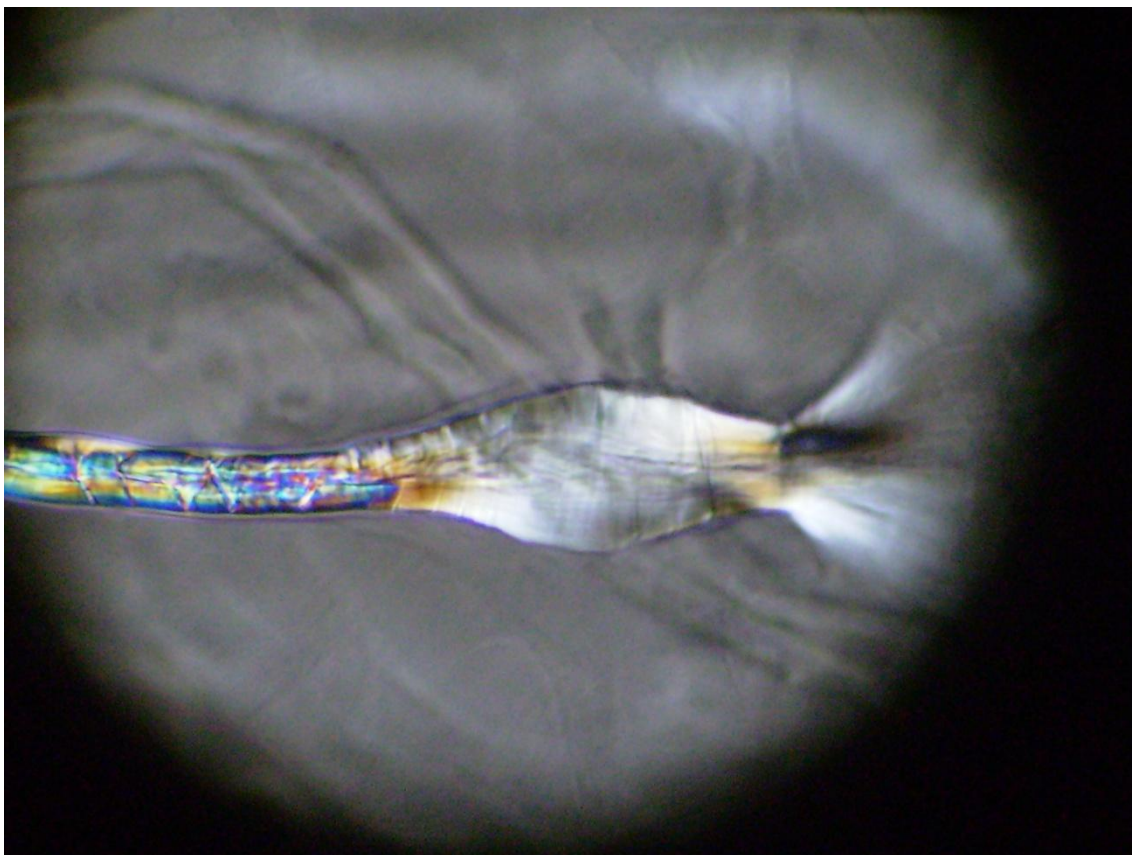
Las siguientes microfotografías muestran fragmentos de fibras representativas del residuo insoluble del experimento I65B. Este experimento, presenta muy un residuo insoluble compuesto únicamente de fibras parcialmente acetiladas.

En el centro de la foto superior y en primer plano (polarizadores cruzados 30°), puede observarse el aspecto de cebolla que presenta una fibra, donde el tallo corresponde al estrangulamiento creado por la resistente pared P1, mientras que el bulbo y las raíces se corresponden con el hinchamiento y la fragmentación de la fibra, respectivamente.

En bulbo y raíces, pueden apreciarse con toda claridad las capas de S2 paralelas al eje de la fibra. El estrangulamiento resistente al disolvente, aparece fuertemente birrefringente, mientras que las capas de S2 van perdiendo birrefringencia conforme se van disolviendo.

En el interior del bulbo, pueden apreciarse fragmentos birrefringentes de las capas de S2. Este hecho indica que el acetato de celulosa de estas capas es disuelto en el interior de la fibra mediante fragmentación.

En el centro de la foto inferior y en primer plano (polarizadores paralelos), puede observarse otra fibra que también presenta aspecto de cebolla. Sin embargo en esta foto, pueden apreciarse con mayor claridad y en el interior de la fibra, los fragmentos birrefringentes de las capas de S2 (en las zonas de raíces y tallo).



Las siguientes microfotografías muestran dos fibras representativas de las fibras de celulosa parcialmente acetiladas del residuo insoluble del experimento I35. Este experimento, presenta un residuo insoluble compuesto de pequeñas cantidades de fibras de celulosa sin reaccionar y fibras de celulosa parcialmente acetiladas, estas últimas presentes en mayor abundancia.

Las dos fotografías muestran las mismas dos fibras. Aunque, ambas coexisten, mostrando un hinchamiento heterogéneo con estrangulamientos muy aparentes producidos por la rotura de la pared primaria P1, cada una de estas fibras presenta características diferentes.

La foto superior enfoca en la fibra de la izquierda, para mostrar un detalle del estrangulamiento en forma de codo cilíndrico. Esta fibra muestra tan apenas una débil birrefringencia entre polarizadores cruzados.

Por el contrario, la fibra de la izquierda (que aparece desenfocada en esta foto) muestra fragmentos fuertemente birrefringentes incluso con polarizadores paralelos.

La foto inferior enfoca en la fibra central (en primer plano) mostrando detalles de los fragmentos birrefringentes presentes en el interior de la fibra.

En especial, en interior de los dos ensanchamientos superiores puede apreciarse, como los fragmentos birrefringentes de las capas de S2 van perdiendo birrefringencia, conforme se van disolviendo hacia el centro del ensanchamiento.

Muy probablemente cuando finalmente, todos los fragmentos birrefringentes de las capas de S2 de esta fibra central se hayan disuelto, la fibra resultante mostrara un aspecto muy similar a la de la izquierda.

Todas estas observaciones indican que el acetato de celulosa de estas fibras se disuelve en primer lugar, en las capas de S2 más interiores y que el mecanismo de disolución de estas capas de celulosa pura en el interior de la fibra, es mediante la fragmentación de las microfibrilas en fragmentos en forma de varilla rígida.

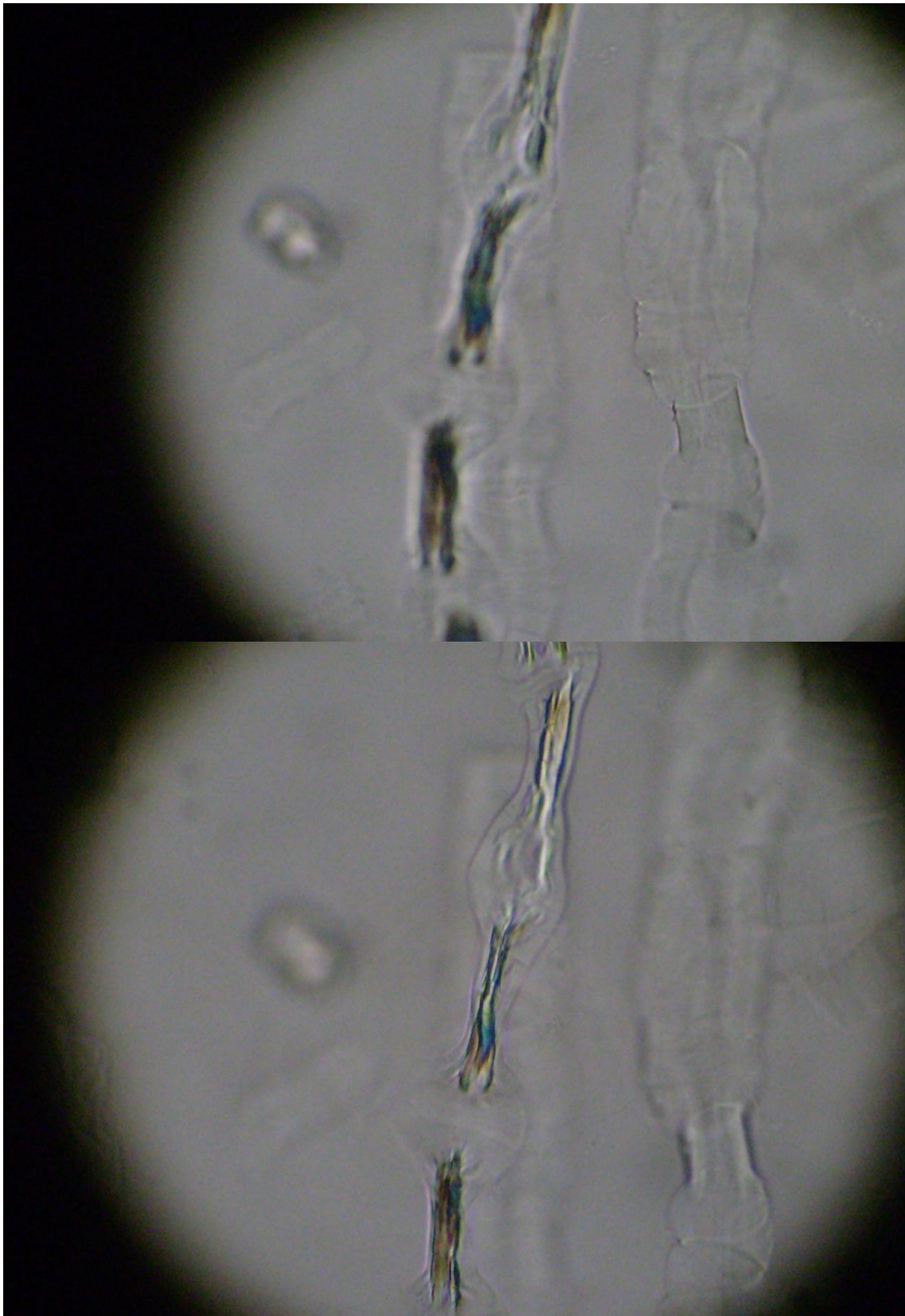


TABLA 9

Muestra	Peso (g)	AcOH (mL)	Tolu. (mL)	Ac ₂ O (mL)	Vol.Tot (mL)	Cat. (mg)	[Catal.] (mg/mL)	T (°C)	t (h)	Øi cm	Øf cm	Pes. Fin. (g)	SA (mg)	IA (mg)	RI %
IA	0.485	2.46	6	4	12.46	65	5.22	50	120	6	5.5	0.795	47	748	0
I35	0.500	2.24	7	3	12.24	35	2.86	50	144	6	6	0.747	52	695	Ce/H++
I65B	0.500	2.24	7	3	12.24	65	5.31	50	78	6	6	0.833	57	776	H++
I140	0.500	2.24	7	3	12.24	140	11.45	50	50	6	6	0.835	40	795	H+
I300	0.500	2.24	7	3	12.24	300	24.51	50	24	6	6	0.833	27	806	Ce/Dm

Catalizador (I) = I₂ (mg). Muestras impregnadas con 15-20 mL AcOH 100% durante 15 min a 20°C, y después prensadas hasta que el peso de la muestra queda entre 2 y 3g. Ø diámetro inicial y final de la muestra en cm. Pes. Fin. = peso de celulosa acetilada bruta. SA = parte de la celulosa acetilada bruta soluble en acetona a ebullición, IA = parte de la celulosa acetilada bruta insoluble en acetona a ebullición. Contenido y composición aproximados del Residuo Insoluble (RI) en Cl₂CH₂ a ebullición: Ce = celulosa sin reaccionar, D = celulosa degradada y H = Celulosa parcialmente acetilada (cantidad aproximada: + = mucha, m = media y - = poca). Residuo Insoluble caracterizado mediante microscopía óptica con luz polarizada.

En la siguiente **Tabla 10**, se muestra las condiciones de reacción y los resultados obtenidos en 8 experimentos de acetilación de celulosa microcristalina (MCC) con anhídrido acético (Ac_2O , reactivo acetilante), tolueno (no disolvente) y ác. acético (AcOH , activante). Estos experimentos son similares a algunos de los expuestos en la Tabla 2, para celulosa de algodón. Siendo el tiempo de reacción, la principal diferencia entre los de algodón y MCC, pues en estos últimos (21 h) es menos de la mitad que en los primeros (48 h).

Como catalizador, se emplea la misma concentración de ác. perclórico en todos los experimentos 0.167 mg/mL. Sin embargo, las mezclas de acetilación de los 4 primeros contienen AcOH , pero no agua (como agentes activantes), mientras que el resto contiene además de AcOH , agua como agente activante.

Todas las acetilaciones se realizaron a 30 °C y durante el tiempo necesario para observar una considerable reducción de la birrefringencia de los cristales de MCC (en el microscopio óptico con polarizadores cruzados).

En presencia de agua, los rendimientos de celulosa acetilada bruta son muy elevados en todos los casos. Además y debido también a los cortos tiempos de reacción, la presencia de subproductos solubles e insolubles es casi despreciable. Por el contrario, en ausencia de agua los rendimientos son más bajos < 90%, mientras que las cantidades de oligómeros solubles es muy elevada y la de residuo insoluble esta significativamente compuesta exclusivamente por celulosa degradada. .

Estos resultados coinciden con algunos resultados obtenidos en los experimentos listados en las tablas anteriores. En especial en las tablas 1 y 2, ilustrando la utilidad del agua para reducir subproductos solubles e insolubles. Sin embargo, aunque la aunque las tendencias de los IA y SA son similares para estas celulosas independientemente de su origen, la proporción IA / SA es mucho menor para MCC. **Este hecho confirma, que la reactividad de las fibras de celulosa frente a la acetilación puede variar considerablemente con su origen.**

TABLA 10

Muestra	Peso (g)	AcOH (mL)	H ₂ O (mL)	Tolu (mL)	Ac ₂ O (mL)	Vol. Tot (mL)	Catal. (mg)	[Catal.] (mg/mL)	T (°C)	t (h)	Pes. Fin (mg)	Rend. %	SA (mg)	IA (mg)	RI %
M5	0.5	0.5	0	2	2	4.5	1.25	0.167	30	21	750	85	----	----	Cem
M10	0.5	1	0	4	4	9	2.50	0.167	30	21	746	84	420	250	D-
M20	0.5	2	0	8	8	18	5.00	0.167	30	21	760	86	480	240	D=
M30	0.5	3	0	12	12	27	7.50	0.167	30	21	780	88	525	200	D=
M5a	0.5	0.4	0.1	2	2	4.5	1.25	0.167	30	21	831	94	100	640	Ce-
M10a	0.5	0.8	0.2	4	4	9	2.50	0.167	30	21	900	100	100	680	0
M20a	0.5	1.6	0.4	8	8	18	5.00	0.167	30	21	835	94	100	510	0
M30a	0.5	2.4	0.6	12	12	27	7.50	0.167	30	21	879	99	100	765	0

Catalizador (C) = HClO₄ (60%) en reacción acetilación Ac₂O/Tolueno/AcOH con o sin agua. Pes. Fin. = peso de celulosa acetilada bruta. SA = parte de la celulosa acetilada bruta soluble en acetona a ebullición, IA = parte de la celulosa acetilada bruta insoluble en acetona a ebullición. Contenido y composición aproximados del (RI) Residuo Insoluble en Cl₂CH₂ a ebullición: Ce = celulosa sin reaccionar, D = celulosa degradada (cantidad aproximada: + = mucha, *m* = media y - = poca), caracterizado mediante microscopía óptica con luz polarizada.

CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES

Son muchos los factores que afectan a la reacción de acetilación de la celulosa. Si se comparan los catalizadores H_2SO_4 (S) y HClO_4 (C) se concluye que en las mismas condiciones de acetilación, el catalizador (S) es menos efectivo que el catalizador (C), ya que los rendimientos de celulosa acetilada bruta son menores para catalizador (S) que para catalizador (C), además, con catalizador (C) las cantidades de residuo insoluble son menores que con catalizador (S) en Cl_2CH_2 a ebullición.

En las acetilaciones con (C) se observa un considerable aumento de la proporción de oligómeros peracetilados (solubles en acetona a ebullición) con el aumento del tiempo de reacción y de la cantidad de catalizador.

También es un factor muy importante el emplear agua o no como agente activante. Se ha determinado que cuando se emplea agua no aparecen (o se reducen) residuos de celulosa degradada, también se ha observado que cuando se utiliza agua los tiempos de reacción se reducen.

Se ha llegado a la conclusión de que la activación de las muestras es muy importante para que estas reaccionen correctamente, pero es independiente de que se realice previamente a la acetilación o se produzca in situ.

En cuanto a la cantidad de catalizador, se ha observado que en los experimentos (tabla 4), las cantidades de oligómeros peracetilados y de triacetato de celulosa siguen una clara tendencia con respecto a la cantidad de catalizador, pero no con respecto a la concentración de catalizador. A medida que se incrementa la cantidad de catalizador, la cantidad de productos solubles aumenta, mientras que la cantidad de productos insolubles disminuye. Esta tendencia no está definida respecto a la concentración de catalizador.

El tiempo de reacción ha sido un factor muy importante a tener en cuenta, a medida que se incrementa el tiempo de reacción, las cantidades de productos solubles e insolubles en acetona aumentan y disminuyen, respectivamente.

La reactividad de las fibras de celulosa frente a la acetilación puede variar considerablemente con el origen de cada algodón. Esto es lógico si se tiene en cuenta que los procesos de purificación del algodón pueden variar dependiendo de cual sea su origen.

Los resultados correspondientes con las desacetilaciones con NaOH sugieren que la desacetilación se produce en primer lugar en la superficie de las fibras, por tanto, las fibras de triacetato de celulosa quedan cubiertas por una capa de celulosa que les hace completamente insolubles en diclorometano. Aunque la capa de celulosa sea disuelta por el reactivo Shweyserov, el grueso de la fibra de triacetato permanece inalterado.

En las reacciones de acetilación en las que se ha utilizado yodo como catalizador, se ha llegado a la conclusión de que hay una clara influencia del AcOH. Con menores cantidades de catalizador yodo y en presencia de AcOH, se consiguen mayores rendimientos en triacetato de celulosa libre de subproductos solubles e insolubles. A diferencia de las acetilaciones con ácido perclórico como catalizador, las acetilaciones con yodo no producen oligómeros solubles en acetona (o cantidades despreciables). También se ha confirmado que el yodo resulta un catalizador mucho más suave que el ácido perclórico, el yodo no conduce a la formación de residuos de celulosa degradada.

Referencias.

- [1] M. Nicolas Le Moigne. MECANISMES DE GONFLEMENT ET DE DISSOLUTION DES FIBRES DE CELLULOSE, Ph.D. Thesis, l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008.
- [2] Saxena, I. M.; Brown Jr, R. M. Cellulose biosynthesis: Current views and evolving concepts. *Ann. Bot.*, **2005**; 96, 9–21.
- [3] Lerouxel, O.; Cavalier, D. M.; Liepman, A. H.; Keegstra, K. Biosynthesis of plant cellwall polysaccharides – a complex process. *Curr. Opin. Plant Biol.* **2006**, 9, 1–10.
- [4] Krassig, H. A. Cellulose - Structure, Accessibility and Reactivity. Polymer Monographs 11, ed. Huglin M.B., Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, **1993**.
- [5] Klemm, D.; Philipp, B.; Heinze, T.; Heinze, U.; Wagenknecht, W. Comprehensive Cellulose Chemistry. Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [6] David, S. Chimie moléculaire et supramoléculaire des sucre – Introduction chimique aux glycosciences. Interéditions et CNRS Editions, Paris **1995**
- [7] JEAN-FRANÇOIS SASSI, PIOTR TEKELY and HENRI CHANZY. Relative susceptibility of the I_{α} and I_{β} phases of cellulose towards acetylation. *Cellulose* **2000**, **7**, 119–132.
- [8] Imai, T. and Sugiyama, J. Nanodomains of I_{α} and I_{β} cellulose in algal microfibrils. *Macromolecules* **1998**, **31**, 6275–6279.

- [9] Hayashi, N., Sugiyama, J., Okano, T. and Ishihara, M. Selective degradation of the cellulose *I_a* component in *Cladophora* cellulose with *Trichoderma viride* cellulase. *Carbohydr. Res.* **1998**, 305, 109–116.
- [10] Hayashi, N., Sugiyama, J., Okano, T. and Ishihara, M. The enzymatic susceptibility of cellulose microfibrils of the algal–bacterial type and the cotton-ramie type. *Carbohydr. Res.* **1998**, 305, 261–269.
- [11] Larsson, P. T., Westermarck, U. and Iversen, T. (**1995**) Determination of the cellulose *I_α* allomorph content in tunicate cellulose by CP/MAS ¹³C-NMR spectroscopy. *Carbohydr. Res.* 278, 339–343.
- [12] Sassi, J-F. and Chanzy, H. (**1995**) Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose. *Cellulose* 2, 111–127.
- [13] Sugiyama, J., Persson, J. and Chanzy, H. (**1991**) Combined infrared and electron diffraction study of the polymorphism of native celluloses. *Macromolecules* 24, 2461–2466.
- [14] Sugiyama, J., Vuong, R. and Chanzy, H. (**1991**) Electron diffraction study on the two crystalline phases occurring in native cellulose from an algal cell wall. *Macromolecules* 24, 4168–4175.
- [15] Édison Pecoraro, Danilo Manzani, Younes Messaddeq, Sidney J.L. Ribeiro. Bacterial Cellulose from *Glucanacetobacter xylinus* : Preparation, Properties and Applications. Monomers, Polymers and Composite from Renewable Resources, *M.N. Belgacem & A. Gandini*. Chapter 17, 369-833.

- [16] Céline CUISSINAT. ETUDE DES MECANISMES DE GONFLEMENT ET DE DISSOLUTION DES FIBRES DE CELLULOSE NATIVE, Ph.D. Thesis, l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.
- [17] Maloney, T. C., & Paulapuro, H. The formation of pores in the cell wall. *Journal of Pulp and Paper Science*, **1999**, 25(12), 430–436.
- [18] Mihranyan, A., Piñas Llagostera, A., Karmhag, R., Strømme, M., & Ek, R. Moisture sorption by cellulose powders of varying crystallinity. *International Journal of Pharmaceutics*, **2004**, 269(2), 433–442.
- [19] Cotton Fiber Chemistry and Technology (International Fiber Science and Technology). CRC Press; 1 edition (**2006**).
- [20] Natural fibres synthetic fibres, Cotton. Swicofil AG Textile Services, (**mayo 2010**)
<http://www.swicofil.com/products/001cotton.html>
- [21] International Forum for Cotton Promotion (IFCP), Cotton Promotion Bulletin, 16, (**mayo 2010**)
http://cottonpromotion.org/image/features/bremen/cotton_fibre_650x488/
- [22] Naylor, G., Fineness & Maturity Testing: a renaissance in cotton testing. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO), Textile and Fibre Technology, (**mayo 2010**).
<http://www.tft.csiro.au/>
- [23] Kassenbeck, P. Bilateral structure of cotton fibers as revealed by enzymatic degradation. *Text. Res. J.*, **1970**, 40, 330–334.

- [24] Dieter Klemm. Cellulose fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie Int. Ed.*, **2005**, 44, 3358-3393.
- [25] Omar A. El Seoud., Thomas Heinze. Organic Esters of Cellulose: New Perspectives for Old Polymers. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 186, 103–149.
- [26] Edgar, K.J.; Buchanan, C.M.; Debenham, J.S.; Rundquist, P.A.; Seiler, B.D.; Shelton, M.C.; Tindall, D. Advances in cellulose ester performance and application. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 1605-1688.
- [27] Steffen Fischer, Katrin Thu"mmmler, Bert Volkert, Kay Hettrich, Ingeborg Schmidt, Klaus Fischer. Properties and Applications of Cellulose Acetate. *Macromol. Symp.* **2008**, 262, 89–96.
- [28] Tohru Shibata. Cellulose acetate in separation technology. *Macromol. Symp.* **2004**, 208, 353-369.
- [29] Rachel C. Law. Cellulose acetate in textile application. *Macromol. Symp.* **2004**, 208, 255-265.
- [30] Paul Rustemeyer. Cellulose acetate filter tow for cigarette filters. *Macromol. Symp.* **2004**, 208, 267-291.
- [31] Hiroaki Sata. Properties and applications of cellulose triacetate film. *Macromol. Symp.* **2004**, 208, 323-333.
- [32] Cardiel, Sara. Preparación de membranas de acetato de celulosa. *Proyecto Fin de Carrera EUITIZ*. Junio **2010**.

- [33] Lifeng Yan, Wan Li, Zhonghui Qi and Shaoyang Liu. Solvent-free Synthesis of Cellulose Acetate by Solid Superacid Catalysis. *Journal of Polymer Research* **2006**, 13, 375-378
- [34] Tim Liebert, Thomas Heinze. Solvents and reaction media for the modification of cellulose. *Bioresources*, **2008**, 3(2), 576-601.
- [35] Yan Cao, JinWu, Jun Zhang, Huiquan Li, Yi Zhang, Jiasong He. Room temperature ionic liquids: A new and versatile platform for cellulose processing and derivatization. *Chemical Engineering Journal*. **2009**, 147, 13–21.
- [36] Granstrom, M., Kavakka, J., King, A., Majoinen, J., Makela, V., Helaja, J., Hietala, S., Virtanen, T., Maunu, S.L., Argyropoulos, D.S., Kilpelainen, I. Tosylation and acylation of cellulose in 1-allyl-3-methylimidazolium chloride. *Cellulose* **2008**, 15, 481–488.
- [37] Susann Barthel and Thomas Heinze. Acylation and carbanilation of cellulose in ionic liquids. *Green Chem.*, **2006**, 8, 301–306.
- [38] Ren, J.L.; Sun, R.C.; Liu, C.F.; Cao, Z.N.; Luo, W. Acetylation of wheat straw hemicelluloses in ionic liquid using iodine as a catalyst. *Carbohydr. Polym.* **2007**, 70, 406-414.
- [39] Phukan, P. Iodine as an extremely powerful catalyst for the acetylation of alcohols under solvent free conditions. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 4785-4787.
- [40] Balaram Mukhopadhyay, K. P. Ravindranathan Kartha, David A. Russell, and Robert A. Field. Streamlined Synthesis of Per-O-acetylated Sugars, Glycosyl Iodides, or Thioglycosides from Unprotected Reducing Sugars. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 7758-7760.

- [41] Ahmed, N.; van Lier, J.E. Molecular iodine in isopropenyl acetate (IPA): a highly efficient catalyst for the acetylation of alcohols, amines and phenols under solvent free conditions. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5345-5349.
- [42] Abdelmajid Memmi, Robert Granet, Yves Champavier, Pierre Krausz. A highly efficient, solvent-free and energy-effective method of cellulose acetylation. *e-Polymers* **2005**, nº 083.
- [43] Biswas, A.; Shogren, R.L.; Willett, J.L. Solvent-free process to esterify polysaccharides. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 1843-1845.
- [44] Biswas, A.; Selling, G.; Appell, M.; Woods, K.K.; Willett, J.L.; Buchanan, C.M. Iodine catalyzed esterification of cellulose using reduced levels of solvent. *Carbohydr. Polym.* **2007**, *68*, 555-560.
- [45] M. Peres de Paula, T. M. Lacerda, E. Frollini. Sisal cellulose acetates obtained from heterogeneous reactions. *eXPRESS Polymer Letters* **2008**, *2*, 423–428.
- [46] Jing Li, Li-Ping Zhang, Feng Peng, Jing Bian, Tong-Qi Yuan, Feng Xu and Run-Cang Sun. Microwave-Assisted Solvent-Free Acetylation of Cellulose with Acetic Anhydride in the Presence of Iodine as a Catalyst. *Molecules* **2009**, *14*, 3551-3566.