MATERIALES COMPUESTOS ELABORADOS MEDIANTELA DISOLUCIÓN PARCIAL DE CELULOSA OBTENIDA A PARTIR DE RESIDUOS DE LA AGROINDUSTRIA PLATANERA

Catalina Álvarez[1,2], Úrsula Montoya[1], Piedad-Gañán [2]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 1213-1217

MATERIALES COMPUESTOS ELABORADOS MEDIANTELA DISOLUCIÓN PARCIAL DE CELULOSA OBTENIDA A PARTIR DE RESIDUOS DE LA AGROINDUSTRIA PLATANERA

Catalina Álvarez[1,2], Úrsula Montoya[1], Piedad-Gañán [2]*

1: Escuela de Ingeniería, Facultad de Ingeniería Agroindustrial, Universidad Pontificia Bolivariana. Medellín, Colombia
2: Escuela de Ingeniería, Facultad de Ingeniería Mecánica, Grupo de Investigación sobre Nuevos Materiales, Universidad Pontificia Bolivariana. Medellín, Colombia

** E-mail: piedad.ganan@upb.edu.co*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

En este trabajo, materiales compuestos a base de celulosa y conocidos como "*all cellulose composites*" en donde tanto el reforzante como la matriz son de celulosa fueron realizados en forma exitosa. La técnica de fabricación empleada corresponde a un proceso de disolución selectiva empleando N,N-dimetilacetamida/cloruro de litio (DMAc/LiCl). La muestra de celulosa empleada fue aislada a partir de residuos fibrosos de las plantas de plátano, como la vena central de la hoja. En este trabajo se estudió el efecto que la concentración de celulosa en la disolución de DMAc/LiCl tiene sobre la estructura y características de los composites obtenidos. La estructura, propiedades térmicas y mecánicas de los diferentes composites fueron evaluadas empleando análisis termogravimétrico, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y ensayos de tracción. Reducciones en la estabilidad térmica de los composites respecto a las muestras de celulosa sin tratar fueron observadas debido a la reducción en la fase cristalina de la celulosa. Por otro lado, de acuerdo con los ensayos de tracción realizados, se observa que tanto para el módulo de Young como para la resistencia máxima existe una concentración óptima de celulosa en DMAc/LiCl a partir de la cual se reduce el comportamiento mecánico.

Palabras Claves: *Materiales compuestos a base de celulosa, Celulosa, Comportamiento térmico, Comportamiento mecánico*

Abstract

All cellulose composites, where both reinforcement and matrix are cellulose were successfully prepared by a selective dissolution of cellulose fibers using N,N-dimethylacetamide/lithium choloride (DMAc/LiCl). Cellulose was isolated from plantain fibrous residues as leaf sheaths. The effect of dissolution concrentration of DMAc/LiCl on composite structure and characteristics were evaluated. The structure, thermal, and mechanical properties of composites were evaluated by thermogravimetrical analysis, X- ray diffraction, scanning electron microscopy and tensile test. Reductions on thermal stability of composites respect to untreated cellulose reinforcement were associated with reduction on cellulose crystallization. On the other hand, according with tensile results, there is an optimal DMAc/LiCl concentration where we can obtain the maximal values of Young modulus and tensile strength of composite. At higher concentration, reductions on mechanical properties take place.

Keywords*: All Composites, Cellulose, Physical behavior, Mechanical behavior*

1. INTRODUCCIÓN

Ante las cada vez mayores exigencias a nivel mundial asociadas a la conservación del medio ambiente, se viene promoviendo el desarrollo y utilización de nuevos materiales "ambientalmente amigables", situación que se traduce bien sea en sistemas reciclables o biodegradables. La mayor parte de la atención se enfoca actualmente sobre los plásticos y sus compuestos [1-2]. Los polímeros biodegradables han sido una de las respuestas encontradas en esta búsqueda, sin embargo, su relación costo/beneficio aún es muy alto. Por otro lado, aparece la idea de composites autoreforzados, entre los que se incluyen los denominados "*all-*

composites" donde la naturaleza de la matriz y el reforzante es similar. Ejemplo de ello son los composites desarrollados con polipropileno conocidos como "*all-polypropylene"* o con polietileno "*all-polyethylene"*, los cuales se consideran completamente reciclables, gracias a estar conformados por un mono-material [3-4].

Estos mono-materiales, a diferencia de aquellos obtenidos a partir de una matriz polimérica reforzada con fibras vegetales por ejemplo, presentan excelente compatibilidad interfacial, por lo que no requieren modificaciones adicionales o agentes de acople para la formación de una apropiada interfase que transmita las cargas desde la matriz hasta el refuerzo. El problema que presentan estos materiales es que las fibras incorporadas son sobrecalentadas en el proceso de fundido de la matriz y pueden perder sus características de alto desempeño. Un caso que ejemplifica esta situación se encuentra en el desarrollo de composites a partir de fibras de polietileno de alta densidad mezclados con polietileno de baja densidad y donde todo el composite "*all-polyethylene"* es procesado entre ambas temperaturas de fusión [4].

De la misma manera que los composites *all-polypropylene y all-polyethylene,* los composites *all-cellulose,* donde fibras de celulosa cristalina son embebidas en una matriz de celulosa amorfa*,* están siendo investigados [5-7]. Como la celulosa no funde, es necesario emplear procesos húmedos para procesarla, siendo los más efectivos aquellos relacionados con la utilización de solventes como el *N*,*N*-dimetilacetamida/Cloruro de litio (LiCl/DMAc) [8], Por medio de este proceso, parte de la celulosa se convierte en un material amorfo debido a la disociación de los puentes de hidrógeno que le confieren su estructura cristalina, y que corresponde a su estado natural. Los principales trabajos desarrollados en este línea han empleados bien sea fibras de ramio [6] o papel de filtro como fuente de celulosa [5, 7], sin embargo no existen referencias sobre el desarrollo de este tipo de materiales empleando residuos agroindustriales como los que se generan en los cultivos de plátano. Por ello, en la presente investigación, muestras de celulosa aisladas de fibras de plátano extraídas de la vena central de las hojas han sido sometidas a un proceso de disolución empleando diferentes concentraciones de celulosa en *N*,*N*-dimetilacetamida/Cloruro de litio. El material obtenido ha sido caracterizado mediante técnicas como Análisis Termogravimétrico (TGA), Difracción de Rayos X (DRX), y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). El cambio en las propiedades mecánicas debido a la variación de concentración de la celulosa parcialmente disuelta ha sido evaluado mediante ensayos de tracción.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materias primas

Fibras de plátano obtenidas mediante procesos de extracción mecánica de la vena central de plantas de plátano procedentes de la región de Urabá (Colombia) fueron empleadas como fuente de celulosa. Una vez reducido el tamaño de partícula, las muestras fueron sometidas a un tratamiento químico con el fin de remover componentes no celulósicos. Para esta actividad se empleó el procedimiento seguido por Zuluaga y otros [9]. Los reactivos empleados para llevar a cabo el proceso incluyen dimetilacetamida (DMAc), y cloruro de Litio (LiCl) ambos de la casa *Sigma-Aldrich*.

2.2. Elaboración de los composites

Para llevar a cabo la elaboración de los composites a base de celulosa o "*all cellulose composites*" que permita alcanzar un nivel de disolución de celulosa es necesario realizar un proceso de activación previo [5, 10] en el cual la muestra se somete a un pretratamiento que implica un proceso secuencial de lavados en agua destilada, etanol, y dimetilacetamida (DMAc) [11]. El pretratamiento además de eliminar residuos químicos remanentes del proceso de aislamiento, prepara la celulosa para reaccionar con la solución final de dimetilacetamida y cloruro de litio (DMAc/LiCl) [5, 10]. Este pretratamiento produce un hinchamiento de la celulosa permitiendo que penetren los reactivos químicos dentro de la estructura cristalina dando como resultado un incremento en la presencia de zonas amorfas dentro de la muestra.

En este trabajo, para la realización de los composites, diferentes concentraciones de celulosa en la mezcla dimetilacetamida y cloruro de litio, (DMAc/LiCl) fueron empleadas y se presentan en la tabla 1. El procedimiento para realizar la disolución fue seguido de acuerdo con lo expuesto en las referencias bibliográficas [11-12]. La celulosa pretratada es disuelta en 100 ml de DMAc que contiene 8 g de ClLi y es agitada durante 5 minutos. La solución obtenida es vertida en recipientes de vidrio y dejada en reposo a temperatura ambiente.

Una vez conformada dicha película, esta es sometida a un riguroso lavado con agua y etanol para eliminar la presencia de la mezcla DMAc/LiCl que pueda estar remanente. Finalizado el proceso de lavado el film es deshidratado entre hojas de papel y posteriormente secado en estufa a 60 ºC.

Tabla 1. Relación de concentraciones utilizadas.

Abreviatura	*Concentración (g de celulosa en 100 ml de DMAc/ClLi)*
U	0,0
C1	0,8
C2	1,07
C3	1,6

2.3. Caracterización de los composites

Para la caracterización térmica de las diferentes muestras se empleó un analizador termogravimétrico *TA Instruments 1600 dta*. Los ensayos fueron realizados en atmósfera de nitrógeno empleando una velocidad de calentamiento de 10 ºC/min. En cuanto a los ensayos de difracción de rayos X estos fueron llevados a cabo en un *Rigaku 3D/Max,* empleando un sistema de Ni-CuKα y una longitud de onda de 0.1542 nm. La unidad fue operada a 40 kV y 30 mA, trabajando entre 5-50º a 2º/min. Para observar la morfología de los composites fue empleado un microscopio electrónico de barrido, *JEOL JSM 5910 LV*. En todos los casos una delgada capa de oro fue depositada utilizando un *sputter coater*, mejorando así la conductividad eléctrica.

La caracterización mecánica del material fue realizada con base a la norma ASTM D882, empleando una máquina universal de ensayos marca *Instron 3366 SeriesIX/S*. Las condiciones de los ensayos incluyen una velocidad de 5 mm/min, una longitud inicial de 35 mm y una celda de carga de 1KN.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Dentro de las variaciones significativas que puede experimentar una muestra de material cristalino como la celulosa cuando un cambio en su grado de cristaliniidad tiene lugar, se relaciona con la alteración en su comportamiento térmico. Para analizar el efecto que la aplicación del tratamiento con DMAc/LiCl tiene sobre dichas muestras, análisis de termogravimétrica fueron realizados y a modo de ejemplo en la figura 1 se presenta la comparación entre los termogramas de una muestra de celulosa aislada de la fibra de plátano de la vena central (U) frente a una muestra de material compuesto realizado con la concentración C2. Se aprecia una reducción significativa de la estabilidad térmica de la muestra de material compuesto sobre la celulosa sin tratar, y que se encuentra representada por la reducción en casi 100 ºC de la temperatura en la cual se registra el 50% de la degradación. Comportamientos comparables, y no incluidos en el presente texto, fueron registrados para los demás composites. Estos resultados indican que se han presentado alteraciones en el grado de cristalinidad de la celulosa, y que existe un incremento de zonas amorfas en la misma que pueden dar lugar a la matriz requerida para mejorar el intercambio de carga al interior del material.

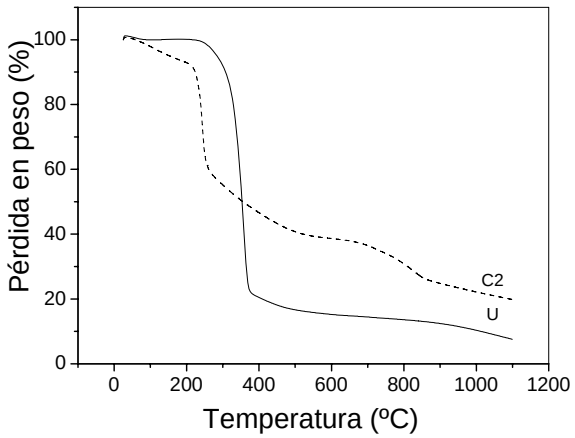


Figura 1. Análisis termogravimétricos de muestras de celulosa. (U) celulosa sin tratar, (C2) material compuesto a base de celulosa obtenidos usando la concentración C2.

Para analizar las variaciones en la cristalinidad, en la figura 2 se presentan los resultados obtenidos de los ensayos de difracción de rayos X para una muestra sin tratar (U) y otra tratada a la concentración C2. Se aprecia que la muestra esta conformada por una proporción de celulosa tipo I. En este caso se aprecia una variación significativa en el nivel de cristalización de las muestras a expensas de un incremento en la fase amorfa a mayores concentraciones de la solución. Esta variación da cuenta de la solubilidad de la celulosa cristalina que da paso a la formación de una matriz amorfa.

Comparables variaciones en la cristalización de las muestras de celulosa motivados por las condiciones de tratamiento han sido reportados por otros autores como Soykeabkaew *et al.* [6] y Nishino *et al.* [7].

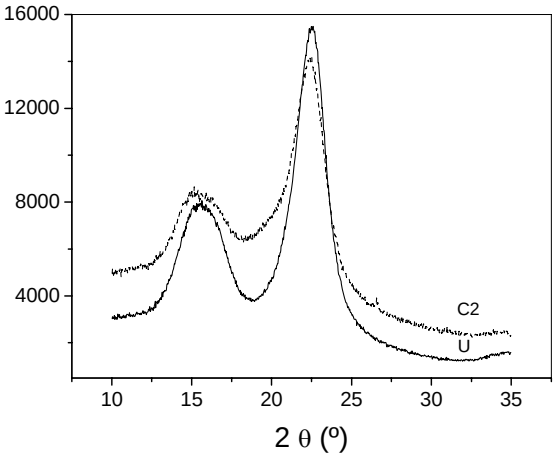


Figura 2. Difracción de rayos X para diferentes muestras de celulosa. (U) celulosa sin tratar, (C2) material compuesto a base de celulosa obtenidos usando la concentración C2.

En general se ha observado que todas condiciones de tratamiento empleadas han incrementado la fase amorfa con respecto a la celulosa sin tratar, sin embargo parte de la fase cristalina se preserva al continuar observando el pico a 22°. De otro lado, la permanencia de dicho pico con ligeras variaciones en el valor en el cual aparece sugiere que no hay alteraciones significativas en las zonas cristalinas que aún se encuentran presentes en el composite. Una situación similar es comentada por autores como Nishino (2007) en sus trabajos realizados con papel de filtro como fuente de celulosa. Sumado a lo anterior, en la figura 3a-b se presenta una micrografía de un composite obtenido empleando la concentración definida como C2 en donde se evidencia la formación de una matriz de celulosa amorfa debido a la acción del tratamiento, pero donde la celulosa cristalina se continua manifestando por la presencia de fibrillas de celulosa en las cuales se preserva la estructura cristalina comentada antes.

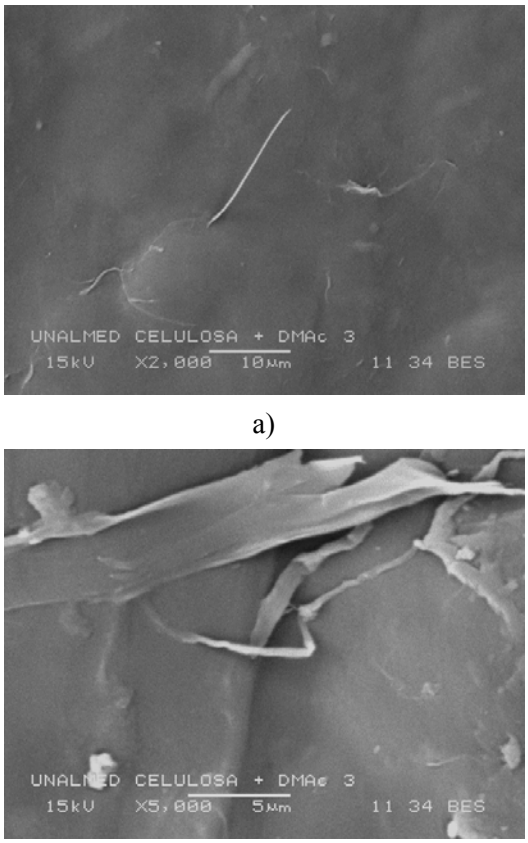


Figura 3. Micrografías de SEM de materiales compuestos a base de celulosa obtenidos usando la concentración C2.

Con miras a observar las variaciones que sobre el desempeño mecánico de los composites tiene la concentración de la solución del solvente, en la figura 4 se presenta el comportamiento mecánico a tracción de diferentes muestras. Estos resultados indican que existe un valor óptimo para la concentración de la solución en la cual es posible obtener el mejor desempeño, y que cuando dicho valor se supera existe un descenso en el desempeño mecánico del composite. Estos resultados guardan relación con la pérdida en el grado de cristalización debido a la formación de la matriz de celulosa amorfa, resultados que concuerdan con lo comentado antes para los análisis de difracción de rayos X.

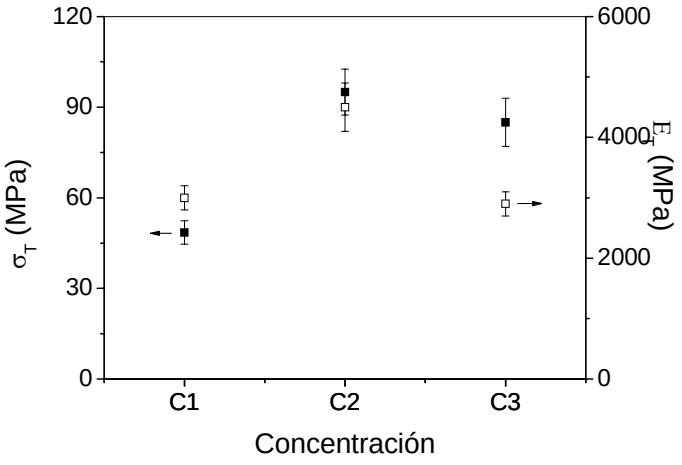


Figura 4. Comportamiento a tracción de diferentes muestras de composites de celulosa. (■) resistencia máxima, σ_T, (□) módulo, E_T.

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo, materiales compuestos a partir de celulosa aislada de fibras de vena central de plantas de plátano han sido realizados. La matriz ha sido conformada mediante la disolución de la celulosa cristalina empleando diferentes concentraciones de celulosa en DMAc/LiCl. Los ensayos de análisis térmico y difracción de rayos X así como las observaciones mediante microscopía electrónica de barrido realizadas permiten confirmar la formación de dicha matriz en la muestra y la permanencia de estructuras cristalinas, las cuales actúan como refuerzo. La variación en las propiedades mecánicas evaluadas a tracción indica que existe un nivel óptimo para la concentración de la disolución que permite la adecuada transmisión de carga a lo largo de la interfase y en donde existe tal cantidad de celulosa cristalina que actúa como reforzante. Los resultados de este trabajo abren la puerta a la utilización de fuentes de celulosa poco tradicionales como las procedentes de los residuos agroindustriales para el desarrollo de materiales compuestos biodegradables.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a Colciencias y al CIDI-UPB por el apoyo financiero para el desarrollo de los proyectos de investigación asociados a este tema.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Plackett D. *J. Polym. Environ.* 2004; **12**: 131-138.

[2] Ruseckaite R., Jiménez A. *Polym. Degrad. Stab.* 2003; **81**: 353-358.

[3] Ward I, Hine P. *Polymer.* 2004; **45**: 145-155.

[4] Pegoretti A, Ashkar M, Migliares C, Maronm G. *Comp. Sci. Techn.* 2000; **60**: 1181-1189.

[5] Nishino T, Matsudia I, Hirao K. *Macromolecules.* 2004; **37**: 7683-7687.

[6] Soykeabkaew N, Arimoto N, Nishino T, Peijs P. *Comp. Sci. Techn.* 2008; **68**: 2201-2207.

[7] Nishino T, Arimoto N. *Biomacromolecules.* 2007; 8: 2712-2716.

[8] Nayak J, Chen Y, Kim J. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008; 47: 1702-1716.

[9] Zuluaga R, Putaux Jl, Cruz J, Vélez Jm, Mondragon I, Gañán P. *Carboh. Polym.* enviado.

[10] Daisuke I, Daisuke I, Takayoshi M. *Carboh. Res.* 2008; 343: 919-928.

[11] Sjöholm E, Gustafsson K, Ericsson B, Brown W, Colmsjö A. *Carboh. Polym.* 2000; 41: 153-161.

[12] Gindl W, Keckes J. *Polymer.* 2005; 49: 10221-10225.