

04-037

### **DEVELOPMENT OF DISPERSIONS OF ACETYLATED CELLULOSE PULP AND VEGETABLE OIL FOR LUBRICANT APPLICATIONS: INFLUENCE OF REACTION TEMPERATURE**

Trejo Cáceres, Manuel (1); Martín Alfonso, Manuel Antonio (1); Sánchez Carrillo, María del Carmen (1); Valencia Barragán, Concepción (1); Martín Alfonso, José Enrique (1)

(1) Universidad de Huelva

The aim of this work was to develop stable gel-like dispersions based on acetylated cellulose pulps and castor oil. For this purpose, the pulps were acetylated and the influence of the temperature of the acetylation reaction on the final properties of the dispersions was studied. For the reaction, kraft cellulose pulp was used with a ratio (1:15) of acetic anhydride and sulphuric acid (catalyst), varying the reaction temperature (20, 40, 60, 80 y 100°C), during 5 hours. The acetylated pulps were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and the degree of substitution was obtained by heterogeneous saponification and subsequent inverse titration with HCl to determine the percentage of acetyl groups. Then, the dispersions were obtained and rheologically characterized. The results showed that the temperature of reaction has a great influence on the values of the degree of substitution of pulps and obviously, on the rheological properties of the dispersions.

Keywords: Kraft pulp; acetylation; dispersions, castor oil; rheology

### **DESARROLLO DE DISPERSIONES DE PASTA DE CELULOSA ACETILADA Y ACEITE VEGETAL PARA APLICACIONES LUBRICANTES: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN**

El objetivo de este trabajo fue desarrollar dispersiones estables tipo gel basadas en pastas de celulosa acetiladas y aceite de ricino. Para ello, las pastas se acetilaron y se estudió la influencia de la temperatura de la reacción de acetilación en las propiedades finales de las dispersiones. Para la reacción, se empleó pasta de celulosa kraft con una proporción (1:15) respecto anhídrido acético y ácido sulfúrico (catalizador), modificando la temperatura de reacción (20, 40, 60, 80 y 100°C) durante un tiempo de 5 horas. Las pastas acetiladas se caracterizaron mediante análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y el grado de sustitución se obtuvo mediante saponificación heterogénea y posterior valoración inversa con HCl para determinar el porcentaje de grupos acetilos de las pastas. Posteriormente, se procesaron y caracterizaron reológicamente las dispersiones. Los resultados obtenidos demostraron que la temperatura de acetilación tiene una gran influencia en los valores del grado de sustitución de las pastas y por tanto, en las propiedades reológicas de las dispersiones obtenidas.

Palabras clave: pasta de celulosa kraft; acetilación; dispersión, aceite de ricino; reología

Correspondencia:

Agradecimientos:



©2022 by the authors. Licensee AEIPRO, Spain. This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. Introducción

La disminución de las reservas petrolíferas a nivel mundial de las últimas décadas y su consecuente encarecimiento junto a la implantación de políticas para combatir el cambio climático y al aumento de la conciencia medioambiental en las últimas décadas, han provocado la necesidad de una búsqueda de nuevas fuentes alternativas para la obtención de energía y generación de nuevos materiales más ecológicos (Popescu et al., 2012).

En este contexto, desde hace ya algunas décadas, el uso de la biomasa, particularmente la que se deriva de los residuos agrícolas, se ha incrementado notablemente ya que se presenta como una fuente de materias primas renovable en contraposición a las materias primas de origen fósil (Morales-cepeda & Mendoza, 2015).

Formando parte de esta biomasa, se encuentra la conocida como biomasa lignocelulósica, compuesta esencialmente por tres biopolímeros celulosa, hemicelulosa y lignina.

La celulosa es el biopolímero más abundante en la tierra ya que forma parte de la pared celular de las plantas. Está compuesta por subunidades de *D-Glucosa* unidas por un enlace glucosídico  $\beta$  1-4 formando cadenas lineales que interactúan entre sí formando capas gracias a los puentes de hidrógeno que establecen los grupos OH de sus monómeros (Adebajo & Frost, 2004) formando a su vez microfibrillas. La unión de estas, forman las fibras de celulosa.

Estos biopolímeros se han considerado como una alternativa con gran potencial frente a la falta de materias primas para fabricar nuevos materiales, siendo muy versátiles, de bajo coste y biodegradables, ya que se degradan completamente en condiciones ambientales y en un tiempo relativamente corto (Ratnaweera et al., 2015).

Una de las modificaciones químicas más extendidas para mejorar la solubilidad de este biopolímero en disolventes orgánicos y aumentar la compatibilidad con medios oleosos para formar dispersiones estables es la acetilación, donde se sustituye un grupo hidroxilo por un grupo acetilo, formando un éster. Esto hace que la polaridad de la molécula disminuya, afectando así a las interacciones físicas y químicas con el medio.

El mecanismo que sigue esta transformación se A la mezcla de un ácido carboxílico, anhídrido de ácido carboxílico o haluro de alcanoílo con un alcohol, la reacción no se produce, con lo que hay que adicionar una cantidad catalítica de un ácido mineral como  $H_2SO_4$  o HCl u otro catalizador. Esta transformación no es muy exotérmica con lo que el éster se forma hasta que se da el equilibrio. Como tal, puede desplazarse hacia la formación de productos o disociarse en los respectivos reactivos, pero es un control reactivo relativamente fácil utilizando el exceso de productos de partida o retirando los productos (Rabelo et al., 2020)

Este mecanismo se da en tres etapas: La protonación del alcohol por parte del ácido incorporado (catalizador). La formación de un intermedio de reacción tetraédrico en la etapa 2 es la especie crucial ya que es la responsable de la reversibilidad de todo el proceso puesto que es susceptible de degradarse en presencia de un ácido (catalizador o subproducto si se usa un anhídrido de ácido carboxílico) y salida de agua mientras se incorpora el grupo acetato formado, a partir de la disociación del anhídrido acético por actuación del mismo catalizador, formando ácido acético y estos iones.

Estos productos acetilados se prevé que, gracias a su menor polaridad, puedan interactuar con aceites vegetales físicamente, estructurándolos de tal modo que puedan hacer dispersiones estables.

El desarrollo de agentes capaces de estructurar aceites para las industrias alimentaria, cosmética y fabricación de grasas lubricantes se ha convertido en un objetivo prioritario debido a la problemática que tiene el uso de los actuales agentes espesantes y

estructurantes ya que generan preocupación por su impacto en la salud humana y medioambiental.

En el caso de la química alimentaria, es muy común el uso de triacilglicéridos cristalinos para hacer estas estructuraciones, siendo muy ricos en grasas saturadas (trans y cis). En cambio, como espesantes para la fabricación de grasas lubricantes son usados jabones con base metálica y como matriz, aceites minerales extraídos del petróleo creando problemas medioambientales a causa de su filtración a medios acuáticos.

## 2. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es desarrollar y estudiar las propiedades reológicas de las dispersiones estables en aceite vegetal de pasta de celulosa modificada químicamente. El trabajo se divide a su vez en dos etapas:

- Primero, el estudio del efecto de la temperatura en la reacción de acetilación de la pasta de celulosa y su relación con el grado de conversión fijando la relación entre productos de partida y tiempo.
- En segundo lugar, estudiar las propiedades reológicas de las dispersiones estables en aceite vegetal a base de pasta de celulosa acetilada.

## 3. Materiales y Métodos

### 3.1 Materiales

La pasta de celulosa de trigo nativa fue una donación de Pro2TecS (Universidad de Huelva, España), obtenida por un proceso Kraft.

El anhídrido acético para síntesis (>98%) y el ácido sulfúrico (98%) de grado reactivo utilizados fueron suministrados por Sigma Aldrich Química S.L.

Para las dispersiones tipo gel, se utilizó como medio oleoso, aceite de ricino (211 cSt a 40°C) obtenido de Guinama, España.

### 3.2 Acetilación catalizada por ácido

En un matraz de fondo redondo de 100 mL se introdujeron 4 g de la pasta de celulosa de trigo previamente secada en una estufa a 40°C durante 24 horas, junto con 60 mL de anhídrido acético (relación 1:15 en peso) y 1 mL de ácido sulfúrico. Las reacciones se llevaron a cabo a temperaturas de 20, 40, 60, 80 y 100°C con agitación magnética continua durante 5 horas. Al finalizar el tiempo de reacción, el producto se filtró a vacío y se lavó con agua destilada hasta pH neutro y se secó a 40°C durante 12 horas.

El porcentaje de acetilación y el grado de sustitución de las pastas de celulosa acetiladas fueron obtenidos mediante saponificación heterogénea y valoración por retroceso con HCl según el método estandarizado ASTM D-871-96 para la determinación del porcentaje de acetilación del acetato de celulosa (Foresti et al., 2014).

Las dispersiones se elaboraron con un homogeneizador Ultraturax modelo T-25 de IKA. Para ello, se introdujeron cantidades propias para obtener una concentración del 10% en peso de pasta de celulosa acetilada en aceite de ricino (CO) y se homogeneiza a 7000 rpm durante 2 minutos. La dispersión se dejó reposar durante 24 horas antes de su caracterización reológica.

### 3.3 Caracterización química de la pasta de celulosa acetilada.

*Espectroscopía de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FT/IR):* El equipo utilizado en este estudio es el Espectrofotómetro Jasco FT-IR 4200 y se midió con 25 scans acumulativos con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. Las muestras, previamente secadas en estufa a 70°C durante

24 horas, se homogeneizaron con KBr en una proporción 1/20 para su posterior medida en forma de pastilla sólida.

**Análisis termogravimétrico (TGA):** Los análisis térmicos se hicieron en un TGA Q50 de TA Instruments con atmósfera inerte de N<sub>2</sub> con un flujo de 50 mg/mL. Los ensayos fueron realizados en un intervalo de temperatura de 0°C a 600°C con velocidad de calentamiento de 10°C/min.

### 3.4 Caracterización reológica de las dispersiones de pasta de celulosa nativa y acetiladas en aceite de ricino.

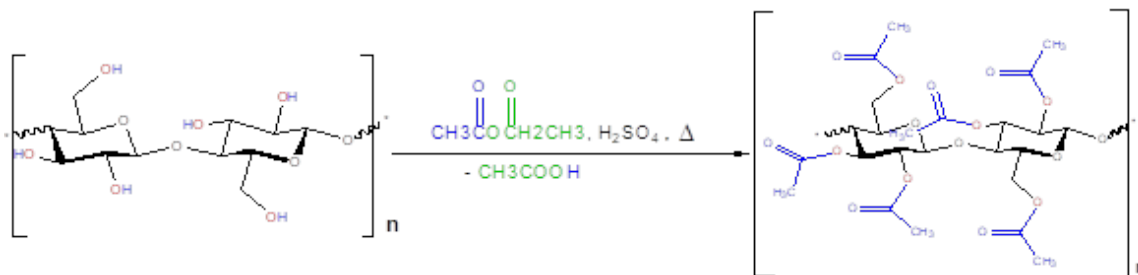
Las medidas reológicas se realizaron en un RheoScope 1, reómetro de esfuerzo controlado de Thermo Scientific usando una geometría plato-plato rugoso de 35 mm de diámetro y 1 mm de espaciado (Gap). Los ensayos de cizalla oscilatoria de baja amplitud (SAOS), se obtuvieron en régimen viscoelástico lineal, dentro de un rango de frecuencias de 0.03-100 rad.S<sup>-1</sup> a 25°C, determinado previamente con un barrido de esfuerzo. También se realizaron ensayos de flujo viscoso a 25°C con rampas escalonadas de velocidades de cizalla (3 min por paso) en un rango de 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.

## 4. Resultados y Discusión

### 4.1 Acetilación catalizada por ácido de la pasta de celulosa de trigo

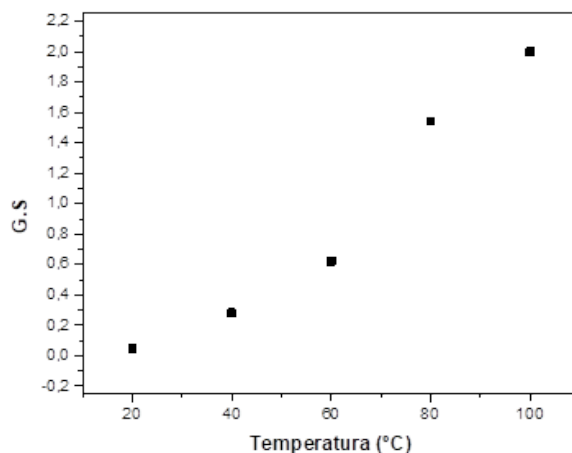
En este trabajo se estudió el efecto de la temperatura en la reacción de acetilación de la pasta de celulosa de trigo con anhídrido acético catalizada por ácido. En la figura 1 se representa el esquema de la reacción:

Figura 1: Esquema de la acetilación de la pasta de celulosa



Como puede observarse en la siguiente figura, la variación de la temperatura (4g de pasta de celulosa de trigo seca, 60 mL de anhídrido acético y 1mL de ácido sulfúrico), dejando fijo el tiempo de reacción (5 horas) y la proporción entre reactivos (1/15 de pasta de celulosa respecto del anhídrido acético, en peso) produjo pastas de celulosa acetiladas con valores de G.S en el rango de 0.05 (20°C) a 2.00 (100°C).

**Figura 2: Grados de sustitución obtenidos en la acetilación de la pasta de celulosa de trigo a diferentes temperaturas.**



Los resultados de esta experiencia evidenciaron que la temperatura es un parámetro a tener en cuenta en esta reacción ya que la tendencia del grado de sustitución aumenta drásticamente a partir de 60°C, siendo de 0.6 a esta temperatura y de 1.6 a 2.00 a 80 y 100°C, respectivamente.

El amplio rango de G.S alcanzados en la acetilación de la pasta de celulosa mediante la manipulación de la temperatura de reacción evidencia la potencialidad de esta ruta para obtener en forma sencilla, sin disolventes adicionados y a presión atmosférica, pastas de celulosa acetiladas con el nivel de sustitución que la aplicación lo requiera.

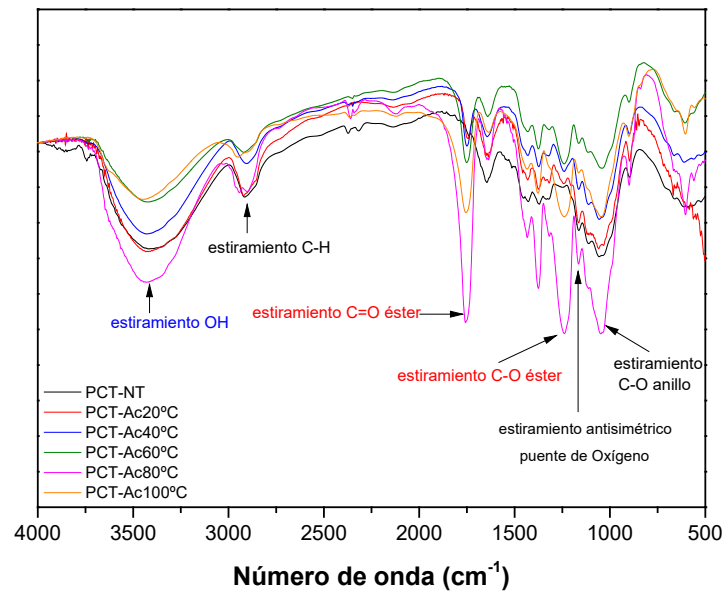
#### **4.2 Espectroscopía de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FT/IR)**

El FT/IR, concretamente es la espectroscopía de infrarrojo medio (MIR) y mide la absorción de luz del material en un rango de longitud de onda entre aproximadamente 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ , produciendo absorciones a frecuencias resonantes, es decir, la frecuencia de la radiación que absorbe la molécula coincide con la frecuencia de vibración de sus enlaces. De este modo, se puede relacionar esta energía absorbida con los enlaces que tiene la sustancia y, por tanto, determinar sus grupos funcionales.

El espectro de FTIR de la pasta de celulosa nativa que se muestra en la figura 3, se observan señales propias de los principales grupos característicos de la cadena principal del polisacárido: estiramiento de grupos O-H ( $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ) y estiramiento C-H ( $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ ). La región entre  $1500$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$  mostró bandas típicas de la flexión C-O-H, torsión  $\text{CH}_2$ , flexión  $\text{CH}_2$  y estiramiento C-O-O. Entre  $1250\text{ cm}^{-1}$  y  $700\text{ cm}^{-1}$  se observaron señales asignables a la cadena principal del polímero como son el acoplamiento C-O y estiramiento C-C ( $1158\text{ cm}^{-1}$ ), flexión C-O-H ( $1084\text{ cm}^{-1}$ ), estiramiento C-O ( $1055\text{ cm}^{-1}$ ), deformación C-H y  $\text{CH}_2$  ( $857\text{ cm}^{-1}$ ), y estiramiento C-C ( $763\text{ cm}^{-1}$ ).

En cambio, en los espectros de las pastas de celulosa acetiladas, la banda de estiramiento asociadas a los grupos OH disminuye mientras que aparecen, y van aumentando con la temperatura de reacción, bandas a  $1740$ ,  $1369$  y  $1217\text{ cm}^{-1}$  asignadas al estiramiento C=O, estiramiento del grupo metilo y al estiramiento C-O característicos del grupo éster.

**Figura 3: Espectros FTIR de pulpa de celulosa de trigo no modificada y pulpas de celulosa de trigo acetiladas a diferentes temperaturas de reacción.**



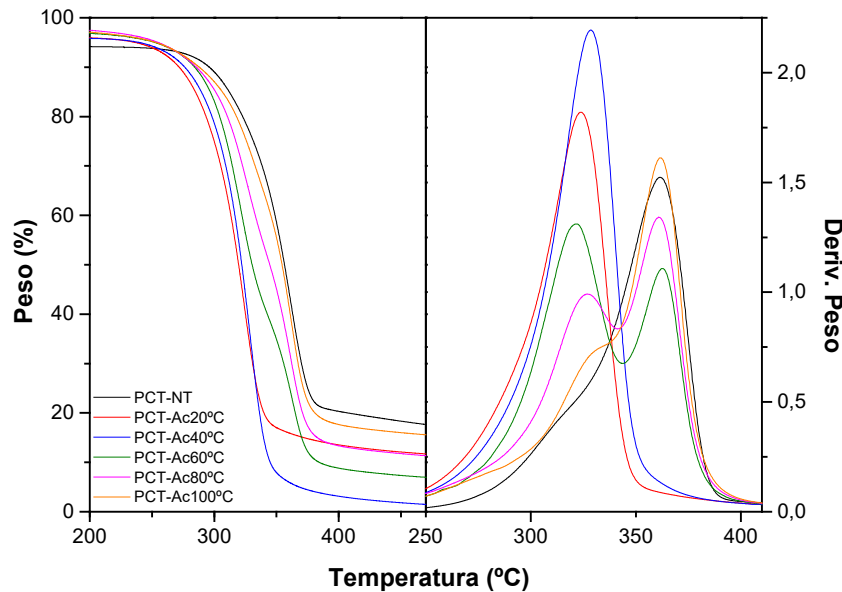
Por tanto y bajo la premisa de que los grupos hidroxilo (OH) deben ir desapareciendo en proporción estequiométrica conforme se transforman en grupos ésteres, se observa que conforme aumenta la temperatura de reacción, también aumenta el área de los picos característicos del grupo acetilo mientras que decrece el pico asociado al estiramiento OH.

#### 4.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis de pérdida de peso frente a la temperatura, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, muestra que la pasta de celulosa nativa tiene un solo evento térmico debido a la degradación de la cadena de azúcares, que se da a temperaturas mayores que los productos acetilados durante 5 horas a 20 y 40°C, mientras que los productos acetilados a temperaturas superiores, muestran dos eventos: el primero a temperaturas similares a las anteriores y el segundo, a temperaturas en torno a 340°C.

Se deduce de esto entonces que, a condiciones térmicas superiores, durante la reacción química, se produce una degradación del polímero y acetilación simultánea que dota a los productos acetilados una mayor estabilidad térmica, mostrando fragmentos similares a los de la pasta de celulosa nativa con igual estabilidad y de forma creciente, una pérdida de peso frente a la temperatura de otros fragmentos más acetilados.

**Figura 4: Curvas de TGA y DTG de pulpa de celulosa de trigo no modificada y pulpas de celulosa de trigo acetiladas a diferentes temperaturas de reacción.**



En la tabla 1 se muestran las temperaturas a las que se dan los eventos anteriormente comentados.

Cabe aclarar que los datos de los residuos que quedan a 600°C son variables debidos, no a la transformación de la pasta de celulosa llevada a cabo si no a la heterogeneidad de esta ya que la materia prima contiene en torno a un 25% de hemicelulosas y lignina, con lo que es residuo depende del fragmento de muestra tomado para hacer el análisis.

**Tabla 1: Temperaturas características de los eventos térmicos obtenidos del TGA para la pulpa de celulosa de trigo no modificada y acetiladas a diferentes temperaturas de reacción.**

Producto	Tonset (°C)	Tmáx (°C)	$\Delta W$ (%)	Residuo a 600°C (%)
PCT-NT	274	362	88	9
PCT-Ac 20°C	220	324	86	11
PCT-Ac 40°C	224	329	96	0
PCT-Ac 60°C	219/ 352	322/ 363	91	6
PCT-Ac 80°C	237/ 338	328/ 363	99	1
PCT-Ac 100°C	234/ 344	332/ 362	84	14

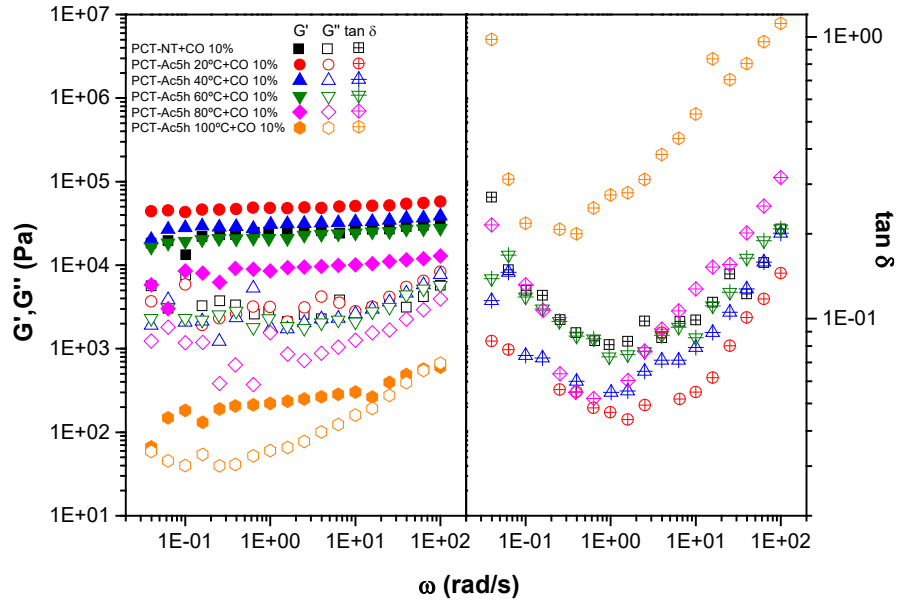
#### 4.4 Caracterización reológica

En la figura 5 se muestran el espectro mecánico y tangente de pérdida ( $\delta = G''/G'$ ) dentro del rango viscoelástico lineal para las dispersiones estables tipo gel de pasta de celulosa acetilada con diferentes grados de sustitución en aceite de ricino (CO) con una concentración del 10% en peso.

Los datos arrojan diferentes dos comportamientos diferenciados en la respuesta de los módulos de pérdida ( $G''$ ) y almacenamiento ( $G'$ ) según el grado de sustitución de la pasta de celulosa. Por un lado, la dispersión de la pasta de celulosa acetilada a 20, 40 y 60°C cuentan con módulos más altos en torno a un orden de magnitud mayor que los de la pasta

acetilada a 80°C y dos, respecto a la acetilada a 100°C, con  $G'$  por encima de  $G''$ , todas ellas con una tendencia ascendente leve.

**Figura 5: SAOS de las dispersiones tipo gel de aceite de ricino y pulpa de celulosa de trigo no modificada y acetiladas a diferentes temperaturas de reacción.**



## 5. Conclusiones

En este trabajo se estudió el efecto de la temperatura en el grado de sustitución conseguido en la pasta de celulosa de trigo dejando como constantes el tiempo de reacción, ya que es de suma importancia el control sobre los productos modificados que se obtienen con objeto de usarlos como espesante de aceites vegetales y formación de dispersiones estables. Persiguiendo este objetivo, se dispersaron las pastas de celulosa de trigo acetiladas a diferentes temperaturas y, por tanto, con diferente grado de sustitución, en aceite de ricino (con un 10% en peso de espesante). Los resultados de la caracterización reológica evidenciaron que la formación de dispersiones estables depende directamente de este grado de sustitución debido al cambio de polaridad que provoca la modificación química ya que influye directamente en la afinidad de la pasta de celulosa de trigo transformada con el medio oleoso.

De forma más detallada, desde el punto de vista de la síntesis se ha observado que, para un tiempo de reacción fijo de 5 horas, la conversión aumenta con el aporte energético (aumento de la temperatura) al proporcionar a las moléculas la energía suficiente para producir la sustitución. Asimismo, facilita la hidrólisis del éster formado, disociándolo y revirtiendo la reacción hacia los productos de partida con bastante facilidad. No obstante, la reacción puede tener lugar a temperaturas más bajas, de hasta 20°C, aunque con menores porcentajes de conversión.

Finalmente, la aplicación de estos productos como espesantes o estructurantes de aceites vegetales, manifestó la necesidad de llegar a un compromiso entre la transformación química y el cambio de polaridad provocado sobre el polímero, así como su degradación térmica y, por tanto, degradación estructural. En el estudio reológico se ha observado una mayor semejanza con las grasas lubricantes tradicionales, así como unos mayores módulos para un grado de sustitución en torno a 1.5 conseguido a una temperatura de 80°C. A mayores porcentajes de conversión, los módulos descienden significativamente, llegándose a formar oleogeles muy débiles y observando, una prevalencia del carácter fluido sobre el elástico.



Este comportamiento sugiere la necesidad de unos mayores tiempos de reacción a temperaturas menores a 80°C para conseguir la conversión y el mantenimiento de la estructura deseadas. De tal manera que, la degradación estructural del polímero y su polaridad sean mayores.

## 6. Referencias

- Adebajo, M. O., & Frost, R. L. (2004). *Acetylation of raw cotton for oil spill cleanup application : an FTIR and 13 C MAS NMR spectroscopic investigation*. 60, 2315–2321. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2003.12.005>
- Foresti, M. L., Tupa, M. V., & Ramírez, J. A. Á. (2014). *ACETILACIÓN SOSTENIBLE DE BIOPOLÍMEROS MEDIADA POR UN  $\alpha$ -HIDROXIÁCIDO DE ORIGEN NATURAL*. 66, 69–81.
- Morales-cepeda, A. B., & Mendoza, A. M. (2015). *Aprovechamiento integral de los materiales lignocelulósicos*. October.
- Popescu, C., Tomas, P., Olaru, N., & Vasile, C. (2012). Spectroscopic study of acetylated kraft pulp fibers. *Carbohydrate Polymers*, 88(2), 530–536. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.12.046>
- Rabelo, D., Oliveira, D., Avelino, F., Elaine, S., & Lomonaco, D. (2020). International Journal of Biological Macromolecules Microwave-assisted selective acetylation of Kraft lignin : Acetic acid as a sustainable reactant for lignin valorization. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 1536–1544. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.216>
- Ratnaweera, D. R., Saha, D., Pingali, S. V., Labbé, N., Naskar, A. K., & Dadmun, M. (2015). The impact of lignin source on its self-assembly in solution. *RSC Advances*, 5(82), 67258–67266. <https://doi.org/10.1039/c5ra13485d>

**Comunicación alineada con los  
Objetivos de Desarrollo Sostenible**

