

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR**  
**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA**  
**ESCUELA DE QUÍMICA**



**Universidad de El Salvador**  
*Hacia la libertad por la cultura*

**TRABAJO DE GRADUACIÓN**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE ACETATO DE  
CELULOSA, OBTENIDAS A PARTIR DE DESECHOS AGROINDUSTRIALES”**

**PRESENTADO POR:**

**Br. TERESA RAQUEL BENAVIDES MARTINEZ**

**PARA OPTAR AL GRADO DE  
LICENCIADA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, SAN SALVADOR, SEPTIEMBRE 2014**

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR**  
**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA**  
**ESCUELA DE QUÍMICA.**



**Universidad de El Salvador**

*Hacia la libertad por la cultura*

**TRABAJO DE GRADUACIÓN**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE ACETATO DE  
CELULOSA, OBTENIDAS A PARTIR DE DESECHOS AGROINDUSTRIALES”**

**PRESENTADO POR:**

**Br. TERESA RAQUEL BENAVIDES MARTINEZ**

**PARA OPTAR AL GRADO DE  
LICENCIADA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**ASESOR**

**Dr. ORLANDO CANJURA URRUTIA**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, SAN SALVADOR, SEPTIEMBRE DE 2014**

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR**  
**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA**  
**ESCUELA DE QUÍMICA.**



**Universidad de El Salvador**

*Hacia la libertad por la cultura*

**TRABAJO DE GRADUACIÓN**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE ACETATO DE  
CELULOSA, OBTENIDAS A PARTIR DE DESECHOS AGROINDUSTRIALES”**

**PRESENTADO POR:**

**Br. TERESA RAQUEL BENAVIDES MARTINEZ**

**PARA OPTAR AL GRADO DE  
LICENCIADA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**JURADOS**

**Dr. LUIS GILBERTO PARADA GÓMEZ**

**Dr. ADONAY OSORIO**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, SAN SALVADOR, SEPTIEMBRE DE 2014**

**AUTORIDADES UNIVERSITARIAS**

**ING. MARIO ROBERTO NIETO LOVO  
RECTOR**

**DRA. ANA LETICIA DE AMAYA  
SECRETARIA GENERAL**

**LIC. FRANCISCO CRUZ LETONA  
FISCAL GENERAL**

**M.Sc. MARTÍN ENRIQUE GUERRA CACERES  
DECANO  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA**

**LIC. NELSON MAURICIO COTO MENDOZA  
DIRECTOR ESCUELA DE QUÍMICA**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, SAN SALVADOR, SEPTIEMBRE DE 2014**

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR**

## AGRADECIMIENTOS

Principalmente le agradezco a Dios todo poderoso por brindarme la capacidad y la bendición de poder lograr este triunfo. A mis padres Oscar Benavides y Aracely Martínez con todo mi cariño y amor, ya que me dieron su apoyo incondicional a lo largo de mi vida y mi carrera, hicieron todo para yo pudiera lograr mis sueños, por motivarme, por su confianza y apoyo. A mis hermanos Heydi Benavides por su ayuda en todos los aspectos de mi vida, por la confianza que siempre deposito en mí, por su apoyo en las buenas y en las malas, a mi hermano Leonel Benavides quien siempre estuvo conmigo cuando más lo necesité, a mi cuñada Merlyn Rosales, a mi sobrinita Milena Benavides, quien su sola existencia ha hecho que me esfuerce más para superarme en la vida.

Debo agradecer de manera especial y sincera al Dr. Orlando Canjura Urrutia por aceptarme para realizar esta tesis bajo su dirección por su apoyo y confianza en mi trabajo, por compartir sus conocimientos y su tiempo conmigo, cuya persona me inspiro a lo largo de toda mi carrera y quien me inspira a ser una mejor persona.

Agradezco a todos mis profesores en la carrera de ciencias químicas, porque cada uno aportó sus conocimientos, su paciencia y compartió su amor a la ciencia conmigo, entre ellos el Dr. Luis Parada, Dr. Ernesto Orellana y Alfredo Díaz quienes me han apoyado no solo a lo largo de la carrera sino también en esta investigación, la Licda. Rosario de Zepeda, Licda. María Trinidad de Castro y al Lic. Arturo Panameño.

Gracias a esas personas importantes en mi vida, que siempre estuvieron listas para brindarme toda su ayuda, a todos los que me apoyaron y me ayudaron desde que vine a la capital a estudiar, a mi buen amigo Luis Núñez por su apoyo y entusiasmo quien no solo me ayudo a lo largo de mi proceso de tesis si no quien fue una de las personas que estuvo conmigo a lo largo de toda la carrera ayudándome y apoyándome siempre, a mi amiga Kate, a la periquito (Claudia Rosales) porque siempre ha creído en mí, quien me motiva a seguir mis sueños por muy increíbles que sean, a Maricela Torres y Sandra Cerna, A María Polio, Gaby Viera, Oscar Mena, Samael Monge, y a Tenesse ya que cada uno de ellos ha impactado en mi vida y me han hecho creer que todo es posible.

También agradezco a Jorge Perdomo una persona muy importante en mi vida que con su amor y cariño, me ha apoyado a lo largo de este proceso, por su paciencia y comprensión, por sacrificar nuestro tiempo juntos para que yo pudiera cumplir con mi meta.

A mi maestra de Ballet Xuchit Cuestas quien me ha inspirado y que me ha enseñado que todo en esta vida es posible sin importar las dificultades que se nos presenten.

Son muchas las personas que han formado parte de mi vida profesional y personal a las que les quisiera agradecer por su amistad, consejos, apoyo, ánimo y compañía en los momentos más difíciles de mi vida. Algunas están aquí conmigo y otras en mis recuerdos y en mi corazón, sin importar en donde estén quiero darles las gracias por formar parte de mí, por todo lo que me han brindado y por todas sus bendiciones.

## **Titulo**

### **“SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE ACETATO DE CELULOSA OBTENIDAS A PARTIR DE DESECHOS AGROINDUSTRIALES”**

#### **Autora:**

Benavides M, Teresa Raquel

#### **Descripción o contenido:**

Los materiales celulósicos post consumo como el Bagazo de Caña de azúcar (*Saccharum officinarum*) y Cascarilla de arroz (*Oryza sativa*) son desechados diariamente en todo el mundo, su utilización es limitada, obteniéndose así productos de bajo valor comercial; en contraste una rica fuente de celulosa como es el Bagazo de cascara de café (*Coffea arabica*), no se recicla. En esta investigación se dio un mejor uso para este tipo de materiales empleándolos como materia prima en la obtención de celulosa para posterior esterificación a acetato de celulosa, el cual es utilizado en varios campos como la medicina, farmacéutica, cosmética, plásticos, textiles, entre otros; el objetivo de esta investigación es aprovechar este acetato de celulosa para la síntesis de membranas por el método de inversión de fase, este tipo de membranas son utilizadas en diferentes procesos de separación.

La extracción de celulosa con mayor porcentaje de rendimiento fue el Bagazo de Caña de azúcar con un rendimiento del 52% por lo que se seleccionó como materia prima para la extracción de celulosa. El acetato de celulosa se obtuvo por medio de una reacción de esterificación en fase heterogénea en la que se utilizaron reactivos de tipo comercial como anhídrido acético y ácido sulfúrico (catalizador) para esta reacción se encontraron como mejores condiciones una temperatura de 70°C, tiempo de reacción de 4h y una relación de AA/AS de 15/2 por gramo de muestra. También se realizó el proceso de esterificación sometiendo a microondas para disminuir el tiempo de reacción teniendo como mejores condiciones una temperatura no más alta de 80°C para ello se utiliza una relación de AA/AS de 15/2 mL, un tiempo de exposición al microondas de 20 S y una potencia de 800 W, lo cual reduce altamente el tiempo de esterificación de la celulosa, dando un rendimiento de un 87% con una masa molecular calculada de acetato de celulosa de  $2.82 \times 10^4$  g/mol.

Por último se realizó una síntesis de membranas por el método de inversión de fase utilizando como solvente del acetato de celulosa la acetona y la N, N- dimetilformamida y como surfactante el Triton X-100, se obtuvieron membranas las cuales se comprobó su capacidad de separación haciendo pasar soluciones de concentración conocida de solución patrón de Fe obteniendo una capacidad de retención del analito un 82%. Los resultados mostraron que estas membranas tienen características equiparables con membranas comerciales y tendrían gran utilidad a nivel industrial

## ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	i
I - FUNDAMENTO TEÓRICO.....	1
1.1 – Estructura, propiedades físicas y químicas de la celulosa.....	1
1.2 - Obtención de la celulosa.....	3
1.2.1 - Celulosa química. ....	3
1.2.2 – Celulosa mecánica.....	3
1.2.3 - Celulosa quimio-termo mecánica. ....	3
1.3 - Acetato de celulosa.....	5
1.4 - Estructura y propiedades del acetato de celulosa.....	7
1.5 – Fuentes.....	8
1.6 - Degradación de materiales poliméricos. ....	9
1.7. - Propiedades físicas del polímero de acetato de celulosa. ....	9
1.8. – Aplicaciones.....	10
1.9 - Membranas.....	10
1.9.1 - Estructuras de las membranas.....	11
1.9.2 - Clasificación según la naturaleza de los materiales.....	12
1.10 - Preparación de membranas.....	14
1.10.1. – Sinterización. ....	15
1.10.2. - Proceso sol-gel. ....	15
1.10.3. – Estiramiento. ....	16
1.10.4. - Ataque químico de trazas de ionización. ....	16
1.10.5. - Inversión de fase.....	16
1.10.6. - Formación de membranas compuestas mediante aplicación de recubrimientos.....	16
1.11 - Aplicaciones de las membranas.....	19
II - DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	24
2.1 - Generalidades.....	24
2.2 - Extracción de celulosa a partir de desechos agroindustriales.....	24
2.2.1 - Pretatamiento de la muestra.....	24
2.2.2 - Extracción de celulosa.....	25
2.3 - Caracterización de la celulosa.....	25

2.3.1 – Solubilidad .....	25
2.3.2 - Contenido de humedad .....	25
2.3.3 - Análisis por espectroscopia infrarroja .....	26
2.4 - Acetilación de la celulosa .....	26
2.5 - Caracterización de la celulosa .....	31
2.5.1 - Solubilidad.....	31
2.5.2 - Análisis por espectroscopia infrarroja. ....	31
2.5.3 - Medida de la Viscosidad .....	32
2.6 - Síntesis de membranas de acetato de celulosa por el método de inversión de fase por inmersión- precipitación aptas para osmosis inversa.....	32
2.6.1 - Disolución del polímero .....	32
2.6.2 - Filtración de partículas insolubles.....	33
2.6.3 - Coagulación del polímero en agua destilada .....	33
2.6.4 - Secado de los polímeros en el horno.....	33
2.6.5 - Mezclas de los componentes .....	33
2.7 - Preparación de membranas.....	34
2.7.1 – Deposición.....	34
2.7.2 - Etapa de evaporación .....	34
2.7.3 - Etapa de coagulación .....	34
2.7.4 - Tratamiento de conservación .....	34
2.7.5 - Almacenamiento .....	35
2.8 Caracterización de la membrana. ....	35
2.8.1 - Análisis por Conductimetría.....	35
2.8.2 - Determinación fotométrica de hierro en agua .....	35
III - RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	38
3.1 - Extracción de celulosa a partir de desechos agroindustriales .....	38
3.2 - Caracterización de la celulosa.....	41
3.2.1 - Contenido de humedad .....	41
3.2.2 - Solubilidad.....	41
3.2.3 - Análisis por espectroscopia Infrarroja .....	42
3.3 - Acetilación de la celulosa.....	44
3.4 - Caracterización del Acetato de celulosa .....	47

3.4.1 - Solubilidad.....	47
3.4.2 - Análisis por espectroscopia infrarroja. ....	48
3.4.3 - Análisis viscosimétrico del acetato de celulosa .....	50
3.5 – Membranas .....	53
3.5.1 – Deposición.....	54
3.5.2 - Fase de evaporación: .....	54
3.5.3 - Tiempo de coagulación .....	55
3.6 - Caracterización de la membrana .....	56
3.6.1 - Análisis por Conductimetría.....	56
3.6.2 - Determinación fotométrica de hierro en agua.....	57
IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	63
4.1 - Conclusiones .....	63
4.2 - Recomendaciones .....	66
V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67
VI ANEXOS.....	72
ANEXO I .....	72
Estudio de viscosidad en soluciones diluidas.....	72
ANEXO II .....	75
Conductimetría. ....	75
ANEXO III .....	78
Determinación de hierro con 1, 10-fenantrolina por el método espectrofotométrico.....	78
ANEXO VI.....	81
Espectros infrarrojos de acetatos de celulosa obtenidos a partir de diferentes fuentes de celulosa .....	81

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Comparación entre los procesos de membrana.....	13
<b>Tabla 2.</b> Características de las membranas utilizadas en procesos de separación.....	14
<b>Tabla 3.</b> Aplicaciones de los procesos de membrana.....	20
<b>Tabla 4.</b> Matriz de la variación de temperatura y tiempo de reacción.....	27
<b>Tabla 5.</b> Matriz de la variación de cantidad de Ácido Sulfúrico y Anhídrido Acético.....	27
<b>Tabla 6.</b> Matriz de la variación de tiempo de exposición al microondas y la potencia.....	28
<b>Tabla 7.</b> Matriz de la variación modificando los tiempos de calentamiento.....	29
<b>Tabla 8.</b> Matriz de la variación modificando la cantidad de Ácido Sulfúrico y el Tiempo de reacción. ....	30
<b>Tabla 9.</b> Curva de calibración para el análisis de Fe <sup>+2</sup> .....	37
<b>Tabla 10.</b> Porcentaje de obtención de celulosa a partir de desechos agroindustriales.....	40
<b>Tabla 11.</b> Contenido de Humedad de las materias primas.....	41
<b>Tabla 12.</b> Solubilidades del material celulósico en varios solventes.....	42
<b>Tabla 13.</b> Observaciones de las principales bandas de los espectros IR de los residuos celulósicos.....	44
<b>Tabla 14.</b> Porcentajes de rendimiento de la obtención de acetato de celulosa.....	47
<b>Tabla 15.</b> Solubilidades del producto acetilado.....	48
<b>Tabla 16.</b> Observaciones de las principales bandas de los espectros IR de los productos acetilados.....	50
<b>Tabla 17.</b> Tiempos de caída para cada disolución.....	51
<b>Tabla 18.</b> Análisis viscosimétrico de el acetato de celulosa, a 23°C en acetona.....	52
<b>Tabla 19.</b> Masa molecular promedio viscosa del acetato de celulosa.....	53
<b>Tabla 20.</b> Análisis de la conductimetría de las soluciones patrón de Fe.....	56
<b>Tabla 21.</b> Curva de calibración de soluciones patrón de Fe.....	58
<b>Tabla 22.</b> Absorbancia de la disolución estándar de Hierro a 2ppm.....	59
<b>Tabla 23.</b> Valores de absorbancia de las diferentes concentraciones para la curva de calibración y las muestras desconocidas.....	60
<b>Tabla 24.</b> Resumen estadístico de la regresión.....	60

<b>Tabla 25.</b> concentraciones de las soluciones de Fe pasadas por la membrana de acetato de celulosa.....	61
--	----

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estructura de la celulosa formada por la unión de moléculas $\beta$ -glucosa, mediante enlaces $\beta$ -1,4 glucosídico.....	1
<b>Figura 2.</b> Estructura de la celulosa.....	2
<b>Figura 3.</b> Reacción de acetilación de la celulosa.....	6
<b>Figura 4.</b> Difusión de membrana.....	11
<b>Figura 5.</b> Paso por diferente estructura de membrana.....	11
<b>Figura 6.</b> Estructura de membranas según método de producción.....	18
<b>Figura 7.</b> Niveles de separación en los procesos gobernados por la presión.....	23
<b>Figura 8.</b> Cáscara de arroz, cáscara de café y bagazo de caña de azúcar.....	38
<b>Figura 9.</b> Bagazo de caña luego del primer blanqueamiento con NaOCl.....	39
<b>Figura 10.</b> Extracción de la celulosa de la cáscara de café (Coffea arábica).....	39
<b>Figura 11.</b> Extracción de la celulosa del bagazo de caña de azúcar, cáscara de arroz y cáscara de café (de izquierda a derecha).....	40
<b>Figura 12.</b> Espectro IR de la Celulosa.....	43
<b>Figura 13.</b> Estructura de la celulosa.....	44
<b>Figura 14.</b> Proceso de esterificación de la celulosa, con anhídrido acético utilizando como catalizador el Ácido Sulfúrico .....	45
<b>Figura 15.</b> Proceso de esterificación de la celulosa, con anhídrido acético utilizando como catalizador el Ácido Sulfúrico.....	46
<b>Figura 16.</b> Proceso de hidrólisis parcial del triacetato en muestras sometidas a microondas.....	46
<b>Figura 17.</b> Proceso de hidrólisis parcial del triacetato de celulosa (en forma de copos).....	46
<b>Figura 18.</b> Estructura del acetato de celulosa.....	49
<b>Figura 19.</b> Espectro IR del acetato de celulosa.....	49
<b>Figura 20.</b> Viscosímetro de Ubbelohde.....	51
<b>Figura 21.</b> Membrana de acetato de celulosa recién depositada en el soporte.....	54
<b>Figura 22.</b> Membranas las cuales fueron rechazadas debido a imperfecciones en el proceso de coagulación.....	55
<b>Figura 23.</b> Membrana de acetato de celulosa luego del proceso de coagulación,.....	55
<b>Figura 24.</b> Soluciones para la curva de calibración de $Fe^{+2}$ .....	58

## ÍNDICE DE GRAFICAS

**Grafica 1.** Representación de Huggins a 23°C en acetona, para el acetato de celulosa.....52

**Grafica 2.** Curva de calibración de concentración en ppm y la absorbancia.....61

## INTRODUCCIÓN

La celulosa es el compuesto orgánico más abundante y el mundialmente más utilizado. Como el mayor constituyente conocido de las plantas se encuentra formando parte de las paredes celulares de todos los vegetales, millones de toneladas son sintetizadas cada año a través de la fotosíntesis, teniendo grandes posibilidades de aplicación en la industria, agricultura, biomedicina, síntesis química y mucho más.

En su estado natural este importante material ha sido el objeto de una enorme cantidad de investigaciones. Estudios de su existencia, formación, aislamiento y purificación, estructura física y química, propiedades, reacciones y usos han permitido un entendimiento considerable de su naturaleza y comportamiento. En efecto, los estudios que permitieron el reconocimiento de la naturaleza polimérica de la celulosa fueron los pioneros en este campo y muchos de los principios básicos de la química macromolecular fueron realizados en el curso de las investigaciones de la celulosa. Estos principios contribuyeron al entendimiento del comportamiento de otras dos importantes clases de polímeros: proteínas y gomas de ocurrencia natural, y han sido bases para el desarrollo de las numerosas y rápidamente crecientes familias de polímeros sintéticos

El bagazo de la caña de azúcar, la cáscara de café y la cascarilla de arroz, entre otros, son residuos que se generan en altas proporciones en la agroindustria, los cuales contienen una cantidad apreciable de celulosa que puede ser separada de otras sustancias como la lignina y la hemicelulosa (Cataño, 2009). Mediante el procesamiento adecuado de biomasa rica en celulosa se estaría creando un producto de valor añadido y una materia prima para diversos fines productivos, representando una valiosa alternativa comercial para la agroindustria.

Actualmente por su efecto ambiental positivo se ha acentuado el uso de fibras naturales en las que predomina la celulosa, poseen la ventaja de ser biodegradables, requiriendo un bajo aporte de energía para su producción. Son menos abrasivas, presentan baja densidad y una alta resistencia específica. En este sentido, resulta preciso estudiar un mecanismo idóneo

para la obtención de dichas fibras a partir de diferentes desechos agroindustriales, seguido de una adecuada caracterización de las mismas.

La celulosa se transforma en acetato de celulosa que puede utilizarse en la fabricación de membranas, mediante el método de inversión de fase, que permite sintetizar tales estructuras con características específicas para ser empleadas en distintos procesos de separación (González, 1998), los cuales se ven regidos según su morfología y composición. Este tipo de membrana al ser sintetizada a partir de desechos agroindustriales proporciona gran reducción en los costos de fabricación.

Este documento consta de seis apartados.

El primero, fundamento teórico, comienza con una descripción química de la celulosa, en términos de su estructura y propiedades, incluye la descripción de diversas rutas de extracción de la celulosa, la esterificación de ésta para la síntesis del acetato de celulosa. También se plantean diferentes técnicas de fabricación de membranas tomando en cuenta la finalidad de ellas, lo que se refleja en características muy particulares relacionadas con el tamaño de poro y composición, en función de sus probables diferentes aplicaciones en procesos de filtración que pueden ser muy específicos.

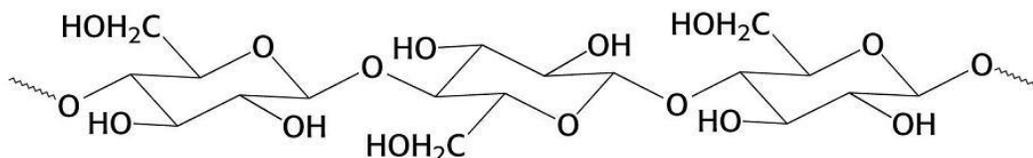
En el segundo apartado se expone la metodología experimental que se aplicó en el estudio, describiendo los pasos seguidos en los ensayos, la selección de parámetros y los equipos que se utilizaron. En el tercero se describen los resultados experimentales, y los resultados del análisis de datos, en el cuarto apartado se presentan las conclusiones y recomendaciones de la investigación.

## I - FUNDAMENTO TEÓRICO.

Casi todo el reino vegetal involucra en su estructura la celulosa, de ahí que los desechos provenientes de la agroindustria demandan de una atención especial sobre esa sustancia química, ya sea aprovechando sus propiedades para obtener de ella otras de interés industrial o tratarla para que la disposición final evite el deterioro ambiental. Por tanto, es necesario iniciar con una revisión del contexto teórico de la celulosa y sus derivados.

### 1.1 – Estructura, propiedades físicas y químicas de la celulosa.

La celulosa (Figura 1) es un polisacárido, de la clase homopolisacáridos, que está constituida por un solo tipo de monosacáridos (glucosa). Es incolora e insoluble en agua y en la mayoría de disolventes orgánicos, polímero estructuralmente rígido formado por millones de unidades  $\beta$ -glucosa. (Gonzales, 2009). Este polímero es el componente principal de las paredes celulares vegetales, es una fibra que observada al microscopio es similar a un cabello humano, cuya longitud y espesor varía según el árbol o planta de procedencia

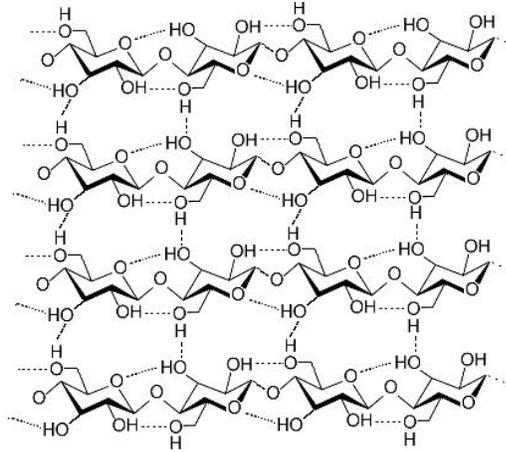


**Figura 1.** Estructura de la celulosa formada por la unión de moléculas  $\beta$ -glucosa, mediante enlaces  $\beta$ -1,4-glucosídico.

La fórmula empírica de la celulosa es  $(C_6H_{10}O_5)_n$ ; con un valor mínimo de  $n = 200$ , mientras mayor sea "n", mayor será la longitud de la fibra. El algodón es la forma natural más pura de las fibras de celulosa, con un valor de "n" superior a 6000. (Gonzales, 2009).

La celulosa tiene una estructura lineal, entre sus unidades enlazan por puente de hidrogeno entre los grupos hidroxilos esto la hace insoluble al agua, esta logra formar una cadena extendida que permite la interacción con otras cadenas paralelas, de este modo se construye

una trama o red muy resistente originando estructuras muy compactas constituyendo así las paredes celulares de los vegetales como se observa en la figura 2. (Breña, 2009).



**Figura 2.** Estructura de la celulosa.

La celulosa se sintetiza en las plantas a partir de la GDP-glucosa (Guanosíndifosfato) o la UDP-glucosa (Uridíndifosfato) por acción de la celulosa-sintetasa.

La celulosa no se encuentra de forma pura en la naturaleza sino en estructuras formadas por ella como las fibras de algodón, madera y otros.

La celulosa, la lignina y las hemicelulosas que acompañan frecuentemente a la celulosa en las células vegetales muy a menudo engloban las pentosas y hexosanas, son los principales componentes de la biomasa de las plantas, son polímeros naturales de gran importancia por sus enormes potencialidades para suministrar de forma combinada productos fibrosos, excelentes productos químicos y farmacéuticos, para bienestar del hombre y su entorno (Fernández, 2000).

Es obvio que los pastos son una fuente de alimento para muchas especies animales, pero los seres humanos no pueden utilizar la celulosa como alimento ya que no cuentan con la enzima celulasa necesaria para romper los enlaces β-1,4-glucosídicos; pero se puede incluir en la dieta como fibra ya que facilita la digestión (Breña, 2009).

Rumiantes, herbívoros, termitas, entre muchas especies, sí pueden romper los enlaces  $\beta$ -1,4-glucosídicos gracias a unas enzimas llamadas celulasas, éstas favorecen la ruptura e hidrólisis de la macromolécula generando moléculas de glucosa, fuente primaria de energía. Existen también microorganismos que son capaces de alimentarse de celulosa, lo cual ayuda a nuestro ecosistema pues reciclan desperdicios de materiales celulósicos como el papel, cartón y madera (Breña, 2009).

## **1.2 - Obtención de la celulosa**

La obtención de la celulosa puede hacerse por diversas rutas, dependiendo del material de partida y el proceso químico, entre ellas se pueden mencionar: química, mecánica, quimio-termo mecánica y a partir de desechos agroindustriales.

1.2.1 - Celulosa química. Se obtiene haciendo un tratamiento de la biomasa con productos químicos a elevadas condiciones de temperatura y presión. Estas celulosas se caracterizan por ser más resistentes, debido a que en el proceso no se producen modificaciones.

1.2.2 – Celulosa mecánica. Esta es obtenida desfibrando la materia prima a altas temperaturas y presiones. Se caracteriza por ser menos resistentes que la celulosa química ya que sufren un cambio en su proceso de fabricación.

1.2.3 - Celulosa quimio-termo mecánica. Utiliza los dos procesos anteriores. La celulosa resultante de estos procesos tiene la forma de una pasta (con un alto contenido de agua) y tiene aún una proporción importante de lignina, ésta le da una tonalidad color café, similar al color natural de la madera.

Dado que uno de los principales usos finales de la celulosa es la producción de papeles blancos, es necesario blanquear la pasta mediante tratamiento con productos químicos con el propósito de extraer la lignina, resinas, iones metálicos y otras sustancias que perjudicarían la fabricación del papel; una vez blanqueada, la celulosa mantiene la forma de pasta, con un alto contenido de agua. (López, 2009).

El bagazo de la caña de azúcar, la cascara de café y la cascarilla de arroz son residuos que se generan en altas proporciones en la agroindustria, los cuales contienen una cantidad apreciable de celulosa que puede ser separada de otras sustancias entre las cuales se encuentran principalmente la lignina y las hemicelulosas. De esta manera se crea un producto de valor añadido a partir de una fuente de biomasa, representando una valiosa alternativa comercial para las agroindustrias (Cataño, 2009).

El estudio, caracterización, formas de recolección, purificación, explotación e interacción con el ambiente de los materiales vegetales, así como otros relacionados, han adquirido una elevada prioridad en todos los escenarios de investigación, desarrollo e innovación tecnológica desde finales del siglo XX.

A partir de los años 1970 la demanda de energía y productos químicos provenientes del petróleo se ha incrementado notablemente, por lo cual se comenzaron a incorporar procesos para convertir productos agrícolas y residuos locales en fuentes de energía y de valiosos productos químicos.

En este escenario cambiante que integra cada vez más el uso de los materiales agrícolas con las disciplinas de punta se abre un importante camino para la explotación de los polímeros naturales contenidos en desechos agroindustriales.

Además en la sociedad industrial actual adquiere gran importancia la gestión medioambiental y la mejora de la eficiencia en los procesos.

El desarrollo y mejora de los procesos separadores permite un doble beneficio: por una parte un mejor aprovechamiento de la energía y los recursos con la consiguiente disminución de costos, y por otra la minimización de los residuos.

En procesos separadores, las tecnologías de membranas son consideradas, por la mayor parte de los expertos en medio ambiente, como las técnicas más prometedoras en aplicaciones medioambientales, en cuestiones de tecnologías limpia y limpiadora.

Además de ser tecnología limpia, su integración dentro de los procesos productivos va a ser capaz de crear nuevos procesos que aprovechen los recursos con más eficiencia, al permitir la reutilización de compuestos de desecho. Estas nuevas tecnologías están demostrando ser más eficaces y rentables económicamente que otras utilizadas anteriormente (Moya, 1990).

### **1.3 - Acetato de celulosa**

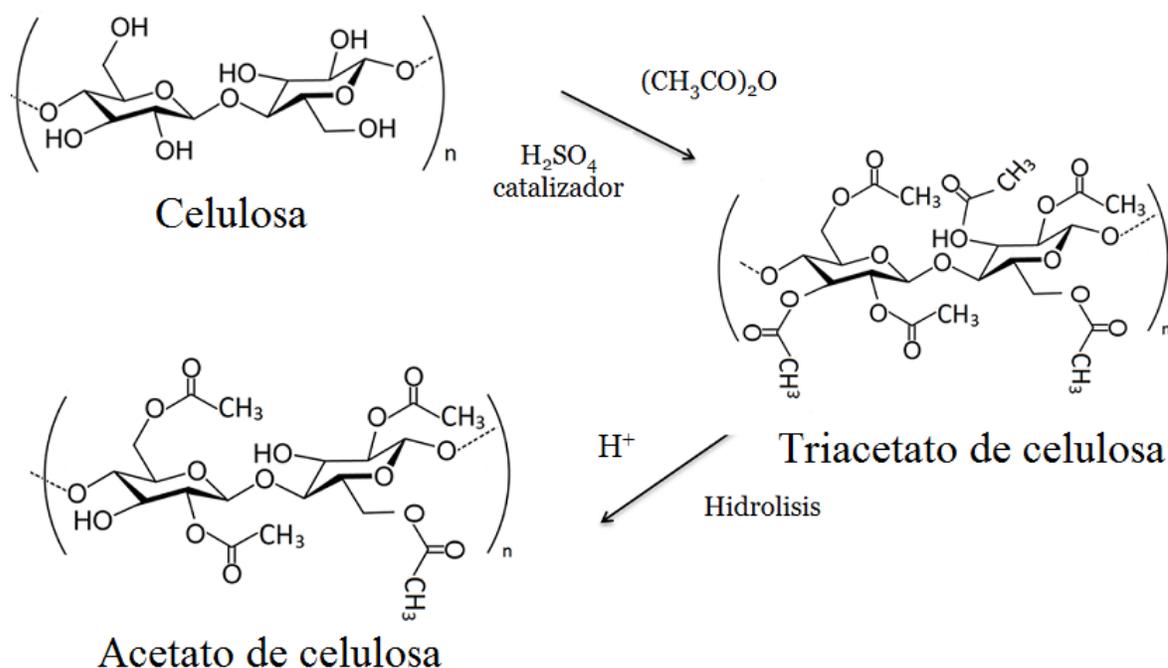
Desechos agroindustriales y gran parte de la celulosa técnica de madera se utilizan para la fabricación de materias plásticas derivadas de la celulosa. Se trata en estos procesos de reacciones polímero-análogas, es decir, de reacciones de transformación donde la despolimerización es pequeña, conservándose la naturaleza macromolecular del producto de partida.

Las propiedades de estos derivados de la celulosa dependen mucho de la forma estructural en que se presenten sus macromoléculas en el producto transformado. En disolución, los derivados de la celulosa han perdido su estructura cristalino-fibrilar, por interposición de disolvente en las cristalitas y por desplazamientos de las macromoléculas. Si se hace solidificar el producto por coagulación o por evaporación de disolvente sin aplicar fuerzas directrices u ordenadoras, se obtendrá un conglomerado tridimensional que presentará en todas direcciones características mecánicas similares.

En cambio, si se aplican fuerzas directrices, al precipitarse producirán desplazamientos del enrejado estadístico tridimensional en la dirección de dichas fuerzas, aumentando con ello el número de puntos paralelos de cohesión y ordenándose parcialmente las cadenas macromoleculares. Esto es de gran importancia en la fabricación de fibras, hojas, láminas, tubos, a base de derivados de celulosa. La proporción de zonas cristalinas es, no obstante, menos que el producto fibrocristalino de partida. Sin embargo puede, aumentarse dicha

proporción por procesos especiales que eliminan las fuerzas o sustancias perturbadoras de la ordenación.

Los acetatos de celulosa se obtienen tratando celulosa con una mezcla de ácido y anhídrido acético, en presencia de catalizadores como ácido sulfúrico, clorhídrico o fosfórico, cloruro de zinc, etc., o sea de electrolitos que den, con hinchamiento, compuestos de adición de la celulosa (figura 3)



**Figura 3.** Reacción de acetilación de la celulosa

La esterificación conduce así al triacetato que, por su escasa solubilidad en disolventes como acetona, tiene pocas aplicaciones técnicas. Por hidrólisis parcial del triacetato se obtiene acetilcelulosa y que es soluble en acetona. Tiene gran importancia técnica, ya que ningún otro derivado de la celulosa da tantos productos de alta calidad y diversidad de aplicaciones como los acetatos de celulosa. Tiene, además, la ventaja de no ser inflamable. (Martínez, 1972).

Las reacciones de acetilación de celulosa pueden llevarse a cabo mediante dos tipos de procesos: bajo condiciones de soluciones heterogéneas y homogéneas (Heninrich, 1999),

este último tipo de proceso provee la ventaja de un fácil control del grado de sustitución de la muestra, produciendo derivados sustituidos regularmente a lo largo de la cadena del polímero natural, pero los productos obtenidos de estas reacciones no tienen, en la actualidad, la posibilidad de competir comercialmente con los polímeros celulósicos convencionales, debido a que los procesos implicados en su síntesis (activación y disolución) son más costosos, sin contar con que no cumplen con todas las exigencias toxicológicas y ecológicas (Arranz, 1999).

En contraste, las acetilaciones de celulosa bajo condiciones heterogéneas, no necesariamente incluyen pretratamiento de la materia prima, la irregularidad de la sustitución en los productos obtenidos mediante este proceso podría verse como una desventaja, debido a que los derivados uniformemente sustituidos de celulosa presentan mayor resistencia a la degradación enzimática.

Esta característica es atribuible a la ausencia de regiones del polímero sin modificar que proporcionan un sustrato identificable para la enzima; pero desde un punto de vista ecológico y considerando las necesidades de polímeros ecoamigables le convierten en una ventaja, pues las investigaciones de las últimas décadas están encaminadas mayormente a la obtención de polímeros biodegradables y de calidad aceptable, como refuerzos en matrices poliméricas y como componentes de mezclas con polímeros no biodegradables. (Arranz, 1999).

#### **1.4 - Estructura y propiedades del acetato de celulosa**

Cuando la celulosa está completamente esterificada, cerca del 62% se calcula como ácido acético (los tres grupos hidroxilos reaccionan con ácido acético), así, las fuerzas enlazante intercatenarias (que son las fuerzas que estabilizan la estructura cuaternaria en las cadenas) disminuyen aunque el material puede ser aun altamente cristalino.

Esto mejora la solubilidad; mientras la celulosa original es prácticamente insoluble en todos los solventes, el triacetato de celulosa es soluble en unos cuantos solventes como el cloroformo.

La disminución de fuerzas intercatenarias también imparte termoplasticidad, así el triacetato de celulosa puede ser formado y moldeado mediante calor y presión; mientras que la celulosa nativa, no.

Sin embargo, el triacetato no es tan fácil de disolver en algunos solventes como la acetona; por lo tanto, es deseable remover alguno de los grupos acetato para romper la regularidad o cristalinidad de la estructura triacética. Esta hidrólisis o maduración del triacetato a un acetato que contiene cerca del 52-56% calculando como ácido acético, mejora más aún la solubilidad y baja el punto de fusión permitiendo así, moldear a más baja temperatura.

La remoción de grupos acetatos regenera grupos OH; como estos son más sensibles al agua, el acetato de celulosa madurado tiene más alta absorción de humedad (Paist, 1958).

## **1.5 – Fuentes**

Comercialmente, el acetato de celulosa se obtiene de la pulpa de madera procesada. La pulpa se procesa usando anhídrido acético para formar hojuelas de acetato de las cuales se fabrican los productos. Otra técnica para producir acetato de celulosa implica el tratamiento de algodón con ácido acético, usando ácido sulfúrico como catalizador.

El hecho de que la celulosa utilizada en la producción del acetato provenga de materiales naturales, como los mencionados anteriormente, significa que viene de una fuente renovable y es biodegradable, cualidades importantes en la industria actual (Paist, 1958).

## **1.6 - Degradación de materiales poliméricos.**

La degradación se refiere a los procesos que conducen a una modificación de la estructura del polímero y de su peso molecular que, en general, disminuye. La degradación se puede desencadenar por acción de diversos agentes: luz (fotodegradación), calor (degradación térmica), agentes atmosféricos (degradación oxidativa), humedad (degradación hidrolítica), hongos y microorganismos (biodegradación) (Peinado, 1996).

Como consecuencia de la degradación se producen:

Cambios físicos: decoloración, pérdida de brillo superficial, formación de grietas, exudado de aditivos, superficies pegajosas, erosión superficial y pérdida de propiedades como resistencia a la tracción y alargamiento. Son debidos a procesos de escisión de cadena, aunque en ciertos casos se produce entrecruzamiento.

Cambios químicos: formación de grupos funcionales específicos para un particular tipo de polímero.

Los acetatos de celulosa son biodegradables en suelos y ambientes marinos y son adecuados para su utilización en compost.

## **1.7. - Propiedades físicas del polímero de acetato de celulosa.**

- Resistencia a la luz y la intemperie: los materiales celulósicos en general son bastantes resistentes a la exposición a la luz, especialmente en uso normal; pero, como todos los polímeros orgánicos, sufren degradación bajo exposición prolongada a la intemperie.
- Buena resistencia a solventes tales como: ácidos diluidos, alcoholes, grasas, aceites halogenados e hidrocarburos aromáticos.
- Brillo profundo
- Alta transparencia

- Sensación agradable al tacto (López 2009).

### **1.8. – Aplicaciones**

- Medios fílmicos
- Vendas
- Productos de higiene personal
- Telas absorbentes
- Medios de filtros.
- Fibras y textiles: Los factores que hacen este material apropiado para estas aplicaciones incluyen el hecho de que es confortable, permeable y absorbente. Estas fibras pueden ser coloreadas y combinadas con otras, como: rayón, algodón, lana, seda etc.
- Herramientas: Para fabricar los mangos o asas, debido a su sensación natural y dureza

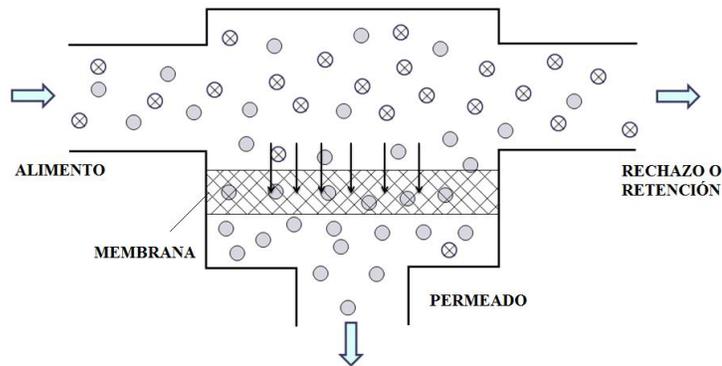
### **1.9 - Membranas**

Una membrana es una barrera permeoselectiva entre dos medios, es decir, es una barrera que permite la transferencia, desde un medio a otro y a través de ella, de ciertos componentes, mientras que impide o restringe el paso de otros componentes (Pujol, 2005).

Las membranas biológicas son de poca aplicación industrial actualmente. Sin embargo, a partir de mediados de siglo XX, el hombre ha sido capaz de crear “*membranas sintéticas*” (fabricadas a partir de polímeros o compuestos inorgánicos) y emplearlas con éxito en separaciones selectivas. Los procesos industriales basados en estas membranas sintéticas tienen importancia considerable, habiendo desplazado o sustituido otros procesos separadores.

Para que la separación se pueda llevar a cabo, el transporte a través de la membrana debe ser sensible a una o varias propiedades moleculares o físico-químicas de los componentes.

Para que esta interacción se dé, la membrana deberá tener determinadas propiedades químicas o de estructura que faciliten la difusión (Figura 4) de los componentes. (González, 1998).



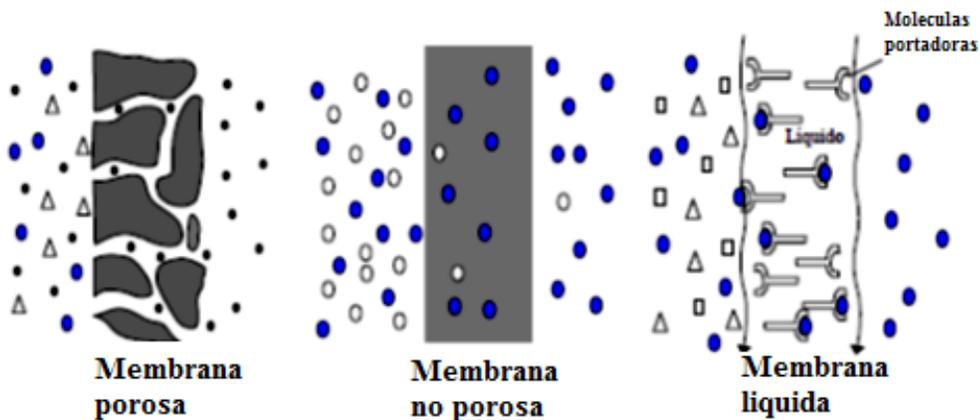
**Figura 4.** Difusión de membrana

#### 1.9.1 - Estructuras de las membranas

El tipo de estructura de la membrana tiene una influencia determinante en el problema de la separación.

A grandes rasgos se pueden distinguir los siguientes tipos generales (Figura 5):

- Membranas porosas
- Membranas no porosas o densas
- Membranas de transporte (membranas líquidas y de transportador fijo)
- Membranas intercambiadoras de iones (González, 1998)



**Figura 5.** Paso por diferente estructura de membrana.

### 1.9.2 - Clasificación según la naturaleza de los materiales

Desde el punto de vista de los materiales empleados, las membranas sintéticas se clasifican en (Pujol, 2005):

- Membranas orgánicas
- Membranas inorgánicas
- Membranas líquidas.

Las membranas orgánicas están basadas en materiales poliméricos y pueden presentar estructuras muy variadas, tanto porosas como no porosas. Las membranas inorgánicas están basadas en materiales metálicos y cerámicos y sólo presentan estructuras porosas.

En los procesos de microfiltración y ultrafiltración el mecanismo de separación es por diferencia de tamaño, siendo la microfiltración capaz de separar partículas pequeñas; y la ultrafiltración, macromoléculas, ya que se ven influenciados por el tamaño y distribución de poros de la membrana. En estos procesos la membrana ejerce un tamizado de las partículas, dejando pasar en mayor grado a las más pequeñas comparadas con el poro. En ambos procesos tiene mucha importancia la velocidad tangencial ya que tiene un efecto importante sobre el flujo de permeado obtenido (aumenta con la velocidad tangencial), especialmente en microfiltración (González, 1998).

En ósmosis inversa, también conocida como hiperfiltración, el mecanismo de separación es el de disolución-difusión. Los componentes que constituyen el permeado deben tener cierta afinidad con el material de la membrana para “disolverse” en su estructura. De ahí que en ósmosis inversa cobra más importancia el material de la membrana que en los dos procesos anteriores. (Baker, 2004)

La nanofiltración es un proceso intermedio entre la ósmosis inversa y la ultrafiltración en el cual tanto la separación por tamaño como los mecanismos de disolución-difusión adquieren importancia. Ambos procesos son capaces de separar sales y solutos de bajo peso

molecular. En ambos procesos no resulta tan decisivo como en los anteriores el efecto de la velocidad tangencial; sin embargo cobra importancia la presión osmótica y las membranas son menos permeables, debiéndose trabajar a valores de presión altos para lograr que exista un flujo razonable de fluido desde la fase concentrada al permeado. (Richard, 2004)

Los procesos antes mencionados obedecen a los efectos de la presión del flujo sobre la membrana, sus características se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Comparación entre los procesos de membrana

	<b>Hiperfiltración</b> (ósmosis inversa)	<b>Nanofiltración</b>	<b>Ultrafiltración</b>	<b>Microfiltración</b>
<b>Nivel de separación.</b>	Sales monovalentes. Solutos de bajo peso molecular (glucosa, lactosa)	Solutos de baja masa molar, sales multivalentes	Macromoléculas (proteínas), Coloides.	Partículas (bacterias, levaduras)
<b>Principio en el que está basada la separación</b>	Diferencias de solubilidad y difusividad	Diferencias de Solubilidad y difusividad, tamaño de partícula, carga.	Tamaño de partícula (tamizado).	Tamaño de partícula (tamizado).
<b>Mecanismo de transferencia</b>	Disolución-difusión	Disolución-difusión Capilaridad.	Capilaridad.	Capilaridad.
<b>Influencia de la presión osmótica</b>	Alta (5-25 bar)	Moderada.	Despreciable.	Despreciable.
<b>Presión aplicada (bar)</b>	15-25 (agua salobre) 40-80 (agua de mar)	10-40	2-10	0.2-2
<b>Flujos obtenidos (Litro m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)</b>	5-40	20-80	5-200	>200

Las características de las membranas, empleadas en procesos separadores, gobernados por presión, se presentan en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Características de las membranas utilizadas en procesos de separación (González, 1998).

	<i>Hiperfiltración (Osmosis inversa.)</i>	<i>Nanofiltración</i>	<i>Ultrafiltración</i>	<i>Microfiltración</i>
<b>Estructura de la membrana</b>	Asimétrica	Asimétrica	Asimétrica	Simétrica asimétrica porosa
<b>Tamaño de poro</b>	<0.5 nm	≈1nm	1-100 nm	100 - 10000 nm
<b>Espesor</b>	150 μm	150 μm	150 μm	10 - 50 μm
<b>Espesor de la capa activa</b>	1.0 μm	0.1 – 1.0 μm	0.1 – 1.0 μm	10 -150 μm
<b>Material de la membrana</b>	Acetatos de celulosa. Poliamidas aromáticas.	Acetatos de celulosa. Poliamidas aromáticas. Polivinil alcohol.	Polímeros: Polisulfona Poliacrilonitrilo. Cerámicos: Óxidos de Zr Óxidos de Al.	Materiales poliméricos o cerámicos.

### 1.10 - Preparación de membranas

La elección del material que compone la membrana es muy importante, ya que condiciona en la mayoría de los casos las propiedades de transporte de la misma, además de las técnicas preparativas que se puedan emplear y las morfologías posibles de alcanzar.

Posteriormente la morfología el material y el método de fabricación influirán también en las propiedades mecánicas, termorresistentes y quimiorresistentes del material.

A continuación se describe el conjunto de técnicas empleadas en la fabricación de membranas, con vistas a enmarcar el proceso de fabricación por inversión de fase que se utilizará en el presente estudio.

Algunas de las técnicas expuestas a continuación pueden utilizarse tanto para la fabricación de membranas orgánicas como inorgánicas. La mayor parte de las membranas fabricadas en el mundo son orgánicas, siendo los procesos de inversión de fase los más empleados para producirlas, ya sea completamente o una parte de su estructura (como ocurre en las membranas compuestas). Tales técnicas generales se detallan a continuación:

#### 1.10.1. – Sinterización.

En este proceso se realiza la compresión de partículas de modo que el tamaño de dichas partículas sea lo más semejante posible, calentándose posteriormente hasta una temperatura donde se produzca una fusión parcial que las aglutine. Es aplicable a la fabricación de membranas de microfiltración, tanto inorgánicas como orgánicas (normalmente con politetrafluoretileno o PTFE). Este proceso conlleva a obtener un tamaño de poro de 0.1 a 10  $\mu\text{m}$  y una porosidad de 10% hasta 20%, y para metálicos 80% lo que indica la capacidad de absorción de agua o porosidad másica.

#### 1.10.2. - Proceso sol-gel.

Para la fabricación de membranas inorgánicas se realiza una mezcla homogénea de materiales inorgánicos a alta temperatura, enfriando posteriormente para separar las dos fases. La fase más soluble es lixiviada mediante un ácido.

En la preparación de membranas orgánicas se dispersa un agente formador de poros constituyendo un film polimérico y luego se lixivía. Se puede llegar a obtener un tamaño de poro  $>0.05 \mu\text{m}$

### 1.10.3. – Estiramiento.

Una hoja extruida de material polimérico cristalino se somete a un esfuerzo perpendicular a la dirección de extrusión, esto produce rompimientos obteniéndose una estructura porosa. Se puede llegar a obtener un tamaño de poro de 0.1 hasta  $3\mu\text{m}$  y una porosidad cercana al 90%.

### 1.10.4. - Ataque químico de trazas de ionización.

En este proceso, una hoja de material polimérico de superficie lisa es sometida a un bombardeo de partículas de alta energía, produciéndose trazas de ionización. Una inmersión en un baño mordiente (ácido o alcalino) produce el desarrollo, en las trazas, de poros cilíndricos rectos. Se puede llegar a obtener tamaños de poro de 0.002 hasta  $10\mu\text{m}$  y una porosidad  $< 10\%$

### 1.10.5. - Inversión de fase.

En un proceso de inversión de fase, una disolución de polímero en un disolvente orgánico, depositada sobre un soporte, sufre una precipitación para dar lugar a dos fases (una sólida y una líquida). La fase sólida constituye la membrana, con sus poros rellenos por la fase líquida.

Es el proceso más empleado en la fabricación de membranas y también el más versátil, permitiendo la obtención de membranas de diferentes morfologías aplicables a diversos usos.

### 1.10.6. - Formación de membranas compuestas mediante aplicación de recubrimientos.

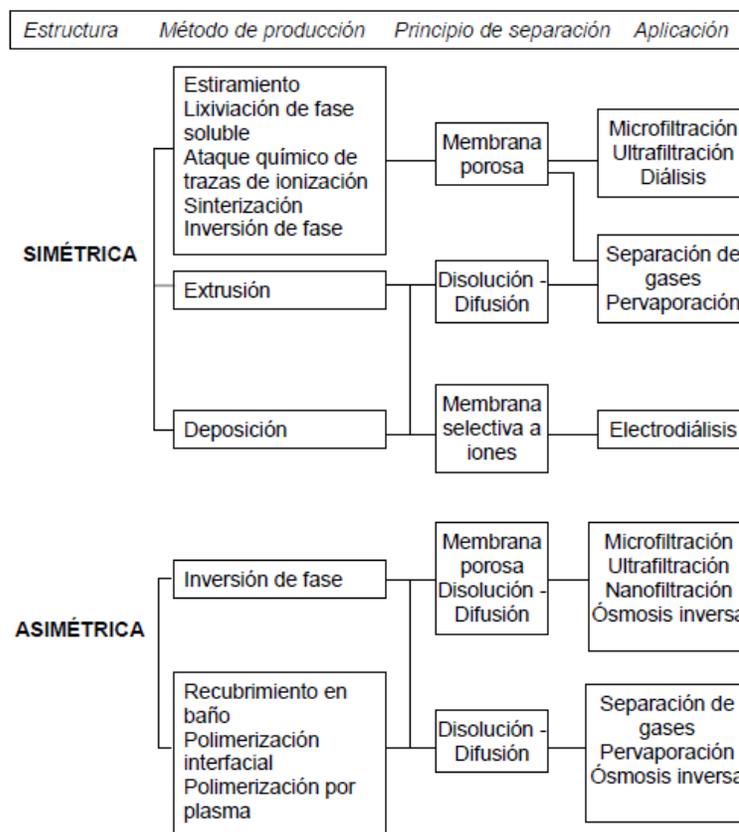
Las membranas compuestas poseen una estructura asimétrica constituida por un soporte poroso, fabricado por alguna de las técnicas anteriores, junto a una capa superficial densa de otro material.

La gran ventaja de este tipo de membranas es que cada capa puede ser optimizada por separado, especialmente la densa que puede obtenerse con menos imperfecciones. El método permite la utilización en esta capa de otros materiales no adecuados para los otros métodos.

Entre las técnicas de recubrimiento están:

- a) Recubrimiento en baño: La membrana porosa es introducida en un baño que contiene una disolución muy diluida del material que constituirá la capa superior. La retirada del disolvente en un horno producirá entrecruzamientos.
- b) Polimerización de plasma: es un proceso de recubrimiento durante el cual moléculas orgánicas se polimerizan en el plasma y se depositan sobre un sustrato, este proceso se inicia mediante la rotura de uniones de moléculas monoméricas, mediante descargas eléctricas, el cual forma una capa ultra fina sobre la membrana presente en el reactor.
- c) Introducción de grupos y de puntos activos de polimerización: Se pueden introducir grupos químicos (generalmente iónicos) mediante ataque directo por reactivos. Otra variante es irradiar la superficie de membrana para generar puntos activos donde iniciar una polimerización, cuando ésta se sumerja en un baño de monómero.
- d) Policondensación interfacial: Este método ha desplazado a las membranas integrales en bastantes aplicaciones. En éste, una membrana de ultrafiltración o de microfiltración es sumergida en una disolución acuosa de un monómero, embebiendo la disolución en sus poros superficiales. Posteriormente es introducida en un segundo baño de disolvente inmiscible en agua que contiene un segundo monómero. Ambos monómeros reaccionan en la interface entre ambas disoluciones originando una capa muy fina (0.05 – 1  $\mu\text{m}$ ) sobre la superficie de la membrana porosa. Normalmente es necesario completar la reacción mediante un tratamiento térmico para producir entrecruzamiento entre ambos monómeros.

En la figura 6 se clasifican los procesos de fabricación de membranas atendiendo a su estructura y al mecanismo de separación. La versatilidad del método de inversión de fase permite su utilización en la formación de estructuras tanto simétricas como asimétricas. Asimismo se puede utilizar en la formación de membranas porosas, como base de las membranas compuestas y para obtener membranas densas que utilizan el mecanismo de disolución – difusión (Gonzálvez, 1998).



**Figura 6.** Estructura de membranas según método de producción.

Ejemplos son el ataque químico a trazas de ionización que solo es capaz de producir membranas porosas simétricas, o la utilización directa de películas poliméricas obtenidas por extrusión que constituyen por sí mismas membranas simétricas no porosas. Tanto en las membranas de ósmosis inversa como en las de nanofiltración se busca en la fabricación la obtención de estructuras lo más asimétricas posible, con vistas a aumentar el flujo de la membrana, estando los mecanismos selectivos limitados a una capa activa lo más pequeña posible. Ello es debido a la gran resistencia al flujo existente en estas dos técnicas. Las

membranas de ósmosis inversa son fabricadas hoy en día por el método de inversión de fase o por policondensación interfacial. Las membranas de nanofiltración se construyen con técnicas parecidas a las de las membranas de ósmosis inversa, aunque también es posible producirlas con técnicas propias de las membranas de ultrafiltración e incluso hacerlas inorgánicas (Larbot et al., 1997).

### **1.11 - Aplicaciones de las membranas.**

Las aplicaciones de los procesos de membrana son amplias y variadas, por ejemplo, los procesos que tienen como fuerza impulsora la presión, microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa, están ampliamente extendidos y pueden ser usados para concentrar un agente contaminante, o para producir agua purificada. También tienen aplicaciones importantes en la industria alimentaria. (Macanás, 2006)

Las membranas de los procesos como la pervaporación, permeación por vapor, separación de gases y membranas líquidas compiten con otros procesos separadores, ya que son procesos que pueden ser usados para extraer de forma selectiva un componente el cual puede ser valioso desde el punto de vista industrial o componentes con carácter contaminante que se pretenden eliminar.

El que se muestren como la tecnología más oportuna depende de lo adecuada que sea la membrana para el proceso global concreto donde intervienen, ya que la eficacia de los procesos basados en membranas dependen mucho del comportamiento de éstas frente a los fluidos del proceso. Por tanto, es de suma importancia conocer cómo afectan las condiciones de fabricación a las características de funcionamiento de la membrana, como se muestra en la tabla 3. Con este conocimiento, se estará en disposición de optimizar los procesos tanto desde el punto de vista económico como medioambiental (Gonzálvez, 1998).

**Tabla 3.** Aplicaciones de los procesos de membrana (Gonzálvez, 1998).

	<i>Hiperfiltración</i> ( <i>osmosis inversa</i> )	<i>Nanofiltración</i>	<i>Ultrafiltración</i>	<i>Microfiltración</i>
<b>Agua potable y medio ambiente</b>	Desalación de aguas salobres y marinas. Concentración de lixiviados y de efluentes químicos.	Potabilización. Desmineralización.	Efluentes de la industria papelera. Separación de emulsiones aceite-agua en metalurgia.	Eliminación de bacterias.
<b>Alimentación</b>	Concentración de zumos de frutas, azúcares y leche. Eliminación de alcohol. Concentrado de suero.	Concentrado y desmineralización de suero. Reducción de sales.	Industria láctea (leche, suero, queso). Concentración de proteínas. Eliminación de azúcar.	Esterilización de alimentos. Clarificación de bebidas.
<b>Industria.</b>	Concentración de sustancias. Agua ultra pura (Industria Electrónica)	Concentración y desalación de productos químicos.	Electro pintado textil (índigo). Farmacéuticas (enzimas, antibióticos, pirógenos)	Agua ultra pura (semiconductores). Esterilización de productos farmacéuticos. Análisis. Cultivo de células, biorreactores. Plasmaféresis, medicina.

Las membranas basadas en el acetato de celulosa pueden llegar a poseer buenas características para desalación debido a su alta permeabilidad al agua acompañada de una baja solubilidad para la sal. Sin embargo su resistencia química frente a los microorganismos y su estabilidad frente a la temperatura no son buenas. En contrapartida se trata de polímeros bastante baratos. En cambio las poliamidas presentan alta selectividad

hacia sales con un flujo menor que el acetato de celulosa, tienen sin embargo mayor resistencia química y bacteriana, salvo su gran sensibilidad hacia el cloro libre que degrada los grupos amido. (Macanás, 2006)

Por otra parte, la selectividad de las membranas de acetato de celulosa hacia las moléculas orgánicas es bastante baja, salvo hacia algunos carbohidratos; demandan bajos requerimientos de energía, puesto que no involucran un cambio de fase en función de la temperatura, constituyendo un proceso continuo que permite un control automático y una operación estable, ello implica bajos costos de mantenimiento, ya que el sistema tiene un mínimo de partes móviles, y es fácil de operar y mantener. Además tienen gran resistencia a ensuciarse, admiten cloro y presentan una microtextura lisa. (García Olmos, 2002).

El acetato de celulosa también mejora el comportamiento frente a la hidrólisis, lo cual se transforma en la posibilidad para trabajar con un rango amplio de pH; su caudal por unidad de superficie es más bajo, por lo que hay fabricantes que lo utilizan en membranas de fibra hueca para contrarrestar el bajo flujo.

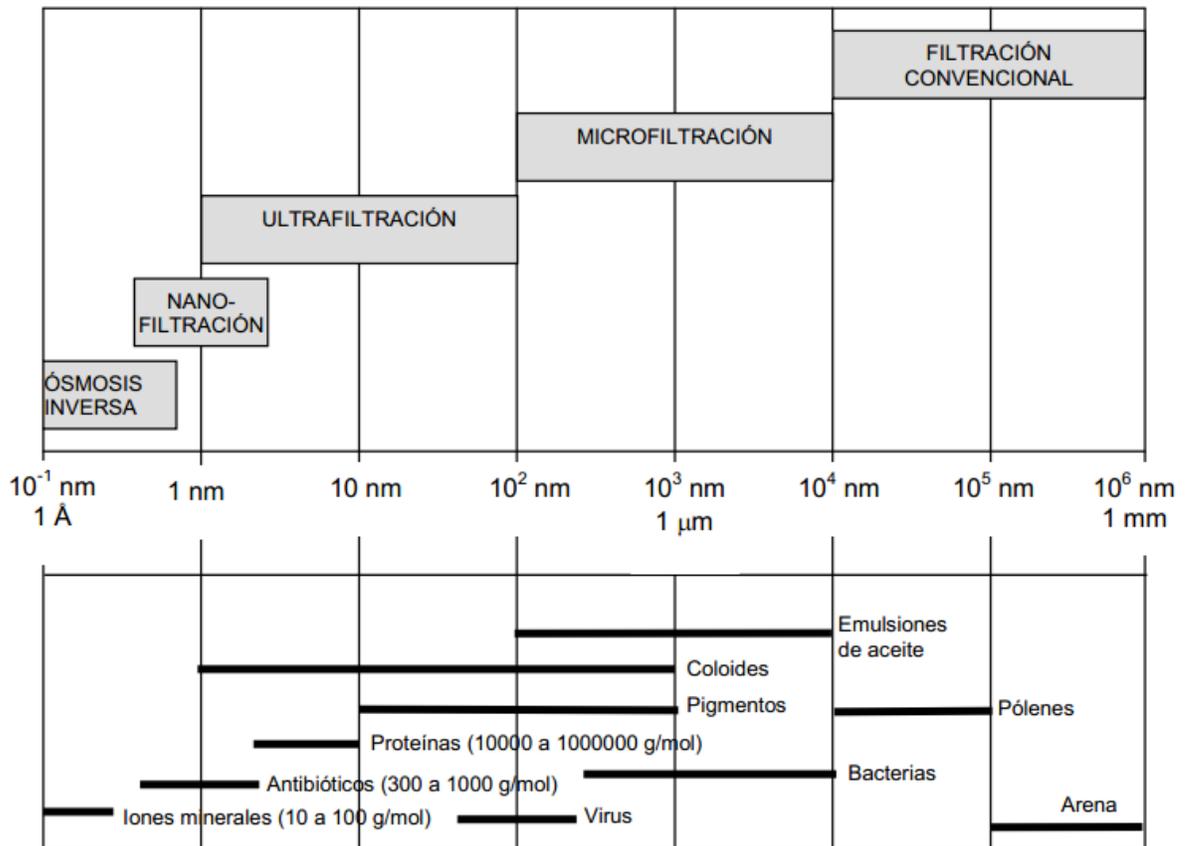
La ósmosis inversa puede ser considerada como el grado más avanzado de filtración que se ha inventado para la purificación del agua sin añadirle ninguna sustancia química.

El agua obtenida por ósmosis inversa es casi ideal. Se eliminan así, nitratos, pesticidas, bacterias, virus, microbios, amianto, herbicidas, cal, mercurio, plomo y otros metales, así como casi todo lo que está disuelto. La membrana de ósmosis inversa permite el mayor filtrado; ningún otro filtro llega hasta este nivel.

En los procesos de microfiltración y ultrafiltración el mecanismo de separación es por diferencia de tamaño, influyendo mucho el tamaño y distribución de poros de la membrana. En estos procesos la membrana ejerce un tamizado de las partículas dejando pasar en mayor grado a las más pequeñas que el tamaño de poro. En ambos procesos tiene mucha importancia la velocidad tangencial ya que tiene un efecto importante sobre el flujo de permeado obtenido (aumenta con la velocidad tangencial), especialmente en

microfiltración. La microfiltración es capaz de separar pequeñas partículas y la ultrafiltración macromoléculas.

En osmosis inversa- también conocida como hiperfiltración, el mecanismo de separación es el de disolución-difusión. Los componentes que constituyen el permeado deben tener cierta afinidad con el material de la membrana para “disolverse” en su estructura. De ahí que en osmosis inversa cobra más importancia el material de la membrana que en los dos procesos anteriores. La nanofiltración es un proceso intermedio entre la osmosis inversa y la nanofiltración, en la cual tanto la separación por tamaño como los mecanismos de disolución- difusión adquieren importancia. Ambos procesos son capaces de separar sales y solutos de bajo peso molecular. En ambos procesos no resulta tan decisivo como en los anteriores, el efecto de la velocidad tangencial; sin embargo, si lo es la presión osmótica y las membranas son menos permeables, debiéndose trabajar a valores superiores de presión para lograr que exista un flujo razonable de fluido desde la fase concentrada al permeado. En la figura 7 se presentan los diferentes niveles de separación, en los procesos gobernados por la presión.



**Figura 7.** Niveles de separación en los procesos gobernados por la presión.

Estos procesos tienen amplias aplicaciones, algunas de ellas han sido utilizadas desde hace tiempo atrás y actualmente tienen uso extendido.

## **II - DESARROLLO EXPERIMENTAL**

En el presente capítulo se describe la información correspondiente a los procedimientos experimentales utilizados para la obtención de las membranas de acetato de celulosa así como la caracterización de las mismas.

### **2.1 - Generalidades**

Los reactivos utilizados y las materias primas para la extracción de la celulosa, la acetilación, la preparación de la membrana y la caracterización son de tipo comercial y de fácil adquisición.

- Bagazo de caña de azúcar (*Saccharum officinarum*),
- Cascarilla de arroz (*Oryza sativa*)
- Bagazo de cascara de café (*Coffea arábica*)
- Anhídrido acético comercial
- Ácido sulfúrico
- Ácido acético glacial
- Acetona
- N,N-Dimetilformamida
- Agua potable y destilada

### **2.2 - Extracción de celulosa a partir de desechos agroindustriales**

#### **2.2.1 - Pretatamiento de la muestra**

La extracción de la celulosa del bagazo de caña de azúcar (*Saccharum officinarum*), cáscara de arroz (*Oryza sativa*) y cáscara de café (*Coffea arábica*) se realizaron por el método de Arceo (Arceo, 2009) con algunas modificaciones

A cada muestra se le realizó un pretratamiento de la siguiente manera: la materia prima se secó al sol y a estufa, para luego ser triturada; se le realizaron lavados con agua destilada para eliminar la mayor cantidad de azúcares en las muestras luego estas se secaron en estufa hasta peso constante.

### 2.2.2 - Extracción de celulosa

Para las pruebas preliminares se pesó la muestra, se depositó en un vaso de vidrio de 250 mL en donde se llevó a cabo la reacción; esta se trató con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 0.4% (v/v) durante una hora a 100°C con agitación constante, posteriormente se realizó un blanqueo con NaOCl al 20% (v/v), esta mezcla se agitó durante una hora a 28°C, se realizó una degradación alcalina con NaOH al 1% (v/v) con agitación durante 20 min a 28°C.

Posteriormente se añadió un buffer de acetato a pH 5 con agitación por 1 hora a 70°C. Nuevamente se blanqueó con NaOCl al 5% (v/v) y agitación por 30 min a 28°C, en cada paso se realizaron lavados con H<sub>2</sub>O destilada, se secó en estufa a 100°C durante 1 h. Por último la celulosa se depositó en bolsas de polietileno y se almacenaron hasta su uso.

## 2.3 - Caracterización de la celulosa.

### 2.3.1 – Solubilidad

Las pruebas de solubilidad se realizaron con 20 mg de muestra en 1 mL de solvente durante 24 horas a 25°C. Los solventes utilizados fueron: acetona, alcohol etílico, alcohol isopropílico, tolueno, benceno, tetracloruro de carbono, ácido sulfúrico concentrado, formaldehído, ácido acético, hidróxido de sodio.

### 2.3.2 - Contenido de humedad

Se pesaron 10 g de cada una de las muestras a analizar, bagazo de caña de azúcar, cascara de café y cascara de arroz. En un crisol de porcelana, previamente tarado, se introdujo en una estufa a 105 ± 3°C durante 2 horas, se enfrió durante 20 min, se pesó y de nuevo se llevó a la estufa por 2 horas, se enfrió y se pesó, se repitió hasta tener un peso constante, y por pérdida de peso se calculó el porcentaje de humedad

$$(1) \quad \% \text{ Humedad} = \frac{\text{Peso muestra inicial} - \text{Peso muestra seca}}{\text{Peso muestra inicial}} \times 100$$

### 2.3.3 - Análisis por espectroscopia infrarroja

Se pesó 1mg de celulosa mezclándolo con 100 mg de KBr, se pulverizó en un mortero y posteriormente se preparó la pastilla. Para el análisis de absorbancia al infrarrojo empleando

### 2.4 - Acetilación de la celulosa.

La acetilación de la celulosa se realizó por el método propuesto por Wittcoff (2008). Para la obtención de acetato de celulosa mediante acetilación homogénea.

Para la acetilación de la celulosa se utilizó como agente el anhídrido acético, con el objetivo de obtener una mayor sustitución y acelerar la reacción principal de esterificación, con ácido sulfúrico como catalizador. A este proceso se le realizaron modificaciones en base al método propuesto por Velasco (2005)

Se depositó la muestra pesada en un vaso de vidrio de 250 mL donde se llevó a cabo la reacción. Aparte, se preparó la mezcla de anhídrido acético y ácido sulfúrico en un baño con hielo debido al aumento de temperatura de ésta; se adicionó al vaso, se agitó hasta humectación completa de la muestra y se llevó a un baño de aceite termostatzado, previamente calentado, con agitación ocasional

Al terminar cada reacción, se dejó enfriar por unos minutos, luego se precipitó la muestra acetilada con agua, se dejó sedimentar por un día hasta que se formaron 2 capas, la capa líquida constituida por la mezcla ácida y la coloidal conteniendo el material esterificado; la capa líquida se extrajo con pipeta en su mayoría, luego se filtró el precipitado en un embudo, el proceso de lavado duró 3 días ya que se filtró a gravedad debido a que la muestra esterificada era de tipo coloidal, se continuó lavando hasta alcanzar un pH de 7 y se llevó a la estufa a 55°C hasta total sequedad. La muestra seca se maceró y se envasó en un porta muestra con tapa de rosca bien cerrado.

Las pruebas se iniciaron con un peso constante de 1g y una relación anhídrido acético y ácido sulfúrico (AA/AS) de volumen en mililitros de 15/4 a una temperatura de 70°C, por 5 horas, lo cual no dio cambio significativo (la muestra se descompuso por acción del exceso de ácido sulfúrico, por tanto se redujo el volumen 15/2 dejando las condiciones constantes. Esta reacción dio mejores resultado mostrando precipitación de un material blanco. Se tomaron estas cantidades de muestra y de mezcla anhídrido acético y ácido fosfórico para establecer las mejores condiciones de tiempo y temperatura para la reacción de acetilación, planteando una matriz como se muestra en la tabla 4.

**Tabla 4.** Matriz de la variación de temperatura y tiempo de reacción.

<b>T(h)</b>	<b>T(°C)</b>	<b>70</b>	<b>80</b>	<b>90</b>
<b>2</b>		A <sub>a1</sub>	A <sub>a2</sub>	A <sub>a3</sub>
<b>4</b>		<u>A<sub>b1</sub></u>	A <sub>b2</sub>	A <sub>b3</sub>
<b>6</b>		A <sub>c1</sub>	A <sub>c2</sub>	A <sub>c3</sub>

El primer subíndice indica: las pruebas realizadas en ese tiempo de exposición a diferente temperatura, y el segundo subíndice indica las pruebas realizadas a esa temperatura diferente tiempo.

Una vez establecidos los parámetros de tiempo y temperatura (A<sub>b1</sub> =4h y 70°C) se prosiguió a variar la relación de AA/AS, para verificar que la empleada en el procedimiento anterior era o no la mejor las variaciones estudiadas como se muestra en la tabla 5

**Tabla 5.** Matriz de la variación de cantidad de ácido sulfúrico y anhídrido acético.

<b>AS(ml)</b>	<b>AA(mL)</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>
<b>2</b>		B <sub>d1</sub>	<b>B<sub>d2</sub></b>	B <sub>d3</sub>
<b>3</b>		B <sub>e1</sub>	B <sub>e2</sub>	B <sub>e3</sub>
<b>4</b>		B <sub>f1</sub>	B <sub>f2</sub>	B <sub>f3</sub>

El primer subíndice indica: las pruebas realizadas a esa cantidad de AS (ácido sulfúrico) con diferente cantidad de AA (anhídrido acético) y el segundo subíndice: las pruebas realizadas a esa cantidad de AA y diferente cantidad de AS.

Se eligió la reacción que mostró un mejor producto ( $B_{d2} = AA/AS = 15/2$ ) luego de determinadas las condiciones de reacción se planteó el reducir el tiempo de reacción por calentamiento sometiendo a la mezcla a un calentamiento por medio de microondas como se muestra en la tabla 6.

Utilizando 2 g de celulosa 4 mL de  $H_2SO_4$  y 30 mL de anhídrido acético

**Tabla 6:** Matriz de la variación de tiempo de exposición al microondas y la potencia del reóstato.

Muestra	Tiempo (s)	Temperatura (°C)	Potencia (W)
1	30	140	900
2	20	108	900
3	10	124	720
4	10	125	720
5	20	132	720
6	30	74	800
7	20	82.8	800
8	40	116	800

Se hizo variar la potencia en Watts del microondas.

Se utilizaron para estas pruebas 2 g de celulosa ya que era mayor cantidad de muestras para establecer los diferentes parámetros.

Las primeras muestras que tuvieron temperaturas mayores a  $80^{\circ}C$  se quemaron por el exceso de temperatura, se observó una coloración café oscuro la muestra 6 ( $6 = 30 \text{ s} = 74^{\circ}C = 800 \text{ W}$ ) fue la que dio la coloración cristalina café y al agregar agua destilada se observó el precipitado blanco. Luego de determinadas las condiciones de reacción definiendo la potencia del microondas se planteó la variación del tiempo de exposición como se muestra en la tabla 7.

Utilizando 2 g de celulosa 4 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 30 mL de anhídrido acético y 800W

**Tabla 7:** Matriz de la variación modificando los tiempos de calentamiento.

Nº	Tiempo (s)	Temperatura (°C)
1	45	124
2	40	89.1
3	35	84.6
4	<b>30</b>	<b>76.1</b>
5	<b>25</b>	<b>71.6</b>
6	<b>20</b>	<b>65.0</b>
7	15	46.4
8	10	38.0
9	30	93.0
10	<b>25</b>	<b>74.0</b>
11	<b>25</b>	<b>73.0</b>

Las muestras 1, 2, 3 y 9 tuvieron sobre calentamiento, hubo un exceso de exposición al microondas, las muestras 7 y 8 no tuvieron reacción 4, 5, 6, 10 y 11 fueron las que dieron mejor producto. Por tanto el tiempo de exposición de mejor rendimiento son 25 S Modificando la cantidad de ácido y el tiempo de exposición de 20 y 25S. Mezcla 0.5g de celulosa 7.5mL de anhídrido a 800 W como se muestra en la tabla 8.

**Tabla 8.** Matriz de la variación modificando la cantidad de ácido sulfúrico y el tiempo de reacción.

Nº	Ácido Sulfúrico (ml)	Tiempo (s)	Temperatura (°C)
<b>M<sub>a1</sub></b>	0.25	20	61
<b>M<sub>a2</sub></b>	0.25	25	63
<b>M<sub>b1</sub></b>	0.50	20	54
<b>M<sub>b2</sub></b>	0.50	25	60
<b>M<sub>c1</sub></b>	<b>0.75</b>	<b>20</b>	<b>79</b>
<b>M<sub>c2</sub></b>	0.75	25	90
<b>M<sub>d1</sub></b>	<b>1.00</b>	<b>20</b>	<b>74</b>
<b>M<sub>d2</sub></b>	<b>1.00</b>	<b>25</b>	<b>72</b>
<b>M<sub>f1</sub></b>	1.25	20	56
<b>M<sub>f2</sub></b>	1.25	25	46
<b>M<sub>g1</sub></b>	1.50	20	55
<b>M<sub>g2</sub></b>	1.50	25	62
<b>M<sub>h1</sub></b>	1.75	20	88
<b>M<sub>h2</sub></b>	1.75	25	64

El primer subíndice en letras muestra las diferentes cantidades de catalizador empleado, el segundo subíndice en números indica los diferentes tiempos de exposición a una misma cantidad de catalizador.

Los tubos **M<sub>c1</sub>**, **M<sub>d1</sub>** y **M<sub>d2</sub>** (**M<sub>c1</sub>**= AS 1.50 ml = AA 15 ml= T 20s =T 79°C = P 800 W= Celulosa 1g), (**M<sub>d1</sub>**= AS 2.0 ml = AA 15 ml= T 20 s =T 74°C = P 800 W= Celulosa 1g), (**M<sub>d2</sub>**= AS 2.0 ml = AA 15 ml= T 25 s =T 72°C = P 800 W= Celulosa 1g)

Una vez determinadas las condiciones de reacción para la esterificación de las muestras de interés se procedió de la siguiente manera: una relación de AA/AS de 15/2 un tiempo de exposición al microondas de 20 s y una potencia de 800 W.

Una vez optimizado el proceso de obtención del acetato de celulosa las muestras se dejaron sedimentar por 2 días, hasta observar la separación de fases, una líquida de color naranja y

una sólida blanca donde se contenía el acetato de celulosa, se filtró en un embudo buchner, se dejó secar a temperatura ambiente y luego en estufa a 100°C.

Por último, se realizó el proceso de purificación de la muestra, se tomaron 5 g de acetato de celulosa y se disolvieron completamente en acetona, se pasó por un filtro con placa de vidrio fritado, el filtrado se depositó en un vaso de vidrio y se dejó evaporar hasta completa sequedad quedando el acetato de celulosa libre de impurezas procedentes de la esterificación, este polvo blanco se llevó a la estufa por 1 h a 100°C.

## **2.5 - Caracterización de la celulosa**

### 2.5.1 - Solubilidad

Se disolvieron 0.02 g de muestra en 1 mL de solvente durante 24 h a una temperatura de 25°C. Los solventes utilizados fueron: acetona, alcohol etílico, alcohol isopropílico, tolueno, benceno, tetracloruro de carbono, ácido sulfúrico concentrado, formaldehído, ácido acético, hidróxido de sodio.

### 2.5.2 - Análisis por espectroscopia infrarroja.

Los espectros infrarrojos de los polímeros fueron realizados en el Laboratorio de Instrumental de la Escuela de Química de la Universidad de El Salvador, con un equipo ThermoNicolet modelo avatar 330 FT-IR. Este equipo permite trabajar en el IR medio ( $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ) y dispone de un detector de sulfato de triglicina deuterado (DTGS). El almacenamiento de datos se efectúa en un ordenador. Los espectros se obtuvieron con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ , y corresponden al promedio de 40 barridos en una muestra sólida de polímero en Bromuro de potasio. Para el análisis se pesó 1mg de muestra, se mezcló con 100 mg de KBr, se pulverizó en un mortero y, posteriormente se preparó la pastilla.

### 2.5.3 - Medida de la Viscosidad

Para la determinación del peso molecular promedio viscoso se preparó en un balón volumétrico de 25 mL la disolución de acetato de celulosa con una concentración de  $1 \times 10^{-2}$  g/ml utilizando acetona como disolvente.

Se determinó la densidad de la disolución, necesaria para los cálculos de la viscosidad intrínseca, empleando un viscosímetro capilar tipo Ubbelohde, equipado con un baño termostático, con capacidad de regular la temperatura en  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ .

Se determinaron los tiempos de caída para la acetona pura, introduciendo 8 ml en el viscosímetro, realizando 7 repeticiones.

Se tomaron 8 ml de solución de acetato de celulosa, introduciéndolos al viscosímetro para medir su tiempo de caída, luego se procedió a la primera disolución agregando 1 mL de acetona y midiendo su tiempo de caída. Se continuó agregando 1 mL, 2 mL, y 2 mL, para seguir diluyendo. En cada caso se tomaron 5 medidas de tiempo de caída.

Con los datos obtenidos se determinó la viscosidad relativa y viscosidad específica del polímero a cada concentración estudiada, y a partir de la viscosidad intrínseca, que es la magnitud que interesa, para determinar el peso molecular promedio viscoso del polímero, tal como se explica en los anexos I

## **2.6 - Síntesis de membranas de acetato de celulosa por el método de inversión de fase por inmersión- precipitación aptas para osmosis inversa.**

La síntesis de las membranas se realizó siguiendo el método propuesto por José González (González, 1998) con algunas modificaciones

### 2.6.1 - Disolución del polímero

Se preparó una disolución del polímero (no necesariamente desecado) en acetona, en un Erlenmeyer aplicando agitación magnética, el tiempo requerido es inferior a media hora, un tiempo bajo debido a la poca concentración en polímero empleada.

#### 2.6.2 - Filtración de partículas insolubles.

Se realizó una filtración al vacío de la mezcla del polímero para evitar impurezas

#### 2.6.3 - Coagulación del polímero en agua destilada

El polímero filtrado se vertió lentamente sobre un recipiente con agua destilada para que el polímero coagulara y progresivamente adquiriera consistencia, manteniendo una agitación suave para que no se formasen grumos. El coagulado se mantuvo durante una hora. Pasado este tiempo se cambió el agua del recipiente y se mantuvo unas 24 horas para extraer los hilos del disolvente, se lavó con agua destilada y se dejó secar sobre papel filtro.

#### 2.6.4 - Secado de los polímeros en el horno

El producto coagulado se mantuvo en estufa a 40°C durante 24 horas. Ya seco se dejó en un recipiente hermético para su conservación.

#### 2.6.5 - Mezclas de los componentes

La solución de acetato de celulosa empleada para elaboración de las membranas contenía la composición siguiente:

25% en peso de acetato de celulosa

30% en peso de formamida

45% en peso de acetona

La mezcla se dejó madurar por un periodo de 30 min con agitación magnética suave para asegurar una buena o completa disolución de todo el polímero. La mezcla de polímero se

guardó debidamente tapada, rotulada, fuera de la acción de la luz y en un lugar no expuesto a altas temperaturas.

## **2.7 - Preparación de membranas**

### 2.7.1 – Deposición

La solución se vierte sobre una base plana

### 2.7.2 - Etapa de evaporación

En esta etapa se consideró el “tiempo de evaporación” que comenzó a contar desde el instante en que se terminó de aplicar el polímero sobre la placa; el tiempo de evaporación mínima fue de 90 a 120 segundos para permitir homogeneidad de la membrana; se dejó secar a la atmosfera manteniendo las condiciones de laboratorio manteniendo una temperatura de 25°C y evitando las corrientes de aire.

### 2.7.3 - Etapa de coagulación

En una bandeja se preparó un baño con agua destilada a 20°C manteniéndola en agitación constante para homogenizar la temperatura durante el proceso. En este baño se sumergió la placa conteniendo el polímero durante 5 minutos que es el tiempo destinado para la coagulación, considerando el tiempo desde el instante que entra al baño

### 2.7.4 - Tratamiento de conservación

Durante 15 min se sumergió la membrana en un baño cuya composición es:

5% en peso de ácido acético glacial

30% en peso de Tritón X 100 y

65% en peso de agua

### 2.7.5 - Almacenamiento

Las membranas se almacenaron en bolsas con cierre hermético con suficiente disolución acuosa de formaldehído al 4% debido a que las membranas son sensibles a la acción bacteriana.

Se añadió una pequeña cantidad de glicerina para impedir que las membranas se dessequen en contacto con el aire y así facilitar su manipulación de esta manera se mantendrán elásticas durante más tiempo

## **2.8 Caracterización de la membrana.**

### 2.8.1 - Análisis por Conductimetría

Para comprobar la funcionabilidad de la membrana, se preparó una solución de concentración conocida de solución patrón en agua, esta solución fue filtrada sobre la membrana de acetato de celulosa obtenida por el método de inversión de fase

Para el análisis de la conductimetría se utilizaron las mismas soluciones patrón que en el análisis de hierro, tanto la solución A como las soluciones B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>, bajo las mismas condiciones (ver tabla 9).

Se midió la conductividad eléctrica por medio de un conductivímetro Amel Model 133, utilizando para su calibración un estándar TDS de 692ppm de NaCl 1413 $\mu$ s/cm. (ver anexo II)

### 2.8.2 - Determinación fotométrica de hierro en agua

Para comprobar la funcionabilidad de la membrana, también se comprobó mediante determinación fotométrica UV-VIS. Se preparó una solución de concentración conocida de

patrón de hierro ( $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,) en agua, se filtró sobre la membrana de acetato de celulosa, posteriormente se analizó para determinar la concentración de hierro de esa manera poder comprobar que la membrana logró retener iones, para lo cual se realizó una curva de calibración con soluciones patrón de hierro de concentración conocida.

La curva de calibración realizada de la siguiente manera: (Ver anexo III)

a) Soluciones

Se disolvieron 0.1g de 1,10-fenantrolina en 100mL de agua desionizada en caliente. Se disolvieron 10g de hidroxilamina en 100mL de agua desionizada, luego se disolvieron 10g de acetato de sodio en 100mL de agua desionizada.

b) Preparación de solución patrón.

- Se preparó la disolución patrón de Fe (II) a 100 ppm con  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , y a partir de ésta se preparó una disolución de 10 ppm de Fe (II).
- En un balón volumétrico se preparó una disolución a 2ppm de Fe (II) mezclando 2 ml de la disolución estándar de hierro, 0.4 ml de la de hidroxilamina, 0.8 ml de la 1,10-fenantrolina y 2 ml de acetato de sodio

c) Selección de la longitud de onda

- Se realizó un barrido espectrofotométrico, en el intervalo de longitudes de onda 250-900 nm para medir la absorbancia de la solución que contenía el complejo de hierro de interés.
- Se seleccionó la longitud de onda en la que la disolución presentó la mayor absorbancia, con un valor de 509 nm
- Se realizaron 30 medidas de la absorbancia a la longitud de onda de absorción máxima.

Determinación de Concentración de la muestra desconocida a través de la curva de calibración normal

a) Medición de absorbancia

- Se prepararon disoluciones patrones de diferente concentración aforando en balones de 10 mL, de acuerdo a la tabla 9.
- Se colocó la muestra en las celdas de cuarzo y se midió la absorbancia de cada una a la longitud de onda máxima.
- Se inició midiendo la absorbancia del blanco frente a agua destilada hasta llegar a la disolución de mayor concentración frente al blanco.

**Tabla 9.** Preparación de soluciones para la curva de calibración para el análisis de  $\text{Fe}^{+2}$

<b>Disoluciones Patrón</b>	<b>Blanco</b>	<b>0.1ppm</b>	<b>0.2ppm</b>	<b>0.3ppm</b>	<b>0.6ppm</b>	<b>1ppm</b>	<b>2ppm</b>
Dsln. 10ppm Fe (II)	0.0 mL	0.1 mL	0.2 mL	0.3 mL	0.6 mL	1 mL	2.0 mL
Hidroxilamina	0.4 mL	0.4 mL	0.4 mL				
1,10-Fenantrolina	0.8 mL	0.8 mL	0.8 mL				
Acetato de sodio	2.0 mL	2.0 mL	2.0 mL				

### III - RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 - Extracción de celulosa a partir de desechos agroindustriales

La extracción de la celulosa del bagazo de caña de azúcar (*Saccharum officinarum*), cáscara de arroz (*Oryza sativa*) y cáscara de café (*Coffea arábica*) fue realizada por el método de Arceo (Arceo 2009)



**Figura 8.** Cáscara de arroz (*Oryza sativa*) cáscara de café (*Coffea arábica*) bagazo de caña de azúcar (*Saccharum officinarum*), sin tratar.

Cada muestra se lavó con agua para eliminar la mayor cantidad de azúcar, luego se trituro y se llevó a la estufa hasta sequedad total y peso constante

El blanqueamiento de la celulosa en las diferentes muestras mostró un cambio en la coloración de la muestra; en el caso del bagazo de caña de azúcar la celulosa obtenida tenía una coloración mucho más clara, esto debido a la eliminación de todos los agentes adicionales que contiene el bagazo de caña de azúcar como se muestra en la figura 9.



a)

b)

**Figura 9.** a) Bagazo de caña de azúcar (*Saccharum officinarum*) b) Bagazo de caña luego del blanqueamiento con NaOCl.

Una de las principales razones del cambio en la apariencia de la celulosa es la eliminación de la lignina ya que es uno de los compuestos principales de los desechos agroindustriales junto con la celulosa, la lignina le da tonalidad café similar al color natural de la madera

En la cascara de café el cambio fue drástico, la coloración de la celulosa extraída era blanca amarillenta con una consistencia muy suelta como se muestra en la figura 10.



**Figura 10.** Extracción de la celulosa de la cáscara de café (*Coffea arábica*)

Al comparar la extracción de celulosa de las diferentes muestras podemos observar por la figura 11, donde las diferentes tonalidades de la celulosa, en función de la materia prima, evidenciando la mejor apariencia con el bagazo de caña.



Bagazo de caña de azúcar

Cascara de Arroz

Cascara de café

**Figura 11.** Extracción de la celulosa del bagazo de caña de azúcar (*Saccharum officinarum*), cáscara de arroz (*Oryza sativa*) y cáscara de café (*Coffea arábica*) (de izquierda a derecha)

Los rendimientos obtenidos en la obtención de la celulosa a partir de los diferentes desechos agroindustriales los encontramos en la tabla 10

**Tabla 10.** Porcentaje de obtención de celulosa a partir de desechos agroindustriales

MUESTRAS	PESO I (g)	PESO F (g)	PORCENTAJE (%)
M <sub>CA1</sub>	15,0015	7,3313	52
M <sub>CA2</sub>	15,0022	7,1556	51
M <sub>CA3</sub>	15,0016	7,3427	52
M <sub>GA1</sub>	15,1026	6,9367	46
M <sub>GA2</sub>	15,0008	6,8751	46
M <sub>GA3</sub>	15,0983	6,6523	44
M <sub>CC1</sub>	20,0342	8,2453	41
M <sub>CC2</sub>	14,9996	6,1416	41

La tabla 10, indica que el desecho agroindustrial que da mayor porcentaje de rendimiento es el bagazo de caña de azúcar (*Saccharum officinarum*); debido a esto, a la coloración y su

consistencia, asociado a la eliminación de lignina, fue este sustrato utilizado para la posterior obtención de acetato de celulosa.

### 3.2 - Caracterización de la celulosa.

#### 3.2.1 - Contenido de humedad

Los resultados obtenidos en las pruebas de humedad de los materiales celulósicos se registran en la siguiente tabla 11.

**Tabla 11.** Contenido de humedad de las materias primas.

<b>Muestra</b>	<b>% Humedad</b>
Bagazo de caña de azúcar	<b>4.15 ± 0.05</b>
Cascara de café	<b>4.56 ± 0.17</b>
Cascara de arroz	<b>4.37 ± 0.10</b>

Presentando la muestras de celulosa proveniente del bagazo de caña de azúcar un menor contenido de humedad en comparación con las otras muestras de celulosa obtenidas.

#### 3.2.2 - Solubilidad

Debido a que la celulosa es insoluble en todos los disolventes comunes como alcoholes esterres, aldehídos, alcanos, entre otros, era de esperar que las muestras de celulosa extraídas de los diferentes desechos agroindustriales, estudiados en esta investigación, tuvieran un comportamiento similar al de la celulosa pura, presentando solubilidad en ácido sulfúrico concentrado e insolubilidad en los demás solventes utilizados, la Tabla 12 muestra la prueba de solubilidad de la celulosa extraída del bagazo de caña de azúcar.

**Tabla 12.** Solubilidades del material celulósico en varios solventes.

<b>Solvente</b>	<b>Celulosa</b>
<b>Acetona</b>	I
<b>Alcohol Eílico</b>	I
<b>Alcohol Isopropílico</b>	I
<b>Tolueno</b>	I
<b>Benceno</b>	I
<b>Tetracloruro de Carbono</b>	I
<b>Ácido Sulfúrico concentrado</b>	S
<b>Formaldehido</b>	I
<b>Ácido acético</b>	I
<b>Hidróxido de sodio</b>	I

S= Soluble, I= Insoluble.

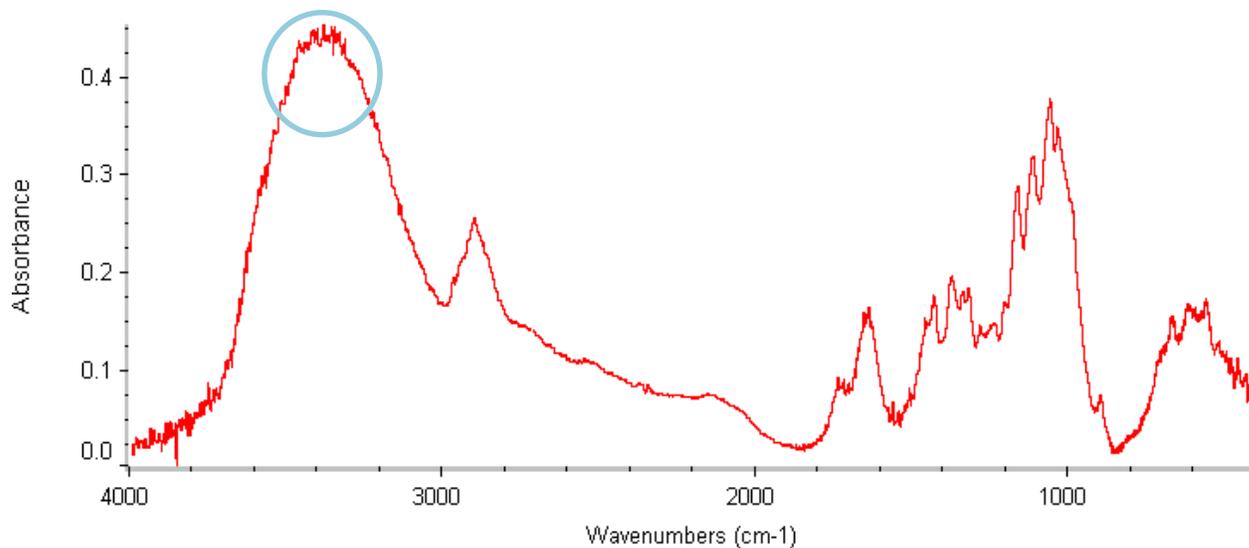
### 3.2.3 - Análisis por espectroscopia Infrarroja

Un espectro IR se obtiene al pasar radiación a través de una muestra y determinar que fracción de esta radiación incidente ha sido absorbida. La energía particular a la que aparece cada pico en un espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula.

Como en otros procesos de absorción de radiación electromagnética, la interacción de la radiación infrarroja con la materia provoca en ésta alguna alteración que guarda relación con cambios en el estado vibracional de las moléculas. El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y por tanto característica de ésta molécula. El espectro IR se puede usar como “huella dactilar” en la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia.

En el espectro de infrarrojo, aparece una banda de absorción fuerte y ancha en una frecuencia de 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  (circulo azul,) ver figura 12, banda característica para polímeros con sistemas de enlaces de hidrogeno, todos los espectros tomados son similares

en las bandas principales, lo que muestra que todos los materiales que se trabajaron están compuestos de celulosa en su mayoría.

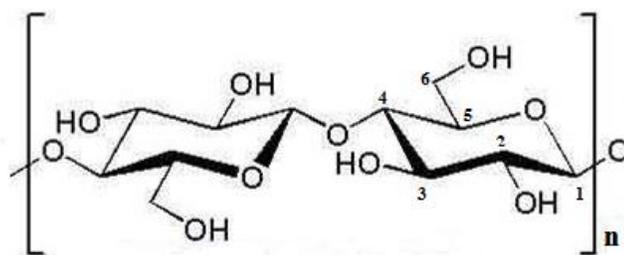


**Figura 12.** Espectro IR de la celulosa

Entre 1755-1745  $\text{cm}^{-1}$  se presenta una banda débil asociada con la vibración de alargamiento del C=O de impurezas no celulósicas en los espectros de todas las muestras, a excepción de la celulosa microcristalina, en la que por razones obvias, no se observa esta banda; en la tabla 13 se muestra el análisis de los diferentes picos de la muestra de celulosa.

**Tabla 13.** Observaciones de las principales bandas de los espectros IR de los residuos celulósicos

Grupo de origen	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Observaciones	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )
-O-H	3600-3200	Banda ancha y fuerte (alargamiento), grupos alcoholes en polímeros (ver figura 9)	3420
-C-H	3000-2000	Banda de mediana intensidad (alargamiento)	2920
-C=O	1755-1745	Vibración de tensión (alargamiento)	1750
CH <sub>2</sub> OH	1430	Deformación vibracional	1400
-C=O	1160-1025	Frecuencia del anillo (alargamiento del C=O deformación del C-OH)	1160
-C-O-C	1119	Alargamiento antisimétrico del anillo	1113



**Figura 13.** Estructura de la celulosa.

### 3.3 - Acetilación de la celulosa

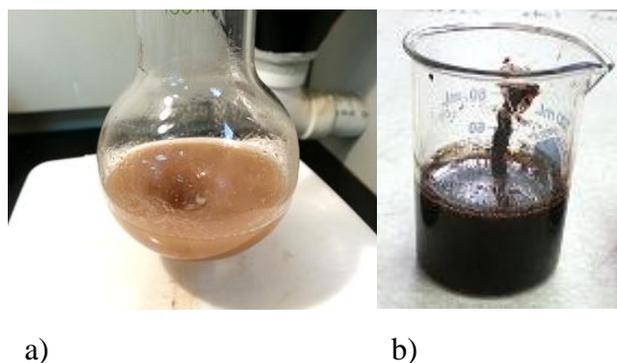
La acetilación de la celulosa se realizó por el método propuesto por Wittcoff (2008). Para la obtención de acetato de celulosa mediante acetilación homogénea.

En las pruebas preliminares se determinaron la temperatura y tiempo de reacción, según el procedimiento descrito en la metodología.

Se acetiló el material celulósico proveniente del bagazo de caña de azúcar según el procedimiento descrito en el capítulo 2, con las condiciones de reacción que se determinaron en las pruebas preeliminares las cuales son: 1g de celulosa y una relación de anhídrido acético y ácido sulfúrico de volumen en ml de 15/2 a una temperatura de 70 °C por 4 horas.

Los parámetros se modificaron cuando se realizaron las pruebas con calentamiento por microondas siendo estos: 1g de celulosa y una relación de anhídrido acético y ácido sulfúrico de 15/2, con un tiempo de exposición al microondas de 20 s y una potencia de 800W.

La figura 14 muestra como la mezcla de celulosa, anhídrido acético y ácido sulfúrico se transforma luego del calentamiento.



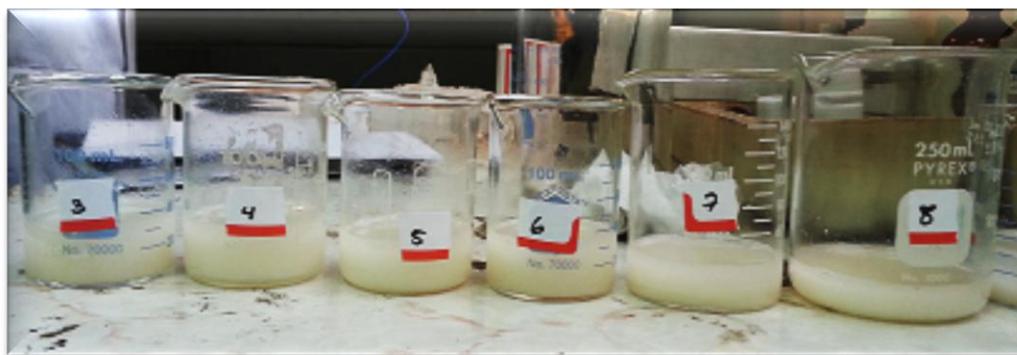
**Figura 14.** Proceso de esterificación de la celulosa, con anhídrido acético utilizando como catalizador el Ácido Sulfúrico a) antes del calentamiento b) después del calentamiento.

La figura 15 muestra las diferentes soluciones luego de ser sometidas a radiación por microondas. Se observó el cambio físico que sufren los materiales celulósicos después de la reacción de esterificación notándose una solución espesa de color oscuro



**Figura 15.** Proceso de esterificación de la celulosa, con anhídrido acético utilizando como catalizador el Ácido Sulfúrico

El proceso de acetilación se concluyó con la hidrólisis del triacetato de celulosa obtenido, transformándose en acetato de celulosa como se muestra en la imagen 16 y 17.



**Figura 16.** Proceso de hidrólisis parcial del triacetato en muestras sometidas a microondas



**Figura 17.** Proceso de hidrólisis parcial del triacetato de celulosa (en forma de copos).

Las muestras se dejaron sedimentar hasta que se formaron dos capas, las cuales después de 2 días se filtraron, se dejó secar la muestra hasta sequedad, se llevó al horno por una hora a una temperatura de 100°C, luego ésta se purificó disolviéndola en su totalidad en acetona, se filtró en un embudo de vidrio fritado para eliminar cualquier tipo de impurezas que hayan podido quedar de la esterificación.

**Tabla14.** Porcentajes de rendimiento de la obtención de acetato de celulosa.

<b>Muestra de celulosa (g)</b>	<b>Acetato de celulosa Purificado (g)</b>	<b>Rendimiento %</b>
5,001	4,4088	<b>88</b>
5,000	4,2756	<b>86</b>
5,002	4,3516	<b>87</b>

El acetato de celulosa purificada, obtenida a partir del bagazo de caña de azúcar dio buenos resultados en su rendimiento; el máximo rendimiento obtenido fue de un 88%.

### **3.4 - Caracterización del Acetato de celulosa**

#### **3.4.1 - Solubilidad**

Debido a que el acetato de celulosa es insoluble en muchos de los disolventes comunes como alcoholes esteres, aldehídos, alcanos, entre otros era de esperar que los materiales aquí estudiados tuvieran un comportamiento similar al del acetato de celulosa reportada, presentando solubilidad en ácido sulfúrico concentrado, ácido acético y acetona e insolubilidad en los demás solventes utilizado. La tabla 15 muestra la prueba de solubilidad del acetato de celulosa sintetizada a partir de la celulosa extraída del bagazo de caña de azúcar.

**Tabla 15.** Solubilidades del producto acetilado

<b>Solvente</b>	<b>Acetato de Celulosa</b>
<b>Acetona</b>	S
<b>Alcohol Eílico</b>	I
<b>Alcohol Isopropílico</b>	I
<b>Tolueno</b>	I
<b>Benceno</b>	I
<b>Tetracloruro de Carbono</b>	I
<b>Ácido Sulfúrico concentrado</b>	S
<b>Formaldehido</b>	P
<b>Ácido acético</b>	S
<b>Hidróxido de sodio</b>	I

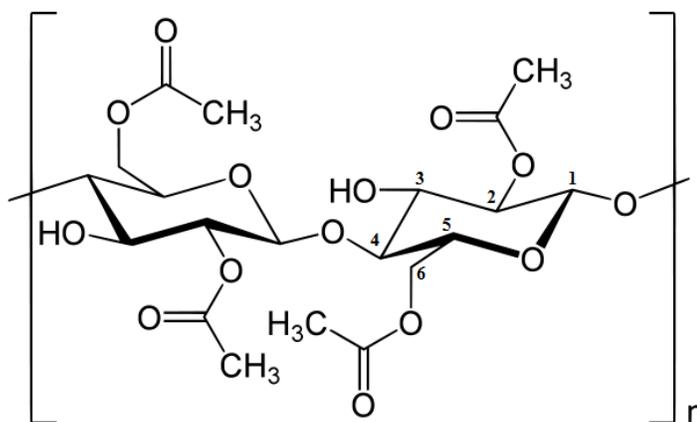
S= soluble, P= parcialmente soluble I= insoluble.

Los resultados muestran claramente que el material sufrió modificación en su estructura debido al cambio en las solubilidades mostradas antes y después de la reacción de esterificación, así pues la solubilidad en acetona asegura un grado de sustitución de los materiales acetilados.

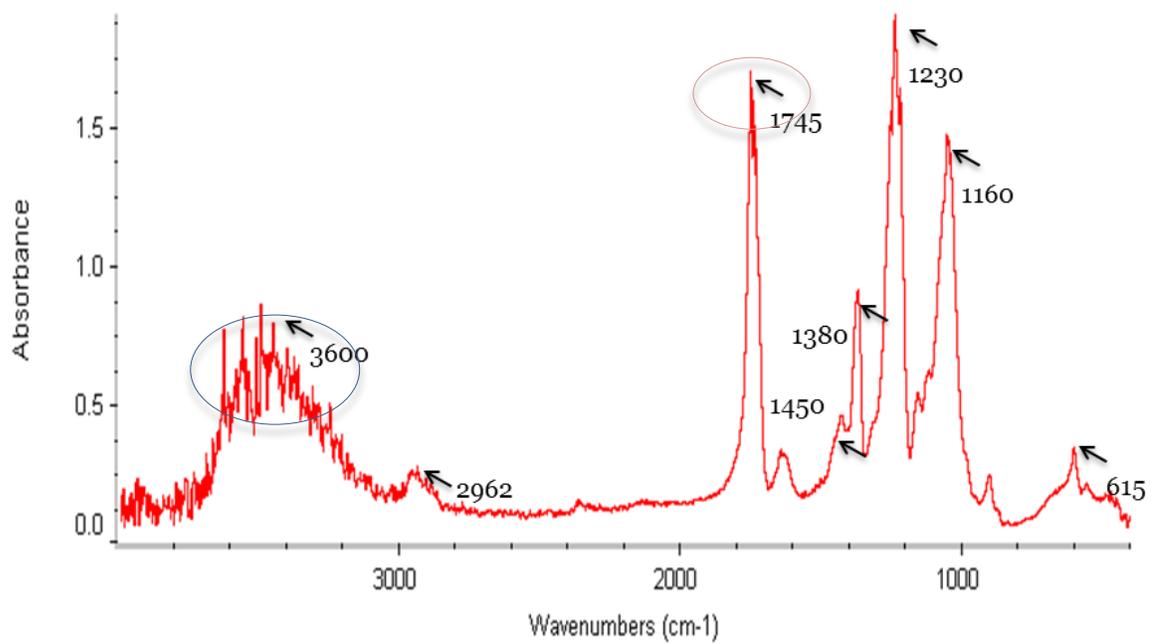
#### 3.4.2 - Análisis por espectroscopia infrarroja.

El material acetilado presenta un espectro infrarrojo en los que se observa como constante en todos ellos una disminución (en comparación con los espectros IR de los materiales sin acetilar) en la banda de absorción de 3600-3200cm<sup>-1</sup> (círculo azul) correspondiente a las vibraciones de hidrógenos de compuestos polihidroxilados, lo cual se genera debido a la disminución de grupos OH presentes en la cadena polimérica y a la reducción del tamaño de esta. Además entre 615-580 cm<sup>-1</sup> se encuentra la banda característica de grupos de acetato (ver figura 18 carbono 2 y 6), así como también aparece en todos ellos una banda de absorción característica de grupos acetato, aguda y de intensidad fuerte, entre 1755-1745 cm<sup>-1</sup> (círculo rosa, figura 19) de la vibración del C=O, una banda entre 1380-1370 cm<sup>-1</sup> perteneciente a la deformación simétrica del C-H, en 1230 ± 10cm<sup>-1</sup> y una banda

correspondiente a la vibración de tensión del enlace C-O; todas ellas típicas del grupo acetilo. (Ver figura 10 carbonos del grupo acetilo),



**Figura 18.** Estructura del acetato de celulosa.



**Figura 19.** Espectro IR del acetato de celulosa

**Tabla 16.** Observaciones de las principales bandas de los espectros IR de los productos acetilados.

<b>Grupo de origen</b>	<b>Frecuencia (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Observaciones</b>	<b>Frecuencia (cm<sup>-1</sup>)</b>
-OH	3600-3200	Enlaces de H en compuestos polihidroxiados (alargamiento)	3560
-OH	2962±10	Banda ancha y difusa, típica de sistemas enólicos tales como esterés	2960
-CH <sub>3</sub>	1450±20	Deformación simétrica del CH	1430
O(C=O)CH <sub>3</sub>	1380-1370	Deformación simétrica del CH	1370
-C=O	1755	Vibración de tensión (alargamiento)	1750
-C-O-	1230±10	Vibración de tensión del enlace C-O (alargamiento del grupo acetilo)	1230
-C-O-	1164	Frecuencias de anillo (alargamiento C-O y/o deformación C-H)	1160
-C-O-	1160-1025	Vibración (alargamiento)	1050
Acetato	615-580	Banda característica	603

Todos los espectros de los productos acetilados en este trabajo muestran gran similitud con los espectros encontrados en la literatura que han sido obtenidos de la acetilación de materias primas provenientes de otras fuentes de celulosa como: algodón nativo, bagazo de caña de azúcar, fibras de planta de banano y fibras de lino (ver anexo IV)

#### 3.4.3 - Análisis viscosimétrico del acetato de celulosa

Los resultados obtenidos en la aplicación de la técnica de viscosimetría capilar para la determinación de la masa molecular del acetato de celulosa se muestran en la tabla 17; en la misma se resumen los tiempos de caída (t) para las disoluciones del polímero disolvente seleccionado a 23°C. Se utilizó un viscosímetro de Ubbelohde como se muestra en la figura 20.

**Tabla 17.** Tiempos de caída para cada disolución.

Temperatura 23°C		Viscosímetro de Ubbelohde				
Soluciones	Solvente	C1	C2	C3	C4	C5
t/s	76,150	114,855	105,430	99,565	97,615	95,820
	76,265	114,560	105,545	99,945	97,570	95,780
	76,425	114,305	105,470	99,860	97,640	95,885
	75,965	114,420	105,445	99,915	97,720	95,770
	76,390	114,510	105,280	99,840	97,675	95,810
<b>Promedio</b>	<b>76,239</b>	<b>114,53</b>	<b>105,434</b>	<b>99,825</b>	<b>97,644</b>	<b>95,813</b>



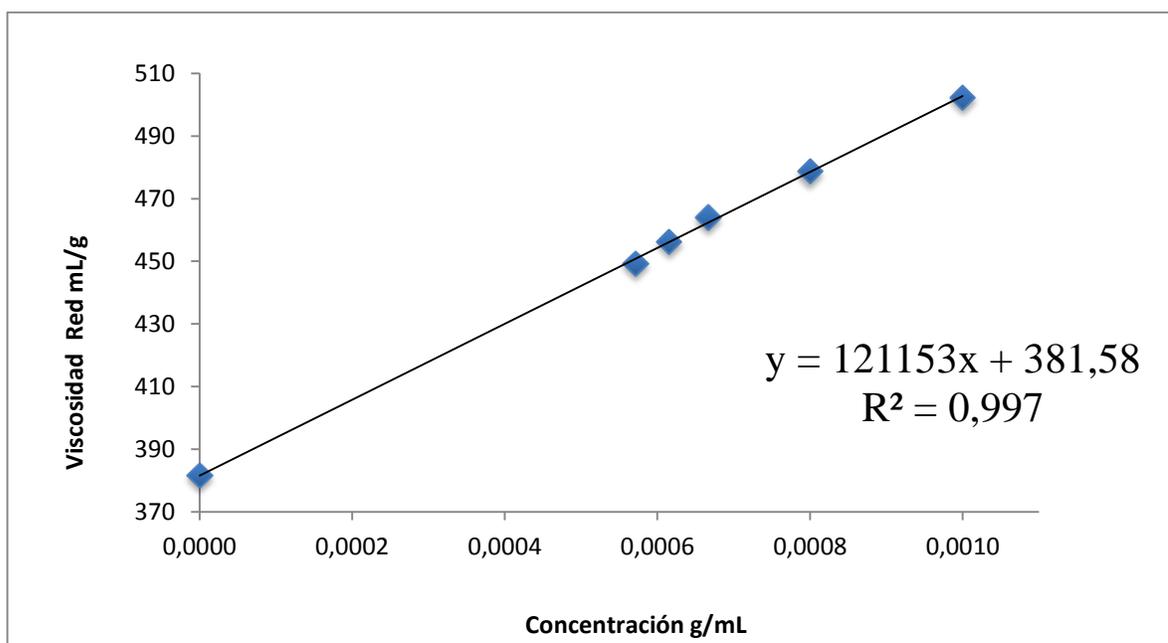
**Figura 20.** Viscosímetro de Ubbelohde

Los parámetros viscosimétricos calculados a partir de estos resultados se pueden observar en la tabla 18

**Tabla 18.** Análisis viscosimétrico de el acetato de celulosa, a 23°C en acetona

Solución	Concentración (g.cm <sup>-3</sup> )	$\eta$ Relativa	$\eta$ Especifica	$\eta$ Reducida (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$[\eta]$ (cm <sup>3</sup> . g <sup>-1</sup> )
C <sub>1</sub>	0,001000	1,502250	0,502250	502,249505	381,58
C <sub>2</sub>	0,000800	1,382940	0,382940	478,675612	
C <sub>3</sub>	0,000667	1,309369	0,309369	464,030629	
C <sub>4</sub>	0,000615	1,280762	0,280762	456,226543	
C <sub>5</sub>	0,000571	1,256745	0,256745	449,326628	

Se observó una disminución de la viscosidad reducida ( $\eta_{Red}$ ) a medida que la concentración del polímero disminuyó, lo que indica que se cumple la expresión de Huggins para el polímero en estudio, en las condiciones de trabajo utilizadas. Según esta ecuación, la viscosidad intrínseca no es más que el valor de la viscosidad reducida extrapolada a concentración cero, se construyó el grafico de viscosidad reducida ( $\eta_{Red}$ ) en función de la concentración (ver grafica 1).



**Grafica 1.** Representación de Huggins a 23°C en acetona, para el acetato de celulosa

A partir de la ordenada en el origen de la línea recta obtenida se determinó la viscosidad intrínseca  $[\eta] = 381,58 \text{ mL/g}$ . la viscosidad intrínseca mide el volumen específico efectivo de un polímero aislado. Su valor depende del tamaño y forma de la molécula de soluto, así como de su interacción con el disolvente y la temperatura de trabajo, Para un sistema polímero-disolvente a una temperatura determinada, la expresión de Mark-Houwink-Sakurada (1) puede utilizarse para determinar la masa molecular promedio viscosa de un polímero.

$$M_v = \left( \frac{[\eta]}{K} \right)^{\frac{1}{a}} \quad (2)$$

Se utilizaron los valores de K y a para un mismo sistema de acetato de celulosa-acetona-temperatura tabulados en el Polymer Handbook (1999).

**Tabla 19.** Masa molecular promedio viscosa del acetato de celulosa

Muestra	K	a	$[\eta]$	$\bar{M}_v$
Acetato de celulosa	0,238	0.72	381,58	$2.82 \times 10^4$

La masa molecular calculada del acetato de celulosa obtenida fue de  $2.82 \times 10^4 \text{ g/mol}$ . (Ver tabla 19).

### 3.5 – Membranas

La preparación de membranas por el método manual de inversión de fase y su posterior caracterización, permite de una forma rápida y sencilla evaluar el efecto sobre el comportamiento de la membrana y sus condiciones de fabricación.

El método empleado es apto para la fabricación de pequeñas áreas de membrana de 75 mm X 25 mm a partir de pequeñas cantidades de polímero. Un fabricante experto emplearía unos 30 min para producir una membrana.

### 3.5.1 – Deposición.

La mezcla se preparó a temperatura ambiente, se utilizó acetona y formamida, se depositó lo más rápidamente posible formando una línea paralela y cercana en uno de los extremos del soporte. Se extendió a velocidad constante la cual debe de ser tal que se observe una deposición correcta y homogénea, dependiendo de la viscosidad de la mezcla, los tiempos de deposición típica fue de 4-7 segundos superando raramente los 10 seg. Ver figura 21.



**Figura 21.** Membrana de acetato de celulosa recién depositada en el soporte.

### 3.5.2 - Fase de evaporación:

El parámetro más importante fue el “tiempo de evaporación”, este empezó a contar desde el instante en que se depositó la mezcla y terminó cuando se sumergió el soporte en el baño de coagulación.

Forma de coagular: con el agitador ya desconectado y el baño a la temperatura óptima la coagulación se realizó introduciendo la placa con la superficie de la membrana inclinada ligeramente respecto de la superficie del agua. Ello se realizó a una velocidad constante de forma que se formase un frente continuo de coagulación avanzando sobre la membrana.

El interrumpir la velocidad de introducción fue causa de imperfecciones en forma de estrías como se muestra en la figura 22. Las membranas que las presentaban este tipo de imperfecciones fueron rechazadas.



**Imagen 22.** Membranas las cuales fueron rechazadas debido a imperfecciones en el proceso de coagulación, (baño de agua a 23°C)

### 3.5.3 - Tiempo de coagulación

El tiempo de coagulación máximo fue de 12 minutos dentro del baño con agua, se consideró desde el instante en el que la membrana entra al baño, hasta que se extrajo de este. Luego se separó placa y se introdujo a otro baño a temperatura ambiente que contenía surfactante (Tritón X 100) y agua, para almacenamiento y conservación. (Ver figura 23)



**Figura 23.** Membrana de acetato de celulosa luego del proceso de conservación.

El tiempo solo influía cuando era demasiado corto para que la membrana no hubiera eliminado casi todo su disolvente, en cuyo caso las membranas obtenidas eran defectuosas.

Para tiempos de coagulación mayores de 5 min la membrana se podía considerar coagulada totalmente y tiempos de permanencia mayores ya no influían. Sin embargo, para normalizar resultados se decidió tomar como tiempo de coagulación 10 o más minutos.

### 3.6 - Caracterización de la membrana

#### 3.6.1 - Análisis por Conductimetría

La membrana se puso a prueba al pasar una solución de concentración conocida de Fe, la cual se analizó antes y después de filtrarse por la membrana,

Se calibro el equipo con la solución estándar de NaCl 692 ppm 1413  $\mu\text{s}/\text{cm}$  con una  $K=0.86$  a  $25^\circ\text{C}$ . Para este análisis se utilizó una solución inicial A que contenía la matriz mostrada en la tabla 21, que es la utilizada para la determinación de Hierro por espectroscopia UV-Vis. Esto para poder mantener el mismo medio, comparar el cambio en la conductividad eléctrica de la solución y la retención de iones sobre la membrana.

Con el análisis de conductimetría logramos determinar que la conductividad eléctrica de la solución inicial cambia con respecto a las soluciones después de pasar por la membrana, como se observa en la tabla 20

**Tabla 20.** Análisis de la conductimetría de las soluciones patrón de Fe, Muestra A: solución antes de pasar por la membrana; Muestras B<sub>1, 2, 3</sub>: luego de ser pasadas a través de la membrana.

Muestras	Conductimetría (ms/cm)
A	10.78
B <sub>1</sub>	9.78
B <sub>2</sub>	9.82
B <sub>3</sub>	9.99

Al pasar la solución inicial por medio de la membrana esta logra retener diferentes elementos en su matriz esto se ve reflejado con la disminución de la conductividad eléctrica

siendo la conductividad de la solución A de **10.78 ms/cm** y de la solución B<sub>1</sub> de **9.78 ms/cm** siendo esta la más baja, por lo que se pudo comprobar que la conductividad eléctrica disminuye debido a la retención de iones sobre la membrana, por lo que se prosiguió con el análisis de la cuantificación de un elemento específico en las soluciones como se plantea en el siguiente apartado; determinando el Fe<sup>+2</sup> en las muestras tanto inicial como final.

### 3.6.2 - Determinación fotométrica de hierro en agua.

La membrana se puso a prueba al pasar una solución de concentración conocida de Fe, la cual se analizó antes y después de filtrarse por la membrana, este análisis se realizó por el método espectrofotométrico de determinación de Hierro con 1.10 Fenantrolina (Sánchez 2011), para determinar el porcentaje de retención de la membrana.

El Hierro y la 1,10 Fenantrolina, ambos compuestos forman un complejo coloreado anaranjado que posee absorbancia máxima en la región del visible, la cual se determina en el Espectrofotómetro Ultravioleta-Visible para la determinación de la concentración de hierro en la muestra de agua después de filtrarse por la membrana; se realizó una curva de calibración con patrones de concentración conocida. (Ver anexo II).

Se determinó la concentración de Fe<sup>+2</sup> en la muestra A y en la muestra B que es la solución A después de ser filtrada por la membrana, en este caso la prueba se hizo por triplicado pasando 3 soluciones de la misma concentración por la membrana.

Para la curva de calibración se prepararon las soluciones estándar de hierro como lo muestra la tabla 21.

**Tabla 21.** Curva de calibración de soluciones patrón de Fe.

<b>Disoluciones Patrón</b>	<b>Blanco</b>	<b>0.1ppm</b>	<b>0.2ppm</b>	<b>0.3ppm</b>	<b>0.6ppm</b>	<b>1ppm</b>	<b>2ppm</b>
<b>Dsln. 10ppm Fe (II)</b>	0 ml	0.1 ml	0.2 ml	0.3 ml	0.6 ml	1 ml	2 ml
<b>Hidroxilamina</b>	0.4 ml	0.4 ml	0.4 ml				
<b>1,10-Fenantrolina</b>	0.8 ml	0.8 ml	0.8 ml				
<b>Acetato de sodio</b>	2 ml	2 ml	2 ml				



**Figura 24.** Soluciones para la curva de calibración de Fe.

Selección de la longitud máxima de absorción

De acuerdo al espectro de absorción del complejo de hierro se tomó la absorbancia treinta veces al  $\lambda_{\text{máx}} = 509 \text{ nm}$ . En la tabla 22 se presentan las absorbancias resultantes.

**Tabla 22.** Absorbancia de la disolución estándar de Hierro a 2ppm.

<b>N°</b>	<b>Absorbancia</b>	<b>N°</b>	<b>Absorbancia</b>	<b>N°</b>	<b>Absorbancia</b>
<b>1</b>	0.364	11	0.361	21	0.366
<b>2</b>	0.362	12	0.362	22	0.368
<b>3</b>	0.363	13	0.361	23	0.366
<b>4</b>	0.362	14	0.363	24	0.366
<b>5</b>	0.363	15	0.362	25	0.366
<b>6</b>	0.366	16	0.362	26	0.368
<b>7</b>	0.363	17	0.363	27	0.368
<b>8</b>	0.363	18	0.365	28	0.369
<b>9</b>	0.361	19	0.364	29	0.369
<b>10</b>	0.361	20	0.365	30	0.369

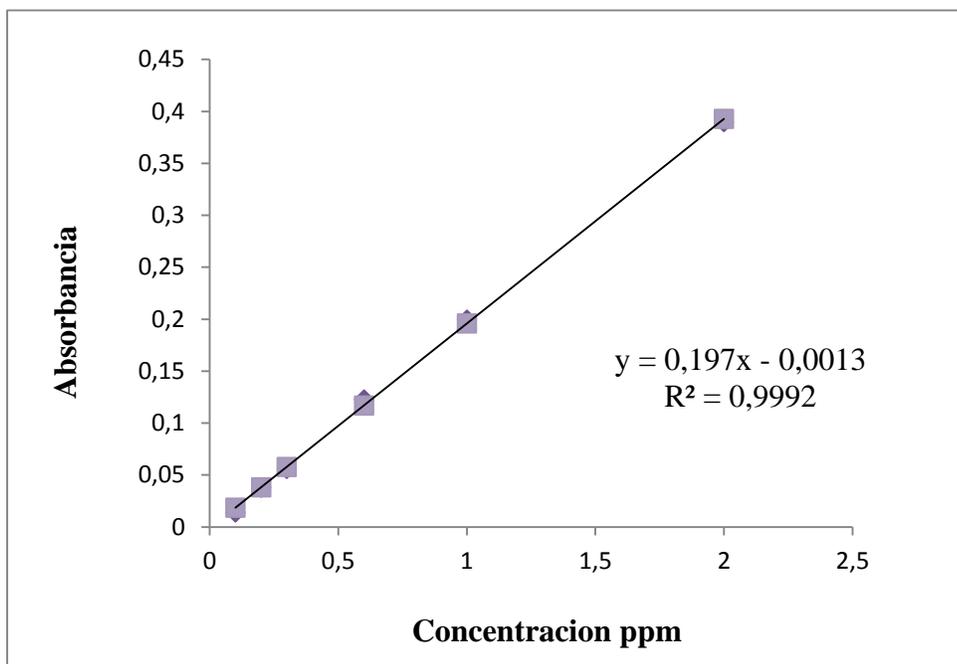
Promedio = 0.36437                      Desviación estándar = 0.00264

**Tabla 23.** Valores de absorbancia de las diferentes concentraciones para la curva de calibración y las muestras desconocidas.

Concentración (ppm)	Absorbancia				
	1	2	3	Promedio	Desviación
0,1	0,013	0,011	0,018	0,014	0,0036
0,2	0,038	0,038	0,038	0,038	0,0000
0,3	0,056	0,058	0,054	0,056	0,0020
0,6	0,123	0,122	0,123	0,123	0,0006
1	0,196	0,2	0,203	0,200	0,0035
2	0,388	0,389	0,392	0,390	0,0021
Muestra A	0,164	0,167	0,169	0,167	0,0025
Muestra B <sub>1</sub>	0,027	0,031	0,028	0,029	0,0021
Muestra B <sub>2</sub>	0,43	0,045	0,042	0,172	0,2232
Muestra B <sub>3</sub>	0,027	0,031	0,028	0,029	0,0021
Blanco	0,004	-0,001	0,003	0,002	0,0026

**Tabla 24.** Resumen estadístico de la regresión

Resumen	
<i>Estadísticas de la regresión</i>	
<b>Coefficiente de correlación múltiple</b>	0,999593884
<b>Coefficiente de determinación R<sup>2</sup></b>	0,999187934
<b>R<sup>2</sup> ajustado</b>	0,998984917
<b>Error típico</b>	0,00449363
<b>Observaciones</b>	6



**Grafica 2.** Curva de calibración de concentración en ppm y la absorbancia.

Para esta curva se obtuvo la concentración de una solución problema de la muestra A con una absorbancia promedio=0.167, **x=0.8543 ppm de Fe**. Y para la solución problema de la muestra B<sub>1</sub> con una absorbancia promedio =0.029, **x= 0.1538 ppm de Fe**, B<sub>2</sub> con una absorbancia promedio =0.032, **x= 0.1690 ppm de Fe**, B<sub>3</sub> con una absorbancia promedio =0.038, **x= 0.1994 ppm de Fe**.

Muestra inicial A con una absorbancia: **0.167** y una concentración de **0.85431ppm**

**Tabla 25.** Concentraciones de las soluciones de Fe pasadas por la membrana de acetato de celulosa

Muestra	Absorbancia	Concentracion de Fe en ppm	Porcentaje de Retención
Muestra B <sub>1</sub>	0,029	0,15381	<b>82%</b>
Muestra B <sub>2</sub>	0,032	0,16904	<b>80%</b>
Muestra B <sub>3</sub>	0,038	0,19949	<b>77%</b>

Como se puede observar en la tabla 25 hubo una clara disminución en las concentraciones de las soluciones de hierro luego de ser pasada por la membrana de acetato de celulosa con una retención de hasta un 82% de iones hierro.

## IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A la vista de los resultados podemos establecer las siguientes conclusiones

### 4.1 - Conclusiones

- Se demostró que los residuos agroindustriales celulósicos postconsumo pueden ser reutilizados como fuente de materia prima en la obtención de productos de mayor valor agregado que los materiales de partida, además, los reactivos utilizados en la obtención de estos materiales son comerciales, hecho que disminuye aún más los costos del proceso
- Se estudiaron las variables de reacción de acetilación: temperatura, tiempo y relación AA/AS (anhídrido acético/ ácido sulfúrico) con respecto a la cantidad de la muestra, encontrando como mejores condiciones de una reacción directa, una temperatura de 70°C, tiempo de reacción de 4h y una relación de AA/AS de 15/2 por gramo de muestra.
- Se estudiaron las variables de reacción de acetilación: temperatura, tiempo y relación AA/AS con respecto a la cantidad de muestra, sometiénola a microondas para reducir los tiempos de reacción encontrando como las mejores condiciones de una relación directa: una temperatura no más alta de 80°C para ello se utiliza una relación de AA/AS de 15/2 un tiempo de exposición al microondas de 20S y una potencia de 800W, lo cual reduce altamente el tiempo de esterificación de la celulosa.
- En el procedimiento realizado en la presente investigación no se utilizaron agentes disolventes y/o hinchadores como LiCl/ DMAC, benceno, tolueno entre otros, previos a la reacción de acetilación, que según mostraron los resultados, no fueron necesarios, de esta manera, el proceso es menos costoso en comparación con los métodos encontrados en la literatura.

- Los productos acetilados obtenidos no se lograron comparar con un acetato comercial debido a que en El Salvador no es de fácil consecución, debido a su alto costo económico ya que es importado y además no se vende en pequeñas cantidades.
- El acetato de celulosa resulta un material óptimo para la realización de pruebas preliminares. La utilización de formamida como disolvente en la mezcla del polímero permite la obtención de membranas muy variadas, así como la utilización de agua como medio no-disolvente, el acetato de celulosa obtenido a partir de desechos agroindustriales resultan ser, por su homogeneidad, materiales adecuados para la fabricación de membranas.
- El factor ambiental no controlado más importante es probablemente la humedad ambiental
- En todos los casos un tiempo de coagulación superior a 10 minutos resultaba suficiente.
- Existe una gran variabilidad en el comportamiento de las membranas fabricadas según el método de inversión de fase propuesto, los factores atribuibles son de tipo humanos, de materiales y ambientales. Los factores de tipo humano son los más difíciles de controlar. Los más influyentes son la falta de uniformidad de la presión del polímero sobre el soporte y la velocidad durante la deposición, así como las variaciones en la velocidad de inmersión en el baño de coagulación.
- El comportamiento permeoselectivo de las membranas obtenidas por el método propuesto es típico de membranas de nanofiltración en la mayoría de los casos. Si bien, también es posible la producción de membranas con características de ósmosis inversa con un flujo relativamente bajo.

- La adición de tensoactivos al polímero conviene ya que produce una mejora de las características de rechazo y mayor uniformidad de comportamiento. Además, facilita la extensión del polímero sobre el soporte al disminuir la tensión superficial. Sin embargo, los efectos de su adición dependen del sistema coagulante concreto, por lo que debería incluir como un factor más dentro del diseño de experimentos.
- El factor ambiental no controlado más importante es probablemente la humedad ambiental.

## 4.2 - Recomendaciones

- Implementar los métodos de análisis como cromatografía, espectrometría de masas, RMN y Rayos  $\text{-X}$ , microscopia electrónica de barrido, que pueden aportar valiosos datos a la caracterización de los productos acetilados en este proyecto.
- Evaluar la viabilidad del proceso a nivel industrial realizando un estudio de factibilidad técnico-económico y su posible aprovechamiento en la industria nacional, debido a la ausencia de este producto en ella.
- Al ser la fase de deposición y la evaporación las etapas más críticas, el factor humano debería evitarse mediante un dispositivo aplicador automático situado bajo una campana de atmosfera controlable.
- Realizar un estudio de la biodegradabilidad de los productos acetilados donde se determinen los diferentes tipos de microorganismos (hongos y bacterias), tanto en condiciones aerobias como anaerobias que los degraden, el porcentaje de peso perdido de los acetatos por la acción de estos y la producción de biomasa, así como un estudio para el posible aprovechamiento de los subproductos resultantes durante este proceso.

## V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Advincula C. Rigoberto, Brittain J. William, Caster C. Kenneth. *Polymer Brushes: synthesis, Characterization, Applications*. Wiley, 2004.
- Adebajo, O Frost, R. *Acetylation of raw cotton for oil spill cleanup application: an FTIR and 13C MAS NMR spectroscopic investigation* N. 60. 2004
- Arranz, F. *Nuevos materiales poliméricos por modificación selectiva de celulosa* en: Revista de plásticos modernos. Volumen 77. Número 516. Madrid. Junio 1999. P. 641-651
- Baker W, Richard. *Membrane technology and applications*. Wiley 2 edition Membrane Technology and Research, Inc. Menlo Park, California 2004.
- Braun D., Cherdrón H., Rehahn M., Ritter H. *Polymer Synthesis: Theory and Practice. Fundamentals, methods, Experiments*. 4th edición, Springer, 2005.
- Breña Oré, Jorge Luis. *Trabajo cooperativo sobre la industria de los derivados de la celulosa y almidón*. Peru [Published on line] 2009.
- Barragán, Huerta, B. Díaz Yolotli, Azuzena. *Utilización de residuos Agroindustriales*. laboratorio de Residuos Peligrosos. Departamento de ingeniería en Sistemas Ambientales, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Vol. 2 N1 2008 Pag 44.50.
- Carreño, M., Murcia, D. *Obtención de acetato de celulosa a partir de residuos celulósicos postconsumo*. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Química Bucaramanga 2005.

- Arceo Rueda, Elkin H. *Obtención y caracterización de nanofibras de celulosa a partir de desechos agroindustriales*. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas Escuela de Procesos y Energía, sede Medellín Colombia, 2009.
- Empresas CMPC papelnet.cl. *La celulosa*; Chile. 2009 [Published on line] <http://www.papelnet.cl>.
- Fernández Rodríguez, Nancy. *El bagazo y las fibras anuales: presente y futuro para su industrialización*. Congreso iberoamericano de investigación en celulosa y papel; Cuba, 2000.
- Frisoni, G. Baiardo, M., Scandola, M. *natural cellulose fibers: heterogeneous acetylation kinetics and biodegradation behavior*. Biomacromolecules. Vol 2 N 2. 2001
- García Olmos Carlos Francisco; *Aplicación de la ósmosis inversa y la nano filtración en el acondicionamiento de aguas para calderas*, Tesis de Doctorado, Universidad de Oviedo departamento de ingeniería química y tecnología del medio ambiente, 2002.
- González Zafrilla, José. *Fabricación de membranas de acetato de celulosa aptas para osmosis inversa y nano filtración mediante método de inversión de fase*. Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de ingeniería química y nuclear. Argentina. 1998.
- Gonzales, D. *La Celulosa*. Polisacáridos; Química y Tecnología de Macromoléculas, Universidad de Valladolid 2009 [Published on line], España. <http://www.eis.uva.es/~macromol/curso08-09/pls/celulosa.htm>(2011)

- Heninrich, J. Mischinck, P. *Determination of the substitution pattern in the polymer chain of the cellulose acetate*. En: Journal of polymer science. Part A vol 37. N° 15 1999, p. 3011-3016.
- Katime A. Issa y Cesteros Carlos. *Química física Macromolecular II Disoluciones y estado sólido*. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, España 2004.
- Katime A. Issa, Katime T. Oscar, Katime T. Daniel. *Los materiales inteligentes de este milenio Hidrogeles macromoleculares: síntesis, propiedades y aplicaciones*. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, España, 2004.
- Larbot A, AlamiYounssi, S. *Preparation of an alumina nanofiltration membrane*. Journal of membrane science. 1997.
- Loeb, S *the Loeb-Soururanjan membrane; how it came about* en destilation y water reuse, vol 3/2, p, 20-22. Ed Board USA 1986.
- López Barrios, José. *Carbohidratos, la industria de la celulosa y el almidón*. 2009 <http://knol.google.com/k/carbohidratos#references>.
- Macanás de Benito, Jorge. *Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas*. Universidad autónoma de Barcelona, España, 2006
- Martínez, P. *Química Física de los altos polímeros y materias plásticas*. Madrid: Alambra, 1972. P. 18-27.
- Meenakshi. Noorjahan, Rajini. *Mechanical and microstructure studies on the modification of CA film by blending with PS*. Bull. Mater Vol 25. 2002

- Moya, Manuel; Sibaja, María. *Obtención de derivados celulósicos a partir de desechos de café*. Ingeniería y Ciencias Químicas. Costa Rica. 1990.
- Paist, Walter. *Plastics applications series: cellulose*. Reinhold Publishing corporation. New York. 1958
- Palacio Martínez, Laura. *Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas*. Tesis Doctoral Universidad de Valladolid Dpto. de Termodinámica y Física Aplicada, España, 1998.
- Peinado, C. et al. *Materiales polímeros degradables* en: Revista de plásticos modernos. Nº 479 1996
- Peñuela, Gustavo; Morató, Jordi. *Manual de Tecnologías sostenibles en tratamiento de aguas*. TECSPAR. España. 2006
- Pujol, Ramon Oliver; Coda, Francesc Estrany. *Las posibilidades de las membranas*. Ponencia de la jornada técnica: “Tecnología de membranas, una herramienta con futuro”, Barcelona, España, 2005
- Riziero, Martinetti C., Childress, Amy E., Cath, Tzahi Y. *High recovery of concentrated Ro brines using forward osmosis and Membrane distillation*. Journal of Membrane science 331 (2009) 31–39.
- Sánchez Salazar, *Validación de las técnicas Hierro y Fosfato en agua*, Universidad Tecnológica de Pereira, Facultad de Tecnología Química Industrial, 2011
- Sánchez Font, Francesc. *Estudio y diseño de una planta de producción de membranas cerámicas de coste reducido*. España, 2007.

- Sourirajan S; *Reverse osmosis* Academic Press New York, Estados Unidos, 1970.
- Wallace B, Fred. Ciencia de los polímeros “Plastics Materials”, Butterworth Scientific, 1995.
- Yagi, Shunsuke; Kasuya, Natsuki and Fukuda, Kiyoharu. *Synthesis and characterization of cellulose b-Polystyrene*. Polymerjournal (2010) 42, 342–348.

## VI ANEXOS

### ANEXO I

#### Estudio de viscosidad en soluciones diluidas

La viscosidad es una de las propiedades más importantes de las soluciones poliméricas. La viscosidad depende de la estructura química del polímero, de las interacciones con el disolvente y del peso molecular. Normalmente, una molécula de alto peso molecular en un buen disolvente adquiere un gran volumen hidrodinámico y la viscosidad de la solución aumenta. En el caso de los polielectrolitos, el volumen hidrodinámico depende, no sólo del peso molecular, sino también del número y distribución de grupos iónicos en la cadena del polímero. Los grupos iónicos pueden causar repulsión entre las cadenas, lo cual da lugar a una expansión de la molécula y, en consecuencia, un incremento de la viscosidad de la solución.

La viscosimetría de soluciones diluidas está relacionada con la medida de la habilidad intrínseca de un polímero para incrementar la viscosidad de un disolvente a una temperatura determinada y es útil para obtener información relacionada con el tamaño y la forma de las moléculas de polímero en solución y las interacciones polímero-disolvente. En el régimen diluido la viscosidad de una solución polimérica (para concentraciones de polímero muy bajas) es determinada relativa a la viscosidad del disolvente. Los siguientes términos son definidos en estos casos:

Viscosidad relativa

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (2)$$

Donde  $\eta$  es la viscosidad de la solución de polímero y  $\eta_0$  es la viscosidad del disolvente puro.

Viscosidad específica

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (3)$$

Viscosidad reducida

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (4)$$

Donde  $c$  es la concentración de polímero. Ésta es una medida de la habilidad de un polímero para aumentar la viscosidad de un disolvente

Viscosidad inherente

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c} \quad (5)$$

Aun en soluciones muy diluidas las moléculas de polímero son capaces de interacciones intermoleculares. Las dos contribuciones a la viscosidad reducida son el movimiento de las moléculas aisladas en el disolvente y la interacción entre las moléculas del polímero y la solución. Para eliminar las interacciones es necesario extrapolar a concentración cero para obtener las viscosidades inherente y reducida comúnmente conocidas como viscosidad intrínseca.

$$[\eta] = (\eta_{red})_{c \rightarrow 0} = (\eta_{inh})_{c \rightarrow 0} \quad (6)$$

La viscosidad intrínseca tiene las unidades de masa/volumen y en una medida del tamaño de una molécula en solución. Es una medida de la habilidad de una molécula de polímero para aumentar la viscosidad de un disolvente en ausencia de interacciones intermoleculares.

Las ecuaciones más comunes para evaluar la viscosidad intrínseca son las ecuaciones de Huggins y Kraemer, dadas por las ecuaciones [7] y [8], respectivamente. El procedimiento más usual para determinar la viscosidad intrínseca es determinar la viscosidad relativa para diferentes concentraciones de polímero y representar los datos utilizando las ecuaciones [7] y [8] y entonces calcular el valor a concentración cero.

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta]_H + k_H [\eta]_H^2 C \quad (7)$$

$$\frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta]_k - k_H [\eta]_k^2 C \quad (8)$$

Las medidas de viscosidad relativa de soluciones diluidas de polímeros se pueden llevar a cabo en una variedad de maneras incluyendo viscosímetros capilares, donde se registra el tiempo requerido por los dos fluidos para fluir entre dos marcas en un capilar. Alternativamente, se pueden usar también viscosímetros de cilindros coaxiales.

## ANEXO II

Conductimetría.

### 2.1 - Introducción

El transporte de la corriente eléctrica a través de conductores metálicos es realizado por el movimiento de los electrones del metal, bajo la acción de una diferencia de potencial aplicada. En este caso, por tratarse de un solo tipo de transportador (electrones), puede considerarse al *conductor electrónico* como homogéneo, y para él es válida la Ley de Ohm

$$R = \frac{V}{I} \quad (9)$$

donde  $R$  es la resistencia del conductor (en *Ohm*,  $\Omega$ ),  $V$  es la diferencia de potencial aplicada (en voltios,  $V$ ) e  $I$  es la intensidad de corriente que circula a través del conductor (en amperios,  $A$ ).

En el caso de las disoluciones electrolíticas, la corriente es transportada por los iones de la disolución, los cuales se mueven en distintos sentidos (de acuerdo con el signo de su carga) bajo la acción del campo eléctrico producido por la diferencia de potencial aplicada. En este caso, el *conductor iónico* también puede considerarse como homogéneo (siempre y cuando no existan fuerzas mecánicas o viscosas aplicadas), y al igual que el conductor electrónico, seguirá la Ley de Ohm (Ec. 9).

Esta propiedad de conducir la corriente que poseen las disoluciones electrolíticas es la base de la *Iónica*, una de las áreas del conocimiento dentro de la Electroquímica, y una de las primeras en desarrollarse.

## 2.2 - Conductancia molar y equivalente

La conductividad es una propiedad que mide la facilidad con que los portadores de carga migran bajo la acción de un campo eléctrico. Para el caso de un conductor iónico, son los cationes y aniones de la solución los que intervienen en el transporte de la corriente y por lo tanto, el valor de la conductividad dependerá del número de iones presentes. Para normalizar la medida de la conductancia, se introduce la magnitud *conductancia molar* ( $\Lambda$ ), definida como:

$$\Lambda = \frac{\chi}{C} \quad (10)$$

donde  $C$  es la concentración molar ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) del electrolito totalmente ionizado.

Un análisis dimensional de la Ec. 10 revela que:

$$[\chi] = \text{S.cm}^{-1}$$

$$[C] = \text{mol.L}^{-1}$$

por lo que se deben hacer compatibles las unidades de  $\chi$  y  $C$ . Para ello tendremos en cuenta que  $1 \text{ L}$  equivale a  $1000 \text{ cm}^3$ , por lo que las unidades para  $C$  se pueden expresar como:

$$[C] = 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$$

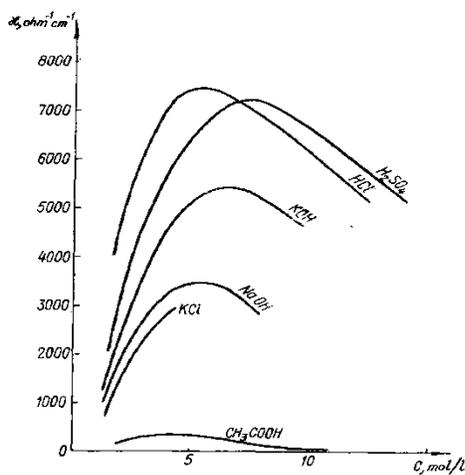
Es decir, cuando  $C$  se expresa en  $\text{mol.L}^{-1}$ , se debe multiplicar por el factor  $10^{-3}$  para pasarlo a  $\text{mol.cm}^{-3}$ . De esta manera, las unidades para  $\Lambda$  serán:

$$[\Lambda] = \text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$$

## 2.3 - Variación de la conductividad con la concentración

La conductancia molar depende de la concentración del electrolito. Sería independiente de la misma si la conductividad fuese directamente proporcional a la concentración, pero esto no es así debido a que la interacción entre los iones es disociativa a concentraciones bajas y asociativas a concentraciones altas.

En la gráfica. 3 se muestra la variación de la conductividad con la concentración para distintos electrolitos. El comportamiento general es el mismo para todos los electrolitos. Existe un aumento inicial de la conductividad a medida que aumenta la concentración hasta un valor máximo, lo que se explica por existir un mayor número de iones dispuestos para la conducción.



**Grafica 3:** Variación de la conductividad con la concentración para distintos electrolitos (adaptado de *Burmístrova et al.*)

A partir de un determinado valor de concentración, la conductividad comienza a disminuir, debido a que las interacciones asociativas entre los iones dificultan la conducción de la corriente. En algunos de ellos esta situación no existe pues la solubilidad del compuesto no lo permite.

### ANEXO III

Determinación de hierro con 1, 10-fenantrolina por el método espectrofotométrico.

En la determinación de hierro por espectrofotometría, el catión de hierro (II) forma un complejo con el ligando 1,10-fenantrolina color rojo-anaranjado, muy útil en la determinación de hierro en aguas naturales. Este ligando es una base débil que reacciona en medio ácido formando el ion fenantrolinio,  $\text{FenH}^+$ . Este ión reacciona con hierro (II) según la siguiente reacción:



La constante de formación de este complejo es  $2.5 \times 10^6$  a  $25^\circ\text{C}$ . Esta reacción ocurre cuantitativamente a pH entre 3 y 9. Por lo general se utiliza un pH de 3.5 para evitar que precipiten sales de hierro ya que el agua puede contener fosfatos y otros aniones. Para asegurar que el hierro no se oxide a hierro (III), se añade un exceso de agente reductor (hidroxilamina o hidroquinona) en este caso se utilizó la hidroxilamina.

El que una sustancia tenga color significa que transmiten luz de ciertos largos de onda en la región visible del espectro, mientras que absorben luz de otros largos de onda en dicha región. A la fracción de luz absorbida por una solución medida a un largo de onda dado se le conoce como por absorbancia. La absorbancia está dada por la Ley de Beer (Ec 11):

$$\mathbf{A = \epsilon bc:} \quad (11)$$

dónde:

A = absorbancia

$\epsilon$  = absortividad molar en unidades de  $\text{L}/(\text{mol} \times \text{cm})$

(es una propiedad inherente de la sustancia y depende del largo de onda al cual se mide la absorbancia.)

b = la longitud del paso de luz (equivale al ancho de la cubeta)

c = concentración molar del analito

La absorbancia se relaciona al porcentaje de transmitancia de la solución a esa longitud de onda de máxima absorbancia mediante la siguiente expresión (Ec 12):

$$A = - \text{Log}_{10} T \quad (12)$$

Dónde: A = absorbancia de la solución a un largo de onda dado

T = transmitancia de la solución a un largo de longitud de onda dado.

La absorbancia puede medirse con un espectrofotómetro de luz ultravioleta/visible. Experimentalmente se demuestra que a medida que el color de la solución es más intenso el % T disminuye y la absorbancia aumenta. Para poder determinar la concentración de una especie mediante esta técnica, se necesita preparar una curva de calibración con soluciones cuyas concentraciones sean conocidas. La muestra conteniendo el analito debe producir una absorbancia entre el máximo y el mínimo de la curva de calibración. Las soluciones utilizadas para la curva de calibración en esta experiencia deberán caer en un rango de absorbancia entre 0.1 y 1.0 (la región lineal de la curva de calibración para este complejo). El complejo de hierro absorbe a 508 nm.

### Procedimiento Experimental

#### Preparación de disoluciones y selección de la longitud máxima de absorción

- Se disolvieron 0.1g de 1, 10-fenantrolina en 100mL de agua desionizada, calentando.
- Se disolvieron 10g de hidroxilamina en 100mL de agua desionizada.
- Se disolvieron 10g de acetato de sodio en 100mL de agua desionizada.
  
- ✓ Se preparó la disolución patrón de Fe (II) a 100ppm con  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , y a partir de ésta se preparó una disolución de 10ppm de Fe (II).
- ✓ En un balón volumétrico se preparó una disolución a 2ppm de Fe (II) mezclando 2mL de la disolución estándar de hierro, 0.4mL de la de hidroxilamina, 0.8mL de la 1, 10-fenantrolina y 2mL de acetato de sodio

- Se realizó en el espectrofotómetro un barrido en el intervalo de longitudes de onda 250-900nm para medir la absorbancia de la solución que contenía el complejo de hierro de interés.
- Se seleccionó la longitud de onda en la que la disolución presentó la mayor absorbancia. Se realizaron 30 medidas de la absorbancia a la longitud de onda de absorción máxima.

Determinación de Concentración de Muestra Desconocida a través de una Curva de Calibración Normal

- Se prepararon disoluciones patrones de diferente concentración aforando en balones de 10mL, de acuerdo a la tabla 4.
- Se colocaron en tubos de ensayo y se midió la absorbancia de cada una a la longitud de onda máxima.
- Se inició midiendo la absorbancia del blanco frente a agua destilada hasta llegar a la disolución de mayor concentración frente al blanco.

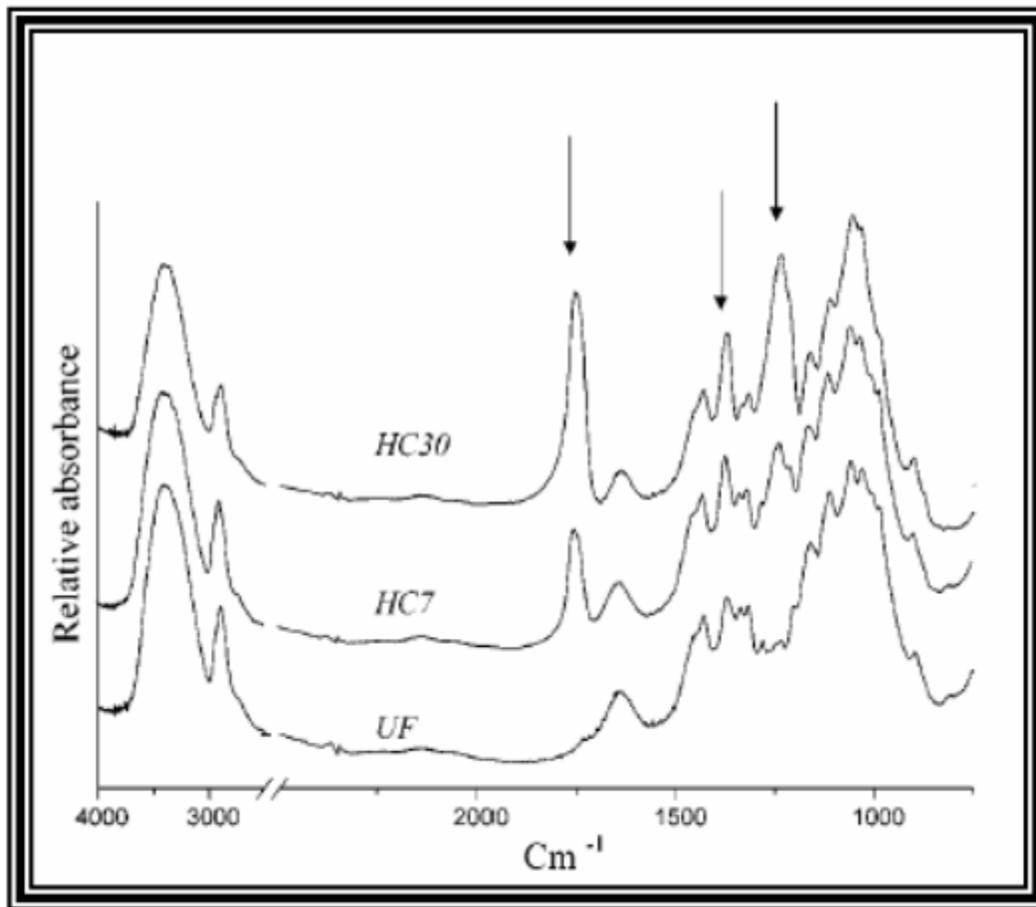
<b>Disoluciones Patrón</b>	<b>Blanco</b>	<b>0.1ppm</b>	<b>0.2ppm</b>	<b>0.3ppm</b>	<b>0.6ppm</b>	<b>1ppm</b>	<b>2ppm</b>
Dsln. 10ppm Fe (II)	0 mL	0.1 mL	0.2 mL	0.3 mL	0.6 mL	1 mL	2 mL
Hidroxilamina	0.4 mL	0.4 mL	0.4 mL				
1,10-Fenantrolina	0.8 mL	0.8 mL	0.8 mL				
Acetato de sodio	2 mL	2 mL	2 mL				

**Tabla 20:** Curva de Calibración Normal

## ANEXO VI

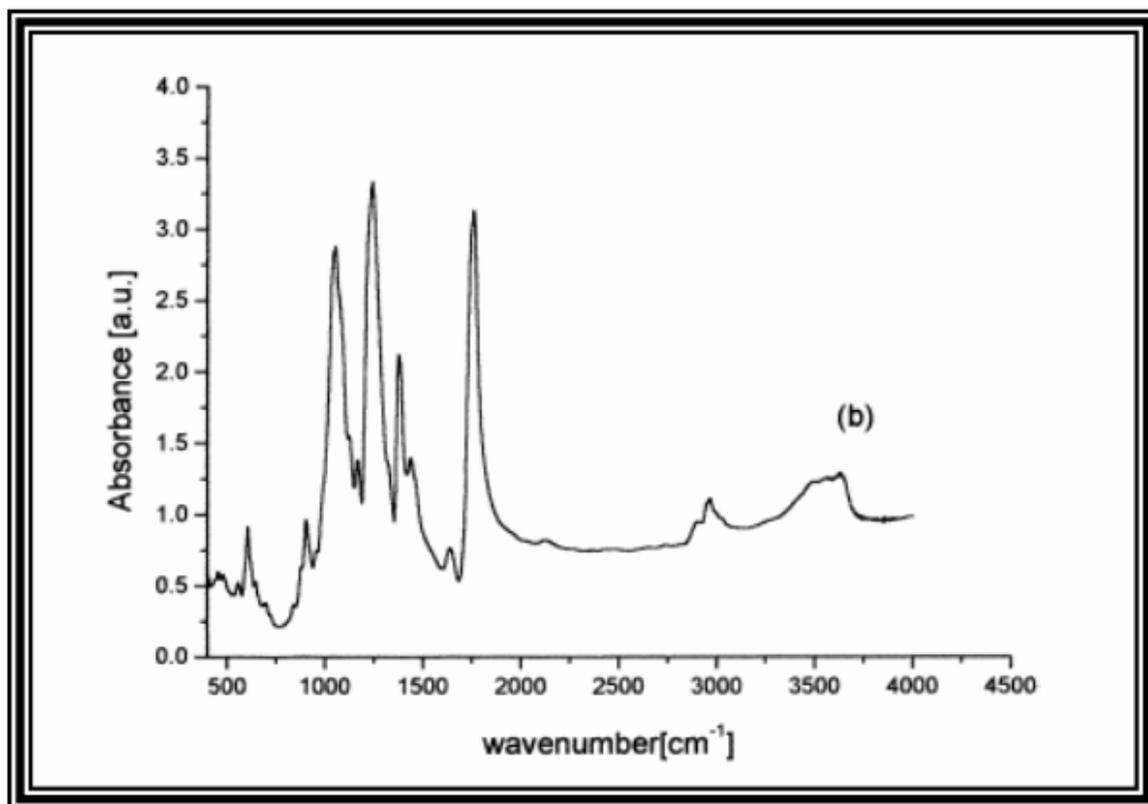
Espectros infrarrojos de acetatos de celulosa obtenidos a partir de diferentes fuentes de celulosa

Figura 24. Espectro infrarrojo del acetato de celulosa obtenido a partir de las fibras de lino (Frisoni, G. Baiardo, M. 2001)



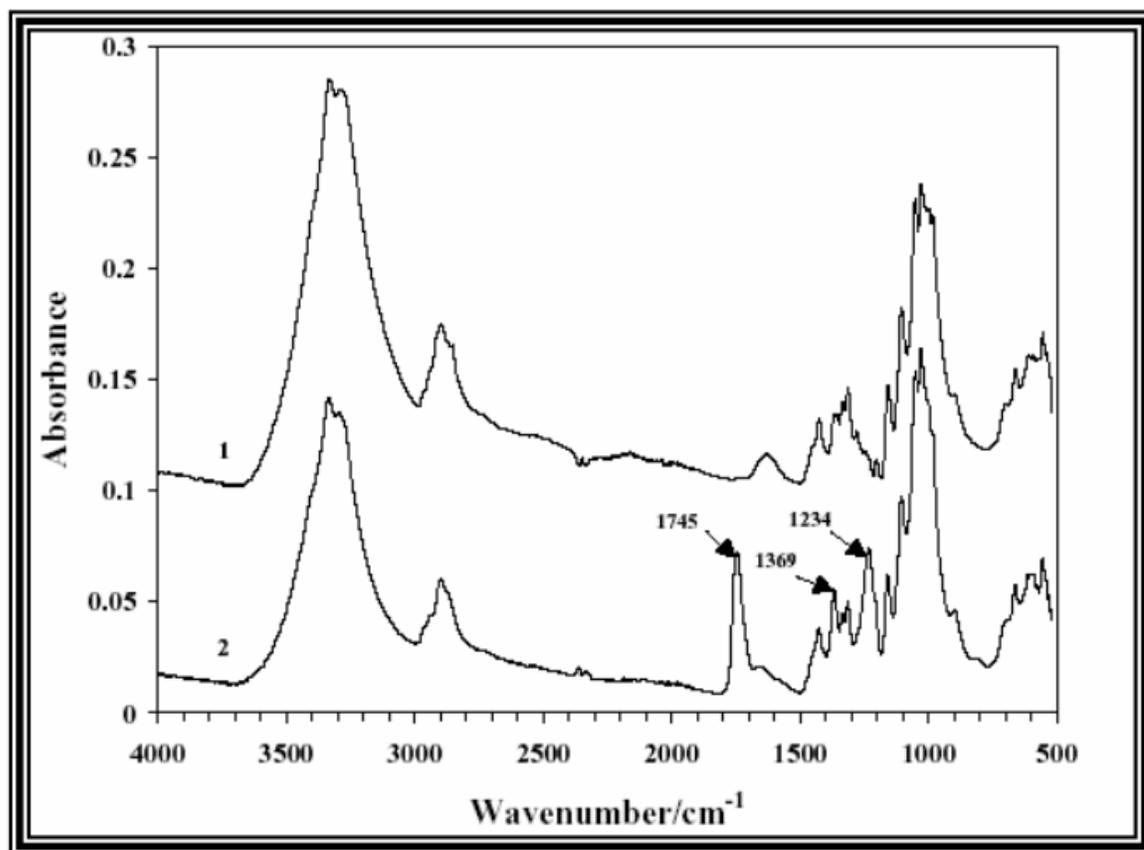
En el artículo se presentan tres espectros infrarrojo de tres muestras: UF fibras de celulosa sin modificar, HC7 después de 7 horas de reacción y HC 30 después de 30 horas de reacción. Se menciona la presencia de tres bandas características del grupo acetilo, una en  $1745\text{ cm}^{-1}$  asociada a la vibración de C=O otra en  $1375\text{ cm}^{-1}$  asociada a la vibración C-CH<sub>3</sub> y una última en  $1235\text{ cm}^{-1}$  asociada a la vibración del C-O.

Figura 25. Espectro infrarrojo del acetato de celulosa obtenido a partir del bagazo de caña de azúcar. (Carreño, M., Murcia, 2005).



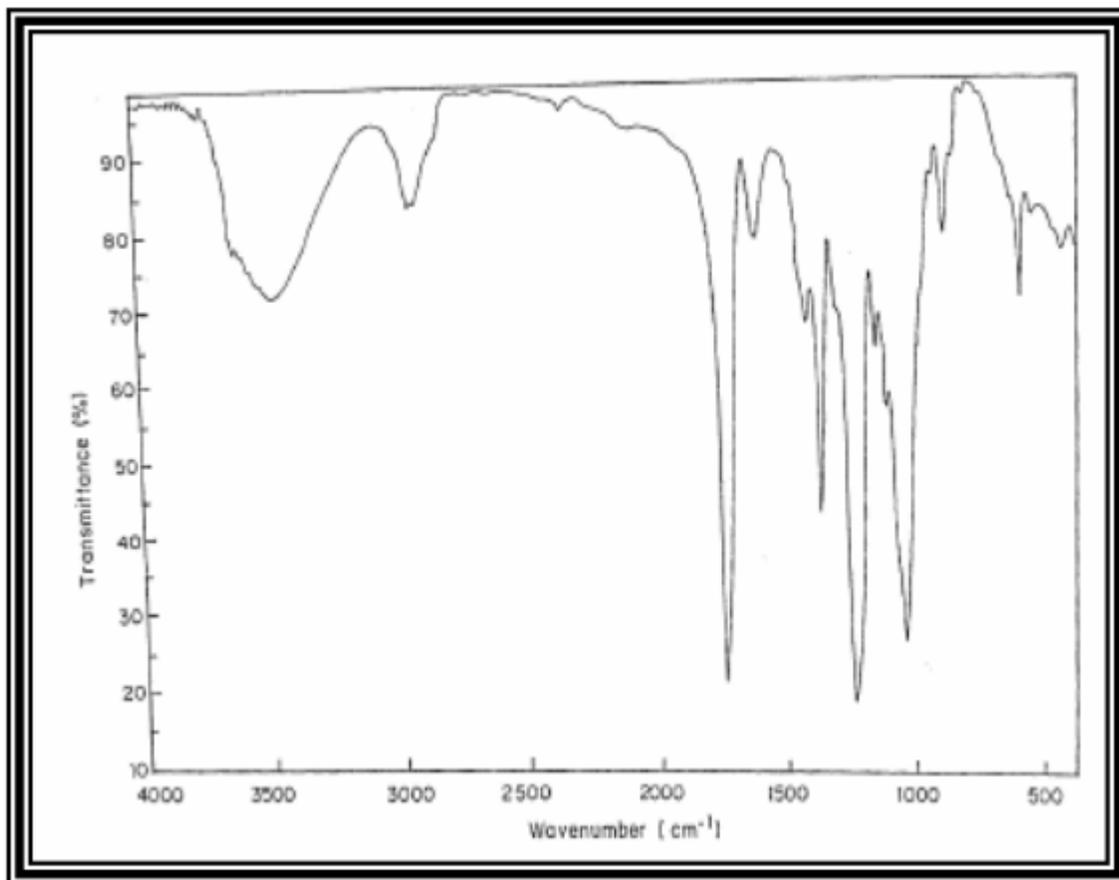
En este estudio solo se menciona una banda localizada  $1740\text{ cm}^{-1}$  la cual se atribuye a la vibración de alargamiento del grupo carbonilo, además hacen notar que esta banda no aparece en el espectro infrarrojo de la celulosa y es característica de los materiales acetilados.

Figura 25. Espectro infrarrojo del acetato de celulosa obtenido a partir del algodón nativo (Adebajo, O Frost, R. 2004)



En el análisis de este espectro se indica la presencia de tres bandas característica del grupo éster, estas son: 1745 cm<sup>-1</sup> (vibración de alargamiento del grupo C=O), 1369 cm<sup>-1</sup> (C-H en -O (C=O)-CH<sub>3</sub>) y 1234 cm<sup>-1</sup> (vibración de alargamiento del C-O).

Figura 27. Espectro infrarrojo del acetato de celulosa obtenido a partir de los tallos y hojas de planta de banana. (Meenakshi. Noorjahan, Rajini. 2002)



En este artículo los autores nombran la disminución de la intensidad del pico que aparecen en  $3700\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  en el espectro del acetato de celulosa respecto al IR de la celulosa de banana (BC) y la aparición de una banda en  $1755\text{ cm}^{-1}$  que representa la forma acetilada de celulosa.