

ESTUDIO DE LA CELULOSA OBTENIDA DE VASOS DE UN SÓLO USO PARA SU APLICACIÓN EN REDES INTERPENETRADAS DE PMMA/PU

STUDY OF THE CELLULOSE OBTAINED FROM SINGLE USE CUPS FOR ITS APPLICATION IN PMMA/PU INTERPENETRATED NETWORKS

Juárez-Méndez M.E.¹, Brachetti-Sibaja S.B.¹, Palma-Ramírez D.^{2,3}, Torres-Huerta A. M.³, Domínguez-Crespo M.A.³ D.S. García-Zaleta D.S.⁴

¹Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Centro de Investigación en Petroquímica, Prolongación Bahía de Aldair, Ave. De las Bahías, Parque de la Pequeña y Mediana Industria, Altamira, Tamaulipas 89600, México.

²Instituto Politécnico Nacional, CMP+L, Av. Acueducto S/N, Ticomán, Gustavo A. Madero, C.P. 07340 Ciudad de México, CDMX

³Instituto Politécnico Nacional, UPIIH, Carretera Pachuca - Actopan Kilómetro 1+500, 42162 Hgo. C.P. 42162, México.

⁴Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Carretera. Estatal Libre Villahermosa-Comalcalco, Km. 27+000 S/n Ranchería. Ribera Alta, Tabasco, 86205, México

*silvia.bs@cdmadero.tecnm.mx, *dpalmar@ipn.mx.

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es mostrar los resultados obtenidos del estudio de la nanocelulosa (NCC) extraída de vasos de un sólo uso de bebidas carbonatadas y separada por medio de agitación, blanqueada usando ácido acético (CH_3COOH) y clorito de sodio (NaClO_2), así como de su tratamiento con ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 40 y 64%, para su potencial aplicación como material de refuerzo en redes interpenetradas de polimetacrilato de metilo (PMMA)/ poliuretano (PU). Se observaron los grupos funcionales de la celulosa por medio de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), disminución del diámetro hidrodinámico

debido a la concentración del ácido, mediante dispersión dinámica de la luz (DLS). Por medio del análisis estructural a través de la espectroscopia FTIR se apreció que la NCC se puede aislar mediante métodos de blanqueo e hidrólisis ácida, se observó que el tamaño de partícula se encuentra en la escala nanométrica ($\text{NCC}_{64\%} = 26.70 \text{ nm}$, $\text{NCC}_{40\%} = 98.53 \text{ nm}$), siendo menor al usarse la concentración de hidrólisis más alta.

Palabras clave: hidrólisis; nanocelulosa; vasos de un sólo uso.

ABSTRACT

The objective of this work is to show the results obtained from the study of the nanocellulose (NCC) extracted from

single-use cups of carbonated beverages and separated by means of agitation, bleached using acetic acid (CH_3COOH) and sodium chlorite (NaClO_2), as well as its treatment with sulfuric acid (H_2SO_4) at 40 and 64%, for its potential application as reinforcement material in interpenetrated networks of polymethyl methacrylate (PMMA) / polyurethane (PU). The functional groups of the cellulose were observed by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), decrease of the hydrodynamic diameter due to the concentration of the acid, by dynamic light scattering (DLS). Through structural analysis through FTIR spectroscopy, it was observed that NCC can be isolated by bleaching and acid hydrolysis methods, it was shown that the particle size is on the nanometric scale ($\text{CNC}_{64\%} = 26.70 \text{ nm}$, $\text{CNC}_{40\%} = 98.53 \text{ nm}$) being lower by using the highest hydrolysis concentration.

Keywords hydrolysis; nanocellulose; single-use cups.

INTRODUCCIÓN

El uso excesivo de los plásticos de un sólo uso, en particular de los vasos de bebidas carbonatadas y la desacertada disposición de sus desechos ha contribuido en diversas afectaciones ambientales, debido

a que permanecen en vertederos, son quemados, esparcidos directamente en la superficie, provocando la pérdida de biodiversidad, asociación de contaminantes peligrosos y daño a la salud pública [1]; así mismo, son disipados por el viento desde los ríos hasta los mares, degradándose lentamente y transformándose en microplásticos que quedan atrapados en el suelo [2-4]. Los vasos de bebidas carbonatadas no son reciclados debido a la dificultad de separación de sus componentes, la fibra de celulosa (95%) de la poliolefina (5%) [5-6]. La celulosa es un biopolímero renovable que debido a su abundancia y biodegradabilidad puede ser ampliamente usado, como coadyuvante farmacéutico, en la elaboración de papel, entre otros. Chen y col [7], utilizaron celulosa extraída de polvo de papel y después blanqueada, mostrando una morfología de cintas en forma de varillas, denotando una estructura cristalina, manifestando una baja temperatura de degradación. Xu y col [8], obtuvieron una sola cadena molecular de celulosa por el efecto sinérgico de cationes y aniones, logrando transformar la celulosa tipo I en tipo II. El objetivo de estudio en este trabajo es obtener celulosa cristalina, ya que puede mejorar

las propiedades mecánicas de nuevos productos como las redes interpenetradas basadas en polimetacrilato de metilo (PMMA) [9-11] y poliuretano (PU) [12-13].

METODOLOGÍA

Se efectuó la extracción de celulosa mediante agitación, se utilizó el ácido acético (CH_3COOH) y clorito de sodio (NaClO_2) como tratamiento de blanqueamiento, posteriormente se hidrolizó la celulosa con H_2SO_4 al 40 y 64%. La técnica de DLS (Anton Para, Particle Analyzer Litesizer 500) se usó para encontrar la polidispersidad (IPD) y el diámetro hidrodinámico (H_d) de las partículas en solución, presentes de celulosa cristalina aislada de la fibra de celulosa. Los datos se adquirieron usando agua destilada como medio de dispersión en la fibra de celulosa hidrolizada con H_2SO_4 al 40% y 64%. Para la caracterización por TGA/DSC (Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20), las pruebas de rampa se realizaron a una velocidad de 20 °C por minuto, bajo una atmósfera de nitrógeno a 100 mL por minuto, en un crisol de alúmina. Se calentaron desde 30 hasta 150 °C, manteniendo a 150 °C durante 5 minutos, enfriando desde 150 °C hasta 30 °C, continuando a 30 °C durante

5 minutos, llevando desde 30 a 500 °C. La celulosa cristalina se analizó por medio de FTIR (Perkin Elmer modelo spectrum one) con intervalo de 4,000 a 450 cm^{-1} , 30 barridos, para identificar los grupos funcionales presentes.

RESULTADOS

Se obtuvieron valores de H_d de partícula e IPD por el método DLS. Encontrando un H_d de 26.70 nm e $\text{IPD}_{(\text{prom})}$ del 63.0% en la fibra de celulosa tratada con H_2SO_4 al 64% y un H_d de 98.53 nm e $\text{IPD}_{(\text{prom})}$ del 27.0% en la fibra de celulosa tratada con H_2SO_4 al 40%.

La **Figura 1** corresponde a los espectros en los cuáles se compara el producto de la fibra de celulosa separada por agitación, tratada con H_2SO_4 al 40 y al 64%.

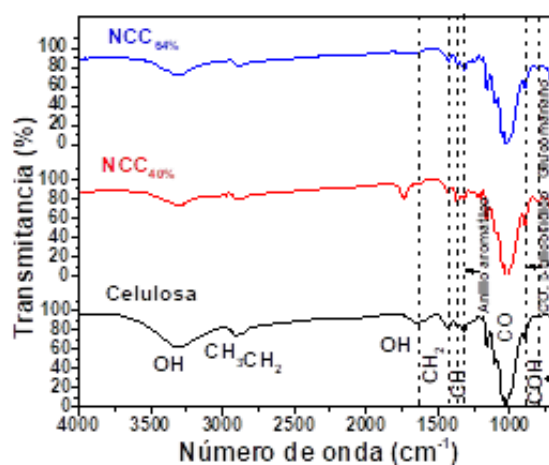


Figura 1. Espectro FTIR de celulosa, NCC_{40%} y NCC_{64%}

En los cuales se detectan las señales de celulosa, el estiramiento de OH en 3370 cm^{-1} , estiramiento simétrico de CH en 2900 cm^{-1} y estiramiento de CO de 1050 cm^{-1} y deformación glucosídica en 895 cm^{-1} .

En la **Figura 2** se observan los perfiles de TGA/DSC de la fibra separada mediante agitación, se observa una pérdida de peso desde el inicio de la prueba hasta 94 °C, atribuible a la humedad (5%), es estable hasta 248 °C. La primera etapa de degradación se da entre 249 y 366 °C, propio de los componentes (fibra); el residuo de esta etapa es de 75%. Adicionalmente se observa una segunda etapa de degradación la cual inicia en 366 °C y termina en 500 °C con un residuo de 20%.

En la curva de DSC se observan los flujos de calor, una señal exotérmica en la transición en 200 °C correspondiente a la evaporación de la humedad, una señal endotérmica en 290 °C (generación de CO y CO₂), dos señales exotérmicas en 345 °C (descomposición de la fibra) y en 473 °C atribuida a la descomposición de la lignina. De la fibra de celulosa tratada con H₂SO₄ al 40%, una pérdida de peso desde el inicio de la prueba hasta 74 °C,

atribuible a la humedad (76%) y es estable hasta 245 °C.

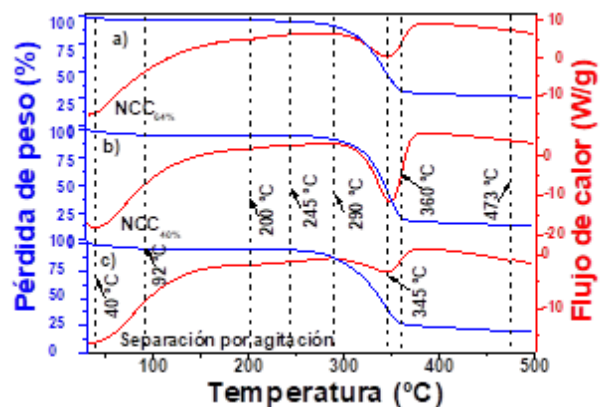


Figura 2. Termograma TGA/DSC de a) NCC_{64%}, b) NCC_{40%} y c) celulosa separada por agitación.

La primera etapa de degradación se da entre 246 y 360 °C, corresponde a la degradación térmica de la celulosa; el residuo de esta etapa es de 19%. Adicionalmente se observa una segunda etapa de degradación la cual inicia en 361 °C y termina en 593 °C con un residuo de 5%. Dicha etapa se debe a la desintegración de la celulosa blanqueada. Así mismo, los perfiles de la fibra de celulosa tratada con H₂SO₄ al 64%, en el TGA se observa una pérdida de peso desde el inicio de la prueba hasta 68 °C, atribuible a la humedad (65%) y es estable hasta 238 °C. La primera etapa de degradación se da entre 239 °C y 344 °C, corresponde a la celulosa; el residuo de esta etapa es de 31%. Adicionalmente se

observa una segunda etapa de degradación la cual inicia en 360 °C y termina en 595 °C, con un residuo de 4%. Dicha etapa se debe a la desintegración de la celulosa blanqueada. En las muestras en la curva de DSC se observan los flujos de calor, señales exotérmicas en la transición en 40 °C debido a la evaporación de la humedad, en 200 °C a la generación de gases de CO y CO₂, en 347 °C

CONCLUSIONES

A partir de los análisis DLS en la fibra tratada con H₂SO₄ (40 y 64%), se tiene nanocelulosa, debido a que el diámetro es menor que 100 nm, así como también, la concentración contribuye en la reducción del tamaño de partícula al degradar completamente la celulosa; una concentración demasiado baja produce sólo fibras y agregados grandes pobremente dispersos. Por FTIR, el análisis estructural se observaron las señales de la celulosa. La estabilidad térmica mejoró ligeramente para NCC_{64%} en comparación con NCC_{40%} y la celulosa extraída inicial.

REFERENCIAS

[1] Sharma, S. & Chatterjee, S. (2017). Microplastic pollution, a threat to

marine ecosystem and human health: a short review. *Environmental Science and Pollution Research*, 24. 21530–21547.

[2] Zhang, Z., Wu, H. (2020). Coastal Ocean dynamics reduce the export of microplastics to the open ocean. *Science of the total environment*, 713.

[3] Nan, B., Su, L. (2020). Identification of microplastics in surface water and Australian freshwater shrimp *Paratya australiensis* in Victoria, Australia. *Environmental Pollution*, 259.

[4] Purca, S. y Henostroza, A. (2017). Presencia de microplásticos en cuatro playas arenosas de Perú. *Rev. Perú biol.* 24.101-106.

[5] Vargas. P. & Garzón, G. (2018). Experiencias internacionales del aprovechamiento sostenible del vaso desechable de papel. *Rev. Producción + Limpia*, 13. 37-54.

[6] Mitchell, J., Vandeperre, L., R., Dvorak, E., Kosior, K., Tarverdi, & C., Cheeseman. (2014). Recycling disposable cups into paper plastic composites. *Waste Management*, 34. 2113–2119.

[7] Chen, J., Li, H., Fang, C., Cheng, Y., Tan, T., & Han, H. (2020). Synthesis and structure of carboxymethylcellulose with a high degree of substitution derived from waste disposable paper cups. *Carbohydrate Polymers*, 237. 116040.

- [8] Xu Z, Zhou Q, Wang L, Xia G, Ji X, Zhang J, Zhang J, Nawaz H, Wang J, Peng J. (2021). Transparent cellulose-based films prepared from used disposable paper cups via an Ionic Liquid. *Polímeros*. 13. 4209.
- [9] Gross, S., Camozzo, D., Di Noto, V., Armelao, L., & Tondello, E. (2007). PMMA: A key macromolecular component for dielectric low- κ hybrid inorganic-organic polymer films. *European Polymer Journal*, 43. 673–696.
- [10] Xiao, Q., Wang, X., Li, W., Li, Z., Zhang, T., & Zhang, H. (2009). Macroporous polymer electrolytes based on PVDF/PEO-b-PMMA block copolymer blends for rechargeable lithium-ion battery. *Journal of Membrane Science*, 334. 117–122.
- [11] Sargsyan, A., Tonoyan, A., Davtyan, S., & Schick, C. (2007). The amount of immobilized polymer in PMMA SiO₂ nanocomposites determined from calorimetric data. *European Polymer Journal*, 43. 3113–3127.
- [12] Silva, B. B. R., Santana, R. M. C., & Forte, M. M. C. (2010). A solventless castor oil-based PU adhesive for wood and foam substrates. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 30. 559–565.
- [13] Tibério Cardoso, G., Claro Neto, S., & Vecchia, F. (2012). Rigid foam polyurethane (PU) derived from castor oil (*Ricinus communis*) for thermal insulation in roof systems. *Frontiers of Architectural Research*, 1. 348–356.