

OBTENCIÓN DE CARBOXIMETILCELULOSA A PARTIR DE LINTER DE ALGODÓN

Elizabeth Terán y Ramiro Escalera

Centro de Investigaciones en Procesos Industriales

Universidad Privada Boliviana

rescalera@upb.edu

(Recibido el 15 de agosto 2007, aceptado para publicación el 10 de octubre 2007)

RESUMEN

La carboximetilcelulosa (CMC) soluble en agua es el éter derivado de la celulosa más importante por sus aplicaciones en diversos rubros de la industria. Se produce por modificación química de la celulosa, mediante reacciones que son fácilmente aplicables a escala industrial. Sobre la base de estudios previos, se han realizado pruebas de obtención de CMC y se ha logrado definir condiciones óptimas para un proceso a escala laboratorio utilizando linter de algodón semi procesado y procesado.

Se han definido tres etapas importantes: el hinchamiento de la celulosa, la eterificación y la purificación del producto para su comercialización. En las primeras dos etapas se realizaron variaciones en las condiciones del proceso (tiempo, temperatura, concentración), encontrando diferencias significativas en la calidad del producto final. Los resultados obtenidos muestran que se puede obtener CMC para distintas aplicaciones industriales, a partir de la misma materia prima.

Bajo las condiciones óptimas de procesamiento se han obtenido productos de calidad superior en cuanto a los tres parámetros de calidad más importantes: el grado de sustitución (0.72 a 0.96); la viscosidad dinámica (11 000 a 21 000 cp a 11.3 s^{-1} de gradiente de velocidad) y pureza ($> 98 \%$). Esta calidad corresponde a CMCs de grado purificado hasta grado alimenticio/farmacéutico.

Palabras Clave: Procesamiento de Celulosa, Linter de Algodón, Carboximetilcelulosa, Mercerización, Eterificación.

1. INTRODUCCIÓN

La carboximetilcelulosa (CMC) es el éter más importante derivado de celulosa, cuyas propiedades la hacen idónea para una gran variedad de aplicaciones industriales [1]. Su carácter higroscópico, alta viscosidad en soluciones diluidas, buenas propiedades para formar películas, inocuidad y excelente comportamiento como coloide protector y adhesivo, determinan los usos de la CMC. En la Tabla 1 se muestra un resumen de sus principales aplicaciones.

De este resumen se puede inferir que la CMC puede aplicarse a varios rubros importantes de la actividad industrial boliviana, como ser: construcción, detergentes, pinturas, industria petrolera, cerámica, industria alimenticia e industria farmacéutica.

Actualmente, toda la demanda industrial boliviana de CMC es satisfecha por la importación.

Por otra parte, la carboximetilcelulosa constituye un producto cuya utilización no afecta la eco-capacidad del entorno ambiental por las siguientes razones [1]:

- Procede de productos naturales vegetales que cuando son cuidados, se regeneran naturalmente en periodos cortos de tiempo.
- Es biodegradable, ya que se puede descomponer al aire libre. La carboximetilcelulosa, en un cierto tiempo, formará humus al descomponerse

Ante esta perspectiva, considerando que en el país existen empresas que se dedican a la fabricación de celulosa a partir de linter de algodón y que no existen industrias productoras de CMC, se hace necesario realizar un estudio que determine la viabilidad técnica de la producción de CMC a partir de la celulosa actualmente procesada, lo cual permitiría utilizar, de esta manera, una gran parte de su infraestructura productiva actual. Por estas razones, se propone la realización de un estudio a nivel de laboratorio que determine:

- El tipo de celulosa procesada o semi-procesada que sirva como materia prima para la fabricación de CMC de alta calidad
- Las condiciones óptimas para las diferentes etapas de proceso
- La calidad del producto obtenido bajo las condiciones óptimas de proceso

TABLA 1 - APLICACIONES DE LA CMC [1]

<i>Industria o Rubro</i>	<i>Producto</i>	<i>Uso y Descripción</i>
Industria de la Construcción	Cemento y materiales de construcción	Suspensor estabilizador agente hidrofílico Intensifica la acción adhesiva del cemento
Detergentes	Detergentes y jabones	Inhibidor de re-deposición de grasa. Incrementa la suspensión de grasa en los jabones
Industria Papelera	Papel	Incrementa la resistencia a la sequedad. Mejora propiedades mecánicas
Agricultura	Pesticidas y sprays a base de agua	Agente suspensor
Adhesivos	Todo tipo de adhesivos	Aditivo para todo tipo de pegamentos
Cosméticos	Cremas, lociones, pastas dentífricas, geles, shampoo	Protector de sustancias solubles en grasas y aceites. Absorbe humedad (fines cosmetológicos)
Pinturas	Pinturas de aceite, barnices	Espesante suspensor de los pigmentos en el fluido
Industria petrolera	Lodos de perforación	Coloide espesante (aumenta la viscosidad, sirve como aglutinante)
Plásticos	Plásticos (látex)	Incrementa la viscosidad
Cerámica	Cerámica, porcelana	Mejora las propiedades de horneado (disminución de cantidad de cenizas)
Industria textil	Telas, pinturas y barnices	Agente antideformante.. Mejora el acabado de telas. Agente espesante de pinturas y barnices textiles
Industria farmacéutica	Tabletas, cápsulas	Insoluble en el ambiente ácido del estómago, pero soluble en ambiente básico del intestino. Estabilizador, bioadhesivo, agente suspensor
Alimentos	Gelatina, flan, pudín, helados, cremas, jugos de fruta	Estabilizador, espesante, agente suspensor. Evita la cristalización (helados)
Medicina		Use utiliza en operaciones como geles para evitar fugas de aire y entrada de fluidos. Lubricante para cirugías oculares, lubricante para articulaciones
Otras aplicaciones	Pañales y productos similares	Ayuda a que los líquidos gelatinicen y sean retenidos

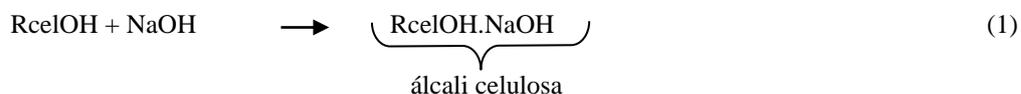
2. MARCO TEÓRICO

▪ La materia prima

El linter de algodón ha sido considerado técnicamente muy apto para fabricación de CMC de alta calidad por dos razones principales: (a) su elevada concentración de celulosa (80-85%) y muy bajos porcentajes de cenizas (0,8-2%) y de hemicelulosas (1-3%) [2], [3], [4] y (b) su alto grado de polimerización (alto peso molecular medio) [5], que determina la alta viscosidad de la CMC [6].

2.1 El proceso

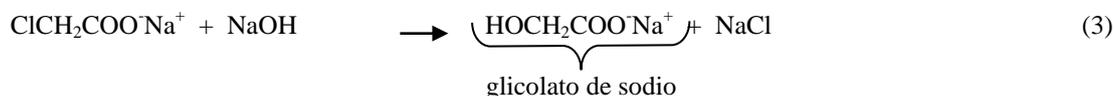
La carboximetilcelulosa sódica se obtiene mediante dos reacciones consecutivas: la formación de álcali-celulosa mediante la reacción de la celulosa con hidróxido de sodio, llamada alcalinización, hinchamiento o mercerización



y la eterificación de la álcali-celulosa mediante la reacción con cloroacetato de sodio o ácido monocloroacético.



En la reacción de álcali celulosa con cloroacetato de sodio se consume sosa para formar cloruro de sodio. Por esta razón es necesario adicionar inicialmente un exceso de álcali o bien reposarlo en etapas posteriores de reacción [1]. Además existe una reacción secundaria en la que se forma glicolato de sodio como subproducto.



En la reacción (1), las fibras de algodón se hinchan en soluciones altamente concentradas de NaOH y se producen cambios visibles en el área de la sección transversal de las fibras durante este proceso, tal como se ilustra en la Figura 1. La sección transversal presenta una forma ovalada después del hinchamiento. Las diferencias grandes en el hinchamiento ocurren debido a la concentración de la solución de NaOH [7].

1. Cross section before mercerization
- 2 → 5. Swelling process in 18% NaOH
6. Rinsing process after swelling
7. Final state

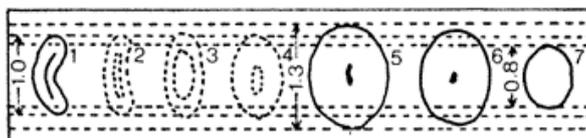


Figura 1 - Cambios en la sección transversal de una fibra de algodón durante la mercerización [7].

La reacción entre las fibras de celulosa y soluciones alcalinas, es una reacción exotérmica y cualquier incremento de la temperatura durante el hinchamiento reduce la absorción de álcali y consecuentemente reduce la efectividad de la mercerización.

Un estudio analizó las fibras de algodón que fueron tratadas con diferentes concentraciones de NaOH y temperaturas con rayos X, los resultados dieron tres zonas claramente definidas: mercerización completa, parcial y sin mercerizar [7]. Los resultados se muestran en la Figura 2.

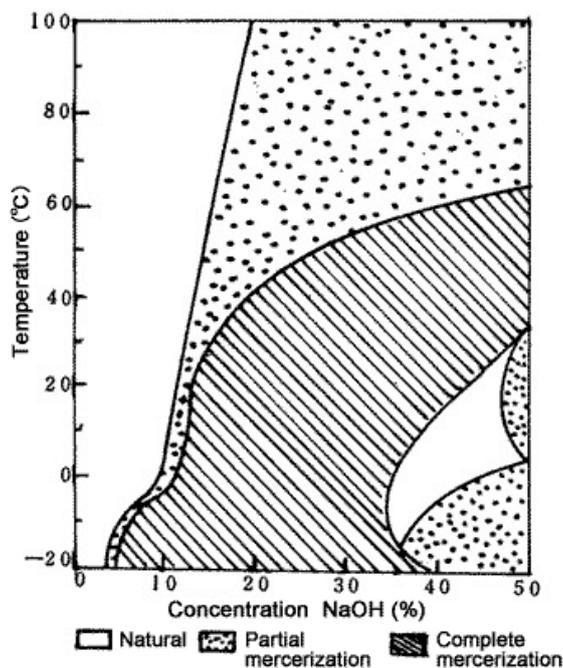


Figura 2 - Relación Temperatura – Concentración de NaOH para la mercerización del algodón [7].

Se puede observar claramente que las temperaturas para lograr un buen hinchamiento de las fibras de algodón deben ser menores a 35-40° C y las concentraciones de NaOH deben estar entre 15 y 35 %.

El hinchamiento o apertura de espacios interfibrilares favorece la penetración de los reactivos químicos i.e. la sustitución de los hidrógenos de las cadenas de glucosa por el NaOH, lo que ayuda posteriormente a obtener un alto grado de sustitución (DS) y consecuentemente al grado de eterificación. A su vez, un alto grado de sustitución en la CMC final garantiza su completa solubilidad en agua (DS > 0.5) [1]. La mayor parte de los productos que se comercializan tienen un DS que se sitúa entre 0.65 y 0.85 [8].

Según Xiquan et al [9] y Olaru [10], el uso de solventes inertes en la mercerización es conveniente y la selección del solvente influye sobre la velocidad de la reacción y las características estructurales del producto. Xiquan estudió la carboximetilación de la celulosa en el sistema celulosa-NaOH-isopropanol- ácido monocloroacético y determinó que este método de activación incrementó la velocidad de eterificación y la tasa de utilización del agente eterificante, mejorando la calidad del producto. Por su parte, Olaru realizó un estudio comparativo sobre la influencia de la acetona, isopropanol (IP) y mezclas de etanol-acetona y etanol-IP sobre la estructura de la celulosa durante la mercerización y demostraron que la proporción de celulosa I (no sustituida) era mayor en las muestras mercerizadas con mezclas de solventes (hasta un 50% de etanol), comparadas con aquellas producidas con los solventes puros de acetona o isopropanol, las cuales presentaron mayores grados de sustitución. Precisamente, estos solventes son los más utilizados en escala industrial

Según Barba [1], el uso de solventes no es indispensable, por lo que se analizará los rendimientos y las características de los productos obtenidos, realizando pruebas con y sin el uso de solvente.

La eterificación se realiza a una temperatura entre 50 y 60 °C, por períodos de tiempo que varían entre 30 min y 4 horas [11], [12].

Los lavados del producto, a temperatura ambiente, pueden realizarse con etanol o metanol, dependiendo de la pureza que se requiera en el producto final y del costo de estos solventes.

2.2 El producto

La carboximetilcelulosa sódica (CMC) es un sólido blanco, inodoro, insípido y sin toxicidad. Los rangos de peso molecular promedio en peso de CMC comerciales oscilan entre los 90 000 y los 700 000 g/mol.

Este material es muy higroscópico, absorbe agua equivalente al 18% de su peso en 48 horas a una humedad relativa del 50% y 23.9°C [5].

Además del comportamiento reológico de la CMC, otras de sus propiedades varían en función de su grado de sustitución. Los productos con bajo DS, alrededor de 0.1, son solubles en un 6% de hidróxido de sodio únicamente después de enfriar hasta -10°C. Cuando el DS está alrededor de 0.3, la CMC es soluble en medio alcalino a temperatura ambiente. A partir de un DS de 0.4 es parcial o completamente soluble en agua. Un producto comercial de 0.75 de DS puede ser disuelto completamente con agua.

Las CMC's uniformemente sustituidas dan como resultado soluciones con comportamiento de fluidos más suaves o lisos, además de ser más compatibles con otros ingredientes y ser más estables en sistemas ácidos (Figura 3).

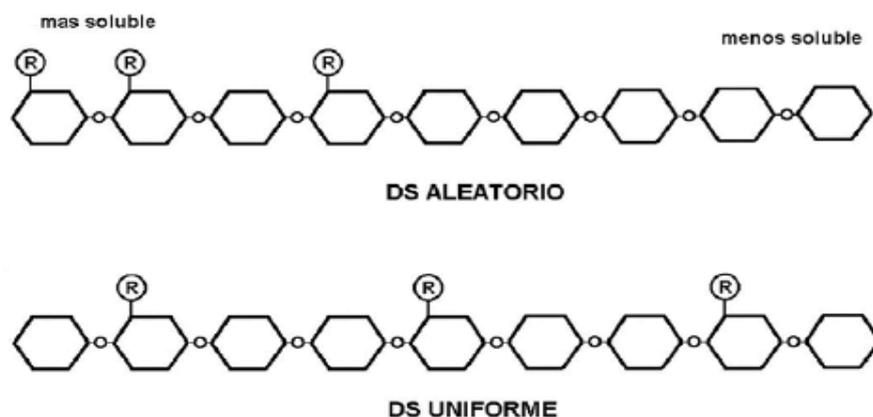


Figura 3 - Efecto de la uniformidad en las propiedades de la CMC [1].

Cuando la CMC está sustituida aleatoriamente, la región menos sustituida de la cadena tiende a hincharse. Estas regiones tienden a asociarse por puentes de hidrógeno y formar una red tridimensional que crea una estructura con características de un fluido tixotrópico, es decir, exhibe una disminución reversible del esfuerzo cortante en función del tiempo, tomando como parámetro constante el gradiente de velocidad constante. Este hecho no se da instantáneamente sino gradualmente, necesitando algún esfuerzo cortante constante antes de que el nivel más bajo de viscosidad sea alcanzado. Después de que el esfuerzo cortante se deja de aplicar, la viscosidad vuelve a crecer lentamente hasta su valor inicial [13]. Las CMC altamente sustituidas son menos tixotrópicas [1].

La mayoría de soluciones de CMC son altamente pseudoplásticas, es decir su viscosidad dinámica disminuye en función del esfuerzo cortante. Algunas de ellas son geles sólidos, los cuales pueden fluir después de una vigorosa agitación [1].

Las soluciones de CMC son incompatibles con sales de metales pesados como el Cu, Ag, Pb, y con cationes trivalentes (Al, Fe, Cr). Cuando se añaden estos agentes, la CMC se precipita como una sal insoluble, además disminuyen la viscosidad, haciendo que las cadenas de CMC se enrollen, presentándose el fenómeno tixotrópico.

La incompatibilidad se incrementa en la CMC aleatoria de baja sustitución que es de menor solubilidad y se precipita fácilmente en presencia de solutos. La estabilidad ácida es mejor a altos DS o CMC uniformemente sustituida debido a la hidrólisis ácida, que toma lugar en la unión del éter entre dos unidades anhidro glucosas [1].

La carboximetilcelulosa es un buen coloide protector y es útil en emulsiones estabilizantes. Es compatible con muchos materiales solubles como gomas animales, hidroxietilcelulosa, gelatina, pectina, alginato sódico, poli alcoholes y azucares. Los poli alcoholes como el glicerol, glicol y sorbitol son buenos plastificantes para películas de carboximetilcelulosa [1]. En la Tabla 2 se presentan algunas de las propiedades más importantes de la CMC.

TABLA 2 - PRINCIPALES PROPIEDADES DE LA CMC [14], [15], [16]

PROPIEDAD	Valor
Polímero	
Pureza mínima, base seca, %	99.5
Humedad máxima, %	8,0
Temperatura de tostado (aparición de color marrón), °C	227
Temperatura a la cual se carboniza, °C	252
Densidad, g/ml	0.75
Demanda bioquímica de oxígeno ^a , mg-O ₂ /l, en CMC de alta viscosidad	11 000
Demanda bioquímica de oxígeno, mg-O ₂ /l, en CMC de baja viscosidad	17 300
Soluciones al 2% en agua destilada	
Densidad relativa a 25° C	1.00068
Índice de refracción a 25° C	1.3355
PH	7.5
Tensión superficial, sol. 1 %, dyn/cm	71
Películas	
Densidad, g/ml	1.59
Índice de refracción a 25° C	1.515

^a Después de 5 días de incubación.

3. MÉTODOS, EQUIPOS E INSUMOS EXPERIMENTALES

La Tabla 3 describe el diseño experimental utilizado en el presente estudio, el cual fue elaborado a partir de los objetivos específicos y los resultados que se pretenden lograr para cada uno de ellos.

Los equipos, reactivos y materiales utilizados se listan a continuación:

- Celulosa (seca, húmeda pre-blanqueada, húmeda blanqueada, linter crudo, linter cocido)
- Aparato experimental (Ver Figura 4 a)
- Recuperador de solventes (Ver Figura 4 b)
- Viscosímetro OFITE Modelo 900
- Medidor de pH ORION 250
- Reactivos: Hidróxido de sodio, ácido clorhídrico, ácido mono cloroacético, etanol, metanol, isopropanol

TABLA 3 - DISEÑO EXPERIMENTAL

METODOLOGÍA			
ETAPA DEL PROCESO	VARIABLE INDEPENDIENTE	INTERVALO DE VARIACIÓN	VARIABLES DEPENDIENTES
A. REACCIÓN DE MERCERIZACIÓN (PRODUCCIÓN DE ÁLCALI CELULOSA)	1. Concentración de la solución de NaOH.	16% - 50%	Grado de sustitución
	2. Adición de solvente (isopropanol).	Si –no	Grado de sustitución
	3. Temperatura de reacción	10° C – temperatura ambiente	Grado de sustitución. Viscosidad, pureza
B. REACCIÓN DE ETERIFICACIÓN	1. Tiempo de reacción.	2 h – 3 h	Grado de sustitución. Viscosidad, pureza
	2. Masa de eterificante	9 g – 13,3 g	Grado de sustitución
	3. Grado de procesamiento de materia prima	Celulosa pre-blanqueada, celulosa blanqueada, celulosa seca estándar, celulosa de alta viscosidad	Grado de sustitución. Viscosidad, pureza
C. PROCESO COMPLETO A CONDICIONES ÓPTIMAS	1. Grado de procesamiento de materia prima.	Linter crudo, linter cocido, celulosa pre-blanqueada, celulosa blanqueada, celulosa seca estándar, celulosa de alta viscosidad	Grado de sustitución. Viscosidad, pureza, pH, humedad



(a)



(b)

Figura 4 - Equipo de laboratorio: (a) Reactor para mercerización y eterificación, (b) Equipo de recuperación de solventes a escala laboratorio – Rotavapor.

Los parámetros dependientes se midieron de acuerdo con los siguientes métodos normalizados:

- Humedad: Método A.S.T.M.D – 1439-03
- Grado de sustitución de CMC: Método A.S.T.M. D –1439- 63T-Método A.
- Viscosidad en soluciones de CMC al 2%: Método A.S.T.M. D 1439 – 03
- Pureza de CMC: Método ASTM D 1439-63T

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

(a) Concentración de la Solución de NaOH

Primeramente, en la Tabla 4 se muestran los resultados de grado de sustitución (DS) de CMC producidos haciendo reaccionar la celulosa de alta viscosidad, con soluciones acuosas de concentraciones altas de NaOH, en la etapa de mercerización.

TABLA 4 - GRADOS DE SUSTITUCIÓN OBTENIDOS EN LAS PRUEBAS A CONCENTRACIONES ALTAS DE NaOH EN AGUA

Concentración de solución de NaOH (% en peso)	DS
28	0,38
40	0,25
48,3	0,204
50	0,204

Como se puede observar, los valores del DS son bajos. El DS mínimo para la comercialización es de 0,4 correspondiente a la CMC grado detergente. Sin embargo, a menores concentraciones se pudieron obtener mejores grados de sustitución.

A la luz de los anteriores resultados, se efectuaron pruebas de mercerización de la celulosa de alta viscosidad con soluciones de NaOH de concentraciones más bajas, a las cuales se añadió isopropanol como solvente inerte. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.

TABLA 5 - VALORES DE DS OBTENIDOS A CONCENTRACIONES BAJAS DE NaOH, CON ISOPROPANOL

Concentración de NaOH [% en peso]	Grado de sustitución, DS [-]
16	0,47
20	0,55
21	0,68
22	0,74
24	0,73
25	0,79
26	0,70
40	0,45

Se observa claramente que las concentraciones más favorables se hallan entre el 22 y el 26% en peso. La adición de isopropanol también ha favorecido la sustitución, lo que permite confirmar la influencia positiva de este solvente ya establecida por Olaru [10]

Para estas pruebas, la cantidad de ácido monocloroacético (AMC) empleado fue de 9 g para 15 g de celulosa de alta viscosidad molida, ligeramente mayor que el valor estequiométrico requerido (1.02 moles AMC/mol celulosa > 1.00). La apariencia de los productos de estas pruebas es opaca, algo viscosa y se nota una gran cantidad de sólidos no disueltos en soluciones al 2%. Esto indica que no se ha alcanzado el grado de pureza adecuado para satisfacer las especificaciones comerciales.

(b) Temperatura de hinchamiento, tiempo de eterificación y concentración de eterificante

Por los resultados obtenidos anteriormente, se aumentó la cantidad de AMC 13,3 g para los 15 g de celulosa (1.52 moles AMC/mol celulosa, valor adoptado por Barba [1] en sus estudios de eterificación de celulosa proveniente de especies vegetales alternativas). Se disminuyó la temperatura de hinchamiento desde temperatura ambiente (18 – 20 °C) a 10 – 12 °C. Se empleó una concentración de 26,6% de NaOH con adición de isopropanol (solvente inerte) y la temperatura de eterificación fue de 55 – 60 °C

Las pruebas se realizaron con todas las materias primas disponibles molidas, con diversos grados de procesamiento; es decir, linter crudo, linter cocido, celulosa preblanqueada, celulosa blanqueada, celulosa seca estándar y celulosa de alta

viscosidad. Los tiempos de eterificación aplicados fueron de 2 y 3 horas, los mismos que fueron contabilizados desde el momento en que se encendió el baño termostático. Los resultados obtenidos con estas variaciones se muestran a continuación en la Figura 5 donde se ilustra el comportamiento del grado de sustitución.

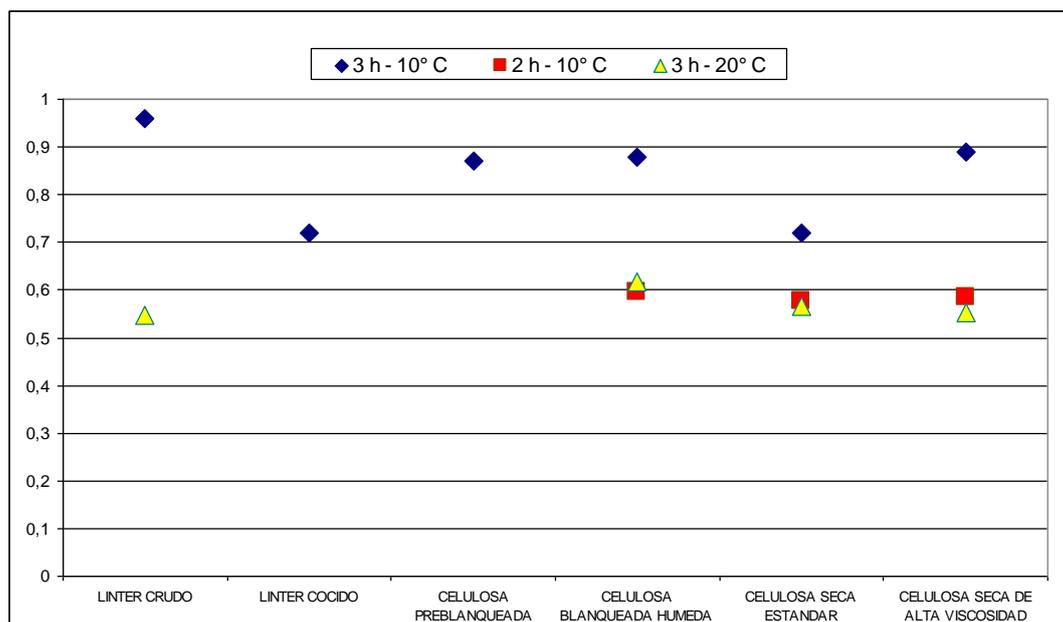


Figura 5 - Valores de DS de los productos obtenidos a diferentes condiciones de proceso.

Se observa que, los valores de DS obtenidos a 3 horas de eterificación y 10 °C de temperatura de hinchamiento, son considerablemente altos en relación con los obtenidos a otras condiciones de proceso. Por otra parte, el valor más alto de DS se obtuvo del linter crudo de segundo corte y el valor más bajo de la celulosa estándar, y del linter cocido. Finalmente, los valores para las pruebas realizadas a 2h a 10°C y 3h a 20°C son bastante cercanos.

Durante la aplicación del procedimiento especificado por el método ASTM, para determinar el DS, se pudo apreciar claramente las diferencias entre los productos obtenidos. En el último paso de titulación de la muestra, los productos con valores altos de DS formaban una solución acuosa densa y homogénea, con muy poca cantidad de fibras no disueltas, como se muestra en la Figura 6. Por el contrario, en los productos con DS menores a 0,6 la cantidad de fibras no disueltas era mayor y más visible.

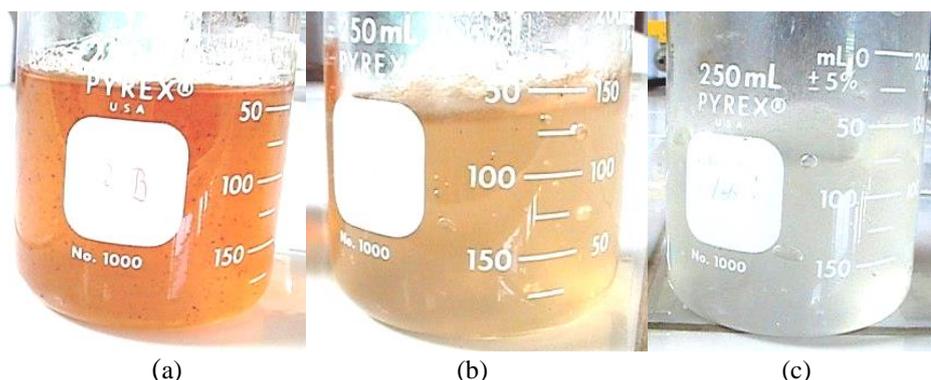


Figura 6 - (a) CMC obtenida de linter crudo, (b) CMC obtenida de linter cocido, (c) CMC obtenida de celulosa preblanqueada.

A continuación se presentan los resultados de las otras variables dependientes, viscosidad y pureza, para las mismas condiciones anteriores.

▪ Viscosidad

Para la determinación de la viscosidad dinámica se prepararon soluciones al 2% en agua destilada para todos los productos obtenidos. Los resultados medidos a un gradiente de velocidad de 11 s^{-1} se muestran en la Figura 7.

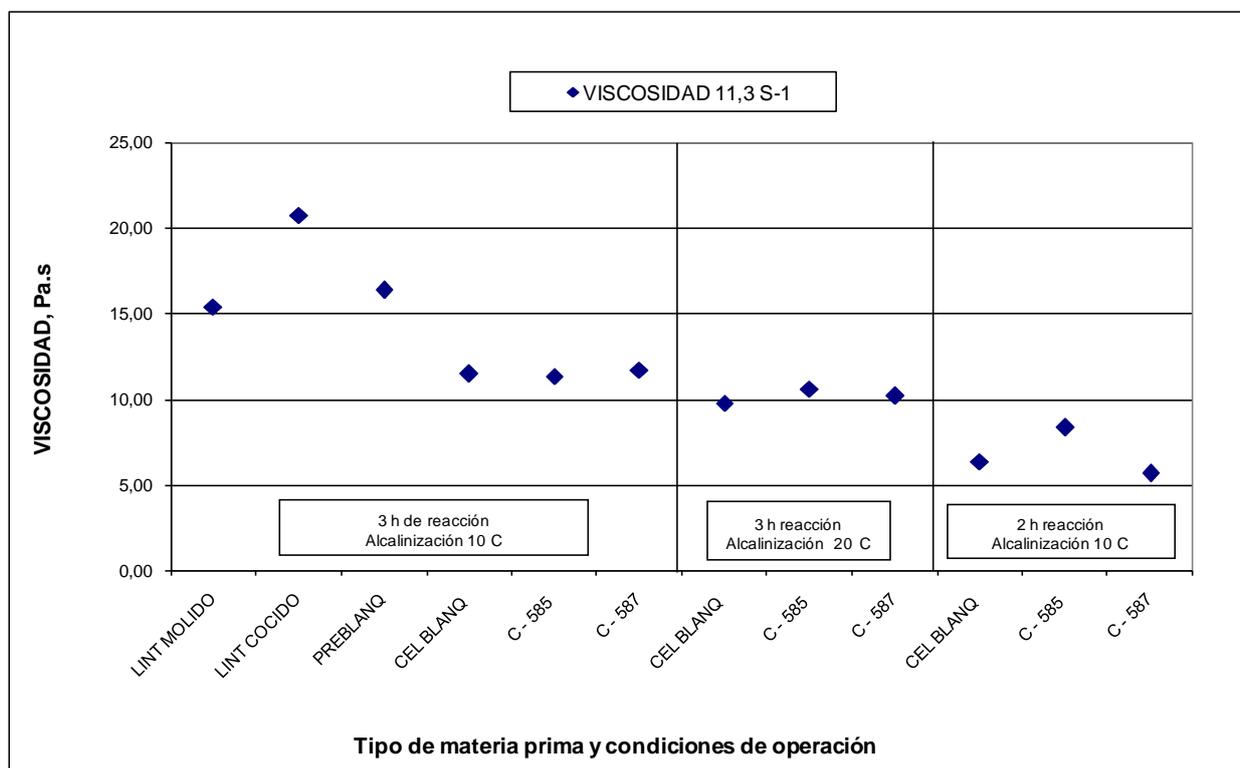


Figura 7 - Viscosidades dinámicas de los productos obtenidos a diferentes condiciones de operación.

Las diferentes materias primas están ordenadas de menor a mayor, según el grado de procesamiento que sufren durante la fabricación de papel. Se puede observar que, en general, las viscosidades dinámicas obtenidas con 3 horas de eterificación, y 10-12° C de temperatura de hinchamiento, son altas para todas las materias primas, como era de esperarse. Estas varían en un rango de valores entre 11 Pa.s y 43 Pa.s (11 000 cp y 43 000 cp).

Cabe hacer notar que existe una tendencia a la disminución de la viscosidad a medida que la materia prima sufre un mayor grado de procesamiento, desde los valores observados en el linter cocido donde las fibras sólo han sido procesadas para eliminar sus impurezas orgánicas, hasta los correspondientes a la celulosa C -585 (producto final), donde las fibras han sido sometidas a todas las etapas de tratamiento las cuales incluyen: (a) cocimiento en una solución de NaOH en caliente; (b) el lavado (neutralización) con una solución de ácido sulfúrico (pre-blanqueado); (c) el blanqueado con una solución de hipoclorito y su posterior tratamiento con tiosulfato; (d) el control del tamaño de la fibra mediante el molido de la suspensión de las fibras blanqueadas; (e) la compresión para separar el agua y formar la lámina húmeda y (f) el secado a 60 °C. Este comportamiento se explica debido al deterioro que sufren las fibras sujetas a diversos esfuerzos físicos y químicos, según lo discutido por Barba et al [11].

Cabe también observar que la celulosa blanqueada, la celulosa C – 585 y la celulosa C - 587 de alta viscosidad presentan valores muy cercanos entre sí, aunque la celulosa de alta viscosidad tiene una viscosidad ligeramente superior. Este último resultado también se explica por el hecho de que la celulosa de alta viscosidad fue procesada con un menor tiempo en el cocimiento que la celulosa C-585 estándar.

Las viscosidades obtenidas en la alcalinización de estas tres celulosas, a una temperatura de hinchamiento de 20 °C, son un poco menores (cerca de 10 000 cp) que los correspondientes a 10 °C y los valores obtenidos para un tiempo de eterificación de 2 horas los valores han disminuido a menos de 8 000 cp

▪ **Pureza**

La Figura 8 ilustra los resultados obtenidos para la pureza de los productos obtenidos bajo las mismas condiciones de operación ya comentadas

Se observa claramente que los mayores valores de pureza (> 98%) se obtienen en 3 horas de eterificación no importando las temperaturas de alcalinización. También es claro que 2 horas de eterificación no fueron suficientes para lograr la reacción completa, presentándose un mayor contenido de impurezas las cuales han ocasionado también la disminución de la viscosidad y el grado de sustitución (ver Figuras 5 y 7).

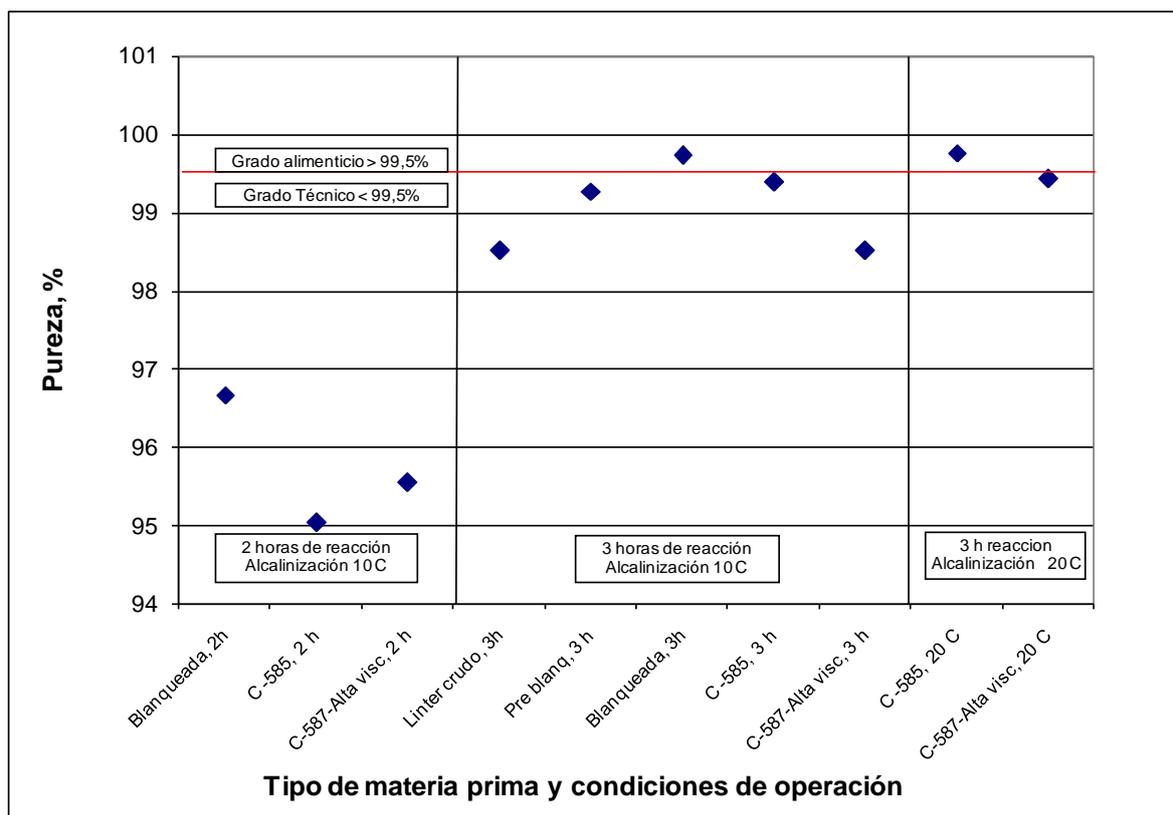


Figura 8 - Pureza de los productos de CMC obtenidos bajo diferentes condiciones de operación.

Considerando los resultados obtenidos en cuanto a grado de sustitución, viscosidad dinámica y pureza se puede concluir que las condiciones más apropiadas de operación y reacción corresponden a la siguiente combinación:

Etapa de mercerización: Temperatura = 10 - 12 °C
 Concentración de NaOH = 26,6% en agua y adición de isopropanol
 Etapa de eterificación: Tiempo = 3 h
 Masa de eterificante (ácido monocloroacético) = 13,3 g
 Temperatura de eterificación = 55 - 60 °C

Para seleccionar el tipo de celulosa más apropiado como materia prima para la fabricación de CMC, se debe considerar dos aspectos principales: el costo y la calidad de CMC. Los valores de grado de sustitución obtenidos bajo las condiciones óptimas identificadas indican que la celulosa blanqueada (DS = 0,88) y la celulosa de alta viscosidad (DS = 0,89) son las que mejor calidad de CMC producen. Los productos obtenidos a partir de estas dos materias primas, también presentan valores altos de viscosidad dinámica.

Si se considera el costo, la celulosa blanqueada y deshidratada por compresión (con aproximadamente 66% de humedad) sería la materia prima más apropiada. La utilización de esta materia prima, que es parte de un proceso normal de fabricación de celulosa, disminuye la inversión en equipos.

(c) Calidad de productos obtenidos

La Tabla 6 muestra los resultados de calidad de los productos obtenidos bajo las condiciones del diseño experimental adoptado y la calificación realizada en comparación con las especificaciones comerciales para productos de diferentes grados.

Como se puede observar, todos los productos elaborados satisfacen los requerimientos de calidad correspondientes a los grados purificados y farmacéuticos/alimenticios.

TABLA 6 - DATOS DE CALIDAD DE LAS CMCS OBTENIDAS EN LABORATORIO

Parámetro/Tipo de celulosa	Humedad, %	Viscosidad de solución al 2 %, Pa.s a 11,3 s ⁻¹ y 25° C	Grado de Sustitución (DS)	pH de solución al 2%	Pureza en base seca, %	Calificación
Valores referenciales [8]	-	< 0,2	0.40 – 0.60	8 - 12	> 65 > 75	Grado Detergente
	-	0,2 – 6,0	0,70 – 0,90 > 0,90	8 – 11 6,5 – 8,5	> 60 > 96	Grado Perforación
	-	0,01– 16	0,65 – 0,85	6,5 – 8,5	> 60	Grado técnico
	-	0,01 – 10	0,65 – 0,85	6,5 – 8,5	> 96	Grado purificado
	-	0,02 - 10	0.65 – 0.85	6.5 – 8.5	> 99,5	Grado alimenticio y/o farmacéutico
Hinchamiento a 10 °C, 3h eterificación 13,3 g ácido monocloroacético						
Linter segundo corte	19,83	15,38	0,96	6,73	98,52	Grado purificado
Linter cocido	9,74	20,75	0,72	8,80	98,05	Grado purificado
Celulosa pre blanqueada	15,93	16,37	0,87	6,60	99,27	Grado purificado
Celulosa blanqueada	19,57	11,44	0,88	6,85	99,52	Grado alimenticio/farmacéutico
Celulosa C - 585 p/papel moneda	21,15	11,32	0,72	6,70	99,38	Grado purificado
Celulosa C - 587 Alta Viscosidad molida	12,24	11,71	0,89	8,37	98,51	Grado purificado
Hinchamiento a 20 °C, 3h eterificación 13,3 g ácido monocloroacético						
Celulosa blanqueada	14,03	9,76	0,60	8,37	96,67	Grado purificado
Celulosa C - 585 p/papel moneda	10,34	10,60	0,58	8,17	99,76	Grado purificado
Celulosa C - 587 Alta Visc. molida	12,24	10,15	0,58	7,61	99,43	Grado purificado
Hinchamiento a 10° C, 2 h eterificación, 13,3 g ácido monocloroacético						
Linter 2do corte			0,55			
Celulosa blanqueada	15,38	6,36	0,62	7,78	96,67	Grado purificado
Celulosa C - 585 p/papel moneda	17,34	8,32	0,57	8,07	95,04	Grado purificado
Celulosa C - 587 Alta Visc. molida	14,66	5,67	0,55	7,92	95,54	Grado purificado

(d) Proceso óptimo definido para la obtención de CMC a escala laboratorio

En base al marco teórico y a los resultados obtenidos en las pruebas de laboratorio, se ha seleccionado un proceso óptimo para la obtención de CMC a partir de linter de algodón. Las etapas de proceso se explican a continuación:

▪ **Etapas de hinchamiento**

Se pesan 15 gramos de celulosa molida en un vaso de precipitados de 400 ml, se agrega 200 ml de isopropanol y se agita a 150 rpm durante 15 minutos. La mezcla es espesa.

Se prepara una solución de NaOH, con 11 gramos de NaOH y 30,3 ml de H₂O, lo que corresponde a una concentración al 26,6% en peso, se agrega esta solución a la celulosa y se agita por espacio de 1 hora a 250 – 300 rpm, manteniendo la temperatura del hinchamiento entre 10 a 12 °C. La temperatura en esta etapa es importante para obtener CMC con valores altos de DS (0,7 – 0,9), si esta etapa se la realiza a temperatura ambiente, los valores de DS serán menores (0,55 – 0,6). El volumen de la solución dentro del vaso de precipitados aumenta al insertar la solución de NaOH, debido a que el isopropanol no se mezcla con el NaOH lo que facilita la agitación y el hinchamiento.

OBTENCIÓN DE CARBOXIMETILCELULOSA...

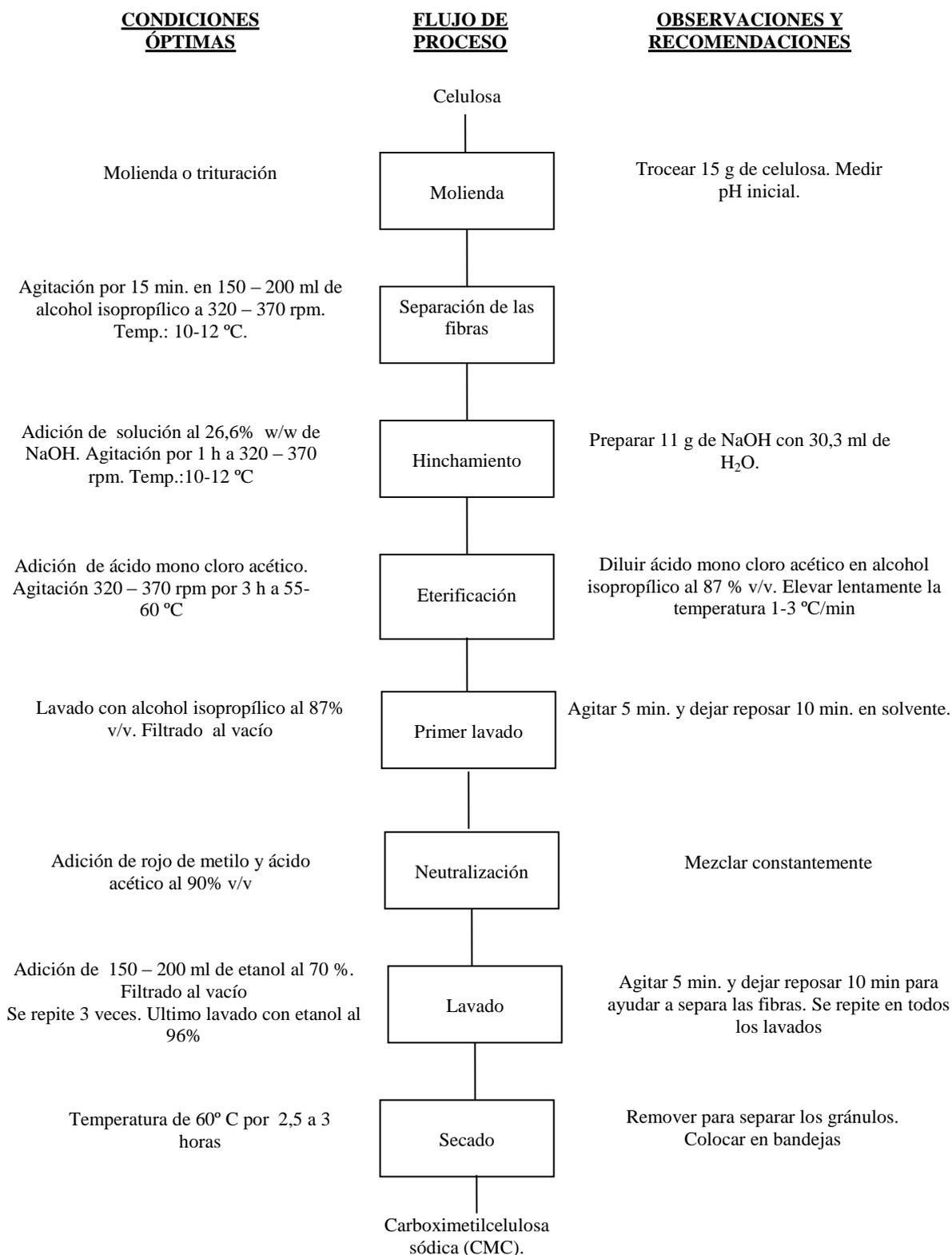


Figura 9 - Proceso óptimo definido en base a pruebas experimentales.

▪ **Etapa de eterificación**

Se prepara una solución de ácido monocloroacético, mezclando 13,3 g del agente eterificante con 49 ml de isopropanol al 87% v/v. Se agrega esta solución a la celulosa hinchada y se inicia el calentamiento del baño hasta llegar a una temperatura de 60° C (la velocidad con la que aumenta la temperatura en el baño no debe ser mayor a 3°C/min. de otra

manera no se obtiene productos bien sustituidos o con un DS aceptable), se continúa con la agitación por 3 horas. Este tiempo se contabiliza desde el momento en que se empieza a calentar el baño térmico.

Una vez que el tiempo de la eterificación ha concluido, se filtra el sólido con la ayuda de una bomba de vacío y un embudo Buchner. El residuo se almacena para destilarlo y recuperar el isopropanol. Todo el NaOH es absorbido por la celulosa, por lo que el isopropanol residual no contiene restos de NaOH y es fácilmente recuperado.

Se preparan 150 – 200 ml de isopropanol al 87% en volumen, se agrega al sólido filtrado, se agita a 150 – 200 rpm por espacio de 5 – 10 min, se deja reposar el sólido por 10 min en el isopropanol y se filtra. El residuo se almacena.

▪ Neutralización

El filtrado se neutraliza con ácido acético (2-3 ml). Debido a que se está neutralizando un sólido, se puede utilizar un indicador (rojo de metilo), rociarlo en el sólido y agitarlo a medida que se agrega el ácido acético. Si es necesario se puede dejar una pequeña cantidad de isopropanol para facilitar la neutralización.

▪ Purificación

Luego de la neutralización, se realizan 3 lavados con etanol al 70 – 80 % v/v siguiendo el mismo procedimiento del primer lavado. Los residuos de etanol, se almacenan para su recuperación. El tercer lavado se realiza con etanol al 80 – 90% v/v.

Una vez terminado el tercer lavado, la CMC se agita para separarla. Con esta operación se granula la CMC. Se seca por espacio de 3-3,5 horas a 60 °C. La CMC obtenida tiene un valor de DS entre 0,7 – 0,96 y dependiendo de la materia prima utilizada una pureza no menor a 80%.

La Figura 9 presenta un diagrama de bloques que corresponde al resumen de los resultados obtenidos en laboratorio. En el resumen se puede ver la secuencia de procesos y sus condiciones óptimas, para la obtención de CMC a partir de celulosa.

5. CONCLUSIONES

Sobre la base de los resultados obtenidos en laboratorio se puede concluir lo siguiente:

- (1) Con las pruebas realizadas a escala laboratorio se obtuvo CMC con alto grado de pureza, valor de DS y viscosidades altas. El proceso húmedo óptimo definido y explicado en el proyecto, corresponde al resultado de varias pruebas experimentales, describiendo el proceso final de obtención bajo las condiciones especificadas.
- (2) La materia prima utilizada como base será la celulosa laminada húmeda que entra en el proceso de secado actual por ser más económica y permitir la producción de CMC de alta viscosidad
- (3) Las diferencias de los resultados en función a las materias primas utilizadas, no son muy significativas, por lo que a escala industrial se puede considerar la opción de trabajar con cualquiera de ellas o combinándolas (según la disponibilidad en planta de la celulosa)
- (4) En el proceso húmedo, la variable crítica en la etapa de obtención del producto, es la concentración de NaOH y la cantidad de agente eterificante. La concentración definida (26,6 % w/v) es la concentración óptima para el tipo de materia prima con la que se realizaron las pruebas.
- (5) El uso de solvente inerte (alcohol isopropílico) facilita el proceso, e incrementa el valor de las principales características comerciales del producto.
- (6) Con base en el mismo proceso húmedo descrito se pueden obtener diferentes tipos de CMC variando las variables principales, como la temperatura de hinchamiento y el tiempo de reacción de eterificación

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Barba Pacheco. *Síntesis de carboximetilcelulosa (CMC) a partir de pastas de plantas anuales*, Departament d'Enginyeria Química Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química, UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI, Tarragona, 2002.

- [2] D. Stewart et al. "Sisal Fibers and their constituent non-cellulosic polymers," *Industrial Crops and Products*, no. 6, 1997, pp. 17-26.
- [3] J. Reguant y M. Rinaudo. *Fibres Lignocellulosiques. En Iniciation á la Chimie et á la Physico-Chimie Macromoleculares*, Première Edition, vol. 13, Les polymères naturels: Structure, modifications, applications. Groupe Français d'études et d'applications des polymères, France, 2000.
- [4] D. Hon. "Pragmatic Approaches to Utilization of Natural Polymers: Challenges and Opportunities," in *Natural Polymers and Agrofibers Composites*. E. Frollini, A.L. Leao y L.H.C. Mattoso, 2000, pp. 1-14.
- [5] ULLMANN'S. *Enciclopedia Química Industrial*, 7ma Edición, 2004.
- [6] S. M. Prusova et al. "Rheological properties and structure of aqueous solutions of polysaccharides. Solutions of sodium carboxymethylcellulose fractions of different molar mass," *Fibre Chemistry*, vol. 34, no. 3, 2002, pp. 177-180.
- [7] Y. Matoba. *A Theorisation of Dyeing Know-How*, Lectures on Mercerization, Senshoku Keizai Shinbun, 1985. Available: <http://textileinfo.com/en/tech/mercerize>. [Acceso 20 de agosto, 2006]
- [8] AMTEX. Internet: <http://www.amtex.com.co>. [Acceso 12 de abril, 2006]
- [9] L. Xiquan et al. *Kinetics of the carboxymethylation of cellulose in the isopropyl alcohol system*, *Acta Polym.* vol. 41, 1990, p. 220.
- [10] N. Olaru y L. Olaru. "Influence of organic diluents on cellulose carboxymethylation". *Macromol. Chem. Phys.*, no. 202, 2001, pp. 207-211.
- [11] C. Barba et al. "Synthesis and characterization of carboxymethylcelluloses (CMC) from non-wood fibers I. Accessibility of cellulose fibers and CMC synthesis," *Cellulose*, no. 9, 2002, pp. 319-326.
- [12] J. I. Lowell et al. (1983). *Process for preparing alkali metal salt of carboxymethyl cellulose*. Available: <http://www.freepatentsonline.com/4401813.html> [Acceso en abril 2007].
- [13] C. Geankoplis. *Transport Proceses and Unit Operations*, Prentice Hall, New Jersey, USA, 3rd Ed., 1993, p. 155.
- [14] H.F. Mark et al. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, vol 5, Wiley Interscience Publication, 1985.
- [15] D. Coffey et al. *Cellulose and cellulose derivatives. En: Food Polysaccharides and their applications*. Ed. Alistar, M. S. Marcel Dekker Inc. Capítulo 5, 1995, pp. 123-153.
- [16] J. Kaloustian et al. "Caracterisation par analyse thermique de la lignine, de la cellulose et de quelques uns de ses derives etherifies," *Journal of Thermal Analysis*, no. 46, 1996, pp. 91-104.