

## MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE MEMBRANAS DE CELULOSA BACTERIANA

Diana C. Marín<sup>\*1</sup>, Robin Zuluaga<sup>2</sup>, Piedad Gañán<sup>2</sup>, Pablo M. Stefani<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Av. J.B. Justo 4302, 7600, Mar del Plata, Argentina. e-mail: [diana.marin@fi.mdp.edu.ar](mailto:diana.marin@fi.mdp.edu.ar)

<sup>2</sup>Grupo de Investigación sobre Nuevos Materiales (GINUMA), Circular 1 No. 73-34, Medellín, Colombia

### 1. Introducción

La celulosa es uno de los biopolímeros más abundantes en la naturaleza y cuenta con características deseables como alta disponibilidad, origen renovable, bajo costo y excelentes propiedades mecánicas, por lo que se presenta como una alternativa económica y ambientalmente sostenible para sustituir fibras sintéticas en la producción de materiales compuestos [1]. Esta puede ser producida por microorganismos [2,3] o también puede ser extraída a partir de fuentes vegetales. Para incrementar la estabilidad de la celulosa a ambientes húmedos y favorecer su dispersión en matrices hidrofóbicas, es necesario modificarla a partir de tratamientos químicos o físicos específicos siendo uno de los más utilizados la acetilación [1,3] la cual es una de las metodologías de modificación más simples en la cual los grupos hidroxilo (-OH), en los cuales la celulosa es rica son reemplazados parcialmente por grupos acetilo (-COCH<sub>3</sub>).

### 2. Experimental

#### 2.1. Cultivo y acetilación

Las membranas de celulosa bacteriana se obtuvieron utilizando una cepa del género *Glucoacetobacter* proporcionada por GINUMA de la Universidad Pontificia Bolivariana en Colombia empleando el método de cultivo estándar [1]. Las membranas obtenidas fueron lavadas y posteriormente acetiladas a partir del método presentado por Ifuku [2] usando cantidades de Ácido acético, Tolueno, Anhídrido acético y Ácido perclórico en las proporciones adecuadas según la cantidad de celulosa bacteriana a tratar. Las cantidades de anhídrido acético variaron entre 3 y 20 mL por gramo de celulosa y es indicada cada muestra por el número que acompaña al nombre de cada una. Los productos obtenidos se caracterizaron por diferentes técnicas.

#### 2.2. Técnicas de caracterización

##### 2.2.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Las membranas acetiladas y sin tratar se analizaron por FTIR (Nicolet 6700, modo ATR, 32 barridos). Esta técnica nos permitirá asegurarnos de la presencia de grupos acetilo que han reemplazado parcialmente a los grupos hidroxilo en la celulosa debido al tratamiento.

##### 2.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Los ensayos fueron realizados en un equipo Shimadzu TGA 50 en un rango de 25°C a 900°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y bajo atmósfera de nitrógeno (20 mL/min) para prevenir reacciones termo-oxidativas.

### 2.3. Difracción de Rayos X (DRX)

El impacto de la modificación química en la estructura y la cristalinidad de la celulosa bacteriana puede ser analizado por medio de esta técnica. El patrón XRD de la membrana no tratada y secada previamente se obtuvo en el rango  $2\theta$  desde  $5^\circ$  hasta  $40^\circ$  a  $1^\circ/\text{min}$ .

## 3. Resultados

### 3.1. FTIR

El espectro obtenido de la celulosa bacteriana sin modificar (Figura 1) presenta bandas en  $1429\text{ cm}^{-1}$  y  $1111\text{ cm}^{-1}$  asignadas a la flexión simétrica del enlace  $\text{CH}_2$  y al estiramiento del enlace C-O, también presenta la banda típica del enlace  $\beta$ -glucosídico en  $897\text{ cm}^{-1}$ , y otros picos a  $1370\text{ cm}^{-1}$  y  $1277\text{ cm}^{-1}$  (C-H),  $1335\text{ cm}^{-1}$  y  $1245\text{ cm}^{-1}$ , información que nos permiten identificar la celulosa producida como tipo I [1,2].

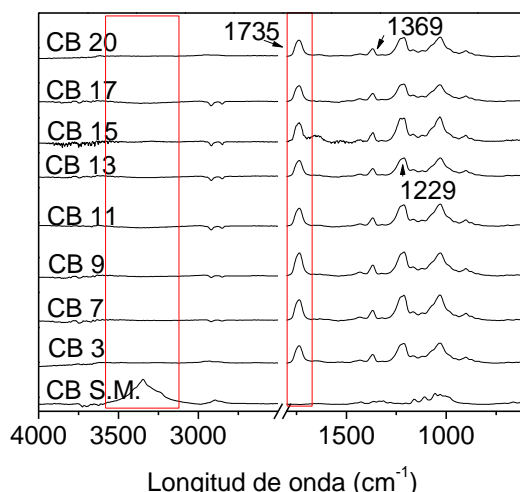


Figura 1. FTIR celulosa bacteriana acetilada y sin acetilar

Para el caso de la celulosa acetilada (CA) se observa la desaparición de la banda entre  $3400 - 3100\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la estiramiento de los grupos  $-\text{OH}$  debido al reemplazo de estos por grupos acetilo, los cuales son evidenciados por la aparición de tres bandas de vibración: a  $1735\text{ cm}^{-1}$  debido al estiramiento del grupo carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ), a  $1229\text{ cm}^{-1}$  del enlace C-O del grupo acetilo y a  $1369\text{ cm}^{-1}$  a la flexión asimétrica del enlace C-H. El espectro no muestra la presencia de ninguna banda (región entre  $1840\text{ cm}^{-1}$  y  $1760\text{ cm}^{-1}$ ) de anhídrido acético sin reaccionar en el caso de las muestras acetiladas. [1-3]. Ya que este ensayo no nos brinda mayor información sobre el grado de acetilación de las muestras se necesitan pruebas adicionales para determinar el grado de sustitución, es decir el contenido de acetilo de cada muestra, ensayos que en el momento están siendo desarrollados.

### 3.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

La degradación térmica de la celulosa bacteriana implica deshidratación, depolimerización, descomposición de unidades de glicosilo y finalmente la formación

del residuo carbonizado. Las curvas de TGA y DTGA se presentan en la Figura 2. En el TGA se observa con mayor claridad las tres etapas de descomposición: de temperatura ambiente a 120 °C se evapora el agua y solventes presentes aún en las muestras, de 220 a 390°C donde las regiones cristalinas comienzan su destrucción y se da la descomposición simultánea del polímero, por lo que la estructura amorfa incrementa y el grado de polimerización disminuye. De los 390 a los 550°C las regiones cristalinas se han descompuesto completamente y la celulosa se descompone a monómeros de D-glucopiranosos, los cuales se convierten luego en radicales libres [3].

Como puede observarse en las curvas de DTGA la máxima velocidad de pérdida de peso se presenta a los 370°C, temperatura que se encuentra en el rango de descomposición de la celulosa [2]. Esta degradación empieza a los 310°C para la celulosa no acetilada, a 327°C para CB 7 y CB 20, lo que indica que la estabilidad térmica de las muestras tratadas es mayor, debido al reemplazo de los grupos hidroxilo con grupos acetilo que son más estables [3]. Se observa un pico limpio, en todos los casos, lo que nos indica que la muestra está conformada solo por celulosa.

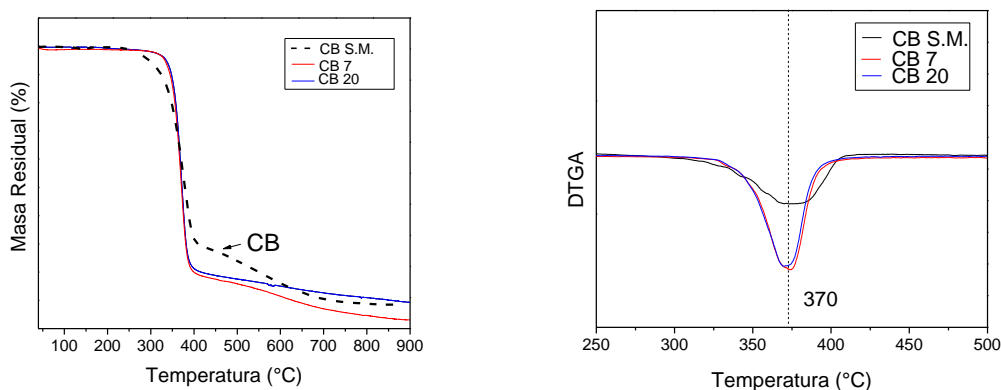


Figura 2. Curvas de TGA y DTGA de las membranas de celulosa bacterial

### 3.3. Difracción de Rayos X (DRX)

El espectro obtenido presenta picos en 14,4°, 16,6° y 22,5°. Estos tres picos fueron asignados a los planos cristalográficos 100, 010 y 110 respectivamente, los cuales corresponden a la estructura de la celulosa tipo I [1], en concordancia con lo observado por FTIR. Otros autores la han identificado de manera más específica como celulosa I $\alpha$  la cual es altamente cristalina debido a la ausencia en el espectro de algunos picos correspondientes a la celulosa I $\beta$  [1]. La celulosa I $\alpha$  y I $\beta$  son dos alomorfos de la celulosa tipo I y su diferencia consiste en su estructura cristalina, en el caso de la celulosa I $\alpha$  es en forma triclinica, mientras que la otra es una entidad monoclinica [1].

En el caso de todas muestras tratadas se presenta un halo alrededor de los 8° el cual la literatura cita como la principal característica de los derivados semicristalinos de acetato de celulosa [3], indicando la generación de desorden en la estructura de la celulosa cuando esta fue acetilada. Los grupos acetilo tienen un mayor volumen que los grupos hidroxilo que van a reemplazar por lo que rompen los puentes inter-e intramoleculares de la celulosa, por lo que el grado de cristalinidad disminuye comparado con la celulosa pura [3].

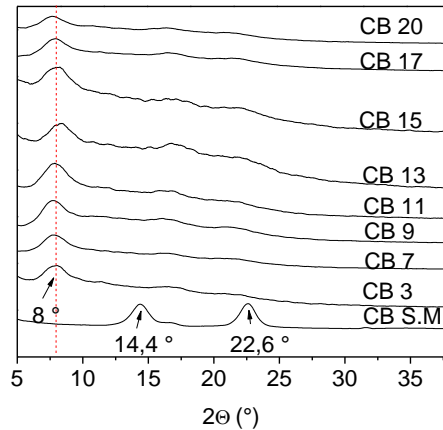


Figura 3. Espectro de difracción de rayos X para la celulosa bacterial acetilada y sin acetilar

#### 4. Conclusiones

Se ha acetilado de manera efectiva celulosa de origen bacteriano a partir de un procedimiento sencillo según lo evidenciado por las diferentes técnicas de caracterización, reemplazando algunos de los grupos funcionales de la superficie. Esto favorece su dispersión en matrices hidrófobas, por lo que se presenta una alternativa sostenible para su aplicación en el campo de biocompuestos. En el momento se están realizando ensayos para analizar el grado de sustitución de las muestras.

#### 5. Referencias

1. Castro, C., Zuluaga, R., Putaux, J.L., Caro, G., Mondragon I, y Gañán, P. "Structural Characterization of Bacterial Cellulose produced by *Gluconacetobacter Swingsii* sp. From Colombian Agroindustrial Wastes", *Carbohydr. Polym.* 84 , 96-102, 2011.
2. Ifuku S, Nogi M, Abe K, Handa K, Nakatsubo F, Yano H., "Surface modification of bacterial cellulose nanofibres for property enhancement of optically transparent composites: dependence of acetyl-group DS", *Biomacromolecules* 8 , 2976-2981, 2007
3. Hu, W., Chen, S., Yang, J., Li, Z., Wang, H., "Functionalized bacterial cellulose derivatives and nanocomposites". *Carbohydr. Polym.* 101, 1043-1060, 2014.