

ISBN: 970-27-0770-6

**INMOVILIZACIÓN DE MOLÉCULAS FLUORESCENTES SOBRE SUPERFICIES DE FIBRAS CELULÓSICAS\*.**

**Ernesto Alonso García Casillas<sup>2</sup>, Laura Janin Muñoz Islas<sup>3</sup>, Juan Manuel Villa Mejía<sup>3</sup>, Francisco Zamora Galván<sup>3</sup>, Ezequiel Delgado Fornué<sup>1</sup>, Carlos Alberto Ramírez Barragán<sup>1</sup>, Luis Ramón Bravo García<sup>1</sup>, Higinio Regla Vázquez<sup>1</sup>., José Gutiérrez García<sup>4</sup>, Jesús Angel Andrade Ortega<sup>1\*\*</sup>**

<sup>1</sup>*Departamento de Madera, Celulosa y Papel, Universidad de Guadalajara, Apdo. Postal 52-93, Zapopan, Jalisco, México. Tel. (01-33)3682-0110 \*\*ext. 128  
Fax (01-33)3682-0643*

*\*\*e-mail [aandrade@dmcyp.cucei.udg.mx](mailto:aandrade@dmcyp.cucei.udg.mx)*

<sup>2</sup>*Pasante de la Carrera de Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara. Guadalajara, Jalisco, México.*

<sup>3</sup>*Estudiante de la Carrera de Biología; Centro Universitario de Ciencias Biológicas y Agropecuarias; Universidad de Guadalajara. Guadalajara, Jalisco, México.*

<sup>4</sup>*Estudiante de la Carrera de Químico farmacobiólogo; Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara. Guadalajara, Jalisco, México*

**Resumen**

En este trabajo exponemos las investigaciones desarrolladas sobre el estudio de la propiedad de las ciclodextrinas como potenciadores de fluorescencia de moléculas fluorescentes.

Se comparan dos tratamientos sobre fibras celulósicas Industriales blanqueadas (blancura 80.4 % ISO): un tratamiento convencional empleando un agente fluorescente de blanqueo comercial (AFB) también llamado blanqueador óptico, del tipo disulfónico y otro tratamiento con complejos de inclusión de AFB-  $\beta$ -Ciclodextrina (variando las relaciones molares: 1:1, 1:2, 1:3, respectivamente) formados en solución e incorporados a la superficie de la fibra celulósica mediante modificación química. Con estas fibras se elaboraron hojas, se midió la blancura de las mismas y sobre ellas se realizaron pruebas de estabilidad de la blancura (estabilidad a la termo y fotoreversión), así como de permanencia en las fibras de celulosa.

Los resultados indican que los complejos de inclusión tienden a mejorar la propiedad de blancura cuando se emplean relaciones molares 3:1 de  $\beta$ -Ciclodextrina-AFB; Esto equivale a decir que, en términos de blancura, 1 mol de tinopal con el complejo tiene el efecto de 2 y hasta 3 moles de AFB solo.

Las pruebas de fotoreversión sobre las hojas indican que el uso del complejo de inclusión presenta mejores valores de blancura (hasta 3 unidades %ISO) que el uso del

agente fluorescente de blanqueo solo. Resultados de similar magnitud y tendencia se observan en cuanto a la permanencia en la fibra después de cuatro etapas de reciclado.

**\*Proyecto financiado con el Programa de Proyectos Estratégicos de Investigación (PROPESTI) 2004-2005 en el área de Nanotecnología de la Universidad de Guadalajara.**

**\*\* Responsable del proyecto.**

## Introducción

Las ciclodextrinas son moléculas formadas por 6 a 8 unidades de glucosa con enlaces alfa 1-4 lo que les da forma de cono truncado (figura 1). El interior de las ciclodextrinas es de naturaleza hidrófoba y en el pueden acomodarse moléculas del tamaño del benceno al antraceno (fenómeno conocido como anfitrión-huésped). Mientras que la parte externa de las ciclodextrinas es hidrofílica, lo que le da cierta solubilidad en solventes polares como el agua (Szejtli, 1988).

Las ciclodextrinas pueden ser modificadas incorporándoles moléculas o grupos funcionales. La primera ciclodextrina modificada a escala industrial fue la  $\beta$ -ciclodextrina-monoclorotriazinilizada ( $\beta$ -CD-MCT) (figura 2), que es un derivado de la  $\beta$ -ciclodextrina y el cloruro cianúrico; este derivado fue desarrollado para la modificación superficial de textiles (Reuscher y Hirsenkorn, 1996).

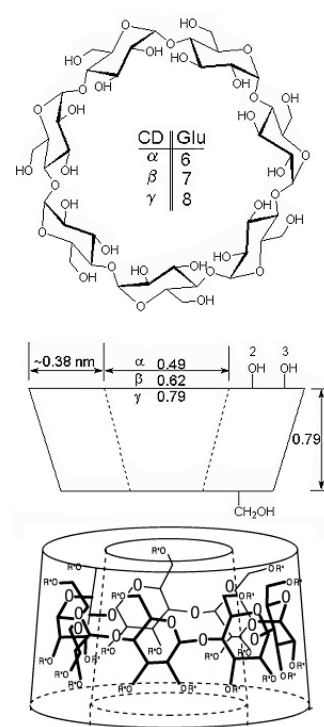


Figura 1. Representación Esquemática de las ciclodextrinas

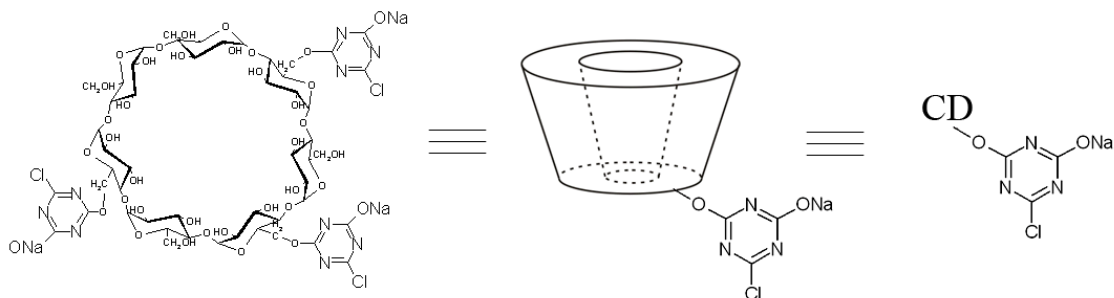


Figura 2. Representación Esquemática de la  $\beta$ -ciclodextrina-monoclorotriazinilizada ( $\beta$ -CD-MCT)

Las aplicaciones que se derivan de ello ofrecen una amplia gama de posibilidades. En estos campos de investigación, nuestro grupo de trabajo visualiza futuros materiales poliméricos a modificar (como por ejemplo geles). El horizonte luce prometedor.

Por ejemplo, en la industria de la celulosa y el papel y textil, se emplean agentes fluorescentes de blanqueo (AFB) para mejorar las propiedades ópticas (de blancura) que por otros medios no pueden ser logrados. Estos agentes pueden ser disulfónicos, tetrasulfónicos y hexasulfónicos (figura 3) (Hehr, 2001 y Ciba 2002).

Sin embargo, los agentes de blanqueo empleados con esta finalidad presentan las siguientes desventajas: a).- Se absorben en los poros de las fibras celulósicas (no están en la superficie) b).- La luz UV poco a poco va minando la integridad física-química de las molécula fluorescente, y c).- Los AFB tienden a migrar hacia el interior de las fibras.

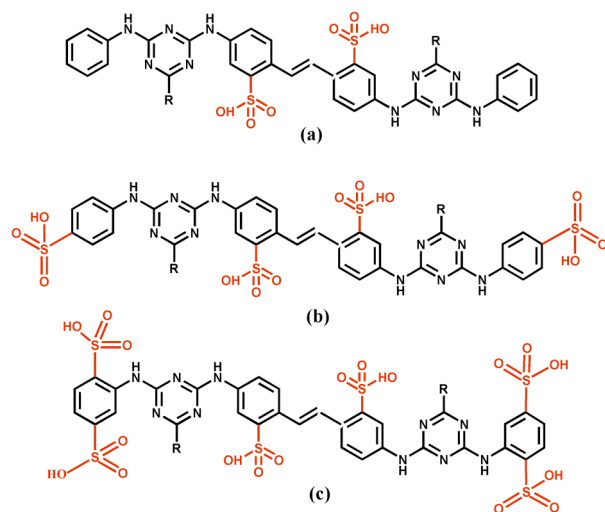


Figura 3. Estructura de los AFB: Disulfónicos (a), tetrasulfónicos (b) y hexasulfónicos (c)

molares 1:1, 2:1, y 3:1 ( $\beta$ -CD-MCT:AFB) a las condiciones indicadas por Delgado y colaboradores. (2003).

Pulpa química al sulfato blanqueada procedente de la planta Pondercel en Chihuahua, México (Blancura 80.4 % ISO) fue sometida a dos tratamientos: Uno convencional con el agente Fluorescente de blanqueo (AFB) y otro a base del complejo de inclusión  $\beta$ -CD-MCT:AFB mediante la fijación química de este a la superficie de la fibra de acuerdo a la estrategia de reacción propuesta por Delgado y colaboradores. (2003 y 2004).

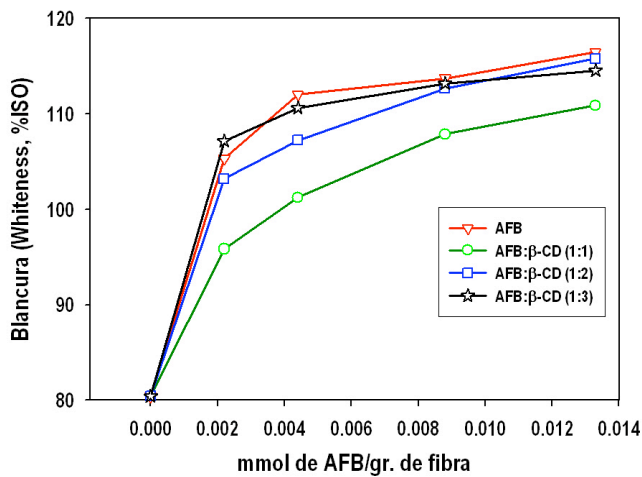
Con las fibras tratadas se elaboraron hojas de pulpa de acuerdo a la técnica TAPPI T205 sp-95 y sobre estas hojas se determinaron los valores de blancura del material de acuerdo a la técnica TAPPI T 452 om-98 en un equipo Elrepho 3000. Posteriormente, las hojas fueron sometidas a termoreversión (técnica TAPPI UM 200); fotoreversión (Técnica adaptada en el DMCyP. 80 minutos en un fotoreactor Rayonet RPR-100 de 16 lámparas a una longitud de onda de 300 nm) y reciclajes. La pérdida de blancura fue determinada (en el caso de los reciclajes, en cada ciclo se determinó la blancura del material).

Estas desventajas deberán ser superadas en buena medida si se utilizan las nanocavidades que ofrece la ciclodextrina para formar un complejo anfitrión – huésped con la molécula

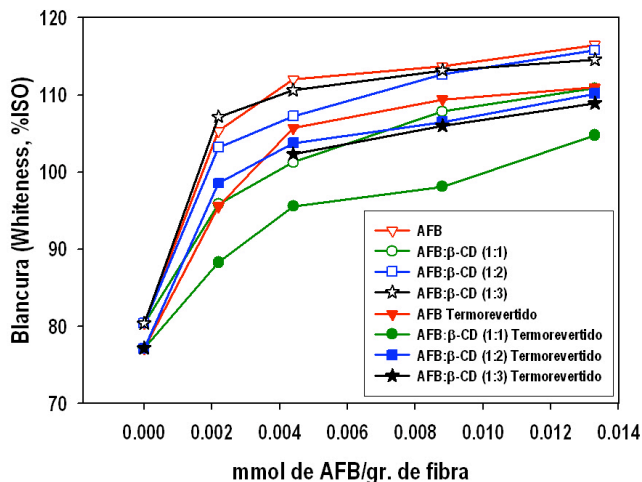
## Metodología

Para la formación del complejo de inclusión se emplearon soluciones de  $\beta$ -CD Monoclorotriazinilizada  $\beta$ W7MCT® (1 gr/lt) y como agente fluorescente de blanqueo se empleó el 1,1'-difenyl-4,4'-bis [2-(Fenil sulfonato de sodio) etenil]4,4'-bis(2-ácido estilil disulfónico) difenil, también conocido como Tinopal CBS® (0.2 gr. /100 ml), las cuales se mezclaron para obtener relaciones

## Resultados y discusión



Gráfica 1.- Efecto del tratamiento sobre la blancura de las fibras

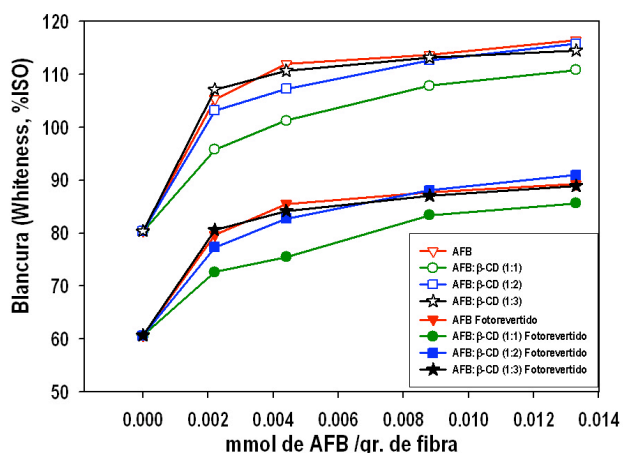


Gráfica 2.- Termoreversión de las fibras tratadas

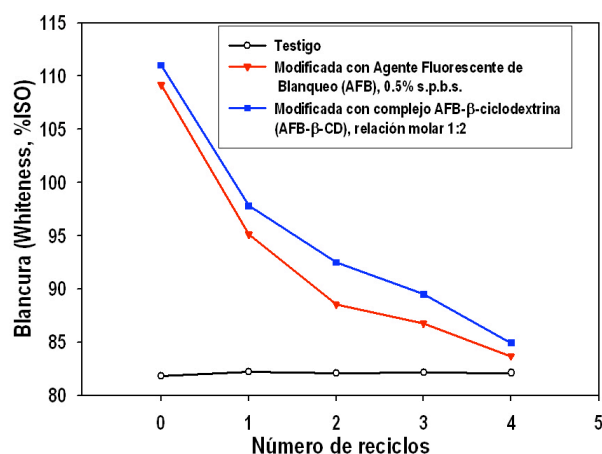
inclusión con ciclodextrinas. Sin embargo, la menor concentración de AFB y relaciones molares mayores de 1:1 siguen llamando nuestra atención.

La gráfica 1 muestra la blancura de la pulpa original, tratada con el AFB, y tratada con los complejos de inclusión. Los tratamientos incrementan la blancura (whiteness) de la fibra en 25 a 30 unidades %ISO dependiendo de la cantidad de AFB en la fibra a excepción del tratamiento con la relación molar 1:1 que lo hace de 15 a 30 unidades %ISO. Se observa que conforme se incrementa la relación de β-ciclodextrina aumenta la blancura, lo que sugiere que bajas concentraciones de AFB y relaciones molares de β-ciclodextrina mayores a 1:3 (AFB:β-ciclodextrina) serían más eficientes en cuanto a blancura que el AFB solo

Los resultados de la pulpa termorevertida (4 horas a 105°C en estufa cerrada) se pueden observar en la gráfica 2; la termoreversión provoca una disminución en la blancura de 4 a 10 unidades (%ISO) en términos generales para todos los tratamientos; conservando la tendencia de los mismos (Heitner (1993) ya ha mencionado que la termoreversión ocasiona una disminución entre 4 y 6 unidades). Lo que indicaría que la termoreversión no es un fenómeno que afecta los AFB y sus complejos de



Gráfica 3.- Fotoreversión de las fibras tratadas



Gráfica 4.- Permanencia de los tratamientos a través de los reciclajes de la fibra

La gráfica 3 muestra los resultados de la fotoreversión de las fibras tratadas; El daño ocasionado por la fotoreversión es grande, ya que es capaz de reducir los valores de blancura entre 25 y 30 unidades (%ISO). Las tendencias se conservan para todos los tratamientos. Sin embargo, las diferencias entre los valores de los diferentes tratamientos fotorevertidos se estrechan.

Finalmente, tenemos los resultados del reciclaje de las pulpas tratadas; de la gráfica 4 observamos que la fibra modificada con complejos de inclusión de AFB  $\beta$ -ciclodextrina muestran los mejores valores de blancura (hasta 4 unidades %ISO) con respecto al tratamiento convencional de AFB a través de los reciclos. Esto es evidencia de que las moléculas se han fijado a la superficie de la fibra y por ende demuestran el principio que se propone en este trabajo.

## Comentarios finales

El desarrollo de los eventos experimentales realizados tienen como objetivo demostrar que el principio de modificación de fibras con  $\beta$ -Ciclodextrinas es factible y que se puede emplear la nanocavidad de esta molécula para introducir funciones específicas; en este caso, moléculas fluorescentes. Debe tomarse en cuenta que el fenómeno de fluorescencia ocurre en óptimas condiciones en medios acuosos no polares; la superficie de las fibras de celulosa son hidrofílicas.

## Conclusiones

- Los complejos de inclusión muestran que para una misma concentración de AFB pero incrementando las relaciones molares de  $\beta$ -CD (mayores a 1:1) es posible lograr incrementos en los valores de blancura hasta por tres unidades de %ISO, con respecto al AFB sólo, a esa misma concentración.

- La reversión térmica, en términos generales, disminuye un promedio de 4 a 10 unidades de blancura en la pulpa para todos los tratamientos; por lo que la ganancia inicial de blancura con los tratamientos adquiere relevancia. Al parecer la termoreversión no afecta en gran medida a los AFB ni a sus complejos de inclusión con ciclodextrina.
- La fotoreversión es capaz de disminuir la blancura hasta en 30 unidades; lo que indica que este sí afecta los AFB y sus complejos con ciclodextrina; pero lo hace por igual, cuando se esperaría que para el potenciador de fluorescencia el ataque fuese más severo.
- La funcionalización de la fibra con los complejos de inclusión se manifiesta mediante la blancura de la pulpa después de ser sometida a varios reciclajes; en promedio se puede preservar hasta 4 unidades de blancura (% ISO) con respecto al tratamiento convencional solo con AFB. Esto es evidencia de que las moléculas se han fijado a la superficie de la fibra y por ende demuestran el principio que se propone en este trabajo.

## Referencias

- Ciba (2002). <http://www.cibasc.com>
- E. Delgado-Fornué, D. E. Giacomozzi-Vegas, H. J. Contreras-Quñones, J. A. Andrade-Ortega, and L.R. Bravo García (2003). Molecular Encapsulation of Optical Brighteners in Cyclodextrin-Modified Pulp Fibers. *Internacional Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, June 9-12. 2003, Madison, USA. *Memories*, Vol I, Oral presentations.
- E. Delgado, F.A. López-Dellamary, G.G. Allan, A. Andrade, H. Contreras, H. Regla, and T. Cresson (2004). Zwitterion Modification of Fibers: Effect on Wet Strength in Paper. *Journal of Pulp and Paper Science* Vol.30 No. 5, 141-144.
- Hehr, Steve (2001). Agentes Blanqueadores Fluorescentes (FWA), *Revista de la Asociación de Técnicos en Celulosa y Papel Volumen XLI No 2, 3 y 4*, 34-36, 32-35, y 34-37 (respectivamente).
- H. Reuscher, R. Hirsenkorn (1996). Beta W7 MCT – New Ways in Surface Modification. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* 25, 191-196
- J. Szejtli (1988). Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry. *Chemical Reviews* 98, 1743-1753.
- Wacker Chemicals, Inc. (1997). “Wacker Cyclodextrins: Introduction and Applications”, 535 Connecticut Ave., Norwalk, CT 06854 U.S.A.
- Cyril Heitner, Chapter 1. Light-Induced Yellowing of Wood – Containing Papers. *An Evolution of the Mechanism*; pages 2-25. *Photochemistry of Lignocellulosic Materials*. 1993, American Chemical Society.

## Agradecimientos

A la Universidad de Guadalajara por apoyar este proyecto de investigación con fondos del PROPESTI 2004.

A Wacker Mexicana por facilitar la W7MCT® (“CAVASOL W7”)

A CIBA México por facilitar el AFB (Tinopal CBS®).

A Rosaura Hernández por su invaluable apoyo.

A Dr. Juan Ramos Quirate, M. en C. Fernando Navarro Arzate e I.Q. Florentina Dávalos Olivares por las facilidades brindadas en el uso del fotoreactor.