



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S.C.
POSGRADO

**“OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO ETANOSOLV PARA LA
OBTENCIÓN DE CELULOSA BIOMÁSICA Y
VALORACIÓN DE DIFERENTES RUTAS DE
ACETILACIÓN DEL MATERIAL.”**

TESIS QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL
PRESENTA:

M.C. Karla Ruiz CUILTY

DIRECTORES:

INTERNO: Dr. Guillermo González Sánchez

EXTERNO: Dra. María de Lourdes Ballinas Casarrubias

CHIHUAHUA, CHIH.

AGOSTO, 2018

**“OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO ETANOSOLV PARA LA
OBTENCIÓN DE CELULOSA BIOMÁSICA Y
VALORACIÓN DE DIFERENTES RUTAS DE
ACETILACIÓN DEL MATERIAL.”**

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a mis padres: Olga Isabel CUILTY Sánchez y Raúl Carlos Ruiz Valverde. Por su apoyo y amor incondicional.

AGRADECIMIENTOS

Cinco años atrás, dejar la docencia, cambiar de domicilio y volver a mi ciudad natal para empezar un programa de doctorado parecían todas decisiones arriesgadas. Hoy estoy agradecida por la oportunidad de regresar a la investigación, a mi casa y cambiar el rumbo que había imaginado tomaría mi vida. Un grupo de personas generosas me han acompañado en esta travesía y no puedo dejar de agradecerles su presencia y apoyo.

En primer lugar, gracias a mis directores de tesis, los doctores Guillermo González Sánchez y María de Lourdes Ballinas Casarrubias, quienes no solo me guiaron en este proceso de convertirme en investigador, si no que me proveyeron de un ambiente amable y abierto para desarrollar mi estilo de trabajo, ambos son fuente de inspiración y aprendizaje constante para mí, tanto en el aspecto profesional como personal.

Gracias a mi comité evaluador por su tiempo, sus observaciones, sugerencias y guía. Los doctores María Antonia Luna Velasco, Sergio Gabriel Flores Gallardo y Alejandro Vega Ríos.

Un especial agradecimiento a mis padres: Olga y Carlos, a mis hermanas: Pamela y Valeria, a mis sobrinos: Santiago, Nicolás, Sara y Julieta; sin su apoyo, su amor e infinita paciencia no hubiera sido capaz de vivir conscientemente y disfrutar de cada momento, cada reto y cada aprendizaje, gracias por no dejarme renunciar. A los amigos que entendieron mis encierros, escucharon mis frustraciones, festejaron mis logros y vivieron conmigo este proceso. Muchas gracias familia y amigos, porque aun cuando pareciera que es tarde para mí o que debería estar haciendo otra cosa, entienden que la investigación es el medio en el que me siento más confiada y satisfecha. Gracias Paola, Jalil, Humberto e Ismael por cada conversación, por cada abrazo y por comprender que camino a un ritmo distinto.

Muchas gracias a mi familia académica, a todos y cada una de las personas que conforman al grupo de investigación al que estoy muy orgullosa de pertenecer, tanto en CIMAV como en el laboratorio de química analítica III de la facultad de ciencias químicas de la UACH. Hicieron de mis días y noches en el laboratorio una experiencia amable que no había experimentado antes y que siempre voy a apreciar.

Gracias a todo el equipo administrativo y técnico de CIMAV por su tiempo e invaluable ayuda: Ariane Denise Paz Morales, Flor Cristina Ureña Duarte, Marcos López Carrasco, Karla Campos Venegas, Mónica Elvira Mendoza Duarte, Luis de la Torre Sáenz, Ernesto Guerrero Lestarjette, Daniel Lardizábal Gutiérrez y Oscar Omar Solís Canto.

CONTENIDO

Contenido	i
Lista de figuras	iii
Lista de tablas	v
Resumen	1
Introducción	2
1. Antecedentes	4
1.1 Residuos lignocelulósicos	4
1.2 Química verde y desarrollo sostenible	11
1.3 Pulpeo por etanosolv	12
1.4 Disolución de biopolímeros en líquidos iónicos	13
1.5 Modificación química de biopolímeros lignocelulósicos	16
2. Hipótesis y objetivos	22
3. Metodología	23
3.1 Caracterización de la biomasa	23
3.2 Obtención de la celulosa biomásica	27
Tratamiento etanosolv	27
Optimización del tratamiento etanosolv	28
Caracterización de las pulpas tratadas	29
3.3 Acetilación de la celulosa biomásica	30
Acetilación por el método Fischer	30
Acetilación en el líquido iónico cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio	30
Formación de películas	32
Caracterización del material acetilado	32
4. Resultados	34
4.1 Características de la biomasa	34
4.2 Optimización del tratamiento por etanosolv	35
Análisis estadístico del pulpeo etanosolv	45
4.3 Caracterización de las pulpas etanosolv seleccionadas	48
Composición química de la pulpa	48
Microscopía electrónica de barrida de electrones	50
Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	52
Análisis por difracción de rayos X	53
4.4 Acetilación de la biomasa	56
Material acetilado	56
Formación de películas	58
Microscopía electrónica de barrida de electrones	60
Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	62
Grado de acetilación	65
Análisis termogravimétrico	67
Análisis de calorimetría diferencial de barrido	70
Microscopía de fuerza atómica	72

Análisis dinámico-mecánico	74
5. Conclusiones	76
Referencias	77
Apéndice A. Análisis estadístico del tratamiento etanosolv	85
Apéndice B. Caracterización de las pulpas etanosolv	95
Apéndice C. Síntesis del AMIMCI	98
Apéndice D. Caracterización de las pulpas acetiladas	102

LISTA DE FIGURAS

1.1 Estructura de la celulosa	7
1.2 Principales constituyentes de hemicelulosas	8
1.3 Estructura de la lignina	9
1.4 Red polimérica de los residuos provenientes de biomasa lignocelulósica	10
1.5 Mecanismo de disolución de celulosa en BMIMCl	15
1.6 Solvatación de la celulosa por interacción con BMIMCl	16
1.7 Reacción de esterificación de la celulosa por el método de Fischer	17
4.1 Resultados experimentales para la respuesta de rendimiento cuando se usa cloruro de aluminio como catalizador	38
4.2 Resultados experimentales para la respuesta de rendimiento cuando se usa ácido sulfúrico como catalizador	38
4.3 Resultados experimentales para la respuesta de rendimiento cuando se usa cloruro de hierro como catalizador	39
4.4 Resultados experimentales para la respuesta de recuperación de celulosa cuando se usa cloruro de aluminio como catalizador	40
4.5 Resultados experimentales para la respuesta de recuperación de celulosa cuando se usa ácido sulfúrico como catalizador	41
4.6 Resultados experimentales para la respuesta de recuperación de celulosa cuando se usa cloruro de aluminio como catalizador	41
4.7 Resultados experimentales para la respuesta de deslignificación cuando se usa cloruro de aluminio como catalizador	43
4.8 Resultados experimentales para la respuesta de deslignificación cuando se usa ácido sulfúrico como catalizador	43
4.9 Resultados experimentales para la respuesta de deslignificación cuando se usa cloruro de hierro como catalizador	44
4.10 Apariencia de las pulpas de encino después de cada uno de los tratamientos seleccionados	48
4.11 Micrografías SEM de las pulpas etanosolv	52
4.12 Espectro infrarrojo de las pulpas etanosolv	53
4.13 Difractograma de rayos X de las pulpas etanosolv	55
4.14 Apariencia física de las películas formadas con el material acetilado	59
4.15 Micrografías SEM transversales de las películas del material acetilado	61
4.16 Espectro comparativo entre la pulpa etanosolv Al140 y las acetilaciones por el método Fischer y en el AMIMCl	63
4.17 Espectros comparativos entre la celulosa comercial y los productos de la acetilación de esta misma celulosa en el líquido iónico y por el método Fischer	64

4.18 Espectros comparativos entre la lignina comercial y los productos de la acetilación de esta misma celulosa en el líquido iónico y por el método Fischer	64
4.19 Análisis termogravimétricos, % pérdida de peso y primera derivada	68
4.20 Propiedades térmicas del acetato de celulosa	70
4.21 Imágenes obtenidas por AFM de una sola pulpa (Al140) acetilada en 3 condiciones distintas (Fischer, en AMIMCl 5:1 y en AMIMCl 19:1) comparadas con el TAC comercial	72

LISTA DE TABLAS

1.1 Contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina en diferentes maderas	5
1.2 Antecedentes reportados sobre acetilación de celulosa	19
3.1 Desarrollo del cálculo de unidades de anhidro-celulosa (AGUs) para cada material sometido a la acetilación	31
3.2 Desarrollo del cálculo de mililitros de anhídrido acético necesarios para cada ensayo de acetilación	31
4.1 Composición química de diversas especies de biomateriales	34
4.2 Análisis de varianza para la respuesta rendimiento (%Y)	46
4.3 Análisis de varianza para la respuesta recuperación de celulosa (%CR)	46
4.4 Análisis de varianza para la respuesta deslignificación (%DL)	47
4.5 Contenido porcentual de celulosa, hemicelulosa y lignina para las pulpas seleccionadas y respuestas experimentales	50
4.6 Índice de cristalinidad calculado para las pulpas etanosolv comparado con el aserrín de encino	55
4.7 Apariencia de las películas del material acetilado	58
4.8 Espesores de las películas del material acetilado	61
4.9 Grado de acetilación calculado a partir del análisis FTIR del material acetilado	65
4.10 Parámetros característicos del análisis termogravimétrico	69
4.11 Temperaturas de transición vítrea	71
4.12 Análisis de la topografía de las películas del material acetilado	73
4.13 Análisis dinámico-mecánico de algunas de las películas comparadas con el material comercial.	75

RESUMEN

La madera es la fuente lignocelulósica renovable más abundante que existe y sus componentes pueden ser materia prima para generar diversos productos de interés. De la producción total, el 20 a 25% son residuos sólidos, principalmente aserrín, el cual se dispone en pilas a cielo abierto generando un impacto ambiental negativo.

La separación de los componentes de la biomasa comúnmente se lleva a cabo con ácidos y bases fuertes, un impacto ambiental negativo adicional, como alternativa se encuentran: el tratamiento etanosolv y la disolución en líquidos iónicos. La ventaja del tratamiento etanosolv es que se usa un solvente menos tóxico y recuperable para separar y remover hemicelulosa y lignina. La ventaja de los líquidos iónicos es que, debido a su interacción con la biomasa, se crea un medio para hacer la modificación química y el líquido iónico puede ser recuperado y reutilizado.

El aserrín de encino *Quercus sp*, se trató por etanosolv usando como catalizadores AlCl_3 , FeCl_3 y H_2SO_4 ; distintas concentraciones de catalizador (0.05, 0.1 Y 0.2 M); temperaturas (140, 160, 180 °C) y tiempos de reacción (15, 30, 45, 60 min) de acuerdo a un diseño experimental factorial completo de $3 \times 3 \times 3 \times 4$. Para determinar si hay diferencias significativas entre los tratamientos, se realizó un análisis estadístico ANOVA para tres respuestas: la recuperación de celulosa, el rendimiento y la deslignificación. En general, bajas concentraciones de catalizador, tiempos de contacto y temperaturas arrojan los mayores valores para la recuperación de celulosa. La deslignificación, en cambio, se ve favorecida por altas temperaturas.

Se realizó un proceso de optimización de respuesta del diseño factorial y cinco pulpas fueron seleccionadas y caracterizadas. Se observaron cambios morfológicos entre las distintas fibras analizadas y la re-precipitación de la lignina (SEM). El análisis por FTIR reveló que no hay cambios químicos en la estructura, mientras que el análisis por XRD indicó un aumento en el índice de cristalinidad.

Las cinco pulpas seleccionadas se acetilan por dos metodologías: acetilación en el líquido iónico cloruro de 1-alil-3-metil-imidazolio (AMIMCl) y acetilación Fischer. Las fracciones acetiladas se recuperan mediante disolución en cloruro de metileno y cloroformo respectivamente. El material acetilado (presumiblemente con una cantidad de lignina presente significativamente menor) se disuelve en dioxano para la formar películas por evaporación-precipitación.

Las películas obtenidas de los materiales acetilados en el AMIMCl son muy frágiles, a diferencia de las formadas con el material acetilado por Fischer. Del análisis por FTIR y los análisis calorimétricos se concluye que la lignina en acetilación Fischer no sufre modificación, pero impide que la celulosa pueda tener un grado de acetilación mayor a 1.75. En cuanto a las pulpas acetiladas en AMIMCl, la lignina remanente si fue acetilada. El análisis por SEM y AFM nos lleva a pensar que hay una buena interacción entre la celulosa acetilada y la lignina acetilada debido al espesor de las películas y al bajo factor de rugosidad, pero la cantidad de lignina acetilada presente es tal, que impide la formación de películas uniformes y estables.

INTRODUCCIÓN

Desde hace varias décadas los residuos agroindustriales han sido un foco de atención para varios investigadores a nivel mundial, debido a que sus principales constituyentes pueden ser materia prima para generar diversos productos de interés, esta situación sigue prevaleciendo en la actualidad y se prevé que continuará en el futuro (Saval, 2012).

Un ejemplo de la rentabilidad de negocios, es el transporte de alrededor de 200 mil toneladas al año de residuos municipales, de los que un porcentaje importante son lignocelulósicos, desde Italia hasta Rotterdam en Holanda para usarse en la generación de electricidad. Desde la década de los noventas la atención se ha puesto en mayor medida en la prevención de la generación de residuos en lugar de su remediación, con énfasis en la aplicación de los principios de la química verde (Klemm, Heublein, Fink, & Bohn, 2005).

Algunos datos que sirven para tener una idea del volumen de residuos que generan diferentes tipos de industrias son los siguientes: la industria de la cerveza solamente utiliza el 8% de los componentes del grano, el restante 92%, se desecha como residuo; la industria del aceite de palma utiliza el 9%, por lo que 91% de biomasa debe disponerse como residuo; la industria del café utiliza el 9.5% de los granos, lo que deja 90.5% para descarte. Otro caso es la industria del papel, la cual utiliza menos del 30% de los insumos, generando un alto volumen de materiales residuales con alto potencial de valorización energética. Al buscar una oportunidad de aprovechamiento de los residuos, se hace necesaria su caracterización para conocer su composición, la calidad de sus componentes y la cantidad que se genera, con esto se pueden definir las tecnologías más apropiadas para su aprovechamiento (Saval, 2012).

Inclusive en México un objetivo que plantea la Ley General para la Prevención y Gestión integral de los Residuos (LGRGIR, 2004) es la reducción de generación de residuos en la fuente de origen, además de la valorización de aquellas corrientes residuales que se sigan generando.

Una de las vías para explotar los residuos es su conversión o modificación química, aunque en este caso es necesario evaluar que el proceso en sí sea económicamente más viable que un uso en el que no se requiera un tratamiento químico, como por ejemplo la pirólisis o combustión para generación de energía. Debido a que las fuentes de residuos son muy diversas, es conveniente considerar su composición química, podemos clasificarlos en cuanto a su contenido de biomacromoléculas: polisacáridos, lignina, triglicéridos y proteínas. Con excepción de la lignina, estas macromoléculas pueden, de manera relativamente sencilla, fragmentarse en sus bloques constitutivos: monosacáridos, ácidos grasos, glicerol y aminoácidos. Sin embargo, explotar estos residuos es un reto técnico de separación de los diversos constituyentes. Por lo que la investigación se ha concentrado recientemente en tratamientos que optimicen el proceso de purificación de éstas moléculas sin que sea necesario acudir a métodos altamente contaminantes (Tuck, Perez, Horvath, Sheldon, & Poliakoff, 2012).

Un reto adicional es que los bioresiduos o materiales a ser separados son generalmente sólidos y por lo tanto el tratamiento y aprovechamiento requiere de solventes orgánicos, por lo que la investigación se ha concentrado también en este aspecto, buscar medios de disolución reciclables, menos tóxicos o volátiles (Tuck et al., 2012).

La celulosa es el polímero orgánico más común en la naturaleza y es considerado una fuente primaria para la creciente demanda de productos biocompatibles y ambientalmente amigables. Las pulpas de madera son la principal fuente de celulosa y la mayor parte se utiliza en la producción de papel, cartón y un gran número de ésteres y éteres de celulosa los cuales se utilizan en laminados, películas ópticas, recubrimientos, medios de absorción y filtración, así como aditivos en materiales construcción, fármacos, cosméticos y productos comestibles (Klemm et al., 2005).

Diferentes fuentes de celulosa, como el algodón, la madera, las bacterias y otros cultivos, usualmente tienen distintas composiciones químicas y propiedades físicas, por lo tanto, distintas fuentes nos darán distintos resultados en su aplicación para cada proceso. Usando la sustitución de los grupos hidroxilos de la molécula de celulosa, se puede sintetizar un amplio rango de materiales con valor comercial. Un ejemplo es el triacetato de celulosa (TAC), su estabilidad térmica y coeficiente higroscópico lo hacen muy útil para formar películas óptimas y pantallas de cristal líquido (LCD). Sin embargo, actualmente el TAC es producido a partir de celulosa proveniente de algodón, una fuente de material de alto costo y que ocasiona serios problemas ambientales debido al uso de pesticidas durante su cultivo. El cultivo de algodón en particular se considera como altamente contaminante de acuerdo a la Fundación de Justicia Ambiental (EJF sus siglas en inglés), el algodón consume el 16% de los insecticidas a nivel mundial, incluyendo aquellos con neurotoxinas, a pesar de que solo cubre el 2.5% de la superficie de tierra cultivable, lo que contamina no solo a la especie en sí y el suelo donde se cultiva, si no a las especies del ecosistema y las fuentes agua subterráneas y cercanas a la misma. Aun cuando existen ya especies genéticamente modificadas de algodón, el uso de pesticidas no se ha reducido. Por lo que la posibilidad de producir TAC a partir de la pulpa de madera como fuente de celulosa se torna un área atractiva (Koo, Hyun, Lee, & Hong, 2015)

Teniendo en cuenta lo anterior, es que en este trabajo de investigación buscamos contribuir en este campo al utilizar los residuos de la madera del encino como fuente de celulosa, usando además un tratamiento de deslignificación y de acetilación siguiendo los principios de la química verde para evaluar el desempeño y las características del material sintetizado.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

Desde el siglo XX, se ha dado un cambio dramático en cuando al concepto que se tiene de la producción de residuos, desde la remediación hasta la prevención de la generación de los mismos. En años recientes, la atención se ha dirigido a la revaloración de los residuos mediante la aplicación de procesos sustentables que concuerden a aquellos de la química verde (Tuck et al., 2012). Es decir, es importante dar un valor agregado y un uso práctico a los residuos de los procesos industriales actuales, pero es igualmente importante que el tratamiento que se le dé a los residuos para que puedan ser aprovechados sea también sustentable.

1.1 Residuos lignocelulósicos

La madera es la fuente lignocelulósica renovable más abundante. Consiste principalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina. Los porcentajes de estos componentes dependen de varios factores tanto ambientales como de origen o incluso la edad de la especie (Zoia, King, & Argyropoulos, 2011). También contiene cantidades variables de componentes orgánicos no estructurales de bajo peso molecular llamados extractivos y componentes minerales (Simões, Pinto, & Bernardo, 2014).

El volumen de la producción forestal en México se subdivide en dos grandes categorías: maderable y no maderable; el primero está constituido por materiales leñosos. El segundo está compuesto por: semillas, resinas, fibras, gomas, ceras, rizomas, hojas, pencas, tallos, tierra de monte, etc. Los productos maderables son presentados por género y/o grupo donde se desglosa la producción en función de sus características biológicas (Pino, oyamel, otras coníferas, encino, otras latifoliadas, preciosas y comunes tropicales) y por tipo de producto en el cual se presenta la producción de acuerdo al fin que esta tiene (Escuadría: madera rolliza destinada a la producción de tablas y tablonés, vigas, material de empaque y cuadrados para herramienta, principalmente; celulosa, chapa y triplay, postes, pilotes y morillos, leña, carbón y durmientes) (Semarnat, 2013).

Los dos estados con mayor producción son Durango y Chihuahua, con una participación conjunta del 45.8% de la producción forestal maderable total. Por otro lado, el 71.6% de la producción de 2011 se destinó a madera para aserrío (3.9 millones de m³ r), el 7.6% a productos celulósicos y el restante 20.9% a combustibles, postes, pilotes y morillos y chapa y triplay. La producción de aserrío se encuentra en primer lugar (Semarnat, 2013).

Los principales géneros y/o grupos aprovechados durante el año 2011 fueron: el pino con 4.2 millones de m³ r (76.3%) y encino 0.5 millones de m³ r (9.5%). El género Encino (del cual procede el material lignocelulósico utilizado en este trabajo) ocupa el segundo lugar en aprovechamiento a nivel nacional y su destino fue principalmente para escuadría y combustibles en forma de leña o carbón y el valor de la producción en el año 2011 fue de 2,218 millones de pesos (Semarnat, 2013).

De la producción total del 20 a 25% aproximadamente son residuos sólidos, principalmente aserrín y leña. Ya que estos residuos se disponen como pilas a cielo abierto en los aserraderos, se generan problemas en el ambiente circundante, principalmente por la suspensión de partículas de aserrín en el aire. Hay algunas empresas que recolectan una parte de estos residuos agroindustriales para emplearlos en la fabricación materiales aglomerados, por ejemplo, tableros. Sin embargo, debido a la enorme cantidad generada, esta práctica no es suficiente para la disposición de este residuo (Ballinas-Casarrubias et al., 2015).

La madera se clasifica en dura o blanda según su estructura física y el tipo de planta de la cual procede (no solo se refiere a la facilidad con la que se puede procesar o manejar) La madera dura proviene de plantas angiospermas (o que producen flor) entre ellas se encuentra la especie estudiada en nuestro caso, el encino; y la madera suave proviene de plantas gimnospermas (usualmente de follaje perene y coníferas) como el pino. La composición química de la madera varía de acuerdo al tipo de madera a partir de la cual es generado. La tabla 1.1. muestra algunos porcentajes reportados de composición de madera.

Tabla 1.1. Contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina en diferentes maderas (Singh & Singh, 2014).

Tipo de madera	Lignina (%)	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)
Maderas suaves	25-35	40-50	25-35
Maderas duras	18-30	48-55	24-40

La celulosa es el polímero orgánico más común el cual representa alrededor de 1.5×10^{12} toneladas de la producción de biomasa anual. La principal fuente para obtener celulosa y procesarla es la pulpa obtenida de la madera (Klemm et al., 2005).

La celulosa es el principal componente estructural de las paredes celulares de las plantas, a las que otorga soporte y protección. La celulosa es también producida por algunos otros organismos como las algas, algunas bacterias y hongos. La celulosa fue aislada por primera vez en 1938 por Anselme Payen tratando madera con ácido nítrico. La sustancia resistente al ácido se denominó celulosa. La definición moderna de la celulosa no solo considera la composición del polímero, también considera la manera en la que se enlazan las azúcares que la conforman, el peso molecular y el arreglo de la cadena de glucosa (Lin, 2014)

La celulosa es un homopolímero compuesto de unidades de d-glucopiranososa o celobiosa (un enantiómero que rota el plano de la luz polarizada hacia la derecha (en el sentido de las agujas del reloj)), se dice que es dextrorrotatorio, dextrógiro o una forma dextro, y suele colocársele al nombre de éste una letra "de" minúscula (d); unidos por enlaces glucosídicos (O 1→4). Su estructura se muestra en la figura 1.1. Es un material no tóxico, renovable, biodegradable, modificable y tiene un gran potencial para un excelente material industrial (Liu et al., 2009).

La celulosa es un polímero de cadena lineal, contrario al almidón, no hay ramificaciones, ni la cadena se enrosca. Cada molécula de glucosa gira aproximadamente 180° con respecto al monómero contiguo, así que la unidad base de la celulosa es la celobiosa y no la glucosa. En su conformación más estable, todos los grupos hidroxilos se encuentran disponibles para enlazarse al hidrógeno de cadenas vecinas. Cuando varias cadenas se encuentran una al lado de otra, se forma una red estable de cadenas interconectadas por enlaces hidrógeno que da como resultado una serie de fibras supramoleculares (Lv, Wang, Zhu, & Zhang, 2015).

A pesar de la simplicidad de la estructura química de la celulosa, las propiedades físicas y químicas no son sencillas. La estructura de la celulosa depende de: la fuente, los procesos de aislamiento o purificación y el estado de agregación. No obstante, nuestro conocimiento de la celulosa en su estado nativo es limitado ya que para estudiarla es necesario que la biomasa de la cual procede pase por un proceso de purificación.

La celulosa pura es un sólido blanco con una excelente resistencia a diversas influencias químicas y físicas. La naturaleza eligió a la celulosa como su principal material de construcción, la forma más pura de celulosa de origen natural la encontramos en las fibrillas de las semillas de algodón. La pulpa tiene una alta resistencia al calor, la cual empieza a degradarse alrededor de los 420°C . La fórmula estructural de celulosa en forma de filamentos largos que contienen de 300 a 10.000 unidades de glucosa que no tienen ramas laterales, lo que determina en gran medida la alta estabilidad de esta molécula, la gran cantidad de enlaces hidrógeno intra e inter moleculares la hace mecánicamente resistente y elástica a su vez. El grado de polimerización varía desde 150 hasta 3000 según el origen de la celulosa y de nuevo al tratamiento de purificación (Lin, 2014).

Los grupos hidroxilos presentes en la macromolécula de la celulosa están involucrados en un sinnúmero de enlaces intra e inter moleculares lo que nos da como resultado arreglos moleculares distintos. La estructura cristalina de la celulosa se determina por el arreglo de las cadenas de glucosa. Podemos encontrar dos tipos de alomorfos identificados como $I\alpha$ y $I\beta$. La diferencia entre estos dos alomorfos reside en el empaque cristalino, la conformación molecular y los enlaces hidrógeno. La celulosa $I\alpha$ tiene una unidad triclinica de tres celdas con una sola cadena y la celulosa $I\beta$ tienen una unidad monoclinica con dos cadenas, las dos fases se pueden identificar por difracción de electrones o por espectroscopia infrarroja. La relación entre celulosa $I\alpha$ y $I\beta$ varía según el origen y el método de preparación de cada muestra. Generalmente, la celulosa proveniente de algas y bacterias es rica en celulosa $I\alpha$, mientras que la celulosa de especies maderables consiste principalmente de celulosa $I\beta$ (Horii et al., 1987).

El parámetro de cristalinidad se usa para describir la cantidad relativa de material cristalino en la celulosa y se utiliza para interpretar cambios en la estructura de la celulosa después de tratamientos fisicoquímicos o biológicos. La difracción de rayos X (XRD) es el método más usado para analizar la estructura cristalina de la celulosa (Lin, 2014).

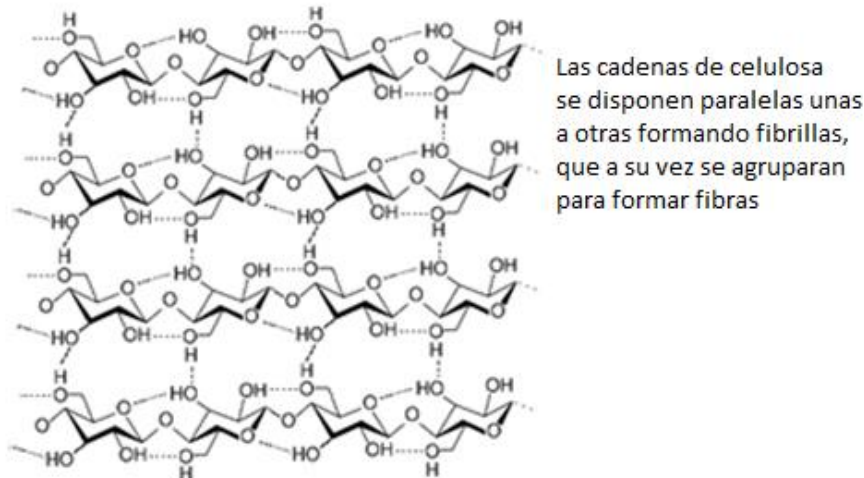
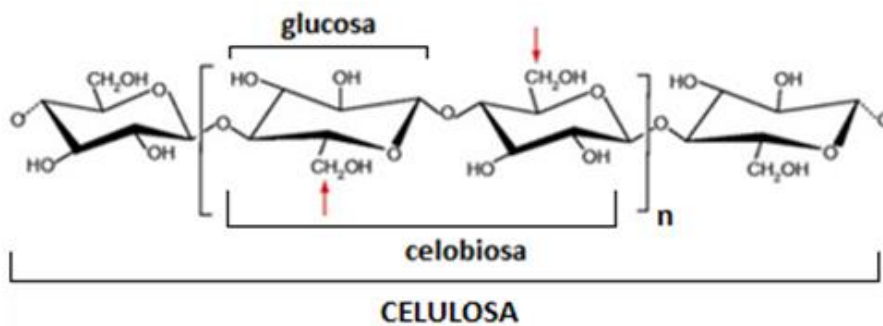


Figura 1.1. Estructura de la celulosa (Feng & Chen, 2008).

Las hemicelulosa constituyen de un 20 a un 30% de la madera, a diferencia de la celulosa, estas moléculas pueden tener ramificaciones, son solubles en soluciones alcalinas y en algunos casos incluso en agua, y son más reactivas.

Las hemicelulosas de las coníferas no son las mismas que las de las latifolias, siendo las de las coníferas más complejas. Diferencias existen también entre las hemicelulosas del tronco, de las ramas, de las raíces y de la corteza del propio árbol. En las maderas de fibra corta o latifolias, sólo pueden separarse dos tipos de hemicelulosa en cantidades significativas y por extracción alcalina directamente de la madera, ellas son los xilanos y los arabinogalactanos.

La función de las hemicelulosas en la madera parece ser de intermediario entre la celulosa y la lignina, tal vez facilitando la incrustación de las microfibrillas. Las hemicelulosas son importantes en la fabricación de pulpa ya que aumenta su rendimiento y aumentan la resistencia del papel. Algunas, como los arabinogalactanos después de separados pueden constituir un subproducto de la fabricación de celulosa y ser utilizadas como tensoactivo en la industria de tintas.

Las hemicelulosas son generalmente clasificadas de acuerdo a los tipos de residuos de azúcares presentes. Sin embargo, las hemicelulosas más frecuentemente encontradas contienen de dos a cuatro, y raramente cinco o seis, tipos diferentes de azúcar (heteroglucanos). En las maderas suaves, las hemicelulosas mayormente son galactoglucomananos parcialmente acetilados y pequeñas cantidades de arabino-4-O-metilglucoronoxilanos. Las hemicelulosas tienen algunas aplicaciones

como en la fabricación de películas para empaque, cubiertas para alimentos y se ha investigado su uso para aplicaciones biomédicas que incluyen hidrogeles biocompatibles (Hansen y Plackett, 2008).

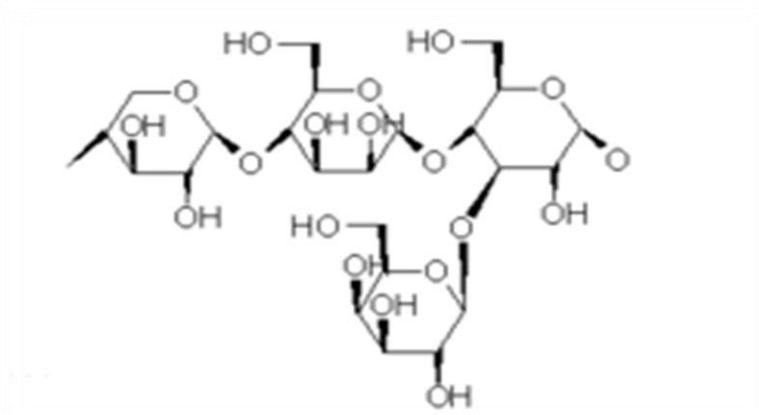


Figura 1.2. Principales constituyentes de hemicelulosas (Hansen y Plackett, 2008).

Las ligninas son fracciones aromáticas sin carbohidratos de la madera libre de extraíbles, extremadamente complejas y difíciles de caracterizar. Constituyen una macromolécula heterogénea, ramificada, donde no existe ninguna unidad repetida definitivamente de los propilen fenólicos que la constituyen. Poseen propiedades aglutinantes que conforman la consistencia fibrosa de las maderas (revistiendo las células de la xilema), donde realizan la función mecánica de sostén. Su composición depende de muchos factores, entre ellos, el método utilizado para aislarlas, la especie que se estudie, la edad, parte del árbol, condiciones ambientales en que se ha desarrollado el árbol, etc. Durante el desarrollo de la célula, la lignina es incorporada como último componente de la pared celular interpenetrando las fibrillas y fortaleciendo la pared celular. La lignina es un polímero amorfo que consiste en unidades de fenilpropano y sus precursores son tres alcoholes aromáticos llamados *p*-cumarílico, coniferílico, y sinapílico. Los constituyentes aromáticos respectivos de esos alcoholes en el polímero son llamados *p*-hidroxifenilo, guayacilo, y siringilo (Buranov & Mazza, 2008).

La separación de la lignina conlleva una degradación de su estructura por lo que resulta difícil obtener una lignina idéntica a la que se encuentra en la madera (lignina nativa) aunque la separación cuidadosa de la lignina se considera representativa de la lignina total en la madera.

La necesidad por desarrollar cultivos con bajo contenido de lignina para la producción de etanol ha hecho que incremente el interés por entender el proceso de biosíntesis de la lignina. Durante el crecimiento de las células vegetales, la lignificación es el último evento previo a la muerte celular, la cual se da en la pared celular secundaria una vez que el esqueleto polisacárido está conformado, la lignina se deposita para formar una matriz que une al sistema macromolecular, proveyendo dureza y adherencia a las células adyacentes (Li, 2011)

La lignificación se da en varios pasos: la biosíntesis de monolignoles, la difusión de los mismos en la pared celular secundaria y la lamela media, la generación de radicales libres por medio de la acción del complejo peroxidasa/lacasa, el acoplamiento de los radicales libres con el creciente polímero de la lignina para formar una estructura tridimensional (Li, 2011).

La figura 1.3 muestra un modelo estructural propuesto para lignina de madera suave. Al producir celulosa a partir de madera, se genera lignina como subproducto, la cual es empleada principalmente como combustible para producir vapor de proceso. La lignina también puede ser utilizada para obtener algunas resinas, poliuretanos, acrilatos y composites (Sánchez, Rodríguez, García, Rosal, & Jiménez, 2011).

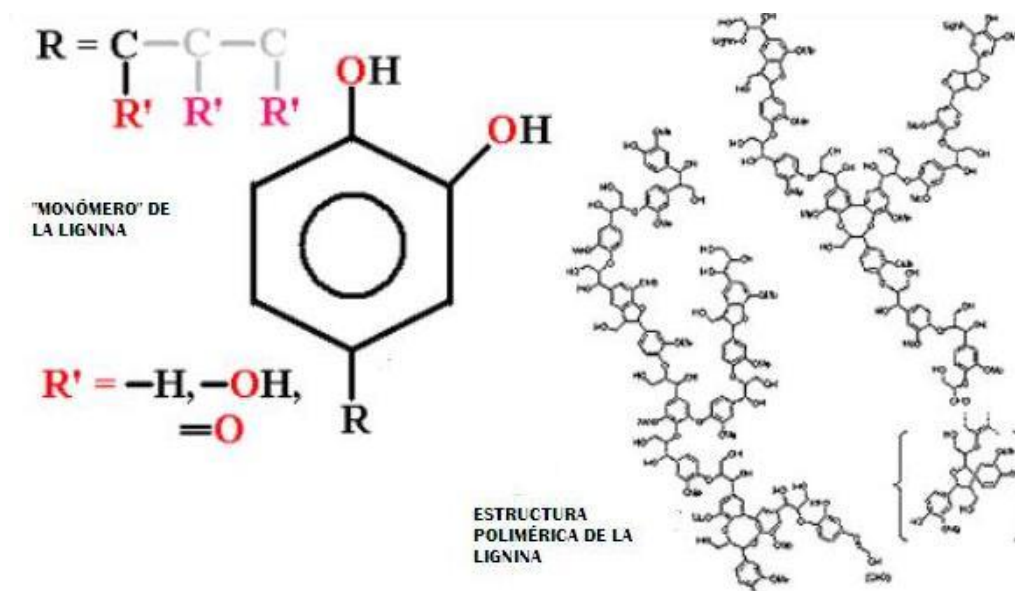


Figura 1.3. Estructura de la lignina

Los residuos provenientes de la biomasa están constituidos por tres componentes macromoleculares antes descritos: celulosa, lignina y poliosas, así como por pequeñas cantidades de extractivos y sales minerales, presentando una estructura lamelar en la cual se distribuyen sus componentes. La celulosa y la hemicelulosa predominan en la región de la pared celular y la lignina se distribuye por toda la estructura, presentando una concentración máxima en la lamela media. La celulosa es uno de los biopolímeros más comunes, con una producción anual de 1.5×10^{12} toneladas.

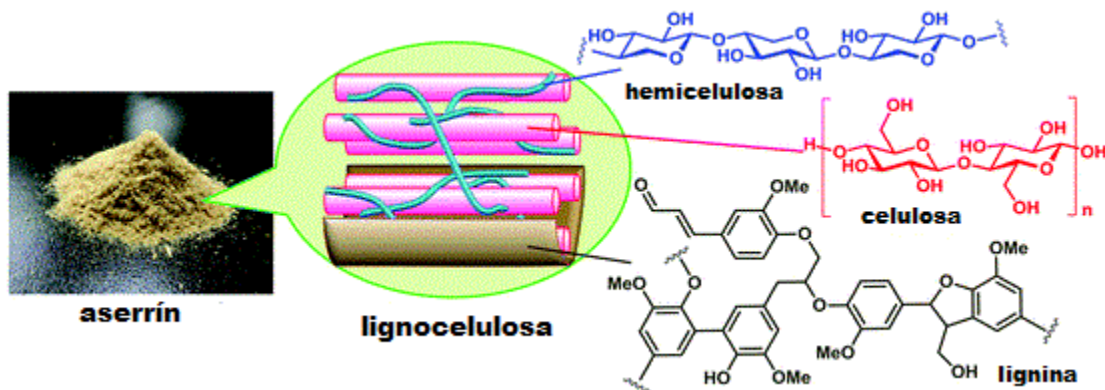


Figura 1.4. Red polimérica de los residuos provenientes de biomasa lignocelulósica.

Los procesos de transformación de las fracciones lignocelulósicas están limitados por la estructura de la biomasa. Generalmente, es necesaria la ruptura del complejo lignina-celulosa-hemicelulosa o la remoción de cada fracción por técnicas de pre-tratamiento y deslignificación (Klemm et al., 2005).

La pulpa de la madera es la fuente más importante para el procesamiento de la celulosa, la cual tiene como fin la producción del papel y del cartón. Diversos estudios han mostrado que es posible obtener celulosa de residuos agroindustriales como, por ejemplo, los residuos de fibras, bagazos y madera (Liu et al., 2009). Sin embargo, la celulosa obtenida de este recurso, presenta valores de viscosidad y tamaños de fibra inadecuados para la fabricación de papel. Una de las opciones en el uso de ella, es la de derivarla químicamente para obtener compuestos que puedan ser explotados comercialmente, como lo son los ésteres de celulosa, éteres, etc.

Actualmente, las vías más utilizadas para extraer celulosa de distintos tipos de residuos agroindustriales utilizan compuestos tóxicos en grandes cantidades, como hidróxido de sodio, ácido sulfúrico o clorhídrico o sulfitos (André Pinkert, Marsh, & Pang, 2010). Sin embargo, se han desarrollado procesos que son menos agresivos con el medio ambiente como la explosión a vapor y los solventes orgánicos diluidos (organosolv) que rompen de manera parcial los enlaces entre la hemicelulosa, la celulosa y la lignina, los cuales se aprovechan en la producción de otros productos químicos (Klemm et al., 2005).

Un proceso o tratamiento químico o físico-químico para ser considerado verde o sostenible debe seguir ciertos principios y cumplir con requisitos que lo clasifiquen como tal, en el siguiente apartado se describen las características de la química verde y el desarrollo sostenible.

1.2 Química verde y desarrollo sostenible

Desarrollo sostenible es un término acuñado, en 1713, por Hanns Carl von Carlowitz, jefe de la guardia forestal del electorado de Sajonia, Alemania. Difundió el conocido "Ejemplo del bosque" para explicar el concepto sostenibilidad: "Si talamos un poco de madera de un bosque el solo se regenera y sigue produciendo más madera todos los años, pero si cortamos todos los árboles del bosque desaparece y nunca más volverá a producir madera". Esta definición fue recuperada, en 1987, por Gro Harlem Brundtland, primer ministro de Noruega, para el informe socio-económico de la ONU: "Nuestro Futuro Común / Our Common Future". Este informe se redactó como respuesta a las crisis energéticas del petróleo de los años 70. El objetivo del desarrollo sostenible es definir proyectos viables y reconciliar los aspectos económico, social y ambiental de las actividades humanas; "tres pilares" que deben tenerse en cuenta por parte de las comunidades, tanto empresas como personas (Iglesias P. 2012).

La química verde consiste en el desarrollo de las metodologías para modificar la naturaleza intrínseca de los productos o procesos con la finalidad de reducir los riesgos que estos involucren tanto para el ambiente como para la salud humana (Anastas & Warner, 1998).

Tomando en cuenta que entre más peligroso es un residuo, más caro es el disponer de este de manera adecuada, es necesario tomar acciones para prevenir estos gastos desde el diseño mismo de los procesos utilizando las técnicas de la química verde (Anastas & Warner, 1998). Para comprender mejor esto, se enlistan a continuación sus doce principios:

- Es preferible evitar la generación de un residuo que tratarlo o limpiarlo una vez formado.
- Se deben desarrollar métodos que maximicen la incorporación de todos los materiales de un proceso en el producto final.
- Cuando sea posible, se deben diseñar sustancias químicas que sean de baja o nula toxicidad para el ambiente o los seres humanos.
- Las sustancias químicas se deben diseñar de manera que sean eficientes al mismo tiempo que tengan baja peligrosidad.
- El uso de sustancias auxiliares (solventes, agentes de separación, etc.) debe ser evitado cuando sea posible y cuando no, se deben utilizar sustancias inocuas.
- Se deben analizar, y de ser posible reducir, los requerimientos de energía dependiendo de sus impactos ambientales y económicos. Son preferibles los procesos a temperatura y presión atmosférica.
- Las materias primas deben ser preferentemente renovables.
- Cuando sea posible se debe evitar la derivatización innecesaria (protección/desprotección, modificaciones temporales de procesos físico-químicos, etc.).

- El uso de catalizadores es preferible al uso estequiométrico de sustancias químicas.
- Los productos químicos deben diseñarse para que al final de su vida útil no persistan en el ambiente y formen productos de degradación inocuos.
- Es necesario el desarrollo de metodologías analíticas que permitan el monitoreo continuo de los procesos para verificar y controlar la formación de sustancias peligrosas.
- Las sustancias utilizadas en los procesos químicos se deben seleccionar de manera que se minimice el potencial de ocurrencia de accidentes químicos (como explosiones e incendios).

1.3 Pulpeo por Etanosolv

Industrialmente el pulpeo es el procedimiento mediante el cual se remueve la lignina de la madera, para liberar la fibra de celulosa, separándola del resto de los componentes de la biomasa.

Un método que ha sido estudiado para deslignificar la pulpa para la producción de papel es el proceso organosolv, en donde, un solvente orgánico y un catalizador rompen los enlaces intermoleculares entre la hemicelulosa y la lignina (Y. Kim, Yu, Han, Choi, & Chung, 2010). Al tratar cualquier residuo lignocelulósico, un pretratamiento del mismo tendrá como fin separar a sus componentes moleculares en el mayor grado posible sin que éstos se degraden. El proceso de organosolv puede utilizar metanol, etanol, acetona, etilenglicol, trietilenglicol o fenol. En particular el proceso de etanosolv (en donde se usa etanol como solvente) resulta más seguro, menos tóxico y al poder recuperar fácilmente el solvente por evaporación al vacío la lignina puede recuperarse.

Este tratamiento cumple con cuatro de los doce principios de la química verde: 1) el uso de sustancias auxiliares (solventes, agentes de separación, etc.) debe ser evitado cuando sea posible y cuando no, se deben utilizar sustancias inocuas; 2) las materias primas deben ser preferentemente renovables; 3) el uso de catalizadores es preferible al uso estequiométrico de sustancias químicas y 4) las sustancias utilizadas en los procesos químicos se deben seleccionar de manera que se minimice el potencial de ocurrencia de accidentes químicos (Casas, Oliet, Alonso, & Rodríguez, 2012; Jiménez, Pérez, García, & Rodríguez, 2001; Y. Kim et al., 2010; López et al., 2011; Poletto, Pistor, Zeni, & Zattera, 2011).

En general las maderas duras tienen un contenido promedio porcentual menor de lignina que las maderas suaves, recordemos que, en nuestro caso, el encino es una madera dura. Basados en esta característica, debería ser más sencillo el proceso de deslignificación del encino en comparación con el pino (una madera suave), pero se ha demostrado que el proceso de pulpeo por organosolv, donde la lignina se depolimeriza por la ruptura de los enlaces: α - y β - aril- éter para producir componentes oligoméricos solubles (posición alfa se refiere al primer átomo de carbono unido al grupo funcional. Por extensión, el segundo átomo está en la posición beta), no solo depende de la cantidad de lignina, por lo que debe hacer otros factores que afectan la efectividad del proceso para separar a la lignina de la biomasa, entre los que se encuentran la cantidad de enlaces α -eter que son fácilmente

hidrolizados (que difieren de una especie a otra) y la tendencia de la lignina presente a condensarse en el medio solvente en el que se da la reacción.

Para la mayoría de los procesos de organosolv, si la reacción se conduce a temperaturas altas (185–210°C), no es necesaria la adición de un catalizador ácido, ya que la biomasa produce algunos ácidos orgánicos durante la reacción como el ácido acético, derivado de grupos acetato. Sin embargo, cuando un catalizador ácido se agrega, la deslignificación es mayor y se obtiene una mayor separación de la hemicelulosa. En términos generales, la mayor parte de la hemicelulosa y la lignina son solubilizadas y la celulosa permanece en la fracción sólida (Duff and Murray, 1996).

El tratamiento organosolv se ha reportado como un paso previo a una fermentación o hidrólisis enzimática de la celulosa resultante, para la producción de biocombustibles, por lo que la digestibilidad enzimática de la celulosa es un factor importante que se ve influenciado por varios factores resultantes de la reacción de organosolv, además de la cantidad de lignina y hemicelulosa presentes después de la reacción, la cristalinidad de la celulosa, el contenido de grupos acetilo presentes, el grado de polimerización o DP de la celulosa, la superficie accesible de la misma, el volumen de poro y el tamaño de partícula (Xuebing Zhao, Cheng, & Liu, 2009).

La lignina es el mayor obstáculo para la hidrólisis enzimática, por lo que se buscan condiciones en donde se remueva la mayor cantidad de lignina posible y la hemicelulosa bloquea el acceso de las enzimas a la superficie de la celulosa. Se ha reportado que en términos generales que un tratamiento ácido por encima de los 160°C es efectivo debido a que en estas condiciones la hemicelulosa se degrada casi completamente y la lignina se separa de la molécula de la celulosa de manera extensiva, por lo que también aumenta el área accesible y el volumen de poro de la biomasa. Generalmente, la cristalinidad de la biomasa aumenta después del tratamiento organosolv, ya que los componentes amorfos se remueven durante el mismo. En resumen, el tratamiento por organosolv es la degradación compuesta de la lignina y la hemicelulosa y la solubilización de los fragmentos de lignina remanentes, dejando un alto porcentaje de celulosa intacta. Para varias plantas sobre todo maderables, los estudios de cinética han encontrado que la deslignificación cuando se usan como solventes el etanol y el metanol es una reacción de primer orden con respecto a la lignina, que ocurre en tres fases: inicial, principal y residual, mientras que en especies no maderables como el bagazo de caña de azúcar solo se presentan las dos últimas fases (Shatalov & Pereira, 2005).

1.4 Disolución de biopolímeros en líquidos iónicos

Los líquidos iónicos son un tipo de sales líquidas a temperatura ambiente, con un punto de fusión menor a 30 °C. Su apariencia es similar al de un líquido clásico viscoso. La particular característica de estos líquidos iónicos se encuentra en que no están formados por moléculas, si no que están formados solo por iones. Dado que el líquido es eléctricamente neutro, obligatoriamente debe

contar con un número igual de iones positivos y negativos (Casas, Alonso, Oliet, Santos, & Rodriguez, 2013).

Actualmente, también se estudia el uso de los líquidos iónicos como método de separación de los componentes lignocelulósicos (Gericke, Liebert, Seoud, & Heinze, 2011; Heinze et al., 2008; Liebert & Heinze, 2001; André Pinkert, Marsh, Pang, & Staiger, 2009). El primer reporte de líquidos iónicos como solventes no derivatizantes de la celulosa se publicó en 1934 por Charles Graenacher, donde utilizó las sales de N-alkilpiridinio para disolver a la celulosa (Gericke et al., 2011), pero fue hasta el 2002 que Swatloski reportó el uso de sales conocidos como líquidos iónicos (LI), que se inicia un nuevo campo en la investigación de la celulosa, ya que cuentan con cationes asimétricos que interactúan con la estructura de la celulosa (Swatloski, Spear, Holbrey, & Rogers, 2002).

Los líquidos iónicos presentan una alternativa exitosa a los disolventes orgánicos clásicos. Actualmente es posible encontrar diversas aplicaciones sintéticas a nivel industrial en estos medios. Los líquidos iónicos no producen contaminación atmosférica en las condiciones de operación de los procesos químicos. Sin embargo, su impacto en las aguas y en el suelo no ha sido todavía estudiado en profundidad. Para poder utilizar los líquidos iónicos a escala industrial es fundamental conocer su impacto ecológico, midiendo su toxicidad y evaluando el daño que pueden causar al medio ambiente.

Al estar formados enteramente por sales, los líquidos iónicos presentan interacciones iónicas entre sus componentes, además de presentar puentes de hidrógeno, apilamientos π - π , y otras fuerzas dispersivas como las fuerzas de van der Waals. Mediante una amplia gama de técnicas experimentales tales como el análisis de funciones de distribución radial y espacial de los iones (RDFs y SDFs) se ha tratado de estudiar el comportamiento de los iones de los LI, demostrando una fuerte correlación entre la estructura sólida de la sales y la forma disociada en la solución, algunos aniones como el cloro, tienden a localizarse alrededor de la estructura anillada del imidazol formando puentes de hidrogeno que generan estructuras simétricas en forma de red, mientras que otro tipo de aniones, se localizan preferiblemente en el centro de la estructura anillada del catión, generando conformaciones desordenadas (Olivier-Bourbigou, Magna, & Morvan 2010).

La capacidad de los líquidos iónicos para disolver la celulosa ha llevado a muchos investigadores a explorar el posible mecanismo para explicar este fenómeno. En los primeros estudios se pensaba que los iones, en especial los aniones, podían romper los enlaces por puentes de hidrógeno intra e intermoleculares en la celulosa, y disolver finalmente el material. Estudios recientes demuestran que la energía de la interacción entre las cadenas del polisacárido y el LI es más fuerte que la que ocurre entre las cadenas del polímero y el agua o metanol. Aunque el anión tiene interacciones fuertes con los grupos hidroxilos de la celulosa, los cationes también interaccionan con los polisacáridos a través de interacciones hidrofóbicas. Además, se observa que se altera preferiblemente la conformación del enlace β -(1,4)-glicosídico y que estos cambios no son reversibles durante la regeneración de la celulosa (Dopico, Hernández, León, & Bordallo, 2013).

En el proceso de disolución de celulosa, los cationes y los aniones que componen los líquidos iónicos juegan un papel importante, ya que la capacidad de diluir celulosa puede modificarse cambiando

los mismos. Los aniones que forman enlaces de hidrógeno con grupos hidroxilo son efectivos para la disolución de glucosa, del mismo modo, que los aniones de tamaño pequeño y baja alcalinidad, como pueden ser los haluros, acetatos, formiatos y di-alquil fosfatos. Los cationes basados en imidazolio, piridino y pirrolidino se utilizan comúnmente en la disolución de la celulosa, junto a los aniones ya mencionados.

La solubilidad de la celulosa en los líquidos iónicos se reduce con la longitud de la cadena de alquilo. Así mismo, las cadenas de alquilo o aniones con grupos hidroxilo tienden a ser adversas a la disolución de celulosa en líquidos iónicos, debido al aumento de la acidez de los enlaces de hidrógeno de los líquidos iónicos.

Una caracterización del C₁₃ por NMR de alta resolución, reveló que los polisacáridos se desordenan en la solución con el líquido iónico, lo que facilita su posterior modificación, además la celulosa disuelta se puede regenerar en agua, alcohol y acetona sin cambios significativos en el grado de polimerización y su polidispersión. La longitud de la cadena lateral del catión imidazolio del líquido iónico afecta su capacidad disolutiva. Un descenso importante en la solubilidad se reporta en el cloruro de 1-alkil-3-metil-imidazolio por el efecto impar de la cadena. Los líquidos iónicos con número pares de carbonos de la cadena lateral muestran una capacidad disolutiva mucho mayor que aquellos líquidos iónicos en los que el número de carbonos de la cadena lateral es impar (Long, Li, Wang, & Zhang, 2012).

El mecanismo de solvatación de la celulosa utilizando como solvente [BMIM][Cl]. Tiene en cuenta que el líquido iónico parte como un complejo estable Anión-catión ([Bmim]⁺ Cl⁻) que interactúa con el polímero cristalino de celulosa a través del desplazamiento de los puentes de hidrogeno entre los grupos hidroxilo de los azúcares, para formar nuevas interacciones entre el ion cloruro y los grupos OH⁻ del polímero y el catión imidazolio con los oxígenos más electronegativos. Finalmente se forma un complejo Catión-Celulosa-Anión (Luo et al., 2013; André Pinkert et al., 2010; Wu et al., 2004).

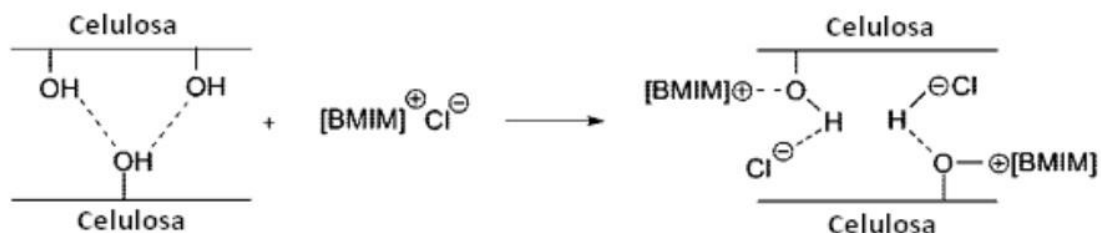


Figura. 1.5. Mecanismo de disolución de celulosa en [Bmim][Cl] (Feng & Chen, 2008)

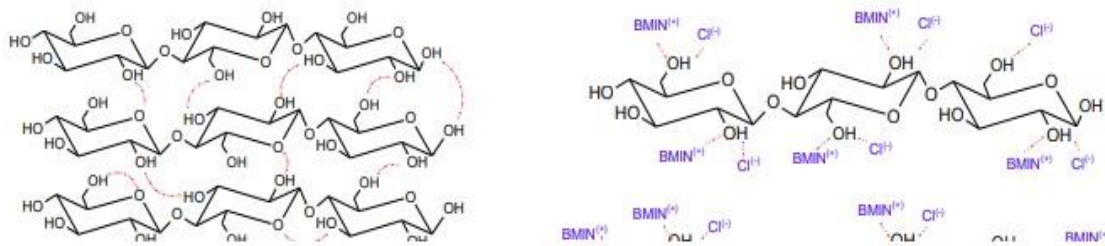


Figura 1.6. Solvatación de la celulosa por interacción con [Bmim][Cl] (Acosta Zamora, 2013)

En cuanto a la disolución de la lignina, la lignina es más difícil de disolver que los otros componentes de la lignocelulosa, debido a los fuertes enlaces covalentes que unen los monómeros y su estructura compleja. Se ha reportado la solubilidad de la lignina aislada en algunos LI, con base [Bmim]⁺ la solubilidad de la lignina siguió el orden: [MeSO₄]⁻ > Cl⁻ > Br⁻ >> PF₆⁻. Por lo tanto, se puede concluir que los aniones tienen un efecto importante sobre la disolución de la lignina. Debido a la compleja estructura y las fuertes interacciones intramoleculares de la lignocelulosa, la lignina natural es mucho más difícil de disolver que la lignina pura (Dopico et al., 2013).

Los líquidos iónicos como [BMIM][Cl] pueden disolver la lignina de forma parcial. Un modelo plantea el rompimiento selectivo de enlaces β-O-4 correspondientes a interacciones internas del polímero de lignina y como punto de unión a unidades de ácido p-cumárico que interactúan directamente con hemicelulosa. Lo cual implica que el tratamiento con líquido iónico [Bmim][Cl] induce un proceso de deslignificación parcial de la biomasa, que según los resultados de interacción molecular permite deducir que no hay acción directa sobre enlaces tipo α-Éter y γ-Éter, indicando que pequeñas fracciones de lignina quedarían unidas covalentemente a la biomasa. Lan y colaboradores (2011) detectaron que la hemicelulosa presente en la biomasa después del tratamiento presenta un contenido de 3.54% de lignina residual. En cuanto a la estructura del polímero de lignina después de ser tratada con [Bmim][Cl], el modelo plantea un proceso de despolimerización parcial por rompimiento de enlaces β-O-4 y separación de fracciones por desplazamiento de puentes de hidrógeno durante el tratamiento. Sin embargo, la disolución parcial se debe a la inefectiva y pobre interacción con todos los compuestos aromáticos de lignina, lo cual limita la solvatación (Acosta Zamora, 2013).

1.5 Modificación química de biopolímeros lignocelulósicos

Los materiales celulósicos se caracterizan por su resistencia, por ser insolubles en agua, hidrófilos, reciclables, biodegradables, entre otras virtudes. La modificación química busca reforzar estas propiedades originales o adicionar propiedades específicas para distintas aplicaciones comerciales.

Las maneras en las que la madera puede ser procesada se ven limitadas por su poca plasticidad, ya que no puede derretirse, disolverse o suavizarse lo suficiente como para moldearse, como es el caso

de los metales y los plásticos. Esta necesidad en conjunto con el deseo de utilizar la madera de desecho, así como otros recursos lignocelulósicos considerados como residuos, ha llevado al desarrollo de nuevos métodos de pulpeo y modificación química de los mismos.

Dentro de las modificaciones químicas son más comunes esta la esterificación para sintetizar acetatos y nitratos de celulosa. En cuanto a los materiales lignocelulósicos, la acetilación es la más práctica, sin embargo, la plasticidad del material acetilado varía dependiendo de la fuente del material, así como del método de acetilación. Las propiedades entonces del acetato de celulosa, como por ejemplo su punto de fusión y su termofluidez, difieren de los materiales lignocelulósicos acetilados, debido a la compatibilidad o la mutua plastificación de los componentes de la madera, principalmente la lignina, la cual disminuye la fluidez térmica del material.

Se ha reportado la síntesis de acetato de celulosa a partir de varios residuos agroindustriales como el bagazo de caña (Rodrigues Filho et al., 2008) habiendo formado además membranas con el mismo material, de igual forma recientemente Meireles y colaboradores (2010) reportaron un proceso de acetilación optimizado teniendo un contenido de 3.8% de lignina en su material (Meireles et al., 2010).

En el presente trabajo buscamos acetilar la biomasa para reducir la cristalinidad y darle propiedades mecánicas que nos permitan formar películas. Industrialmente, los acetatos de celulosa se producen en una reacción con un exceso de anhídrido acético y ácido acético en presencia de ácido sulfúrico o ácido perclórico como catalizadores, resultando un proceso no sustentable, al requerir un exhaustivo proceso de lavado, lo que genera residuos además del uso de solventes orgánicos.

El proceso industrial más común para la producción de acetato de celulosa se realiza en dos etapas: en la primera, se activa la celulosa por hinchazón con una mezcla de ácido sulfúrico y acético. En la segunda etapa se elimina el exceso de ácido acético y se agrega anhídrido acético para comenzar la siguiente reacción:

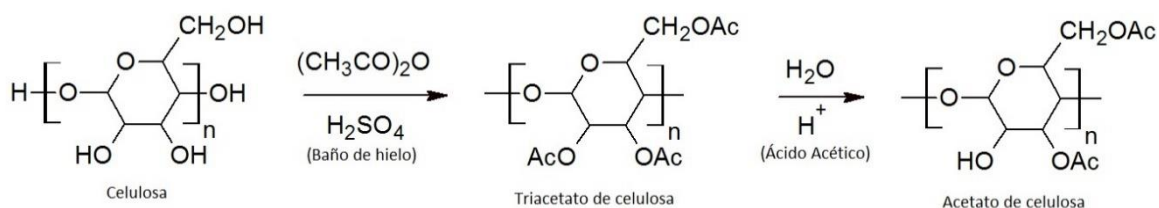


Figura. 1.7. Reacción de esterificación de la celulosa por el método de Fischer

El acetato de celulosa puede precipitarse directamente de la solución, y se vuelve a disolver en solventes orgánicos. Si el producto no se precipita y se agrega agua a la solución, se produce la hidrólisis y el grado de sustitución se reduce (Ballinas-Casarrubias et al., 2015).

La acetilación Fischer es un método eficiente para reducir la alta polaridad de las fibras de celulosa a incrementar su carácter hidrófobo (Olaru, Olaru, Vasile, & Ander, 2011).

Los distintos tipos de acetatos de celulosa incluyen a los diacetatos que tienen un grado de sustitución (DS) que va de 2.2 a 2.7 y los triacetatos con un DS por encima del 2.8 (Cao et al., 2007). El rendimiento de la acetilación se ve reflejado en una ganancia porcentual de peso al ser sustituido el grupo hidroxilo por un grupo acetilo, habiendo una ganancia de peso del material de 52g/mol de la unidad anhidro glucosa (El Boustani, Brouillette, Lebrun, & Belfkira, 2015).

La presencia de lignina, hemicelulosa y extractivos ocasionan que el tiempo de reacción de la acetilación aumente y el DS obtenido sea menor, con el material acetilado tanto sin tratar como tratado se pueden formar membranas, sin embargo, la estabilidad térmica aumenta conforme el contenido de lignina disminuye (Rodrigues Filho et al., 2008).

Buscando solventes alternativos que no modifiquen químicamente a la celulosa, los líquidos iónicos han sido utilizados efectivamente como un medio de reacción para la derivación de la celulosa (Wu et al., 2004). Algunos trabajos reportados para distintas biomásas se presentan en la tabla 1.2.

Tabla 1.2. Antecedentes reportados sobre acetilación de celulosa.

Soluto	Solvente	Acetilado con	Antisolvente	Solvente	Para hacer las películas	Referencia
Celulosa	AmimCl	Anhídrido Acético	Agua	acetona, DMSO y cloroformo		(Wu et al., 2004)
Hoja de Maíz deslignificada	AmimCl	Anhídrido Acético	Agua	acetona		(Cao et al., 2007)
Periódico deslignificado		Fischer		acetona, dicloro metano		(Rodrigues Filho et al., 2008)
Hoja de Maíz deslignificada	AmimCl y EmimCl				seca al vacío para evitar burbujas	(Cao et al., 2009)
TAC y lignina		Fischer		Dicloro metano		(Nevárez et al., 2011)
Pino	Li/SO/agua					(Yu, Hu, & Chang, 2011)
TAC y AC				DMAc	desgasifica en sonicador una hora, guarda a 6°C, seca en tres tiempos subiendo la temperatura, usa LiCl para formar poros	(Han, Cho, Kong, Han, & Park, 2013)
Textiles	HMimHSO ₄	Anhídrido Acético	etanol	soxhlet acetona y soxhlet DMF		(X. Sun, Lu, Zhang, Tian, & Zhang, 2013)
celulosa microcristalina	AmimCl con DMAc o MeCN	Anhídrido Acético	etanol	no usa		(Nawaz, Pires, Bioni, Arêas, & El Seoud, 2014)
TAC				Dicloro metano/ metanol 9:1	se guarda 2 días a 5°C, se seca en tres etapas subiendo la temperatura	(Koo et al., 2015)

Entre los líquidos iónicos más reportados para la modificación química de la celulosa se encuentra el cloruro de 1-alkil-3-metilimidazolio (Huang et al., 2011). El AMIMCl tiene una gran capacidad para disolver a la celulosa (Wu et al., 2004). A 100°C, el AMIMCl puede disolver el 5% (peso) de la celulosa sin tratamiento en solo 15 minutos, lo que previene la degradación de la misma. Wu y colaboradores (2004) acetilaron celulosa con un DP de 650 con anhídrido acético en soluciones con un contenido de 4 o 3% de celulosa en el LI, calentada sin agitar en una atmósfera de nitrógeno, los productos se precipitaron con un exceso agua o alcohol isopropílico. Para una relación 5:1 de anhídrido acético y AGU a 80°C se obtuvo un DS de 2.2 después de 4 horas y al 100°C un DS de 2.3 después de 3 horas. Cuando el anhídrido acético se agregaba en una relación mayor a 6.5 el DS disminuyó ya que el AMIMCl favorece la acetilación, pero un exceso de anhídrido acético puede debilitar esta propiedad. En este estudio solo se evaporó para reciclar el LI (Wu et al., 2004).

Estudios comparativos entre celulosa prístina y regenerada usando FTIR, WAXD y TGA demostraron que la fracción cristalina de la celulosa se transforma completamente. La lignina, un heteropolímero tridimensional y amorfo compuesto de unidad fenilpropanoides es recalcitrante a ser disuelto y transformado debido a su compleja estructura aromática covalente. Por ejemplo, la razón por la que el cloruro de 1-alkil-3-metilimidazolio tiene una alta capacidad disolutiva se puede atribuir a la capacidad del cloro para romper con la red de enlaces hidrógeno de la molécula de celulosa. Este mecanismo es confirmado en el análisis de NMR del LI y las simulaciones dinámicas moleculares. La poderosa capacidad de otros LI como solventes de biomasa se puede atribuir a la basicidad de los cationes funcionalizados o de los aniones, de cualquier modo, el estudio reciente de Lindman y colaboradores muestra que esto no explica satisfactoriamente este fenómeno y que la hidrólisis de las lignocelulosas en el LI ocurre antes que la disolución de sus componentes (lignina, hemicelulosa y celulosa) y este proceso se puede acelerar significativamente al adicionar un ácido orgánico como el ácido acético (Lindman, Karlström, & Stigsson, 2010).

Wang, H. y colaboradores (2017) esterifican bagazo de caña con un 44.85% de celulosa, 33.13% de hemicelulosa y un 19.24% de lignina. El bagazo se somete a una extracción con tolueno/etanol, previa a su disolución en el líquido iónico AMIMCl, la cual se llevó a cabo a 90°C en una atmósfera de nitrógeno, la esterificación se lleva a cabo añadiendo anhídrido glutárico, también a 90°C en una atmósfera de nitrógeno y se compara con los componentes por separado. El análisis por FTIR indica que los tres componentes (celulosa, hemicelulosa y lignina) se esterifican. La reactividad de los componentes del bagazo se presenta en el siguiente orden: lignina > hemicelulosa > celulosa. Wang propone un mecanismo de reacción de sustitución nucleofílica. El análisis por NMR indica que los grupos hidroxilo de la lignina se esterifican en primer lugar, lo que puede deberse a la alta reactividad de la lignina, en segundo lugar, en cuanto a reactividad se encuentran los grupos hidroxilos secundarios de la hemicelulosa en las cadenas laterales. En cuanto al orden de reactividad de los grupos hidroxilos de la unidad de anhidro-glucosa (AGU) se da como sigue: C₆-OH > C₂-OH > C₃-OH (Wang, Chen, Zhang, Liu, & Sun, 2017)

En este trabajo de investigación partimos de aserrín de encino (una madera clasificada como dura), usamos el tratamiento organosolv para remover hemicelulosa y lignina, usando una solución al 50% de etanol, variando cuatro factores o condiciones experimentales: temperatura (140, 160 y 180°C),

catalizador (H_2SO_4 , FeCl_3 y AlCl_3), concentración del catalizador (0.05, 0.1 y 0.2M) y tiempo de contacto (15, 30, 45 y 60 minutos).

Para encontrar las condiciones experimentales que nos permitan una maximizar tres aspectos del tratamiento etanosolv: el rendimiento de la reacción, la cantidad de celulosa recuperada y la deslignificación, hicimos un análisis estadístico con el software MiniTab y seleccionamos cinco pulpas con estos criterios para ser caracterizadas y acetiladas.

Una vez caracterizadas las pulpas, vemos el efecto del tratamiento etanosolv a nivel químico, morfológico y estructural para compararlo con nuestra biomasa original y tener un punto de comparación con respecto a estas mismas pulpas después de la acetilación.

Para acetilar las cinco pulpas seleccionadas se usan tanto el método más común (Fischer) como la acetilación usando un líquido iónico como medio para la reacción, como alternativa sostenible, para evaluar los resultados obtenidos por cada uno. Las pulpas acetiladas se disuelven y por medio de precipitación-evaporación se forman películas para ser caracterizadas y determinar si es posible formar películas de celulosa acetilada (teniendo en cuenta que el material contiene aún lignina) a partir de aserrín de celulosa y estudiar las características del material sintetizado.

CAPÍTULO 2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 HIPÓTESIS

El tratamiento por etanosolv disminuirá de manera significativa la cantidad de lignina en la biomasa. El líquido iónico cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio (AMIMCl), es un medio que permitirá la disolución de la pulpa etanosolv y la reacción de acetilación tanto en la celulosa como en la lignina remanente, lo cual promoverá la formación de películas homogéneas con buenas propiedades térmico-mecánicas.

2.2 OBJETIVOS

General

Optimizar el proceso de etanosolv para obtener una pulpa rica en celulosa a partir de aserrín de *Quercus sp*; y la valoración de dos rutas distintas de acetilación de la pulpa: acetilación Fischer y acetilación en el líquido iónico cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio, para la formación de películas y comparación de sus características.

Particulares

- Determinar la composición química porcentual de la materia prima antes y después de ser tratada mediante etanosolv
- Optimizar las condiciones del método etanosolv para obtener una pulpa rica en celulosa y menor contenido de lignina sin sacrificar el rendimiento de la reacción.
- Acetilar la celulosa usando dos rutas distintas: Fischer y acetilación en el líquido iónico cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio (AMIMCl).
- Caracterizar las películas provenientes de las pulpas acetiladas para comparar las dos rutas de acetilación seleccionadas.
- Observar diferencias morfológicas (SEM, AFM), de propiedades térmicas (TGA, DSC) así como de propiedades mecánicas (DMA) de las películas obtenidas a partir de pulpas acetiladas por los dos métodos, contrastadas con materiales comerciales.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

En este capítulo se describen los procesos llevados a cabo para la caracterización de la biomasa original, la obtención de la celulosa biomásica, las dos rutas de acetilación de ésta última y finalmente la caracterización del material acetilado.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA

La muestra del material lignocelulósico es aserrín de encino proveniente del proceso de aserrado de madera. La biomasa reducida a un tamaño de partícula de 2.4 mm y pasada por un tamiz. La composición de la muestra fue analizada conforme a los procedimientos descritos a seguir.

Humedad (TAPPI T1205-75, 1975)

La humedad se debe determinar para poder expresar los resultados de las diferentes fracciones haciendo referencia al material lignocelulósico seco.

Inicialmente, en una balanza de precisión de 0.0001g, se pesaron aproximadamente 2g. de muestra húmeda. Se introdujo la fibra en la estufa SHELLAB a 105°C durante 4 horas. Pasado este tiempo se retiró la muestra del horno, se dejó enfriar en un desecador y se volvió a pesar. Esta operación se repite hasta obtener un peso constante. El análisis se realizó por triplicado.

El porcentaje de humedad (%H) haciendo referencia al material húmedo original se calculó mediante la ecuación:

$$\%H = 100 \times \frac{(M_2 - M_3)}{(M_2 - M_1)}$$

M₁ peso del recipiente

M₂ peso del recipiente y de la muestra húmeda

M₃ peso del recipiente y de la muestra seca

Cenizas (TAPPI T211-om-02, 2002)

Las cenizas determinan la cantidad de sales minerales, constituyentes inorgánicos sólidos, que hay en el material lignocelulósico original. Para esta prueba se introdujo previamente un crisol de porcelana en una mufia a 600°C por un periodo de una hora. Estos se pesan en una balanza de precisión de 0.0001g.

Se tomó la fracción sólida de humedad inicial conocida y se pesó dentro de un crisol. Se colocaron los crisoles en la mufla calentada previamente a 600 °C. Se dejó 3 horas a esta temperatura, posteriormente se apagó la mufla y se retiraron las muestras cuando se alcanza una temperatura de 200°C. Se enfrió en un desecador y se pesó rápidamente.

El porcentaje de cenizas (%Cenizas) referido al material seco con cenizas se calculó mediante la ecuación:

$$\%Cenizas = 100 \times \frac{(M_3 - M_1)}{(M_2 - M_1) \times \frac{(100 - \%H)}{100}}$$

M_1 peso del crisol

M_2 peso del crisol y de la muestra húmeda

M_3 peso del crisol y de las cenizas

%H porcentaje de humedad de la muestra

Remoción de extractivos (ASTM-D-1107-96, 1996)

Los extractivos orgánicos están compuestos, principalmente, por ceras, grasas, resinas, aceites y taninos.

Con una mezcla de etanol (JT Baker 96%) y tolueno (JT Baker grado reactivo) (1:2) se extraen los compuestos orgánicos. Se mantuvo el sistema de extracción soxhlet en reflujo por un tiempo mínimo de 6 horas, durante el cual el líquido de extracción alcanzó un color transparente. Se reguló la potencia del sistema de calentamiento de tal manera que la velocidad de vaciado del sifón fue de 4 a 6 veces por hora. Posteriormente se secó el cartucho con el material libre de extractivos a 105°C en una estufa SHELLAB.

El contenido de extractivos orgánicos (%EO), se expresa con referencia al material seco original y se obtiene a partir de la ecuación:

$$\%EO = 100 \times \frac{(M_4 - M_2)}{(M_3 - M_1)}$$

M_1 Peso del cartucho soxhlet seco a 105°C

M_2 Peso del sistema cartucho-muestra extraída con orgánicos secos a 105°C

M_3 Peso del sistema cartucho-muestra seco a 105°C

M_4 Peso del sistema cartucho-muestra extraída con agua seco

Hidrólisis ácida para determinar fracciones de biopolímeros. Método Puls (ASTM-D-1106-96, 1996)

Se transfirió una muestra de 2 g a un vaso de precipitados de 100 mL y se adicionaron 15 mL de H₂SO₄ 72% bajo vigorosa agitación, en un baño termostático (45.0 ± 0.5 °C) por 7 minutos.

Se interrumpió la reacción adicionando 50 mL de agua destilada. Inmediatamente la muestra se transfirió a un matraz Erlenmeyer de 500 mL elevándose el volumen de agua a 275 mL.

Para la hidrólisis completa de los oligómeros restantes, el matraz Erlenmeyer se tapó con papel aluminio y fue autoclavado por 15 min a 1.05 atm. Después de la descompresión, el frasco fue retirado de la autoclave y enfriado hasta la temperatura ambiente.

Filtrado y lavado. Método Puls (ASTM-D-1106-96, 1996)

El material hidrolizado fue separado de los sólidos por filtración, utilizando papel filtro para sólidos gelatinosos, previamente tarado. El hidrolizado fue recogido en un matraz volumétrico 500 mL y el sólido contenido en el papel filtro lavado con porciones de 50 mL de agua destilada hasta alcanzar el volumen del matraz, lo cual se almacenó para análisis posterior.

La fracción sólida retenida en el papel filtro fue lavada con agua destilada hasta la exención de sulfatos (aproximadamente 1500 mL) y secada en estufa a 105 °C hasta peso constante.

Después de los procedimientos descritos, es necesario cuantificar las distintas fracciones que componen a la biomasa en su totalidad, lo que se describe a continuación.

Lignina insoluble (ASTM-D-1106-96, 1996)

Para saber la cantidad de lignina insoluble presente en cada muestra, basta con calcular la diferencia entre el peso de la fracción sólida seca y el peso de las cenizas.

Lignina soluble (UV-Vis)

Para la determinación de lignina soluble, una parte de 5 mL del hidrolizado obtenido (la fracción líquida) se alcalinizó con 1 mL de NaOH 6 M hasta alcanzar pH 12 y se diluyó en un matraz volumétrico de 50 mL.

Esta solución fue analizada por espectroscopia de UV, determinándose la absorbancia de la solución en longitud de onda de 280nm, utilizando NaOH como referencia. La concentración de lignina soluble es determinada utilizando la Ecuación:

$$C_{lig} = 4.187 \times 10^{-2} (A_{lig280} - A_{pd280}) - 3.279 \times 10^{-4} \text{ g/L}$$

Donde:

C_{lig} : concentración de lignina, en g/L.

A_{lig280} : absorbancia de la solución de lignina, en 280nm.

$A_{pd280} = c_1 \epsilon_1 + c_2 \epsilon_2$: absorbancia, en 280nm, de los productos de descomposición de los azúcares (furfural e hidroximetilfurfural), cuyas concentraciones c_1 y c_2 fueron determinadas previamente por HPLC; ϵ_1 y ϵ_2 por espectroscopia de UV.

Carbohidratos (CLAE)

Los porcentajes de glucosa, xilosa, arabinosa y ácido acético presentes en el hidrolizado obtenido en la etapa de determinación de lignina fueron analizados por cromatografía líquida de alta eficiencia (CLAE). Se filtró una pequeña muestra de la solución en filtro SepPak C18 y se analizó por CLAE en un cromatógrafo Shimadzu modelo CR 7A empleando un detector de índice de refracción Shimadzu modelo RID-6A. Y una columna Aminex HPX 87H (300 x 7.8 mm, BIO-RAD).

La fase móvil utilizada fue H_2SO_4 0.005M con flujo de 0.4 mL/min a 45°C. Las áreas medias de los cromatogramas para glucosa, xilosa, arabinosa y ácido acético fueron convertidas en equivalentes de celulosa, hemicelulosa y grupos acetilo, respectivamente. Se dividieron las masas entre el peso seco del material inicial y se multiplica por el factor de hidrólisis. El factor de hidrólisis de la glucosa es 0.90. De forma similar, xilosa y arabinosa fueron convertidas a hemicelulosa usando el factor de 0.88. El factor de conversión de ácido acético a grupo acetilo es 0.72.

Las concentraciones de los compuestos fueron determinadas a partir de curvas de calibración trazadas para cada componente.

Furfural e hidroximetilfurfural

Los productos de descomposición de los azúcares (furfural e hidroximetilfurfural) presentes en el hidrolizado ácido fueron analizados por CLAE utilizando un cromatógrafo SHIMADZU modelo C-R7A con detector de UV visible marca SHIMADZU modelo SPD - 10A empleando una columna RP-18 (C-18) de 125 x 4 mm (Hawlett-Packard), y como fase móvil, solución de acetonitrilo - agua 1:8 (v/v) con 1% de ácido acético, en un flujo de 0.4 mL/min a 25°C.

Las áreas medias de los cromatogramas para furfural e hidroximetilfurfural fueron convertidas en equivalentes de hemicelulosa y celulosa siendo el factor de conversión de 1.3749 y 1.2857, respectivamente. Las concentraciones de los compuestos fueron obtenidas a partir de curvas de calibración trazadas para cada componente.

Balance de Masa

Después de separar y cuantificar los componentes de la biomasa es necesario hacer un balance para saber la composición porcentual promedio de cada uno, sumando los componentes separados en las fracciones sólida y líquida de la biomasa hidrolizada. En la fracción sólida se cuantifican las cenizas y la lignina insoluble y en la fracción líquida, la lignina soluble, los carbohidratos y los productos derivados de éstos (furfural e hidroximetil furfural).

3.2. OBTENCIÓN DE LA CELULOSA BIOMÁSICA

Para obtener una pulpa rica en celulosa se optó por el proceso organosolv con etanol como solvente, se analizaron los resultados experimentales para optimizar el proceso y finalmente se eligieron cinco pulpas para su caracterización.

Tratamiento Etanosolv

El proceso de etanosolv se llevó a cabo de acuerdo a un diseño experimental factorial completo de $3 \times 3 \times 3 \times 4$, cada condición por triplicado. Se trabajó con una solución de etanol-agua al 50% V/V. Se seleccionaron como catalizadores dos sales inorgánicas para compararlas con el catalizador que se usa comúnmente en este tratamiento (el ácido sulfúrico), el cloruro férrico y el cloruro de aluminio; el primero porque son tres los autores que lo reportan como el que presenta un mejor rendimiento en la remoción de lignina y hemicelulosa (D. E. Kim & Pan, 2010) y el cloruro de aluminio debido a que McDonald, K (2012) reportó un mejor rendimiento al compararlo con el cloruro férrico (MacDonald-Pizaña, 2012).

La concentración ideal que se reporta en todos los casos en los que se utilizan las sales inorgánicas como catalizadores es 0.1M así que se tomó este valor como la media y se seleccionaron dos valores más uno por debajo de esta concentración y uno por encima de ésta.

El diseño experimental de este tratamiento se basa en el publicado por Caspeta, L. (2014), el cuál reporta como temperatura ideal 160°C, además Liu, C. (2009) reporta una temperatura ideal de 140°C, así que se toman estas dos temperaturas más la de 180°C para el diseño ya que ésta última es la temperatura a la que un mayor número de estudios que usan el ácido sulfúrico como catalizador reportan mejores resultados (Caspeta, Caro-Bermúdez, Ponce-Noyola, & Martinez, 2014; Liu et al., 2009).

La metodología de Caspeta L. (2014) se basa a su vez en la reportada por Pan, X. (2006) quién reporta como tiempo ideal 60 minutos la cual coincide con los resultados de Kim, Y. (2010) por lo que se toma éste valor como el máximo para el diseño experimental, por otro lado Caspeta L (2014) y Liu (2009) reportan tiempos ideales de reacción de 10 y 20 minutos respectivamente, por lo que se toma la media (15 minutos) como valor mínimo y se eligen dos intervalos equidistantes intermedios para la experimentación (Caspeta et al., 2014; Y. Kim et al., 2010; Liu et al., 2009; Pan, Kadla, Ehara, Gilkes, & Saddler, 2006).

En resumen, se seleccionaron tres temperaturas distintas: 140, 160 y 180°C, tres diferentes catalizadores: FeCl₃, AlCl₃, H₂SO₄ en tres distintas concentraciones: 0.05, 0.1 y 0.2 M y cuatro tiempos de contacto: 15, 30, 45 y 60 minutos.

Se pesaron 2g de la muestra y se mezcló con 10mL de la solución acuosa de etanol 50% (volumen/volumen) correspondiente a una relación 5:1 (volumen/peso), se calentó a la temperatura deseada en un baño de aceite durante los diferentes tiempos de reacción con una concentración determinada del catalizador (FeCl₃, AlCl₃ y H₂SO₄).

Este procedimiento se llevó a cabo en tres reactores para cada coordenada de reacción de todos los catalizadores, de manera que se obtuviera una cantidad de sustrato tratado significativa para la determinación de los componentes en la posterior caracterización.

El residuo sólido y el licor obtenidos del tratamiento fueron separados por filtración con tela de nylon. La fracción sólida adicionalmente se lavó con una solución acuosa de etanol 50% (volumen/volumen) calentada previamente a 60 °C para posteriormente realizar análisis de lignina y carbohidratos. La biomasa tratada se secó a 60°C por 24 horas y se almacenó a temperatura ambiente para su posterior caracterización.

Optimización del tratamiento etanosolv

Cada una de las pulpas del diseño experimental completo se caracterizaron siguiendo el mismo procedimiento que para la biomasa original para determinar el cambio en la proporción de celulosa, hemicelulosa y lignina en la pulpa ya tratada (ver la sección de caracterización de la biomasa en este mismo capítulo). Se evaluaron tres respuestas: rendimiento en porcentaje (Y), porcentaje de celulosa recuperada (CR) y porcentaje de lignina removida o deslignificación porcentual (DL), conforme a las ecuaciones siguientes:

$$Y = \frac{M^p}{M^a} * 100$$

$$CR = \frac{C^p * \left(\frac{Y}{100}\right)}{C^a} * 100$$

$$D = \frac{(L^a - (L^p * \left(\frac{Y}{100}\right)))}{L^a} * 100$$

M^p es la masa de la pulpa ya tratada, M^a es la masa de la biomasa original, es decir el aserrín de encino, C^p es la cantidad de celulosa contenida en la pulpa ya tratada, C^a es la cantidad de celulosa contenida en la biomasa original, L^a es la cantidad de lignina presente en la biomasa original, L^p es la cantidad de lignina presente en la pulpa ya.

Los resultados de estas tres respuestas de cada una de las coordenadas del diseño experimental factorial por triplicado se alimentaron a una base de datos en el software de análisis estadístico Minitab 17 y se obtuvo una regresión lineal para determinar el factor de deseabilidad y el análisis ANOVA. El programa determina las condiciones óptimas para las variables para maximizar la deseabilidad compuesta, este valor evalúa las combinaciones de variables que cumplen con las metas definidas para el conjunto de respuestas establecidas. La deseabilidad es un valor que va desde cero hasta uno. Un valor de cero indica que una o más respuestas están fuera de los límites aceptables.

El software además nos permitió analizar si existen diferencias significativas ($p < 0.05$) entre cada variable para las tres respuestas, así como las interacciones dobles y triples entre las variables mediante la función de graficado de las interacciones de la regresión lineal del análisis ANOVA.

Caracterización de las pulpas tratadas.

Las pulpas tratadas con el método de etanosolv se analizaron con ayuda de las siguientes técnicas.

1) Microscopía electrónica de barrido, con un equipo JEOL JSM-5800LV con un gradiente de voltaje de 10 a 20 kV. Las muestras fueron recubiertas con oro usando un sistema Denton Desk-II Gatan y las micrografías se obtuvieron con un acercamiento de 500X hasta 7000X.

2) Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con un equipo Cary5000 de Varian/Agilent, con la reflectancia total atenuada. Los espectros se obtuvieron desde 400 hasta 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y una velocidad de espejo de 0.08 cm^{-1} .

3) Análisis por difracción de rayos X usando un difractómetro para polvos modelo X'Pert PROanalytical con una radiación monocromática con cobre y una geometría de θ a 2θ . Los difractogramas se obtuvieron de 10 a 80 grados en un modo de escaneo por pasos con una longitud de paso de 0.0204 grados y un tiempo de conteo de paso de 0.725 segundos. El índice de cristalinidad (IC) se calculó de acuerdo al método empírico propuesto por Segal y colaboradores en 1959 usando la ecuación:

$$CI = (I_{200}I_{am}/I_{200}) * 100$$

Donde:

I_{200} es la intensidad máxima del plano (200) e I_{am} es la intensidad de la banda de la fracción amorfa de la celulosa (Henrique, Silvério, Flauzino Neto, & Pasquini, 2013).

4) Análisis de calorimetría diferencial de barrido usando un equipo de TA Instruments DSC Q200 que calentó las muestras desde 0°C hasta 600°C con una velocidad de 10°C/min en una atmósfera de aire.

5) Análisis termogravimétrico con un equipo TGA Q500 de TA Instruments, donde las muestras se calentaron desde 0°C hasta 600°C con una velocidad de 10°C/min en una atmósfera de aire.

3.3. ACETILACIÓN DE LA CELULOSA BIOMÁSICA

Se acetiló el material de las cinco pulpas seleccionadas después de la optimización del proceso de etanosolv por dos rutas distintas: la acetilación por el método Fischer y la acetilación en el líquido iónico cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio. Las pulpas acetiladas se disolvieron y evaporaron para formar películas que pudieran ser caracterizadas y finalmente valorar ambos métodos.

Acetilación por el método Fischer.

En un matraz se humedecen 10g de la pulpa con 24g de ácido acético, mantener la agitación a 38°C por una hora, una vez transcurrida la hora, agregar 40g de ácido acético y 0.1ml de ácido sulfúrico, mantener la temperatura y la agitación 45 minutos más. Enfriar en un baño de hielo hasta los 17°C, adicionar 27g de anhídrido acético, llevar a 32°C y agitar por 1 hora. Finalmente agregar una solución de 2 moles de agua y 1 mol de ácido acético, llevar a 38°C agitar por una hora más.

Una vez terminada la reacción el material se filtra con tela de nylon y se lava la fracción sólida con agua hasta que se alcanza un pH neutro y el olor a ácido acético desaparece, posteriormente se deja secar a temperatura ambiente para luego terminar de secarse en un horno a 60°C hasta un peso constante.

Para extraer el material acetilado, se disuelve el material seco en 200ml de cloroformo con agitación constante y se filtra a través de papel para luego dejar evaporar a temperatura ambiente, éste es el material acetilado con el que se formarán posteriormente las películas.

Acetilación en el líquido iónico cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio

Las pulpas seleccionadas se secaron en un horno a 60°C por 12 horas. 2 gramos de pulpa se agregaron a 40 ml del líquido iónico en un matraz bola y se colocó en una placa de calentamiento magnética hasta que alcanzara una temperatura de 100°C con agitación constante por 12 horas. Se hicieron ensayos de acetilación a dos proporciones molares distintas de anhídrido acético y unidades de anhidroglucosa (AGU), la primera 5:1 y la segunda 19:1.

Para calcular las AGUs presentes en cada pulpa y la cantidad necesaria de anhídrido acético hay que tomar en cuenta que la cantidad de moles del monómero no varían en un 1 gramo de celulosa, sin importar el grado de polimerización (DP) de la misma, entonces podemos calcular con el porcentaje de celulosa presente en nuestra pulpa tratada la cantidad de AGUs presentes y establecer los mililitros necesarios de anhídrido acético para las relaciones molares deseadas.

DP, o grado de polimerización; es la relación entre los moles de anhidroglucosa entre los moles de celulosa, o lo que es lo mismo, la relación entre la masa molecular de la celulosa entre la masa molecular de AGU (162.5 g/mL)

Tabla. 3.1. Desarrollo del cálculo de unidades de anhidro-glucosa (AGUs) para cada material sometido a la acetilación.

$DP = \frac{MM_{celulosa}}{MM_{AGU}} = \frac{mol_{AGU}}{mol_{celulosa}}$	$MM_{celulosa}$ ($\frac{g}{mol}$)	Moles de celulosa en 1 g	AGUs en 1 g de celulosa	AGUs en 1 g de aserrín (38% celulosa)	AGUs en 1 g de pulpa Al140 (53% celulosa)	AGUs en 1 g de pulpa H146 (60% celulosa)	AGUs en 1 g de pulpa H180 (63% celulosa)	AGUs en 1 g de pulpa Al180 (66% celulosa)	AGUs en 1 g de pulpa Fe180 (58% celulosa)
1500	243750	4.10E-06	6.15E-03	2.34E-03	3.26E-03	3.69E-03	3.88E-03	4.06E-03	3.57E-03
1000	162500	6.15E-06	6.15E-03	2.34E-03	3.26E-03	3.69E-03	3.88E-03	4.06E-03	3.57E-03
500	81250	1.23E-05	6.15E-03	2.34E-03	3.26E-03	3.69E-03	3.88E-03	4.06E-03	3.57E-03
250	40625	2.46E-05	6.15E-03	2.34E-03	3.26E-03	3.69E-03	3.88E-03	4.06E-03	3.57E-03

Una vez transcurridas las primeras 12 horas para que la pulpa se disuelva por completo en el líquido iónico, se agregan lentamente los mililitros de anhídrido acético calculados para cada ensayo y se deja en agitación constante a la misma temperatura 12 horas más.

Tabla.3.2. Desarrollo del cálculo de mililitros de anhídrido acético necesarios para cada ensayo de acetilación.

	AGUs en 1g	Relación molar anhídrido acético:AGU 5:1		Relación molar anhídrido acético:AGU 19:1	
		moles de anhídrido acético	ml de anhídrido acético	moles de anhídrido acético	ml de anhídrido acético
Aserrín	2.34E-03	1.17E-02	1.1	4.44E-02	4.2
Pulpa Al140	3.26E-03	1.63E-02	1.5	6.20E-02	5.9
Pulpa H146	3.69E-03	1.85E-02	1.7	7.02E-02	6.6
Pulpa H180	3.88E-03	1.94E-02	1.8	7.37E-02	7.0
Pulpa Al180	4.06E-03	2.03E-02	1.9	7.72E-02	7.3
Pulpa Fe180	3.57E-03	1.78E-02	1.7	6.78E-02	6.4

Seguido a la reacción de acetilación tenemos una mezcla que puede estar compuesta de: el 1-alil-3-metilimidazolio (AMIMCl), celulosa, lignina, hemicelulosa, anhídrido acético, ácido acético y el material acetilado. Para encontrar el anti solvente que nos permita separar el material acetilado de la muestra, se hacen pruebas de miscibilidad entre el líquido iónico AMIMCl y los siguientes 6 solventes: agua, metanol, etanol, acetona, acetonitrilo e isopropanol.

Una vez seleccionado el anti solvente se agregan 250mL para que el material acetilado precipite y pueda ser separado por medio de filtración con tela de nylon. La fracción sólida se lava repetidamente con agua destilada hasta que el pH se neutralice y el olor a ácido acético desaparezca. El material se deja secar a temperatura ambiente inicialmente y después en una estufa a 60°C. Una vez seco se pesa y se almacena para su uso posterior.

En la fracción líquida producto de la filtración se encuentra el líquido iónico, el cual nos interesa recuperar. La mezcla del metanol y el líquido iónico se evapora al vacío a 60°C para recuperar el

metanol presente en la mezcla, luego se agregan al remanente 300ml de etanol para que una fracción extra de los componentes aún disueltos en el líquido iónico precipiten, se filtra con tela de poliéster y la fracción líquida se evapora de nuevo al vacío a 60°C hasta que deja de condensarse el etanol extraído. Este líquido iónico recuperado se reserva para ser caracterizado mediante las mismas técnicas utilizadas para el líquido sintetizado original descritas en el apéndice A del presente trabajo.

Formación de películas

El material acetilado es disuelto en dioxano en una proporción de 0.5g en 25mL del solvente, en agitación continua por 12 horas a temperatura ambiente. La solución se filtra a través de un papel de filtro y se trasvasa a un molde de pyrex. Dependiendo del área del molde, será la cantidad de material acetilado disuelto para obtener membranas con espesores lo más similares posible, la proporción es de 1g por cada 150cm².

Se deja evaporar el solvente dentro de una cámara con la temperatura controlada a 60°C, asegurándose de que el molde se encuentre protegido con una tapa con perforaciones uniformemente distribuidas en su superficie. Para despegar las membranas del vidrio, se agrega agua destilada hasta que la membrana sola se desprende y se reservan en bolsas con agua.

Caracterización del material acetilado:

Para caracterizar el material acetilado se llevan a cabo los siguientes ensayos:

- 1) Microscopía electrónica de barrido. Se obtienen micrografías del corte de las membranas para ver la densidad y espesor con el microscopio JEOL JSM-5800LV usando un voltaje de 10-20kV.
- 2) Análisis de espectroscopia en infrarrojo por transformada de Fourier en el espectrómetro Cary5000 Varian/Agilent con una velocidad de espejo de 0.08 cm⁻¹, resolución de 4 cm⁻¹ desde 400 hasta 4000 cm⁻¹.
- 3) Análisis de difracción de rayos X, con equipo Panalytical X'Pert Pro de 5 a 60° con un paso de escaneo de 0.02 grados y un paso de conteo de 0.725s.
- 4) Análisis calorimétrico diferencial de barrido en un calorímetro Q200 de TA Instruments usando atmósfera de aire de 0 a 600°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.
- 5) Análisis de termogravimetría en el modelo TGA Q500 de TA Instruments, en atmósfera de aire, calentando de 0 a 600°C con una velocidad de 10°C/min.
- 6) Análisis para determinar el contenido de éster y el grado de sustitución se sigue la metodología de Kelley y Puleo (Candido & Gonçalves, 2016). A 0.1g de material acetilado se agregan 5mL de etanol 98% puro y 5mL de NaOH 0.25M, se deja reposar por 24 horas y se adicionan 10mL de HCl

0.25M, después de 30 minutos se titula con NaOH 0.25M usando fenolftaleína como indicador y se calcula el contenido porcentual de éster con la siguiente ecuación:

$$\%CE = \frac{\{(V_{bi} + V_{bt}) * M_b - (V_a * M_a)\} * M * 100}{m_{ac}}$$

Donde

V_{bi} : volumen de NaOH agregado

V_{bt} : volumen de NaOH de la titulación

M_b : molaridad del NaOH

V_a : volumen de HCl

M_a : molaridad del HCl

M : peso molecular del grupo acetilo

m_{ac} : peso de la muestra

7) Microscopía de fuerza atómica. Se obtienen micrografías de fuerza atómica con un equipo de MFP-3D Infinity -Asylum Research Oxford Instruments y analizadas con el software WSxM 5.0 Develop para determinar la rugosidad .

8) Análisis de Esfuerzo-Deformación. La prueba se realiza en el equipo TA Orchestrator a una velocidad de corte de 0.005 mm/s, a 25°C. Se utiliza el software, TA Orchestrator V.7.0.8.23 de TA Instruments® para el análisis de datos.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

4.1 CARACTERÍSTICAS DE LA BIOMASA

La composición química del aserrín de encino se muestra en la tabla 4.1. El contenido de celulosa es menor en comparación con otras variedades catalogadas como maderas suaves, como el encino blanco y el encino rojo, en contraste, la cantidad porcentual de lignina está por encima de la reportada para otros tipos de encino, con un alto contenido de hemicelulosa y extractivos. La composición química de la madera depende de muchos factores, entre los que se encuentran la edad de la planta, su origen, la especie, etc. (Agarwal et al., 2012; Amendola et al., 2012; Amiri, Karimi, & Zilouei, 2014; Auxenfans et al., 2014; Ballinas-Casarrubias et al., 2015; Barberà, Pèlach, Pérez, Puig, & Mutjé, 2011; Caparrós, Ariza, Garrote, López, & Uj Díaz, 2007; Caspeta, Caro-Bermúdez, Ponce-Noyola, & Martínez, 2014; Garcia-Maraver, Salvachúa, Martínez, Diaz, & Zamorano, 2013; Laureano-Perez, Teymouri, Alizadeh, & Dale, 2005; Y. Sun & Cheng, 2002; Vieira, Da Silva, Dos Santos, & Beppu, 2011). Le Floch y colaboradores publicaron la composición química de la madera de encino está compuesta hasta por un 41% de celulosa, 23.35% de hemicelulosa y un 25.7% de lignina (Le Floch, Jourdes, & Teissedre, 2015). Los tejidos de maderas gimnospermas maduras pueden contener grandes cantidades de lignina, hasta un 30% como el caso de la especie estudiada en el presente trabajo.

Tabla 4.1 Composición química de diversas especies de biomateriales.

Biomasa	Lignina (%)	Método de cuantificación	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Método de cuantificación	Extractivos	Método de cuantificación	Referencia
Madera	18.0-35.0		40.0-55.0	8.0-25.0		2.0-7.0		(Y. Sun & Cheng, 2002)
Quercus sp.	30.5±0.07	ASTM-D-1106-96 Espectroscopía UV-Vis	38.4 ±0.1	24.0±0.04	HPLC	10.0±0.7	ASTM-D-1107-96	ESTE TRABAJO
Encino	26.7	Espectroscopía UV-Vis	44.7	16.0	HPLC	4.6	Extracción soxhlet con etanol	(Auxenfans et al., 2014)
Álamo	18.7	TAPPI T-222	46.9	18	HPAEC/PAD	n.a.		(Agarwal et al., 2012)
Sauce	24.4	TAPPI T-222	40.6	14.2	HPAEC/PAD	n.a.		(Agarwal et al., 2012)
Picea Negro	26.5	TAPPI T-222	41.8	17	HPAEC/PAD	n.a.		(Agarwal et al., 2012)
Pinus sp.	39.7	ASTM-D-1106-96 y Espectroscopía UV-Vis	32.5	16.3	HPLC	n.a.		(Ballinas-Casarrubias et al., 2015)
Paulownia Fortunei	27.2	ASTM-D-1106-96	34.2	19.4	HPLC	n.a.		(Caparrós et al., 2007)

Olivo	23.6	ASTM-D-1106-96	31.5	29.2	HPLC	36.5	Balance de masa	(Garcia-Maraver et al., 2013)
Cultivos	10.0-30.0		25.0-50.0	20.0-50.0		4.0-25.0		(Y. Sun & Cheng, 2002)
Tallos de Uva	32.3	TAPPI T-222	12.2	25.7	HPLC	22.6	TAPPI T204 cm-97	(Amendola et al., 2012)
Paja de arroz	17.0	Espectroscopía UV-Vis	49.2	32.7	HPLC	n.a.		(Amiri et al., 2014)
Corazón de cáñamo	24.8	TAPPI T-222	42.5	22.2	TAPPI T 203 cm-99	n.a.		(Barberà et al., 2011)
Bagazo de agave	16.0	ASTM E1721-01	38.6	18.0	HPLC	12.9	TAPPI E1690-01	(Caspeta et al., 2014)
Rastrojo de maíz	17.2	Fluorescencia	36.1	29.2	DRIFT	n.a.		(Laureano-Perez et al., 2005)
Bagazo de caña de azúcar	22.7	TAPPI T-222	49.5	24.4	TAPPI T-249 cm-00	1.8	TAPPI T-204 cm-97	(Gurgel, Marabezi, Zambom, & Curvelo, 2012)

En el presente trabajo se modifica químicamente la celulosa al acetilarla. Para poder modificar químicamente la celulosa, es necesario separarla de la lignina y de la hemicelulosa. El tratamiento organosolv se ha reportado como efectivo para lograr lo anterior, en donde se da la degradación y solubilización conjunta de la lignina y la hemicelulosa presentes en la biomasa, dejando una fracción sólida con un alto porcentaje de celulosa. Esto se ha reportado con distintas fuentes de lignocelulosa, obteniendo resultados distintos, dependiendo de si la especie es maderable o no, si está clasificada como madera dura o suave y el solvente orgánico seleccionado para el tratamiento.

En términos generales la hemicelulosa es removida exitosamente, en cuanto a la lignina los resultados son muy variables y dependen no solo de los factores antes mencionados, dependen además de las condiciones experimentales (temperatura, tiempo de contacto, concentración de catalizador, etc.) en las que se lleva a cabo el tratamiento.

4.2 OPTIMIZACIÓN DEL TRATAMIENTO POR ETANOSOLV

En el presente trabajo de investigación se buscó tratar la biomasa para remover hemicelulosa y lignina y obtener del tratamiento una pulpa con una concentración mayor de celulosa, para entonces acetilarla. El solvente orgánico seleccionado es el etanol (de aquí el nombre de etanosolv) por su bajo punto de evaporación y porque se ha reportado como eficiente para el tratamiento de maderas duras como el encino.

Para obtener los datos experimentales, el proceso de etanosolv se llevó a cabo de acuerdo a un diseño experimental factorial completo de 3 x 3 x 3 x 4, cada condición por triplicado. Se trabajó con una solución de etanol-agua al 50% V/V. Se seleccionaron como catalizadores dos sales inorgánicas para compararlas con el catalizador que se usa comúnmente en este tratamiento (el ácido sulfúrico), el cloruro férrico y el cloruro de aluminio; Se seleccionaron tres temperaturas distintas: 140, 160 y 180°C, tres diferentes catalizadores: FeCl₃, AlCl₃, H₂SO₄ en tres distintas concentraciones: 0.05, 0.1 y 0.2 molar y cuatro tiempos de contacto: 15, 30, 45 y 60 minutos. Valenzuela (2016) reporta rendimientos de hasta un 64.7% tratando aserrín de pino por organosolv usando ácido sulfúrico, y observaron que entre más alta fuese la concentración del catalizador, el rendimiento disminuía y se pierde una mayor cantidad de glucosa (Valenzuela et al., 2016). La baja en el rendimiento es resultado del proceso térmico, específicamente con el ácido sulfúrico (Santos, Jameel, Chang, & Hart, 2012).

Durante el tratamiento de etanosolv se dan los siguientes fenómenos: (i) solubilización de la biomasa, (ii) deslignificación, (iii) degradación de la celulosa y la hemicelulosa, (iv) generación de furfural (producto de la degradación de las azúcares de la hemicelulosa).

Cada uno de éstos fenómenos es evaluado de la siguiente manera:

(i) Solubilización: durante el tratamiento, fragmentos de lignina, de hemicelulosa y celulosa se solubilizan en la mezcla de etanol/agua 1:1, y al término de la reacción tenemos dos fases, una sólida y una líquida, la relación entre la masa sólida, seca original de nuestra biomasa (el aserrín) y la masa de la fracción sólida seca después del tratamiento etanosolv se calcula como el rendimiento de la reacción (Y)

(ii) Deslignificación: durante el tratamiento, una fracción de la lignina presente en la biomasa se separa de la celulosa y la hemicelulosa y se vuelve “lignina soluble”, según lo reportado una fracción de esta lignina soluble repolimeriza o se condensa (precipita) y se deposita de nuevo sobre la superficie de la celulosa, la relación entre la cantidad de lignina presente después del tratamiento etanosolv y la cantidad de lignina presente en la biomasa original es la deslignificación (DL)

(iii) Degradación de la celulosa y hemicelulosa. Ambos polímeros se degradan por la ruptura de los enlaces β-glicosídicos intracadenas para liberar: glucosa, celobiosa, celotriosa, celotetraosa y pequeños fragmentos fuera de la estructura de biomasa tratada y se solubilizan en la solución de etanol/agua 1:1. Una fracción de la celulosa no se degrada y permanece en la fracción sólida después del tratamiento etanosolv, la relación entre la cantidad de celulosa presente en la fracción sólida después del tratamiento etanosolv y la cantidad de celulosa presente en la biomasa original (aserrín) se contabiliza como la cantidad de celulosa recuperada (CR)

(iv) Generación de furfural. Cuando los monómeros o azúcares de la hemicelulosa se degradan se produce furfural.

Las respuestas analizadas para evaluar el tratamiento por etanosolv son tres: el rendimiento (Y), la recuperación de celulosa (CR) y la deslignificación (DL).

En las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 se muestran los resultados para la respuesta de rendimiento (Y) para cada uno de los tres catalizadores utilizados. Cuando el rendimiento es muy bajo, indica que gran parte de la celulosa presente se ha degradado y por lo tanto se solubiliza en la fracción líquida, por

lo que tendremos una fracción sólida mucho menor (en cuanto a masa) que la original y el proceso de tratamiento en general puede ser menos sostenible o no redituable.

En la figura 4.1 para los tratamientos llevados a cabo con cloruro de aluminio como catalizador, se observa que los mejores rendimientos se obtienen cuando la temperatura es de 140°C, la concentración del catalizador cambia muy poco los resultados, los valores son más altos cuando el tiempo de contacto es de 15 minutos. Para la concentración de cloruro de aluminio de 0.05 M se observó en general para las tres temperaturas, que al progresar el tiempo de reacción se alcanzaba el equilibrio a partir de los 30 minutos, no habiendo variaciones significativas en el valor de rendimiento al aumentar a 45 y 60 minutos de reacción. Para la siguiente concentración ascendente de 0.1 M se alcanzó también el equilibrio para las temperaturas de 160°C y 180°C, a partir de los 30 minutos de reacción; sin embargo, para 140 °C se observó una disminución del rendimiento conforme al progreso del tiempo de reacción. Finalmente, para la mayor concentración de AlCl_3 (0.2 M) se alcanzó el equilibrio a 140°C entre los 45 y 60 minutos, en tanto que para las dos temperaturas superiores se presentó una caída significativa del rendimiento a los 60 minutos de reacción, quizá denotando un mayor efecto térmico que a menores concentraciones de catalizador.

En la figura 4.2 están representados los resultados experimentales cuando se usa como catalizador ácido sulfúrico. Se obtiene el mejor rendimiento cuando la concentración del catalizador en de 0.05M, la temperatura es de 140°C y el tiempo de contado es de 15 minutos. Para la concentración de ácido sulfúrico de 0.05M y la temperatura de 140°C el rendimiento disminuye conforme aumenta el tiempo de contacto. Para las dos temperaturas mayores: 160 y 180°C la reacción llega al equilibrio a los 30 minutos. Cuando la concentración aumenta a 0.1M, el rendimiento se estabiliza después de los 15 minutos de contacto y es hasta los 60 minutos que se ve un decremento para todas las temperaturas observadas. Finamente, cuando la concentración es de 0.2M, la reacción llega al equilibrio después de los primeros 15 minutos de reacción para todas las temperaturas, a excepción de los 180°C donde a los 60 minutos se observa un aumento en el rendimiento, que puede deberse a la re-precipitación de la lignina.

En la figura 4.3 se presentan los resultados de rendimiento cuando el catalizador utilizado es el cloruro de hierro. Los máximos rendimientos obtenidos fueron a una temperatura de 140°C tanto para la concentración de 0.5M como para la concentración de 0.1M, cuando la concentración es de 0.2M el máximo rendimiento es de un 70%, diez puntos porcentuales por debajo de las respuestas máximas obtenidas. Cuando la concentración es de 0.05M, la reacción alcanza el equilibrio cuando la temperatura es de 160°C. Cuando la concentración es de 0.2M también la reacción alcanza el equilibrio cuando la temperatura es de 160°C, lo mismo para la concentración de 0.05M y la temperatura de 180°C. El menor rendimiento se obtuvo a 180°C y 60 minutos de tiempo de contacto, pero a la menor concentración, que es la de 0.05M.

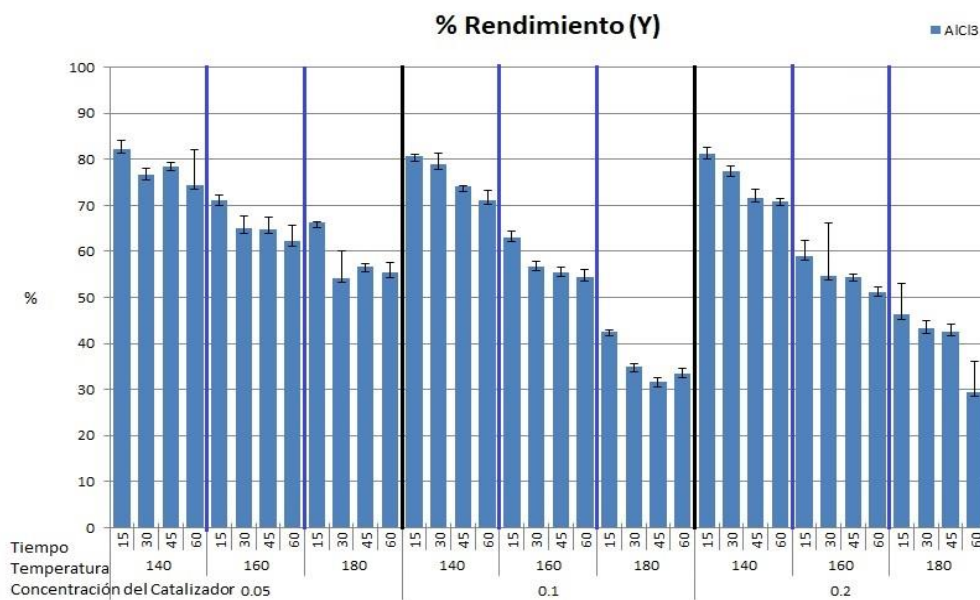


Figura 4.1. Resultados experimentales para la respuesta de rendimiento cuando se usa cloruro de aluminio como catalizador.

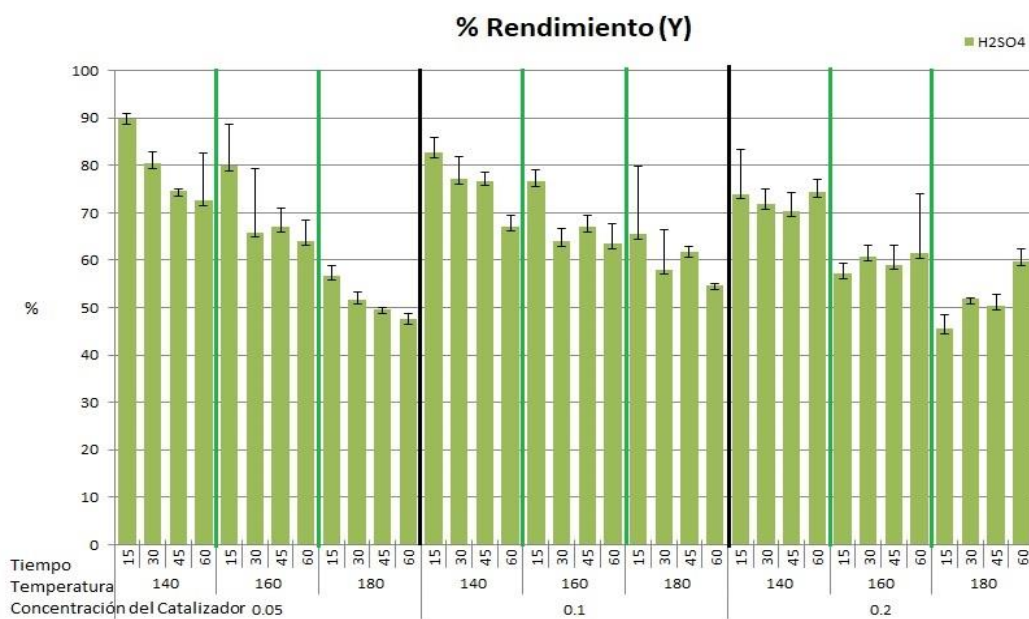


Figura 4.2. Resultados experimentales para la respuesta de rendimiento cuando se usa ácido sulfúrico como catalizador

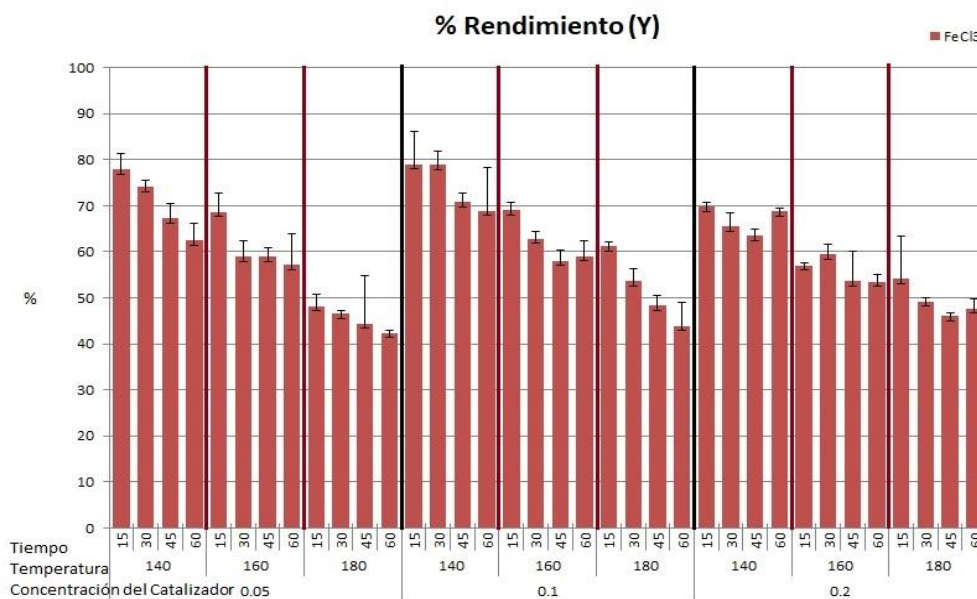


Figura 4.3. Resultados experimentales para la respuesta de rendimiento cuando se usa cloruro de hierro como catalizador

Comparando los tres catalizadores, podemos observar que los mayores rendimientos se obtienen cuando se utiliza el ácido sulfúrico como catalizador, alcanzando rendimiento de hasta 90% cuando la concentración es de 0.05M y el tiempo de contacto es de 15 minutos y cuando la concentración es de 0.1M aun cuando aumente la temperatura en todos los tiempos de contacto se mantienen los rendimientos por encima del 50% y por encima del 60% cuando la temperatura es de 160°C y 140°C. En términos generales, para obtener valores mayores de rendimiento, los valores de concentración, temperatura y tiempo deben ser los mínimos (0.05M, 15 minutos y 140°C), y en cuanto al catalizador, el ácido sulfúrico y el cloruro de aluminio tienen un mejor comportamiento que el cloruro de hierro.

En las figuras 4.4, 4.5 y 4.6 se muestran los resultados para la respuesta de recuperación de celulosa (CR) para cada uno de los tres catalizadores utilizados. En la figura 4.4 para los tratamientos llevados a cabo con cloruro de aluminio como catalizador, se observa que los valores máximos de recuperación de celulosa se obtienen cuando la concentración del catalizador es de 0.05M especialmente cuando la temperatura es de 140°C y el tiempo de contacto es de 30 o 45 minutos. La recuperación de celulosa se mantiene por encima del 40% para todas las condiciones experimentales cuando la concentración es 0.05M. Cuando la concentración aumenta a 0.1M los valores caen drásticamente a partir de los 45 minutos a 140°C, teniendo valores incluso por debajo del 10% para cuando la temperatura alcanza los 180°C, donde la reacción llega al equilibrio en los primeros 15 minutos de tiempo de contacto. Cuando la concentración es de 0.2M los valores de

recuperación de celulosa en general aumentan y se mantienen con poca variación (entre 25 y 35 %) para 140°C y 160°C.

En la figura 4.5 observamos los resultados experimentales de la recuperación de la celulosa cuando se usa ácido sulfúrico como catalizador. Cuando la concentración es de 0.05M la concentración varía significativamente con cada cambio en el tiempo de contacto, cuando la concentración es de 0.1M los valores máximos de recuperación de celulosa están apenas por encima del 60%, sin embargo, los cambios entre cada una de las condiciones al ir aumentando tanto el tiempo de contacto como la temperatura se mantienen por encima del 40%. Cuando la concentración es de 0.2M solo para la temperatura de 140°C la recuperación de celulosa es inversamente proporcional al tiempo de contacto, para los 160°C y los 180°C la relación es directamente proporcional manteniéndose entre 20 y 30% de recuperación de celulosa.

En la figura 4.6 se presentan los valores experimentales para la recuperación de celulosa cuando se usa cloruro de hierro como catalizador. Los valores de recuperación de celulosa están por debajo del 50% a excepción de la concentración de 0.1M a 140°C para los 45 y 60 minutos de tiempo de contacto. En general el valor de recuperación de celulosa es inversamente proporcional al aumento en la temperatura y el tiempo de contacto a excepción de los experimentos llevados a cabo a 140°C para las tres concentraciones y en el caso de 0.2M a los 180°C donde la concentración aumenta de los 15 a los 30 minutos, se mantiene a los 45 minutos y luego vuelve a disminuir.

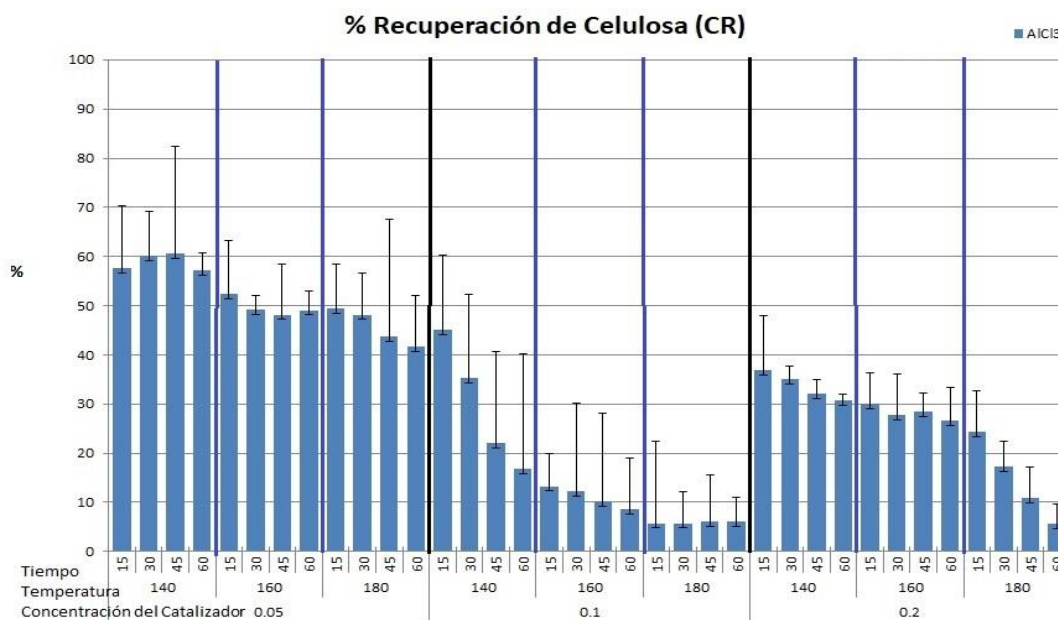


Figura 4.4. Resultados experimentales para la respuesta de recuperación de celulosa cuando se usa cloruro de aluminio como catalizador

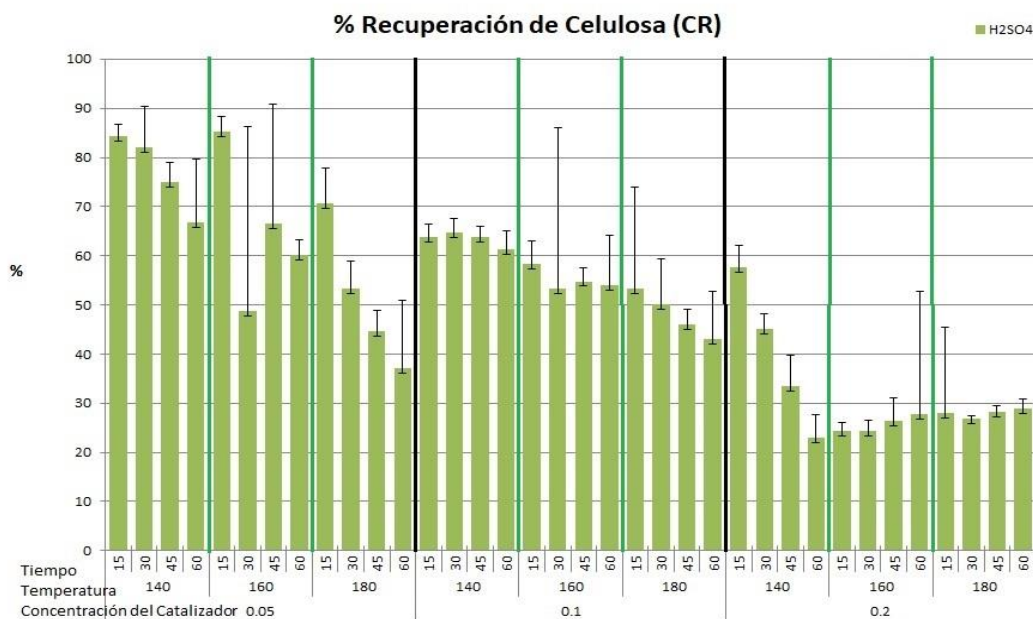


Figura 4.5. Resultados experimentales para la respuesta de recuperación de celulosa cuando se usa ácido sulfúrico como catalizador

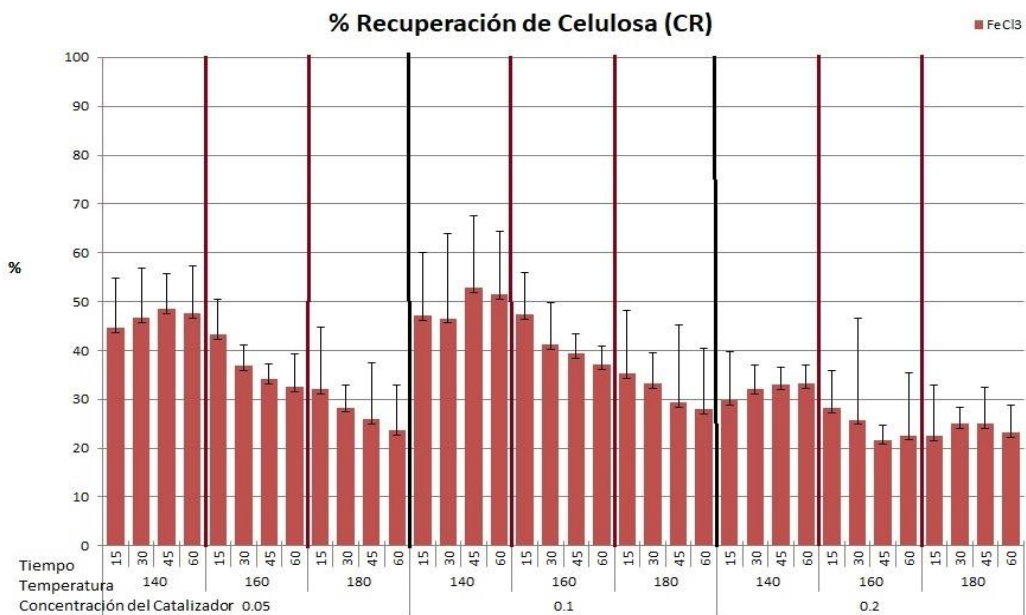


Figura 4.6. Resultados experimentales para la respuesta de recuperación de celulosa cuando se usa cloruro de aluminio como catalizador

En cuanto a la recuperación de celulosa las respuestas son también mayores cuando los valores de las variables son mínimos, aunque cuando se utiliza el ácido sulfúrico como catalizador, la diferencia entre los resultados obtenidos a 140°C y 160°C no varían y en el caso del cloruro de hierro tiene un mejor comportamiento la concentración de 0.1M que la de 0.05M a tiempos de contacto mayores.

En las figuras 4.7, 4.8 y 4.9 se muestran los resultados para la respuesta de deslignificación (DL) para cada uno de los tres catalizadores utilizados. En la figura 4.7 para los tratamientos llevados a cabo con cloruro de aluminio como catalizador, cuando la concentración del catalizador es de 0.05M se obtienen valores mayores de deslignificación cuando el tiempo de contacto es de 60 minutos a 140°C y a los 30 minutos cuando la temperatura es de 160°C y 180°C, cuando el tiempo aumenta en las dos últimas temperaturas, el valor de la deslignificación disminuye. Por otro lado, cuando la concentración es de 0.1M para la temperatura de 140°C la relación entre la deslignificación y el aumento del tiempo es directamente proporcional y para las otras dos temperaturas, la reacción llega al equilibrio a los 15 minutos de tiempo de contacto, lo que no sucede cuando la concentración aumenta a 0.2M, donde los mayores resultados se obtienen a 140°C y 60 minutos de tiempo de contacto y a 180°C y 60 minutos de contacto, observándose una disminución en los valores de deslignificación cuando la temperatura es de 160°C. En ninguno de los casos se llega a un 90% de deslignificación.

En la figura 4.8, cuando se utiliza ácido sulfúrico como catalizador, cuando la concentración, la temperatura y el tiempo de contacto con bajos, se obtienen valores apenas por encima del 20%. En general los valores de deslignificación de encuentran por debajo del 80% a excepción de la condición experimental llevada a cabo con una concentración de 0.2M, 140°C y 60 minutos de tiempo de contacto. Para la concentración de 0.05M podemos observar un comportamiento general directamente proporcional al aumento en la temperatura y el tiempo de contacto, pero esto cambia cuando la concentración del catalizador aumenta, existen variaciones en los resultados para las tres temperaturas de reacción y solo se observa una tendencia directamente proporcional cuando la concentración es de 0.1M y la temperatura es de 180°C y cuando la concentración es de 0.2M y la temperatura es de 140°C. Es interesante ver que el resultado de la deslignificación es muy similar cuando la concentración es de 0.2M y la temperatura es de 140°C a 15 minutos de tiempo de contacto y cuando a esa misma concentración, la temperatura aumenta hasta 180°C y el tiempo es el máximo, es decir, 60 minutos.

Finalmente, en la figura 4.9 donde se observan los resultados para la deslignificación cuando se usa el cloruro de hierro como catalizador, la variación entre las concentraciones de 0.05M y 0.1M son mínimas, y el comportamiento de la respuesta de cada concentración con respecto a la temperatura y el tiempo de contacto es también mínimo. En términos generales, los valores de deslignificación se mantienen altos para todas las condiciones experimentales, por encima del 60% cuando la concentración es de 0.2M y la temperatura es de 140°C a tiempos bajos de contacto (15 y 30 minutos). Cuando la concentración es de 0.05M los mayores valores se obtienen a la temperatura máxima, pero a tiempos de contacto cortos, no así cuando la concentración aumenta a 0.1M y los mayores valores para la respuesta de deslignificación se obtienen cuando tanto la temperatura y los tiempos son mayores.

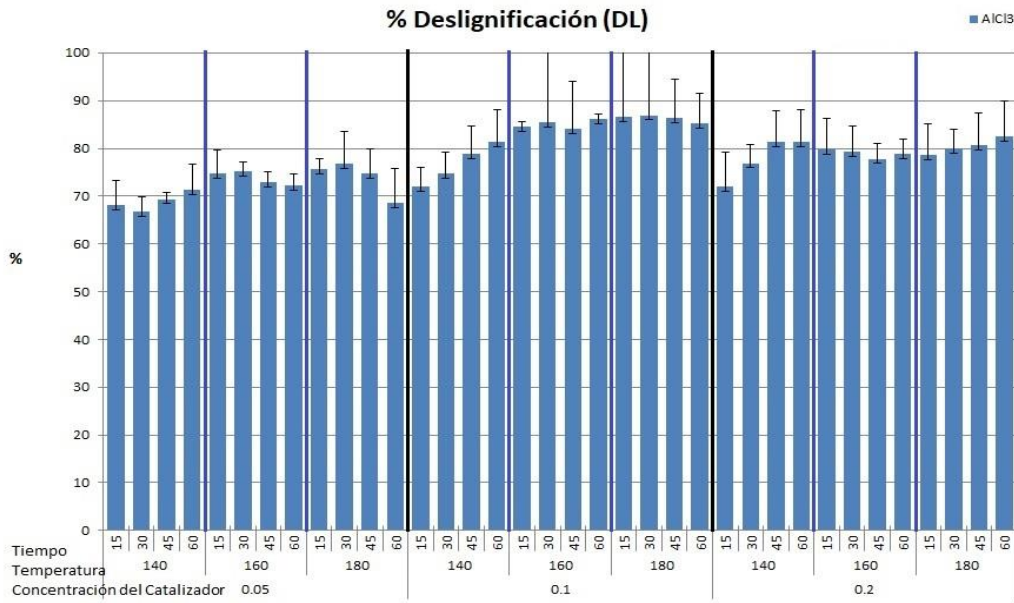


Figura 4.7. Resultados experimentales para la respuesta de designación cuando se usa cloruro de aluminio como catalizador

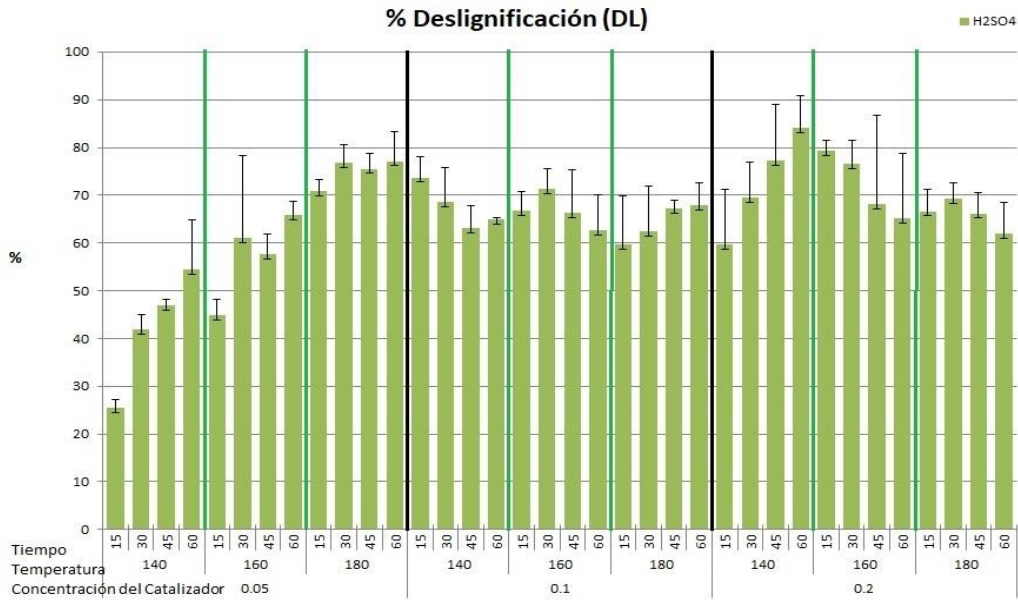


Figura 4.8. Resultados experimentales para la respuesta de designación cuando se usa ácido sulfúrico como catalizador

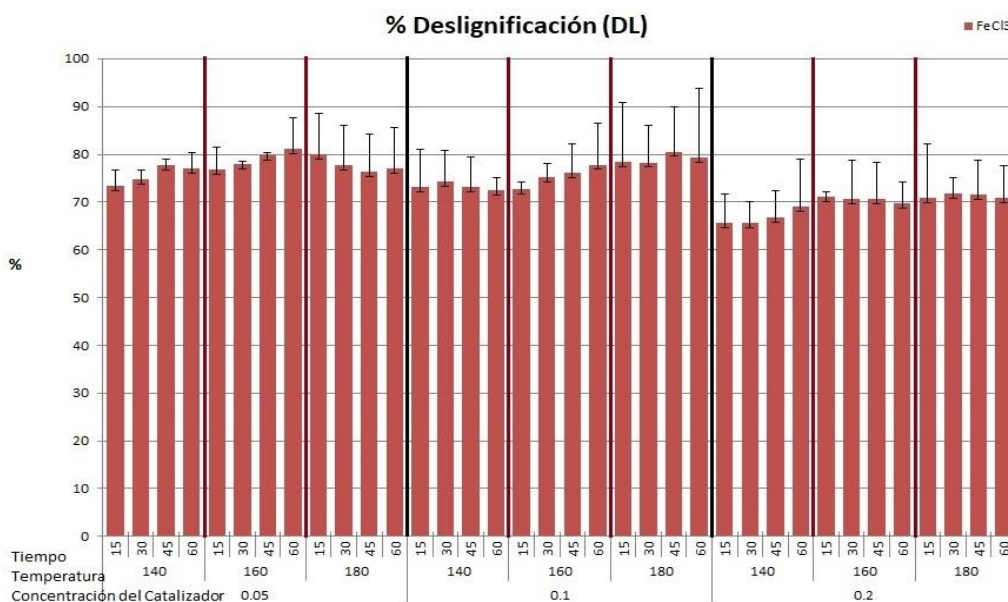


Figura 4.9. Resultados experimentales para la respuesta de deslignificación cuando se usa cloruro de hierro como catalizador

En el caso de la deslignificación, al comparar los tres catalizadores, los mejores resultados se obtuvieron con una concentración de 0.1M de cloruro de aluminio como catalizador, sin que varíen mucho los resultados a 0.2M, en el caso de la remoción de lignina, las sales cloradas tienen un mejor comportamiento que el ácido. Se ha reportado evidencia de que las sales cloradas tienen un efecto mayor al del ácido sulfúrico al aumentar la digestibilidad de la celulosa, esto es gracias a la remoción de hemicelulosa y lignina al romper los enlaces éster que unen a estas macromoléculas a la celulosa (Y. Kim et al., 2010; López-Linares et al., 2013).

En principio, todos los iones metálicos reaccionan con el agua para producir una disolución ácida. La proporción de hidrólisis es mayor para los cationes metálicos pequeños y con carga elevada, como Al^{+3} y Fe^{+3} , por ejemplo, cuando se disuelve en agua el cloruro de aluminio, los iones Al^{+3} toman la forma hidratada $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$. El ion Al^{+3} cargado positivamente, atrae la densidad electrónica hacia él, aumentando la polaridad de los enlaces O-H. Como consecuencia, los átomos de H tienen mayor tendencia a ionizarse que los de las moléculas de agua que no están implicadas en la hidratación. Dicho efecto trae consigo la hidrólisis de los éteres que pueden unir a la celulosa con la lignina y hemicelulosa. Los éteres son bastante estables en medio acuoso neutro, pero se rompen cuando se calientan con agua en presencia de bases o ácidos fuertes. Los cationes Al^{+3} y Fe^{+3} presentan interacciones por coordinación con grupos hidroxilo y carbonilo tanto con la lignina como con la holocelulosa, este tipo de interacciones no se presentan cuando el ácido sulfúrico se usa como catalizador, por lo cual se les atribuye un mejor desempeño a las sales de cloro (Y. Kim et al., 2010). Estas interacciones exclusivas de los iones metálicos, explican porque los rendimientos y la celulosa recuperada son mayores cuando se usa el ácido sulfúrico como catalizador, y por también

por qué se prefieren las sales en procesos donde se busca una remoción mayor de lignina, como lo observado en este trabajo de investigación.

En los gráficos anteriores se pueden observar tendencias del comportamiento de las tres respuestas con respecto a las condiciones experimentales: catalizador, concentración del catalizador, temperatura y tiempo de contacto, pero es necesario determinar cuáles de éstos factores son significativos para cada una de las respuestas de manera individual así como las interacciones dobles, triples y entre los cuatro factores, para esto se lleva a cabo un análisis estadístico de los resultados experimentales descritos en el siguiente apartado.

4.2.1. Análisis estadístico del pulpeo etanosolv.

Con los datos experimentales se llevó a cabo un análisis ANOVA usando un modelo de regresión lineal donde se analizaron como factores el tipo de catalizador, la concentración del catalizador, la temperatura y el tiempo para cada respuesta. Un análisis de varianza (ANOVA) prueba la hipótesis de que las medias de dos o más poblaciones son iguales. Los ANOVA evalúan la importancia de uno o más factores al comparar las medias de la variable de respuesta en los diferentes niveles de los factores.

El valor F es el estadístico de prueba utilizado para determinar si el modelo está asociado con la respuesta. Minitab utiliza el valor F para calcular el valor p, que se usa para tomar una decisión acerca de la significancia estadística del modelo. El valor p es una probabilidad que mide la evidencia en contra de la hipótesis nula. Las probabilidades más bajas proporcionan una evidencia más fuerte en contra de la hipótesis nula. Un valor F lo suficientemente grande indica que el modelo es significativo. Por lo general, un nivel de significancia (denotado como α o alfa) de 0.05 funciona adecuadamente. Valor $p \leq \alpha$: El modelo explica la variación en la respuesta. Si el valor p es menor que o igual al nivel de significancia, usted concluye que el modelo explica la variación en la respuesta. Valor $p > \alpha$: No hay suficiente evidencia para concluir que el modelo explica la variación en la respuesta. Si el valor p es mayor que el nivel de significancia, usted no puede concluir que el modelo explica la variación en la respuesta. Los resultados de los gráficos de interacción se muestran las tablas 4.2, 4.3 y 4.4. donde además se marcan en gris los factores y las interacciones que influyen significativamente en cada una de las tres respuestas. Un análisis a detalle se presenta en el Apéndice A de este trabajo de investigación.

Tabla 4.2. Análisis de varianza para la respuesta rendimiento (%Y)

Respuesta	Factor	Valor F	Valor p
Rendimiento	Catalizador	98.43	0.00
	Concentración	48.24	0.00
	Temperatura	878.29	0.00
	Tiempo	57.39	0.00
	Catalizador*Concentración	30.13	0.00
	Catalizador*Temperatura	15.56	0.00
	Catalizador*Tiempo	1.61	0.15
	Concentración*Temperatura	3.57	0.01
	Concentración*Tiempo	5.99	0.00
	Temperatura*Tiempo	0.71	0.64
	Catalizador*Concentración*Temperatura	12.95	0.00
	Catalizador*Concentración*Tiempo	4.37	0.00
	Catalizador*Temperatura*Tiempo	0.97	0.48
	Concentración*Temperatura*Tiempo	1.20	0.29
Catalizador*Concentración*Temperatura*Tiempo	0.93	0.56	

Tabla 4.3. Análisis de varianza para la respuesta recuperación de celulosa (%CR)

Respuesta	Factor	Valor F	Valor p
Recuperación De Celulosa	Catalizador	15.94	0.00
	Concentración	70.14	0.00
	Temperatura	153.57	0.00
	Tiempo	20.63	0.00
	Catalizador*Concentración	24.83	0.00
	Catalizador*Temperatura	7.57	0.00
	Catalizador*Tiempo	0.69	0.66
	Concentración*Temperatura	5.16	0.00
	Concentración*Tiempo	2.68	0.02
	Temperatura*Tiempo	1.32	0.25
	Catalizador*Concentración*Temperatura	15.48	0.00
	Catalizador*Concentración*Tiempo	1.03	0.42
	Catalizador*Temperatura*Tiempo	0.75	0.70
	Concentración*Temperatura*Time	0.98	0.47
Catalizador*Concentración*Temperatura*Tiempo	0.80	0.73	

Tabla 4.4. Análisis de varianza para la respuesta deslignificación (%DL)

Respuesta	Factor	Valor F	Valor p
Deslignificación	Catalizador	37.89	0.00
	Concentración	2.54	0.08
	Temperatura	376.38	0.00
	Tiempo	14.15	0.00
	Catalizador*Concentración	4.64	0.00
	Catalizador*Temperatura	3.25	0.01
	Catalizador*Tiempo	0.64	0.70
	Concentración*Temperatura	3.76	0.01
	Concentración*Tiempo	5.92	0.00
	Temperatura*Tiempo	4.26	0.00
	Catalizador*Concentración*Temperatura	6.91	0.00
	Catalizador*Concentración*Tiempo	2.99	0.00
	Catalizador*Temperatura*Tiempo	1.04	0.41
	Concentración*Temperatura*Tiempo	1.04	0.41
	Catalizador*Concentración*Temperatura*Tempo	0.58	0.94

También es importante para este estudio, el seleccionar un grupo de condiciones óptimas en donde se prioricen o maximicen las respuestas para entonces, poder caracterizarlas y posteriormente modificarlas químicamente.

Usando la función de deseabilidad del software Minitab se llevó a cabo una optimización de respuestas del diseño factorial. El programa determina las condiciones óptimas de las variables estudiadas para maximizar la deseabilidad compuesta de las tres respuestas que nos interesan: máximo rendimiento (Y), recuperación de celulosa (CR) y deslignificación (DL). La deseabilidad evalúa qué tan bien una combinación de variables satisface las metas que se definieron para las respuestas, y tiene un rango de cero a uno. Uno representa la situación ideal; cero indica que una o más respuestas están fuera de los límites aceptables. El optimizador de respuestas de Minitab calcula la deseabilidad. Se selecciona una ponderación (de 0.1 a 10) para determinar qué tan importante es lograr el valor objetivo. La deseabilidad compuesta es la media geométrica ponderada de las deseabilidades individuales para las respuestas. Para determinar la configuración óptima de las variables, Minitab maximiza la deseabilidad compuesta.

Este análisis nos permite seleccionar cinco condiciones de pulpa para ser caracterizadas y posteriormente acetiladas tanto por la vía tradicional (Fischer) como usando como medio de reacción el líquido iónico AMIMCl.

Las prioridades y las condiciones se determinaron como sigue:

- a. Máximo CR y/o Y
 - I. H_2SO_4 , 0.05M, 146°C, 15 minutos (H146)
 - II. AlCl_3 , 0.065M, 140°C, 15 minutos (Al140)
- b. Máximo CR y DL
 - III. H_2SO_4 , 0.05M, 180°C, 15 minutos (H180)
 - IV. AlCl_3 , 0.05M, 180°C, 15 minutos (Al180)
- c. Máximo DL y Y
 - V. FeCl_3 , 0.05M, 180°C, 15 minutos (Fe180)

4.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS PULPAS ETANOSOLV SELECCIONADAS

4.3.1 Composición química de la pulpa.

Sabemos que la biomasa original está compuesta de celulosa, hemicelulosa, lignina, cenizas y extractivos, el objetivo del tratamiento etanosolv es obtener una pulpa con una mayor proporción de celulosa, a continuación, en la figura 4.10 se muestra la apariencia de cada pulpa tratada comparada con la biomasa original. Herrera y colaboradores correlacionaron el tratamiento término con el cambio de color en el aserrín, y encontraron que el color del aserrín se oscurece al aumentar la temperatura del tratamiento (Herrera, Erdocia, Llano-Ponte, & Labidi, 2014). En el presente trabajo, las pulpas más oscuras se obtuvieron en las temperaturas más altas, el cambio de color se puede deber a una combinación de factores, como la oxidación de los productos de la degradación de la hemicelulosa y la migración de la lignina y los compuestos extractivos hacia la superficie durante el tratamiento térmico (Kesik, Korkut, Hiziroglu, & Sevik, 2014).

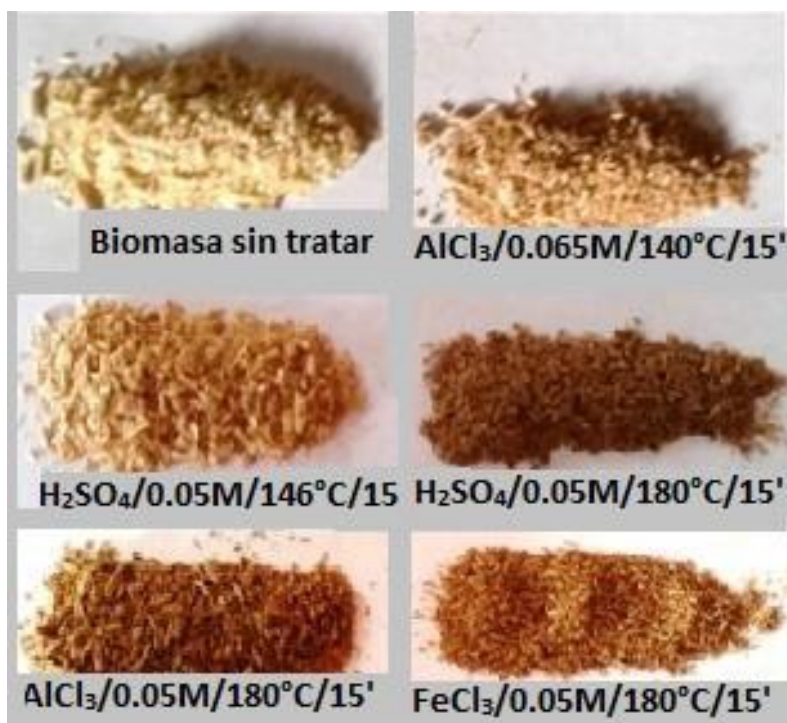


Figura 4.10. Apariencia de las pulpas de encino después de cada uno de los tratamientos seleccionados

La modificación del aserrín por el tratamiento etanosolv resulta en distintas composiciones químicas para cada pulpa, principalmente las poliosas se degradan en un rango desde un 45.5 a un 47.64% (Herrera et al., 2014). En este trabajo, para todos los casos, se obtuvieron altos valores de pérdida de la hemicelulosa presente, como se ha reportado en otros tratamientos organosolv.

De acuerdo con Caspeta y colaboradores (2014), los azúcares de la hemicelulosa se encuentran en la fracción soluble, los mejores resultados para la deslignificación del bagazo de agave se encontraron a los 160°C, con una concentración de un 0.5% de ácido sulfúrico y un tiempo de contacto de 10 minutos con una relación de agua:etanol de un 50% (Caspeta et al., 2014). En este trabajo, cuando se obtuvo un valor máximo de recuperación de celulosa (86.25%), se tuvo un valor mínimo de deslignificación (Al140). Cuando se obtuvo un valor máximo de deslignificación (75.38%), el valor de recuperación de celulosa fue el menor (H180). Las diferencias morfológicas y en los valores de cristalinidad se explican más adelante en este mismo trabajo.

La tabla 4.5 resume el contenido de carbohidratos y lignina de cada pulpa, así como las respuestas: rendimiento, recuperación de celulosa y deslignificación. Aun cuando el contenido porcentual de lignina no ha disminuido significativamente (el contenido original es de un 30%), debido a la remoción de la hemicelulosa y los extractivos, tenemos ya una pulpa con un contenido mayor de celulosa (originalmente la biomasa tenía un 38%).

El contenido porcentual de celulosa, hemicelulosa y lignina, se calcula con los datos obtenidos del análisis por CLAE, en base a la masa de las cinco pulpas tratadas por etanosolv seleccionadas, los análisis se hacen por triplicado y se obtienen valores promedio. Además, no se determinaron los compuestos extractivos presentes en las pulpas después del tratamiento etanosolv, por lo que los porcentajes de celulosa, lignina y hemicelulosa son aproximados y la suma de los tres no nos dan el 100% de la composición de las pulpas.

Las respuestas: rendimiento, recuperación de celulosa y deslignificación, se calculan con las ecuaciones descritas en el capítulo de metodología y al final de este párrafo y se definen cada una como sigue: i) el rendimiento es la razón porcentual entre la masa seca de la fracción sólida obtenida después del tratamiento etanosolv y la masa seca del aserrín antes del tratamiento, ii) la recuperación de celulosa es la razón porcentual entre la masa de la celulosa presente en la pulpa después del tratamiento etanosolv y la masa de la celulosa presente en el aserrín antes del tratamiento, tomando en cuenta el rendimiento y iii) la deslignificación es la relación entre la lignina removida en la pulpa después del tratamiento etanosolv, tomando en cuenta el rendimiento y la lignina presente en el aserrín antes del tratamiento.

$$Y = \frac{M^p}{M^a} * 100$$

$$CR = \frac{C^p * \left(\frac{Y}{100}\right)}{C^a} * 100$$

$$D = \frac{(L^a - (L^p * \left(\frac{Y}{100}\right)))}{L^a} * 100$$

M^p es la masa de la pulpa ya tratada, M^a es la masa de la biomasa original, es decir el aserrín de encino, C^p es la cantidad de celulosa contenida en la pulpa ya tratada, C^a es la cantidad de celulosa contenida en la biomasa original, L^a es la cantidad de lignina presente en la biomasa original, L^p es la cantidad de lignina presente en la pulpa ya.

Tabla 4.5. Contenido porcentual de celulosa, hemicelulosa y lignina para las pulpas seleccionadas y respuestas experimentales

	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)	Rendimiento (%)	Recuperación de celulosa (%)	Deslignificación (%)
AlCl ₃ /0.065M/140°C/15'	52.56	7.01	21.59	79	84	57
H ₂ SO ₄ /0.05M/146°C/15'	59.8	4.01	22.97	74	83	60
H ₂ SO ₄ /0.05M/180°C/15'	62.84	0.36	23.43	57	53	75
AlCl ₃ /0.05M/180°C/15'	66.34	0.36	23.07	59	60	74
FeCl ₃ /0.05M/180°C/15'	58.45	0.83	25.67	63	61	67

La literatura nos indica que no solo cambia la composición química porcentual de la biomasa, si no que se observan además modificaciones físicas en la misma, para comprobar lo anterior se hace un análisis por SEM de las muestras seleccionadas.

4.3.2. Microscopía electrónica de barrido de electrones (SEM)

Se ha reportado que el tratamiento organosolv es menos agresivo que la autohidrólisis y el tratamiento por explosión de vapor, procesos que igualmente tienen como objetivo principal el deslignificar la biomasa sin deteriorar las fibras de celulosa. También se observan partículas esféricas e irregulares, las cuales son depósitos de lignina como consecuencia de la solubilización de la lignina, su re-precipitación y migración. Es posible que estas partículas sean también conformadas de pseudo-lignina resultante de la degradación de los carbohidratos presentes en conjunto con la lignina (Troncoso et al., 2017).

Chen y colaboradores, (2015) probaron varios tratamientos organosolv aplicados a paja de trigo, incluido el tratamiento con etanol catalizado con ácido sulfúrico y evaluaron la estructura de la pulpa después del tratamiento, encontrando disrupción y separación de las fibras, además de sólidos depositados posteriormente sobre las mismas, los cuales, se concluyen que son productos de la precipitación y condensación de la lignina (Chen, Zhao, Hu, Zhao, & Liu, 2015).

Valenzuela y colaboradores (2016) estudiaron los efectos de la concentración del ácido sulfúrico como catalizador en el tratamiento organosolv para el aserrín de pino y encontraron que para una concentración de un 1.1% de H₂SO₄, se dan cambios estructurales y morfológicos en la biomasa, así como la formación de gotas de lignina (Valenzuela et al., 2016).

En la figura 4.11, se muestran las micrografías de la biomasa antes y después del tratamiento etanosolv para las cinco condiciones seleccionadas en el análisis estadístico. El aserrín original muestra una superficie homogénea y suave mientras que, en las fibras de las pulpas tratadas, las fibras se separan entre sí, probablemente por la remoción de la lignina. La superficie se torna irregular y porosa, y algunas partículas se observan sobre la superficie, producto de la re-precipitación de la lignina disuelta y/o la formación de pseudo-lignina conformada de fragmentos de lignina asociados con furfural (producto de la degradación de la glucosa presente en la celulosa) o extractivos (Chen et al., 2015; Sannigrahi, Kim, Jung, & Ragauskas, 2011), lo que coincide con lo reportado.

Podemos observar en las micrografías que la re-precipitación se observa en los tratamientos en donde la temperatura es de 180°C, aun cuando se desprende la lignina de la matriz lignocelulósica del material ésta no se disuelve y se queda presente en la pulpa que posteriormente será esterificada. Observamos también que las fibras presentan mayor desfibrilación, lo que nos confirma que la temperatura es un factor determinante si se busca una mayor integridad de las fibras.

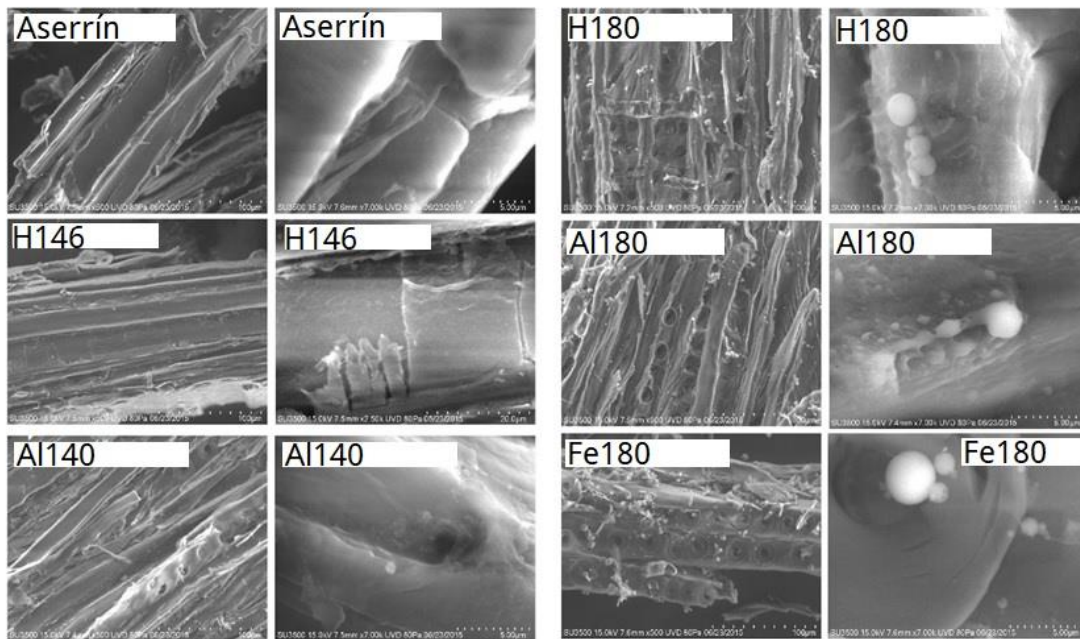


Figura 4.11. Micrografías SEM de las pulpas etanosolv

Estos resultados nos permiten comprobar, no solo que estructuralmente la pulpa ha sido modificada, si no que pudimos observar la condensación de la lignina, manifestada como esferas claras la cual también está reportada en la literatura. Para asegurarnos de que no hay ninguna modificación en las moléculas presentes en la biomasa o subproductos presentes en la biomasa, se analizan las muestras seleccionadas por FTIR.

4.3.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de las pulpas evaluadas se muestran en la figura 4.12. Es de suma importancia hacer notar que no hay un cambio visible en la composición química de las fibras de los distintos tratamientos. Los tres componentes principales, se encuentran en las pulpas analizadas.

La banda ancha localizada aproximadamente en los 3350 cm^{-1} se asigna al estiramiento del grupo O-H y en 3340 cm^{-1} corresponde al estiramiento del grupo O-H del ácido carboxílico presente en la hemicelulosa y la lignina (Herrera et al., 2014). Las dos bandas traslapadas en 2900 y 2850 cm^{-1} corresponden a los estiramientos asimétricos y simétricos de los grupos metil y metileno, presentes en la celulosa. Hay un desplazamiento de la banda del grupo C-H debido a cambios relativos en la estructura de la biomasa, probablemente debidos al cambio en la cristalinidad de la celulosa, lo que repercute en las frecuencias de estiramiento de los grupos C-H y O-H. La banda en aproximadamente 895 cm^{-1} está asignada al enlace C-O-C de la celulosa. Las bandas en 1735 y 1240 cm^{-1} se asignan a las vibraciones de los grupos C=O de la hemicelulosa. Las bandas en 1595 , 1510 y 830 cm^{-1} se asignan a los estiramiento y dobles de los enlaces C=C y C-O de los distintos grupos presentes en la lignina (Mészáros, Jakab, & Várhegyi, 2007; Poletto et al., 2011; Popescu, Larsson,

Olaru, & Vasile, 2012; Yokoi et al., 2003). Adicionalmente, la banda que se encuentra aproximadamente entre 1420 y 1430 cm^{-1} está asociada a la cantidad de estructuras cristalinas de la celulosa, mientras que la banda en 898 cm^{-1} se asigna a la región amorfa de la misma (Åkerholm, Hinterstoisser, & Salmén, 2004).

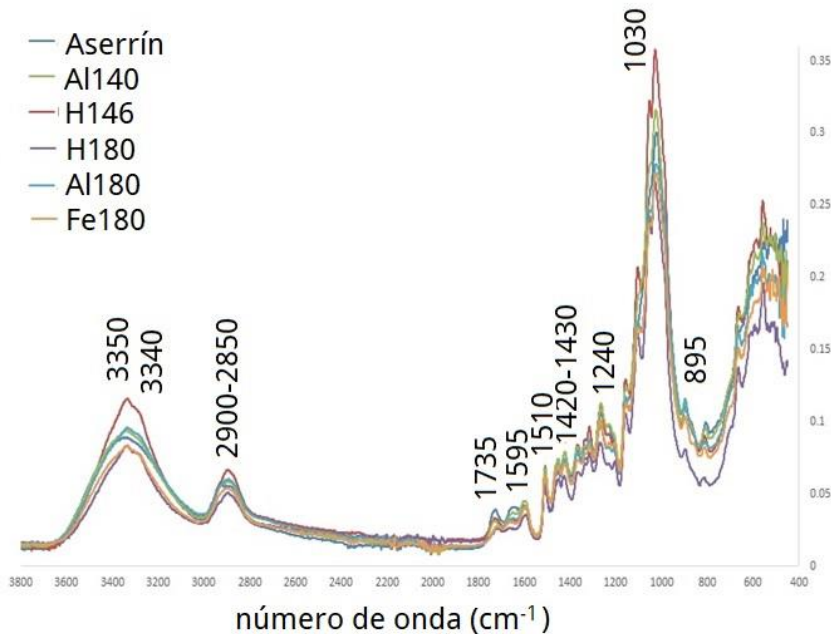


Figura 4.12. Espectro infrarrojo de las pulpas etanosolv.

La literatura reporta también para los tratamientos organosolv, modificación en la cristalinidad de la biomasa, para saber si en este caso, también se ve afectada la cristalinidad de nuestro material, es necesario analizar por XRD las muestras seleccionadas.

4.3.4. Análisis por difracción de rayos X (XRD)

Las pulpas, así como la biomasa original se analizaron por XRD para determinar si el grado de cristalinidad de la celulosa cambia después del tratamiento por etanosolv. Los planos cristalográficos se muestran en la figura 4.13 con sus tres principales reflejos en $\sim 14.8^\circ$ para el plano (1 \cdot 10), 16.5° para el plano (110) y 22.2° para el plano (200). $18.3^\circ 2\theta$, se asigna a la fase amorfa (Poletto et al., 2011).

Está reportado en la literatura que la rigidez de las fibras de celulosa aumenta y su flexibilidad disminuye al aumentar la razón de la región amorfa (Faruk, Bledzki, Fink, & Sain, 2012). El índice de

cristalinidad (CI) se calculó de acuerdo al método empírico propuesto por Segal y colaboradores en 1959 usando la ecuación:

$$CI = ((I_{002} - I_{am}) / I_{002}) * 100. \quad (\text{Olaru et al., 2011})$$

Donde I_{002} es la máxima intensidad para el plano (002) y I_{am} es la intensidad de la difracción de la banda de la región amorfa. Los resultados se muestran en la tabla 4.6. La biomasa original presenta un CI de 45. En base a estos resultados, concluimos que el proceso etanosolv incrementa el índice de cristalinidad en las pulpas debido a la degradación de la región amorfa de la celulosa (Chen et al., 2015).

En el trabajo de Valenzuela y colaboradores (2016), se removió una gran cantidad de lignina de la biomasa original, obteniendo pulpas con un 16.2% a un 20.4% de lignina a partir de un sustrato con un 29.6% original. Concluyeron que, usando una alta concentración del catalizador, se favorece la despolimerización de la glucosa sobre la deslignificación. Las observaciones de Valenzuela coinciden con el trabajo presentado por Donohoe y colaboradores (2008), donde el proceso etanosolv incrementó la porosidad del material modificando la cristalinidad de la celulosa (Donohoe, Decker, Tucker, Himmel, & Vinzant, 2008; Valenzuela et al., 2016).

Según lo reportado por Hallac y colaboradores (2010), conforme la severidad del tratamiento incrementa, se da una mayor deslignificación junto con un mayor grado de hidrólisis de los carbohidratos presentes (Hallac et al., 2010). En la investigación de Hallac trataron una madera dura (*Buddleja Davidii*) con una solución de etanol:agua (50:50) catalizada con ácido sulfúrico, calcularon el índice de cristalinidad y observaron que éste decrece a temperaturas y niveles de acidez bajos. Sin embargo, para el pino, en el trabajo de Pan y colaboradores (2006) así como en la investigación de Baeza (1991), se observa un aumento en la cristalinidad, conforme aumentaban la temperatura y la concentración del catalizador ácido (Baeza et al., 1991; Pan et al., 2006)

En la figura 4.13 se muestran los reflejos para los planos cristalográficos que nos sirven para determinar el índice de cristalinidad. En la tabla 4.6, nuestros resultados muestran que los materiales con mayor grado de deslignificación son más cristalinos. Cuando se usa el ácido sulfúrico a altas temperaturas (180°C) la pulpa resulta con un mayor índice de cristalinidad. Es importante mencionar que la celulosa amorfa se ha degradado. En el trabajo de Yildiz, atribuyen esta modificación en el valor de CI al aumento en la proporción de la región cristalina de la celulosa junto con la temperatura, mientras que la fracción amorfa se degrada (Yildiz, Gezer, & Yildiz, 2006).

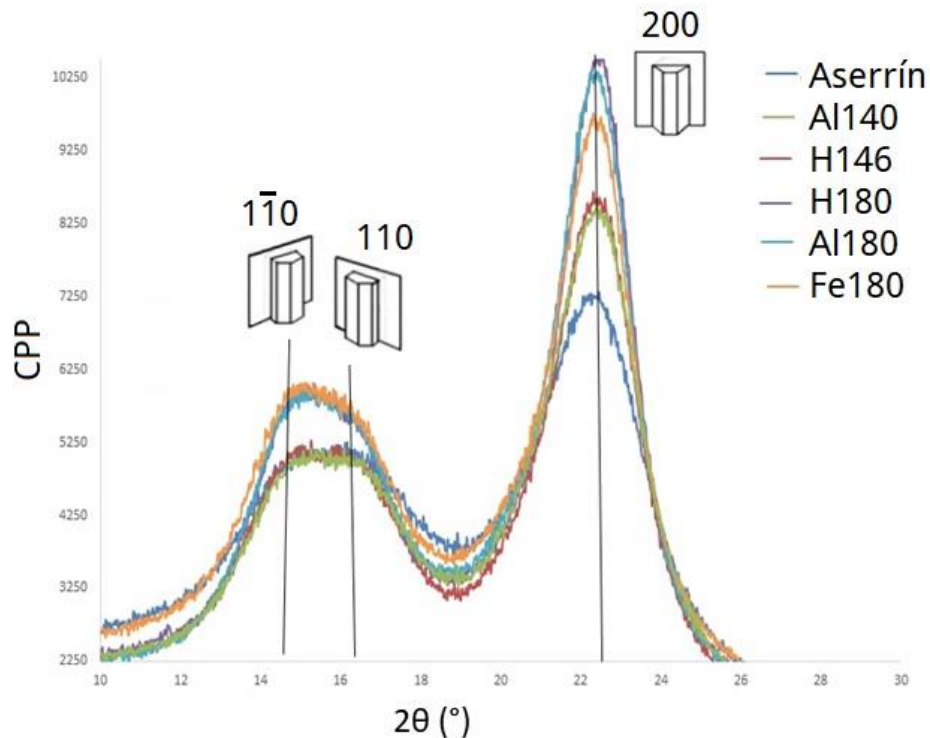


Figura 4.13. Difractograma de rayos X de las pulpas etanosolv

Tabla 4.6. Índice de cristalinidad calculado para las pulpas etanosolv comparado con el aserrín de encino.

Índice de Cristalinidad	
Encino Original	45
AlCl ₃ /0.065M/140°C/15'	58.01
H ₂ SO ₄ /0.05M/146°C/15'	61.50
H ₂ SO ₄ /0.05M/180°C/15'	66.51
AlCl ₃ /0.05M/180°C/15'	65.09
FeCl ₃ /0.05M/180°C/15'	60.12

Para todos los casos observamos que la cristalinidad aumenta, esto debido a las fracciones amorfas que se degradan y se disuelven en la fracción líquida producto del tratamiento etanosolv.

En resumen, tanto el análisis de la composición química como las micrografías del SEM nos permiten concluir que la temperatura es un factor clave en el tratamiento etanosolv, las pulpas

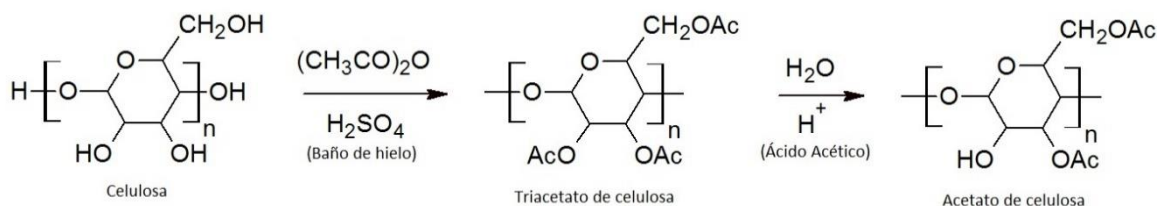
tratadas a menor temperatura, tienen mejores rendimientos, pero la deslignificación es menor. El índice de cristalinidad calculado a partir del análisis por XRD, nos confirma que, al ser el tratamiento menos agresivo, la fracción amorfa de la celulosa no es degradada en la misma medida que en los tratamientos a 180°C junto con la aportación de la lignina (que también es amorfa). En el caso de la pulpa catalizada con FeCl₃, aun cuando la temperatura del tratamiento es también de 180°C, el índice de cristalinidad es similar al de las pulpas tratadas a 140°C y 146°C, esto coincide con los análisis químicos, en donde observamos que la pulpa tratada con FeCl₃, tiene un contenido menor de celulosa (58%) en comparación con las otras dos pulpas tratadas a la misma temperatura (63 y 66%), lo que nos indica que el FeCl₃ como catalizador en estas condiciones (concentración 0.05M y temperatura 180°C) degrada una menor fracción amorfa de la celulosa y el índice de cristalinidad por lo tanto, será menor.

En la siguiente sección de este trabajo de investigación vemos la influencia que tienen las propiedades observadas en cada una de las pulpas, y por lo tanto los factores involucrados en el tratamiento etanosolv al someterse a dos metodologías de acetilación distintas, una siguiendo el método de Fischer, con ácido acético y anhídrido acético en presencia de ácido sulfúrico como catalizador y el otro en una solución con el líquido iónico cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio (AMIMCl) y anhídrido acético.

4.4 ACETILACIÓN DE LA BIOMASA

4.4.1 Material acetilado

La plasticidad de los materiales lignocelulósicos acetilados varía dependiendo de la fuente del material, así como el método de acetilación. El proceso industrial más común para la producción de acetato de celulosa es siguiendo la metodología de Fischer, la cual se realiza en dos etapas: En la primera se activa la celulosa por hinchazón con una mezcla de ácido sulfúrico y ácido acético. En la segunda etapa se agrega anhídrido acético para comenzar la reacción descrita a continuación:



En el caso de nuestra biomasa es importante hacer notar que la presencia de la lignina y hemicelulosa puede impedir el acceso de las moléculas de anhídrido acético a los grupos hidroxilos de la celulosa y que además la lignina puede acetilarse en la misma reacción (El Boustani, Brouillette, Lebrun, & Belfkira, 2015.) Si el acetato de celulosa no precipita, se agrega agua a la solución, lo que produce la hidrólisis y el grado de sustitución se reduce (Ballinas-Casarrubias et al., 2015).

Como alternativa al proceso de Fischer, los líquidos iónicos se han utilizado como solventes y/o medio de reacción para derivar celulosa, ya que no la modifican químicamente (Wu et al., 2004). A 100°C, el líquido iónico cloruro de 1-alil-3metilimidazolio (AMIMCl) puede disolver el 5% en peso de la celulosa en solo 15 minutos, lo que previene la degradación de la misma y permite la acetilación al añadir anhídrido acético.

Cuando la acetilación se lleva a cabo en el líquido iónico no es necesaria la presencia de los ácidos acético y sulfúrico, ya que, por solvatación de la celulosa y la lignina presentes en la biomasa, las cadenas se desordenan, lo que facilita la posterior modificación química, papel que juega el ácido en la acetilación por Fischer.

El mecanismo de solvatación de la celulosa tiene en cuenta que el líquido iónico es un complejo estable anión-catión que interactúa con el polímero cristalino de celulosa a través del desplazamiento de los puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de los azúcares, para formar nuevas interacciones entre el ion cloruro y los grupos OH del polímero y el catión imidazolio con los oxígenos electronegativos formando un complejo catión-celulosa-anión (Luo et al., 2013; André Pinkert et al., 2010; Wu et al., 2004).

En cuanto a la lignina, el líquido iónico la disuelve de forma parcial, los compuestos aromáticos que la conforman limitan la solvatación, dándose una deslignificación parcial al romperse selectivamente enlaces éter intramoleculares en la lignina y enlaces de punto de unión a la hemicelulosa (Acosta Zamora, 2013).

Wang, H. y colaboradores (2017) esterifican bagazo de caña usando como medio el AMIMCl, e indican que los tres componentes de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina) se esterifican, señalando el nivel de reactividad el siguiente orden: lignina > hemicelulosa > celulosa. Esto debido a la alta reactividad de los grupos hidroxilo de la lignina, seguida por los hidroxilos de las cadenas laterales de la hemicelulosa (Wang et al., 2017).

Las cinco pulpas seleccionadas de la optimización del tratamiento etanosolv, se someten a dos vías alternas de acetilación, la acetilación tradicional o Fischer y la acetilación en el líquido iónico cloruro de 1-alil-3metilimidazolio (AMIMCl). En la acetilación usando el líquido iónico como solvente, se hicieron ensayos con distintas relaciones molares de anhídrido acético y unidades de anhidroglucosa (AGU's): 5 a 1 y 19 a 1. El AMIMCl se sintetizó y caracterizó como parte de este trabajo de investigación, la metodología y los resultados de la caracterización se anexan en el apéndice C de este trabajo.

Después de la reacción de acetilación por Fischer, el material se filtra con tela de nylon y se lava la fracción sólida con agua hasta que se alcanza un pH neutro y el olor a ácido acético desaparece, posteriormente se deja secar a temperatura ambiente para luego terminar de secarse en un horno a 60°C hasta un peso constante. En cuanto a la esterificación en el líquido iónico, al final de la reacción se adiciona metanol ($t_{eb}= 64.7^{\circ}\text{C}$) para que el material acetilado precipite y pueda ser separado por medio de filtración con tela de nylon. La fracción sólida se lava repetidamente con agua destilada hasta que el pH se neutralice y el olor a ácido acético desaparezca. El material se deja secar a temperatura ambiente inicialmente y después en una estufa a 60°C. Una vez seco se pesa y se almacena para su uso posterior

Con el material anteriormente descrito se hace una extracción, para disolver el material acetilado y separarlo del material que no se esterificó, en el caso del material acetilado por el método de Fischer, se usa cloroformo ($t_{eb}= 61.2^{\circ}\text{C}$) y en el caso de la acetilación con el líquido iónico la extracción se hace con cloruro de metileno ($t_{eb}= 39.6^{\circ}\text{C}$). Una vez evaporados los solventes a temperatura ambiente, el material se reserva para posteriormente formar las películas.

4.4.2 Formación de película.

Se ha publicado la síntesis de membranas de acetato de celulosa, con celulosa proveniente de distintas biomásas, sin embargo, un paso común en éstas publicaciones es una deslignificación exhaustiva con hidróxido de sodio, previa obviamente a la reacción de acetilación. Estas membranas son formadas por inmersión-precipitación, (a diferencia de las formadas en este trabajo donde se utiliza la evaporación-precipitación) y el resultado son membranas uniformes y porosas (Meireles et al., 2010).

También se han reportado en la literatura, membranas de acetato de celulosa comercial a las cuales se han agregado lignina y lignina acetilada con anhídrido acético, usando como catalizador 4-dimetilaminopiridina; la proporción en peso de lignina con respecto al acetato de celulosa es de un 1% (muy por debajo del contenido porcentual de lignina de nuestra biomasa) y el método de formación de las membranas es el mismo empleado en este trabajo (evaporación-precipitación) y las membranas obtenidas son densas y uniformes, lo que nos hace pensar que el método de preparación de las membranas es un factor importante en la morfología final de la membrana (Manjarrez Nevárez et al., 2011).

El material acetilado reservado de ambos procesos de acetilación (Fischer y en líquido iónico) se disuelve en dioxano ($t_{eb}= 101^{\circ}\text{C}$), un solvente semi-volátil, que nos permitirá evaporar lentamente y asegurar la formación de películas densas, la proporción de masa y solvente (de 0.5g en 25mL), así como la relación entre la solución y el área del molde donde se deja evaporar la solución es la misma para todas las pulpas acetiladas (1g por cada 150cm^2). La lignina presente en las pulpas etanosolv ya sea acetilada o no, es también parcialmente soluble en el dioxano por lo que es probable que, a pesar de lavar las pulpas y los procesos de extracción previos a la formación de películas, una fracción de lignina sin acetilar siga presente en las soluciones y precipite al evaporarse el solvente, formando parte de la película.

Tabla 4.7. Apariencia de las películas del material acetilado

Pulpa	Fischer	AMIMCl 5:1	AMIMCl 19:1
$\text{AlCl}_3/0.065\text{M}/140^{\circ}\text{C}/15'$	Uniforme, completa	fracturada	Uniforme, frágil
$\text{H}_2\text{SO}_4/0.05\text{M}/146^{\circ}\text{C}/15'$	Uniforme, frágil	fracturada	Uniforme, frágil
$\text{H}_2\text{SO}_4/0.05\text{M}/180^{\circ}\text{C}/15'$	Uniforme, completa	Uniforme, frágil	fracturada
$\text{AlCl}_3/0.05\text{M}/180^{\circ}\text{C}/15'$	Se fractura el secar	Uniforme, frágil	fracturada
$\text{FeCl}_3/0.05\text{M}/180^{\circ}\text{C}/15'$	Uniforme, completa	Uniforme, frágil	fracturada



Figura 4.14. Apariencia física de las películas formadas con el material acetilado.

Los resultados obtenidos por evaporación-precipitación con las pulpas acetiladas en Fischer nos permiten caracterizarlas y compararlas con aquellas reportadas en la literatura, formadas por el mismo método de evaporación-precipitación. Las pulpas acetiladas en el líquido iónico, se fracturan o son demasiado frágiles para ser sometidas a pruebas mecánicas, por lo que su caracterización se centra en determinar qué es lo que cambia en el proceso de acetilación en el líquido iónico, que resulta en un material quebradizo. Los ensayos del material acetilado en este trabajo para formar membranas por inmersión-precipitación no fueron exitosos y se presentan en el apéndice D.

Se hicieron pruebas acetilando por ambos métodos (Fischer y en líquido iónico) celulosa y lignina organosolv comerciales para comparar con lo reportado por Wang, H. y colaboradores (2017) donde reportan que la lignina se acetila cuando la reacción se da en el líquido iónico, lo que seguramente tiene que ver con la fragilidad de las películas acetiladas en el AMIMCl

Para determinar si el material acetilado obtenido es denso o poroso se obtienen micrografías con el microscopio electrónico por barrido de electrones.

4.4.3. Microscopía electrónica por barrido de electrones. (SEM)

Fragmentos de este material se caracterizaron por SEM para determinar la densidad de la película y el espesor de la misma.

En la figura 4.15 se aprecia que para todos los casos en los que se utilizó el proceso de evaporación-precipitación, las películas son densas, tanto para el acetato comercial, como para el material acetilado a partir de nuestras pulpas, lo que coincide con lo reportado por Manjarrez, L. y colaboradores (2011). Sin embargo para la película obtenida por inmersión precipitación del material comercial se observan claramente los poros en el corte transversal, lo cual coincide con lo reportado por Meireles y colaboradores (2010).

En la tabla 4.8 y la figura 4.15, podemos apreciar que los espesores de las películas formadas a partir del material acetilado por Fischer se encuentran entre los 32 y los 47 micrómetros, significativamente menores al espesor de las películas formadas con el TAC comercial y aquellas formadas con las pulpas acetiladas en el líquido iónico AMIMCl, esto probablemente se debe a que, en la acetilación por Fischer, la lignina, aunque sigue presente no se esterifica y al no interactuar el acetato de celulosa con la lignina, el material se distribuye en todo el molde.

Por otro lado, cuando la esterificación se da en el líquido iónico, como ambas especies (celulosa y lignina) se acetilan, ambas interactúan formando materiales más densos, resultando en espesores mayores y provocando que el material se fracture en el proceso de evaporación.

Para comprobar la esterificación de la lignina se analizan las pulpas acetiladas por FTIR.

Tabla 4.8. Espesores de las películas del material acetilado

Muestra	Grosor (μm)
TAC (inmersión)	120 a 70
TAC (evaporación)	296
Al140 5:1	66
Al140 19:1	176
Al140 Fischer	33.2
H146 5:1	155
H146 19:1	218
H146 Fischer	32.7
H180 5:1	309
H180 19:1	155
H180 Fischer	47
Muestra	Grosor (μm)
Al180 5:1	137
Al180 19:1	121
Al180 Fischer	43.7
Fe180 5:1	91
Fe180 19:1	105
Fe180 Fischer	39.5

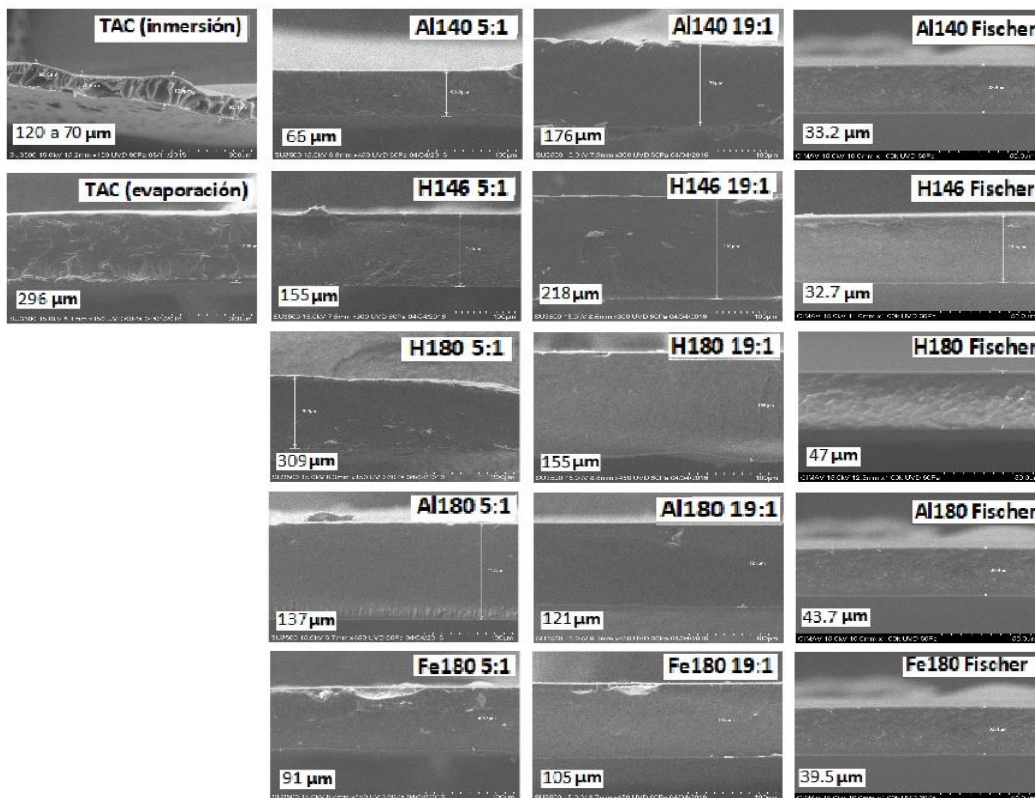


Figura 4.15. Micrografías SEM transversales de las películas del material acetilado.

4.4.4 Espectrofotometría Infrarroja por transformada de Fourier. (FTIR)

Para evidenciar la acetilación de las especies presentes en la pulpa etanosolv (celulosa y lignina), se presentan apilados los espectros de la pulpa antes y después de los procesos de acetilación (Fischer, en líquido iónico con proporción 5:1 de anhídrido acético y AGU y en líquido iónico con proporción 19:1 de anhídrido acético y AGU) en la figura 4.16. Se ha seleccionado la pulpa tratada por etanosolv usando como catalizador 0.065M de AlCl_3 , a 140°C y quince minutos de tiempo de reacción, el espectro presentado se seleccionó debido a la claridad con la que se distinguen las bandas que indican la acetilación tanto de la celulosa (1740 , 1366 y 1215 - 1230 cm^{-1}) como de la lignina (1762 , 1740 y 1200 cm^{-1}). Los espectros para las otras cuatro pulpas obtenidas por etanosolv y acetiladas se anexan en el apéndice D de este trabajo.

La pulpa etanosolv sin acetilarse presenta bandas en: 1033 cm^{-1} por el estiramiento del enlace C-O de la holocelulosa y la lignina; 2890 y 3474 cm^{-1} , asignados a las vibraciones de estiramiento del enlace C-H y la vibración del grupo OH respectivamente; las bandas en 1600 , 1515 , 1460 y 1423 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones del esqueleto aromático de la lignina; 3400 cm^{-1} asignado a los grupos metil y metileno; 1260 cm^{-1} y 1220 cm^{-1} asignados a la vibración del enlace C-H y del enlace C-O-C respectivamente de las unidades de guaiacil de la lignina; y 1330 cm^{-1} correspondiente a los enlaces C-O y C-C de las unidades de siringil en la lignina; 1728 cm^{-1} está atribuido al estiramiento de los enlaces C-O de los anillos aromáticos; así como la banda en 1515 cm^{-1} atribuido al enlace C-C de los anillos aromáticos de la lignina (Meireles et al., 2010).

La acetilación de celulosa se confirma con la aparición de tres nuevas bandas características del grupo acetilo, como son la banda en 1740 cm^{-1} del enlace carbonilo C=O y otras dos en 1366 cm^{-1} y 1215 - 1230 cm^{-1} del enlace C-H en $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$ y el estiramiento del grupo acetilo C-O, respectivamente (Olaru et al., 2011).

Al acetilarse la lignina, aparecen nuevas bandas en 1740 , 1762 y 1200 cm^{-1} , correspondientes a los enlaces éster alifáticos, éster fenólicos y el enlace C-O-C de los grupos aromáticos acetilados, respectivamente, lo que comprueba la esterificación exitosa de la lignina (Xiaohong Zhao et al., 2017).

En el espectro de la pulpa AL140 no se presenta ninguna de las bandas características de los grupos éster, mientras que en los espectros de las pulpas acetiladas en el líquido iónico (AL140C51 y AL140C191) si se presentan dichas bandas, evidenciando que tanto la celulosa como la lignina se acetilan. Finalmente, en el espectro de la pulpa acetilada por Fischer, se presentan solo las tres bandas características de la acetilación de la celulosa, la lignina sigue presente en la pulpa, pero no se esterifica.

Una banda en 1818-1751 cm^{-1} puede indicar o no, la presencia de anhídrido acético sin reaccionar y una banda en 1711 cm^{-1} , la presencia de ácido acético, subproducto de la reacción de acetilación (El Boustani et al., 2015). En el presente trabajo, dichas bandas no aparecen, evidenciando un buen lavado de los materiales.

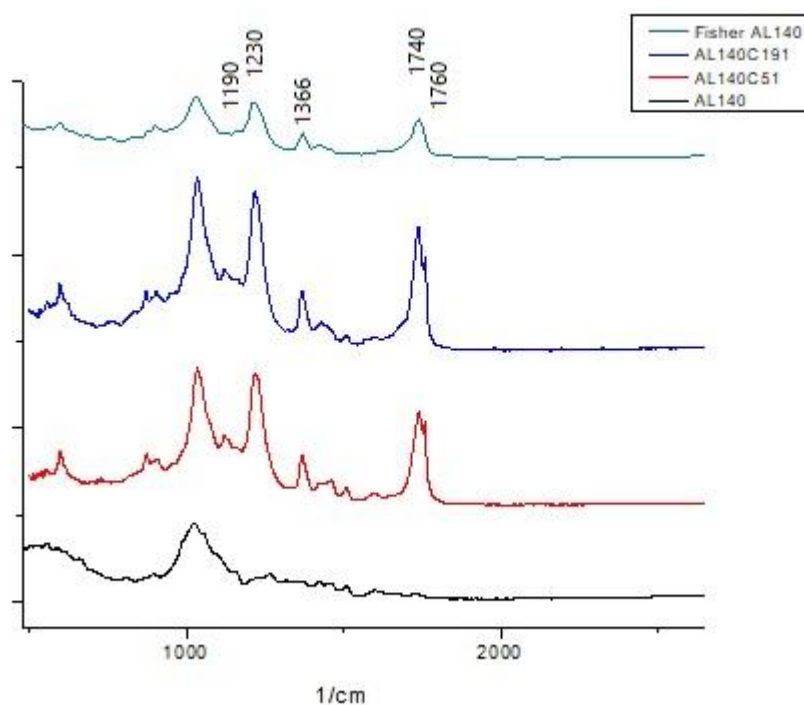


Figura 4.16. Espectro comparativo entre la pulpa etanosolv AL140, y las acetilaciones por el método Fischer y en el AMIMCl en ambas proporciones (5:1 y 19:1)

Para confirmar que el proceso de acetilación se lleva a cabo con mecanismos diferentes en los dos métodos seleccionados en este trabajo (Fischer y en líquido iónico), se acetilaron celulosa comercial de la marca Sigma-Aldrich y lignina organosolv comercial de la misma marca bajo ambos métodos para observar el fenómeno de esterificación sin la presencia del otro biopolímero.

Observamos en la figura 4.17, que la celulosa comercial, al acetilarse por el método Fischer, el espectro muestra claramente las bandas características de los grupos acetilos del acetato de celulosa formado, 1740 cm^{-1} del enlace carbonilo C=O y otras dos en 1366 y 1215-1230 cm^{-1} del enlace C-H en $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$ y el estiramiento del grupo acetilo C-O (Olaru et al., 2011). Cuando la celulosa comercial fue sometida a la acetilación en el líquido iónico AMIMCl, las bandas que confirman la acetilación de la celulosa apenas son identificables, lo que nos indica que el medio no es el óptimo para la acetilación de la celulosa.

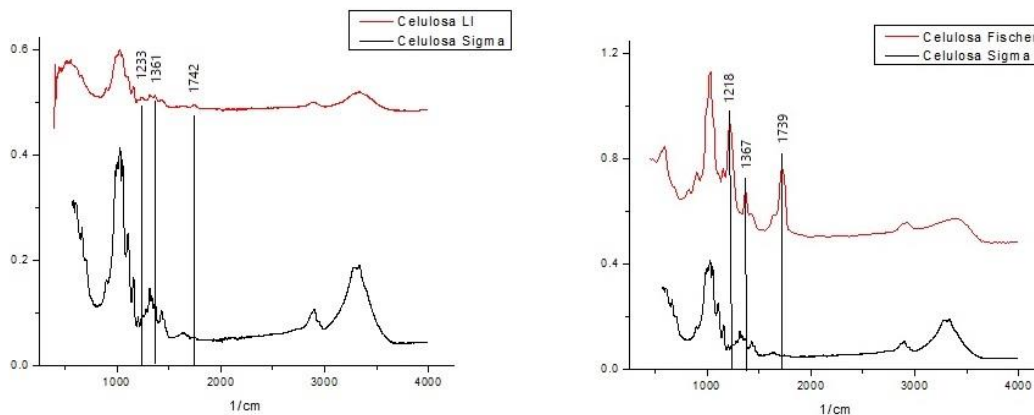


Figura 4.17. Espectros comparativos entre la celulosa comercial de la marca Sigma-Aldrich y los productos de la acetilación de esta misma celulosa en el líquido iónico a la izquierda y por el método de Fischer a la derecha

En la figura 4.18, de los ensayos con la lignina comercial, ésta no se acetila por el método Fischer pero si se observa claramente la esterificación en el líquido iónico AMIMCl, lo que nos confirma que en el caso de las pulpas seleccionadas, cuando la acetilación se lleva a cabo en el líquido iónico se acetila preferentemente la lignina, lo cual nos da como producto un material que no tiene las propiedades plásticas necesarias para formar un película uniforme; en cambio cuando las pulpas se someten al proceso de acetilación por Fischer, la lignina no se acetila, pero es un obstáculo (al igual que la hemicelulosa presente aún en la pulpa) para que la celulosa se acetile con un alto grado de sustitución.

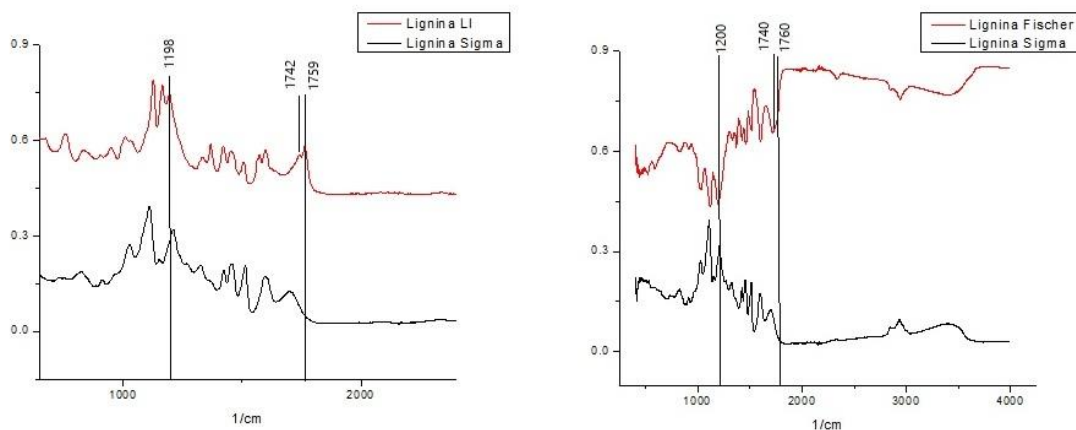


Figura 4.18. Espectros comparativos entre la lignina organosolv comercial de la marca Sigma-Aldrich y los productos de la acetilación de esta misma celulosa en el líquido iónico a la izquierda y por el método de Fischer a la derecha

Los resultados del análisis por FTIR nos dejan ver que el método por el cual se acetila la biomasa es determinante y además selectivo, por lo que tenemos materiales acetilados por Fischer, en donde se acetila solamente la celulosa, pero la lignina y la hemicelulosa no permiten que la acetilación se de en un grado tal que nos den como resultado películas con propiedades mecánicas similares a las películas de acetato de celulosa comercial y materiales acetilados en el líquido iónico AMIMCl donde tanto la celulosa como la lignina se acetilan y compiten, formando materiales con características distintas al acetato de celulosa.

El análisis por FTIR de nuestras especies, nos permite también calcular el grado de acetilación, lo cual nos puede dar información valiosa de nuestros materiales, para compararlos entre sí.

Grado de acetilación.

En la tabla 4.9 se presenta el grado de acetilación para cada una de las pulpas acetiladas usando los datos del análisis por FTIR. Comúnmente, se utiliza una técnica analítica por titulación para determinar el grado de acetilación, en el presente trabajo se llevó a cabo este ensayo bajo la metodología de Kelley-Pulleo, los resultados (anexos en el apéndice D) se concluyeron como poco fiables, debido a que entre las triadas de ensayos existían diferencias significativas, probablemente a la poca precisión al determinar el viraje del indicador ya que las soluciones son inicialmente de color ámbar.

Teniendo en cuenta lo anterior es que se decidió calcular el grado de acetilación usando el espectro de FTIR calculando la relación entre la absorbancia de la banda de estiramiento C=O en 1740-1750 cm^{-1} y la intensidad de la banda de estiramiento de C-O de la celulosa en 1020-1050 cm^{-1}

$$r = \text{AC=O} / \text{AC-O}$$

(Olaru et al., 2011)

Tabla 4.9. Grado de acetilación calculado a partir del análisis FTIR del material acetilado.

Muestra	Grado de Acetilación
TAC comercial	0.58
Pulpa etanosolv: $\text{AlCl}_3/0.065\text{M}/140^\circ\text{C}/15'$	
Acetilada en AMIMCl 5:1	0.68
Acetilada en AMIMCl 19:1	0.72
Acetilada por Fischer	0.52
Pulpa etanosolv: $\text{H}_2\text{SO}_4/0.05\text{M}/146^\circ\text{C}/15'$	
Acetilada en AMIMCl 5:1	0.64
Acetilada en AMIMCl 19:1	0.70
Acetilada por Fischer	0.52

Pulpa etanosolv: H₂SO₄/0.05M/180°C/15'	
Acetilada en AMIMCl 5:1	0.67
Acetilada en AMIMCl 19:1	0.67
Acetilada por Fischer	0.54
Pulpa etanosolv: AlCl₃/0.05M/180°C/15'	
Acetilada en AMIMCl 5:1	0.67
Acetilada en AMIMCl 19:1	0.72
Acetilada por Fischer	0.51
Pulpa etanosolv: FeCl₃/0.05M/180°C/15'	
Acetilada en AMIMCl 5:1	0.62
Acetilada en AMIMCl 19:1	0.68
Acetilada por Fischer	0.42

Hay mayor grado de acetilación cuando el material es esterificado en el líquido iónico que en Fischer y son incluso mayores al TAC comercial, lo cual confirma que en el líquido iónico se dan simultáneamente la esterificación de la celulosa y de la lignina. No hay diferencia significativa en la acetilación en el líquido iónico al aumentar la cantidad de anhídrido acético adicionado, lo cual nos indica que un exceso de anhídrido acético no asegura un mayor grado de sustitución en las condiciones experimentales estudiadas.

Es importante destacar que los grados de acetilación de las pulpas esterificadas por Fischer están por debajo del grado de acetilación del TAC comercial, lo que apoya lo observado en los espectros del material comercial, donde se concluye que la lignina no se acetila cuando se sigue la metodología de Fischer y que, además, la presencia de la misma dificulta el acceso a la celulosa para acetilarse. Destaca el grado de acetilación calculado para la pulpa catalizada con FeCl₃ 0.05M a 180°C por 15 minutos, que es mucho menor que el resto de las especies caracterizadas, esta pulpa en particular tiene un mayor contenido porcentual de hemicelulosa y lignina que las pulpas que también se trataron a 180°C y más lignina que las pulpas tratadas a baja temperatura (140°C y 146°C), lo cual interviene en el proceso de acetilación de celulosa.

Hasta ahora la caracterización por FTIR nos indica que las especies no se acetilan de la misma manera ni en el mismo grado en los métodos seleccionados (Fischer y en el líquido iónico AMIMCl). Por el método Fischer solo se acetila la celulosa, pero la lignina interviene en el proceso y no permite que la celulosa se acetile en el mismo grado que se esterifica cuando la lignina no está presente. Por otro lado, en la esterificación en el líquido iónico, la lignina y la celulosa se acetilan lo que nos da como producto un material con características distintas, el análisis térmico de las especies nos puede ayudar a comprobar lo anterior y comparar con el TAC comercial.

4.4.5. Análisis termogravimétrico

La complejidad de los materiales acetilados se ve reflejada en el análisis termogravimétrico, sabemos por lo reportado en la literatura, que característicamente la lignina se descompone de manera escalonada en un proceso largo a partir de los 150°C, y al graficar el cambio de la masa con respecto a la temperatura (la primera derivada) presenta 4 picos, el máximo a los 338°C, esto nos indica a que a los 338°C se pierde masa con mayor razón con respecto al cambio de la temperatura. También se reporta en la literatura que una vez que la lignina se acetila, el termograma presenta solo 3 picos y el máximo se presenta a los 362°C. Por otro lado, la celulosa acetilada comercial tiene una mayor estabilidad térmica, empieza a degradarse en una franja entre los 280 y los 370°C cuando la celulosa es cristalina y esta reportado que el termograma para el acetato de celulosa comercial, el cual presenta solo 2 picos y el máximo se encuentra a los 371°C, temperatura que está por encima de la lignina y la lignina acetilada (Cao et al., 2007; Jeong, Park, Kim, Lee, & Cho, 2012; Xiaohong Zhao et al., 2017).

La degradación de la lignina acetilada se da en etapas que corresponden a la siguiente secuencia: la deshidratación del grupo hidroxilo, la ruptura del alfa o beta-alquil éter, la de-alquilación de la cadena lateral, la ruptura del enlace carbono – carbono entre las unidades de fenilpropano, y la descomposición del esqueleto aromático en metano, etano, propano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno y carbono, quedando aún un 35% de la masa al alcanzar los 600°C (Xiaohong Zhao et al., 2017). Como los rangos en los que se da la degradación de las tres especies (lignina, lignina acetilada y celulosa acetilada) es muy similar, las curvas de pérdida de peso de las especies se traslapan y el análisis termogravimétrico no es concluyente para los propósitos de este trabajo de investigación.

En la figura 4.19. observamos el TAC comercial que analizamos en este trabajo de investigación, es térmicamente estable hasta los 305°C, la pérdida de peso del 77% se debe a la de-acetilación de la especie y la segunda caída de peso a los 389°C a la degradación de la celulosa lo que coincide con Shaikh. H. y colaboradores (2009) que acetilan algodón con un 94% celulosa (Shaikh, Pandare, Nair, & Varma, 2009). Al graficar la primera derivada, encontramos que el punto máximo para el TAC comercial se presenta a los 357°C, por debajo a la temperatura máxima reportada por Cao, Y. y colaboradores (2007), sin embargo, el termograma presenta los dos picos característicos de este material (Cao et al., 2007).

En la misma figura 4.19. se presentan los termogramas para la pulpa tratada por etanosolv usando ácido sulfúrico 0.05M a 180°C por 15 minutos, acetilada por el método Fischer, como en el líquido iónico. La pulpa acetilada por el método Fischer, presenta 3 picos de descomposición térmica, el primero en el rango de la pérdida de humedad del material, un pico de descomposición térmica máxima a los 337°C y otro de similar intensidad a los 507°C. Por otro lado, el material acetilado en el líquido iónico se descompone en más etapas, presentando 3 picos de descomposición térmica, además del pico asignado a la pérdida de humedad, el punto máximo se presenta a los 358°C.

La estabilidad térmica es mayor para las pulpas acetiladas en el método Fischer y para todos los casos es evidente que la presencia de la lignina altera los perfiles de pérdida de peso (Xiaohong Zhao et al., 2017), el resto de los termogramas se anexan en el apéndice D de este trabajo.

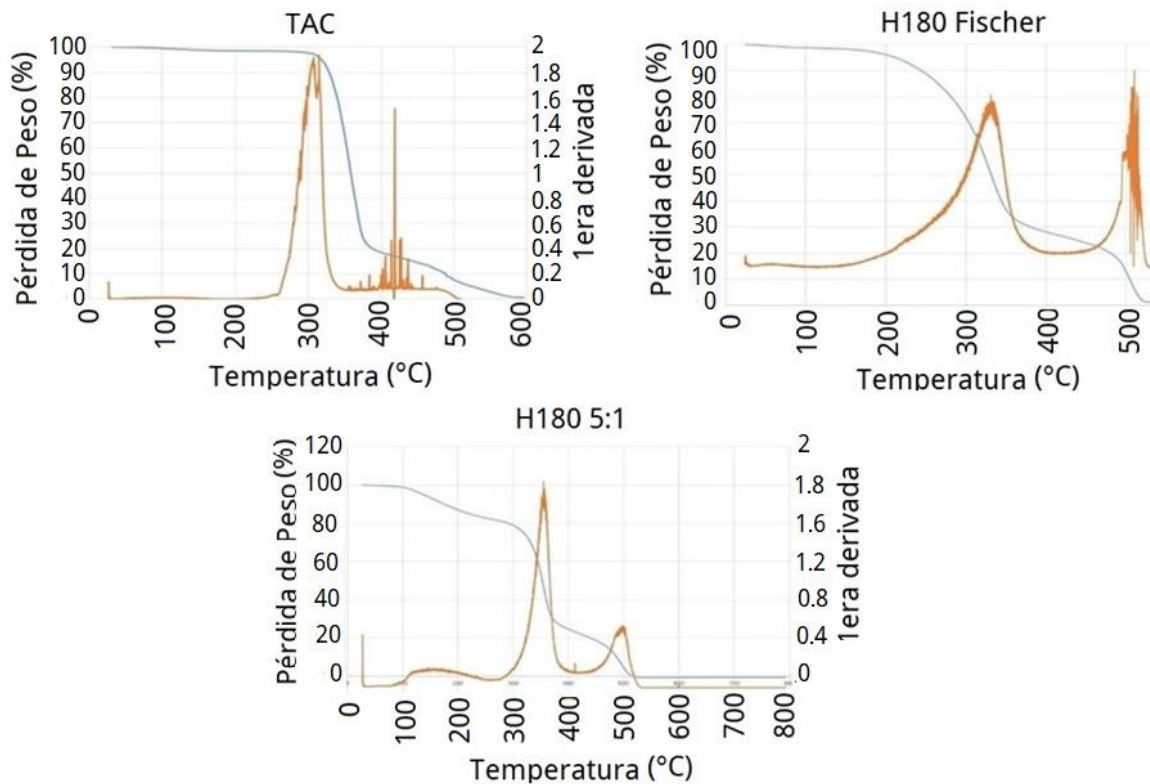


Figura. 4.19. Análisis termogravimétricos, % pérdida de peso y primera derivada.

En la tabla 4.10 se reportan las temperaturas del pico de máxima degradación térmica para los materiales estudiados. En la literatura se reporta que el pico de máxima degradación térmica para la lignina se presenta a los 338°C, para la lignina acetilada a los 362°C y para el acetato de celulosa a los 371°C (Cao et al., 2007; Xuebing Zhao & Liu, 2013). La máxima degradación térmica para el triacetato comercial que se analizó en este trabajo se presenta a los 357°C. Para las pulpas acetiladas, se presentan dos escenarios, en todos los casos hay un pico de degradación térmica entre los 172°C - 400°C y otro pico de degradación térmica entre los 355°C – 588°C, sin embargo, el máximo no se encuentra en el mismo rango para todos los materiales.

Tabla 4.10. Parámetros característicos del análisis termogravimétrico.

Muestra	Rango Temperatura (°C)	Pico Temperatura (°C)	Pérdida de Peso (%)
TAC comercial	305-389	357	77
	389-491	488	11
Pulpa etanosolv: AlCl₃/0.065M/140°C/15'			
Acetilada en AMIMCI 5:1	198-365	351	46
	365-520	472	39
Acetilada en AMIMCI 19:1	269-375	342	30
	375-545	524	39
Acetilada por Fischer	172-371	306	69
	371-503	467	21
Pulpa etanosolv: H₂SO₄/0.05M/146°C/15'			
Acetilada en AMIMCI 5:1	280-370	345	40
	370-491	469	28
Acetilada en AMIMCI 19:1	230-400	353	46
	400-546	530	37
Acetilada por Fischer	227-364	337	67
	364-474	468	19
Pulpa etanosolv: H₂SO₄/0.05M/180°C/15'			
Acetilada en AMIMCI 5:1	268-358	329	19
	358-588	512	53
Acetilada en AMIMCI 19:1	243-390	358	47
	390-507	492	24
Acetilada por Fischer	206-374	332	65
	374-517	507	28
Pulpa etanosolv: AlCl₃/0.05M/180°C/15'			
Acetilada en AMIMCI 5:1	268-355	345	42
	355-469	468	26
Acetilada en AMIMCI 19:1	244-375	351	53
	375-474	467	23
Acetilada por Fischer	217-373	307	66
	373-500	495	23

Pulpa etanosolv: FeCl ₃ /0.05M/180°C/15'			
Acetilada en AMIMCl 5:1	207-392	336	32
	392-548	536	51
Acetilada en AMIMCl 19:1	262-391	358	55
	391-496	492	21
Acetilada por Fischer	297-384	350	57
	384-475	471	20

4.4.6 Análisis de calorimetría diferencial de barrido

Las propiedades térmicas del acetato de celulosa son descritas de manera sintetizada en la figura 4.20 por Kamide y Saito en 1985. La dependencia de la temperatura de transición vítrea (T_g) con el grado de sustitución del acetato de celulosa, se puede describir por la ecuación siguiente:

$$T_g(K) = 523 - 20.3 (DS)$$

(Bao, Long, & Vergelati, 2015)

En la figura 4.20, la T_g y la temperatura de descomposición (T_d) se intersectan cuando el grado de sustitución es 1.75 a una temperatura de 214°C, lo que nos indica que si el material acetilado tiene un grado de sustitución menor a 1.75, el material se degrada antes de presentar una temperatura de transición vítrea (T_g) por lo que no puede determinarse por métodos térmicos (Bao et al., 2015).

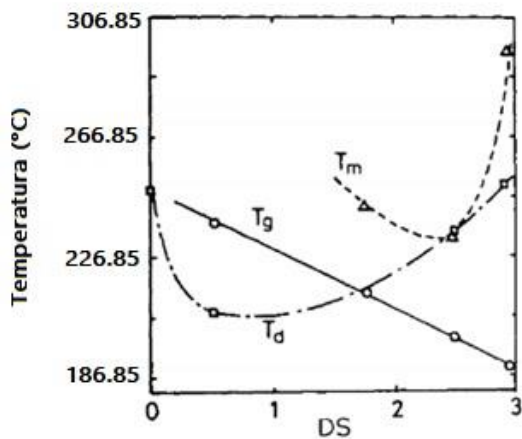


Figura 4.20. Propiedades térmicas del acetato de celulosa.

Cuando la lignina se acetila, la cantidad de enlaces de hidrógeno es inversamente proporcional a la Tg, lo cual tiene sentido ya que en la acetilación se consumen un gran número de grupos hidroxilos y disminuyen las interacciones moleculares entre éstos en la molécula de lignina sin acetilar. Zhao y colaboradores (2017) reportan una Tg de 158°C para la lignina sin modificar, y valores entre 126 y 138°C para la lignina acetilada por distintos métodos (Xiaohong Zhao et al., 2017).

En este estudio se encontró que la lignina comercial sin acetilar presenta una Tg de 133°C y las películas acetiladas por el método Fischer solo dos muestran una Tg entre 128 y 137°C, lo cual coincide con la presencia de lignina sin acetilar en el material y según la figura 4.20 se debe a que la celulosa acetilada tienen un grado de sustitución menor a 1.75. Además, se encontró una Tg de 193°C para el triacetato de celulosa comercial (TAC) y las películas acetiladas en el AMIMCl presentan una Tg entre 142 y 168°C una transición intermedia entre la reportada para la lignina acetilada y la celulosa acetilada por lo que podemos suponer que los materiales acetilados interaccionan.

Tabla 4.11. Temperaturas de transición vítrea.

Muestra	Tg (°C)
TAC comercial	193
Pulpa etanosolv: AlCl₃/0.065M/140°C/15'	
Acetilada en AMIMCl	145.3
Acetilada por Fischer	Ninguna
Pulpa etanosolv: H₂SO₄/0.05M/146°C/15'	
Acetilada en AMIMCl	150.1
Acetilada por Fischer	128.4
Pulpa etanosolv: H₂SO₄/0.05M/180°C/15'	
Acetilada en AMIMCl	167.4
Acetilada por Fischer	Ninguna
Pulpa etanosolv: AlCl₃/0.05M/180°C/15'	
Acetilada en AMIMCl	146.4
Acetilada por Fischer	137.1
Pulpa etanosolv: FeCl₃/0.05M/180°C/15'	
Acetilada en AMIMCl	142
Acetilada por Fischer	Ninguna

El análisis por DSC nos proporciona información extra que junto con los análisis anteriores nos permite dilucidar cuáles son las diferencias entre las pulpas acetiladas y cómo éstas diferencias (como la aparición o falta de transición vítrea y la temperatura en la que se encuentra) afectan en la formación de películas uniformes y con la suficiente resistencia como para ser sometidas a pruebas dinámicas. Un análisis de la rugosidad de la superficie con ayuda de un microscopio de

fuerza atómica nos puede dar más información para comparar las pulpas acetiladas entre si y contra el material acetilado comercial.

4.4.7. Microscopía de fuerza atómica. (AFM)

Mediante esta técnica se obtuvieron las imágenes topográficas de las películas del material acetilado, un ejemplo se observa en la figura 4.21 donde se comparan las superficies del TAC comercial, la película formada con la pulpa tratada por etanosolv usando como catalizador el AlCl_3 0.065M a 140°C por 15 minutos acetilada tanto por el método de Fisher como en el líquido iónico con dos relaciones de anhídrido acético a unidades de anhidroglucosa (AGUs) distintas: de 5 a 1 y de 19 a 1. La intensidad de color en la micrografía muestra el perfil vertical de la membrana. Las zonas brillantes corresponden a los puntos más altos y las oscuras a las depresiones en el material.

En estos mapeos es posible observar el relieve de la superficie de algunas de las películas del material acetilado comparado con el triacetato de celulosa comercial (TAC) y el análisis con el software WSxM 5.0 Develop 8.4 nos permite ver la topografía de la superficie en 2 dimensiones y luego tridimensional. La imagen tridimensional se invierte en el eje Z, y se eliminan aquellos cambios de relieve que no se deben a la porosidad del material con la función de “flooding”.

En la figura 4.21. apreciamos la similitud aparente entre las superficies del TAC comercial y la pulpa acetilada siguiendo la metodología de Fischer, donde se observa una superficie mucho más irregular, probablemente porosa. Por otro lado, los materiales acetilados en el líquido iónico se ven mucho más lisos, con menos cambios en el relieve.

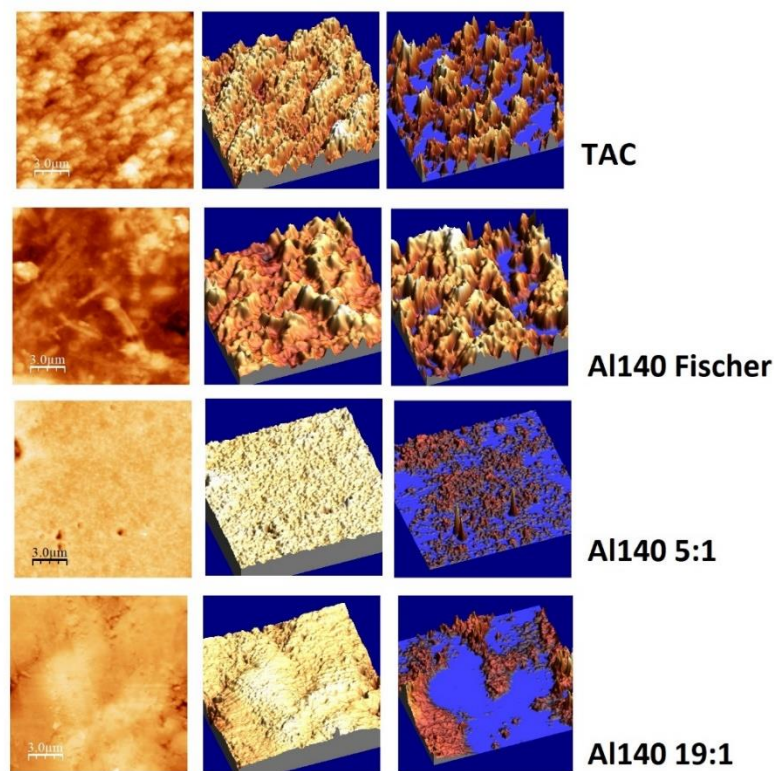


Figura 4.21. Imágenes obtenidas por AFM de una sola pulpa (Al140) acetilada en 3 condiciones distintas (fischer, en AMIMCl 5:1 y en AMIMCl 19:1) comparadas con el TAC comercial.

Las superficies de los cuerpos de los son objetos son complejas, en ellas la composición química es en general, es diferente de la composición dentro de los objetos, el ordenamiento atómico también es muy distinto en las superficies y es mucho más complicado y difícil de describir, aún las superficies consideradas como “muy lisas” muestran, cuando son analizadas a escala suficientemente fina, una compleja diversidad de particularidades geométricas. Uno de los conceptos que se usan en topografía para describir la irregularidad de las superficies es el de rugosidad. El método más usado en la industria para cuantificar la rugosidad a escala nanométrica se basa en el registro de perfiles de alturas mediante un microscopio de fuerza atómica (AFM). El tratamiento estadístico de los datos permite determinar parámetros como la rugosidad R_{rms} (Sosa, 2006).

Tabla 4.12. Análisis de la topografía de las películas del material acetilado

Muestra	Zoom en μm	R_{rms} (rugosidad)
TAC comercial	15 x 15	67.5
Pulpa etanosolv: $\text{AlCl}_3/0.065\text{M}/140^\circ\text{C}/15'$		
Acetilada en AMIMCI 5:1	15 x 15	6
Acetilada en AMIMCI 19:1	15 x 15	46.4
Acetilada por Fischer	15 x 15	65.1
Pulpa etanosolv: $\text{H}_2\text{SO}_4/0.05\text{M}/146^\circ\text{C}/15'$		
Acetilada en AMIMCI 5:1	15 x 15	0.18
Acetilada en AMIMCI 19:1	15 x 15	57
Acetilada por Fischer	15 x 15	59.1
Pulpa etanosolv: $\text{H}_2\text{SO}_4/0.05\text{M}/180^\circ\text{C}/15'$		
Acetilada en AMIMCI 5:1	15 x 15	31
Acetilada en AMIMCI 19:1	15 x 15	18.7
Acetilada por Fischer	20 x 20	101.1
Pulpa etanosolv: $\text{AlCl}_3/0.05\text{M}/180^\circ\text{C}/15'$		
Acetilada en AMIMCI 5:1	15 x 15	53.4
Acetilada en AMIMCI 19:1	15 x 15	31.5
Acetilada por Fischer	20 x 20	13.4
Pulpa etanosolv: $\text{FeCl}_3/0.05\text{M}/180^\circ\text{C}/15'$		
Acetilada en AMIMCI 5:1	15 x 15	0.20
Acetilada en AMIMCI 19:1	15 x 15	14.9
Acetilada por Fischer	15 x 15	70.9

La rugosidad media cuadrada (R_{rms}), es un parámetro que caracteriza las propiedades superficiales en una membrana, como el flujo y la transferencia local de masa (Gordano et al. 2004), así como también afecta el ángulo de contacto y consecuentemente la hidrofiliidad de las películas (Rosa y Pinho, 1997).

El cálculo de la rugosidad para cada una de las muestras se reporta en la tabla 4.12. Los valores más altos corresponden tanto al TAC comercial como a las películas del material acetilado por Fischer, las cuales son las únicas que se mantuvieron uniformes después del proceso de evaporación-precipitación.

Un valor bajo de rugosidad nos describe una superficie lisa, lo que sucede en algunas de las películas formadas con el material acetilado en el líquido iónico, todas tienen una rugosidad por debajo de la presentada por el TAC comercial, pero en distinto grado.

Los valores más altos de rugosidad (todos materiales acetilados por Fischer), coinciden con los materiales en donde no se aprecia una T_g en el análisis por DSC. Al relacionar los resultados del análisis de rugosidad por AFM con los análisis anteriores, podemos decir cuando se encuentran en el mismo material: lignina acetilada y celulosa acetilada (que es el caso de los materiales acetilados en el líquido iónico) éstas interactúan, formando una superficie con menos rugosidad, es decir más lisa.

Finalmente, se ponen a prueba aquellos materiales con los que se pueden formar probetas manipulables para someternos a un análisis de esfuerzo-deformación y obtener información adicional para compararlas contra el TAC comercial.

4.4.8. Análisis dinámico-mecánico

La relación de esfuerzo-deformación en la región lineal se denomina módulo de Young. En la Tabla 4.13 se muestra lo módulos obtenidos para los materiales acetilados que permitieron la formación de probetas para el análisis y los reportados en la literatura: acetato de celulosa comercial (AC) reportado por Cao, Y. y colaboradores (2011) y triacetato de celulosa comercial (TAC) reportado por Manjarrez, L. y colaboradores (2011).

Los valores de esfuerzo a la ruptura se encuentran por debajo de los materiales comerciales, pero se encuentran en mismo orden de magnitud, en cambio, el módulo de Young está por debajo de los materiales comerciales aun cuando el porcentaje de deformación no varía significativamente.

Los materiales viscoelásticos como los polímeros muestran propiedades vítreas con un módulo considerablemente alto a bajas temperaturas y un estado ahulado, con un módulo relativamente bajo a temperaturas altas. Por medio de un barrido de temperaturas durante un estudio de DMA, se obtiene este cambio de estado entre vítreo y ahulado, se obtiene la transición vítrea dinámica y transición α , la cual es interesante comparar con la temperatura de transición vítrea o T_g es obtenida por medio de DSC. Los resultados de éste análisis también se presentan en la tabla 4.13.

Tabla 4.13. Análisis dinámico – mecánico de algunas de las películas comparadas con el material comercial.

	Esfuerzo a la ruptura (Pa)	Módulo Young (Pa)	Deformación (%)	Tg (°C)
AC (Cao et al., 2011)	5.07E+07	26.7E+08	3	No reportada
TAC (Manjarrez Nevárez et al., 2011)	4.64E+07	9.4E+08	9.2	200
Al140 Fischer	1.74E+07	7.04E+08	4.8	179.4
Fe180 Fischer	2.60E+07	9.5E+08	3.2	182.8
H180 Fischer	1.50E+07	4.8E+08	3.35	179.34

Teniendo en cuenta los resultados de la caracterización en general, estas tres pulpas acetiladas con las que fue posible llevar a cabo los análisis dinámico-mecánicos, son aquellas que desde el análisis inicial (la formación de la película) formaron películas uniformes y completas. El FTIR nos revela que no tienen lignina acetilada y sus Tg no pudieron ser calculadas con el análisis de DSC, lo que revela que la celulosa se acetila pero no alcanza un grado de sustitución por encima del 1.75 y el material se degrada antes de alcanzar a comportarse como hule, los valores de rugosidad calculados por AFM se encuentran a la par o por encima del observado para el material comercial.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

1. Al analizar los resultados del tratamiento etanosolv con el software Minitab 17, se encontraron cinco condiciones para obtener pulpas que presentaran un valor máximo en las tres respuestas: rendimiento, recuperación de celulosa y deslignificación.
2. El tratamiento etanosolv aumenta el índice de cristalinidad de la celulosa en las pulpas obtenidas, indicando una degradación de fases amorfas de celulosa.
3. Se observó la deposición de cúmulos de agregados de pseudolignina sobre las fibras en las pulpas obtenidas por tratamiento etanosolv.
4. En acetilación Fischer la lignina no fue acetilada, habiendo un efecto estérico por su presencia que impidió obtener grados de acetilación mayores a 1.75.
5. Las películas formadas a partir de pulpa acetilada por método Fischer presentan características mecánicas aceptables para una posterior aplicación como membrana.
6. En la acetilación en el líquido iónico cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio (AMIMCl) la lignina sí fue acetilada. No hubo un efecto significativo al variar la relación anhídrido acético: unidad anhidro-glucosa.
7. Las películas obtenidas a partir de acetilación en AMIMCl presentan una buena interacción entre celulosa acetilada y lignina acetilada, sin embargo, no presentan buenas propiedades térmico mecánicas debido a la cantidad remanente de lignina.

REFERENCIAS

- Acosta Zamora, A. E. (2013). Identificación del mecanismo de solvatación de biomasa lignocelulósica con líquidos iónicos, 129. Retrieved from <http://www.bdigital.unal.edu.co/36951/1/1017124732.2014.pdf>
- Agarwal, U. P., Reiner, R. R., Ralph, S. a, Forest, A., Gifford, O., & Drive, P. (2012). Estimation of Cellulose Crystallinity of Lignocelluloses Using Near-IR.
- Åkerholm, M., Hinterstoisser, B., & Salmén, L. (2004). Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 339(3), 569–578. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2003.11.012>
- Amendola, D., De Faveri, D. M., Egües, I., Serrano, L., Labidi, J., & Spigno, G. (2012). Autohydrolysis and organosolv process for recovery of hemicelluloses, phenolic compounds and lignin from grape stalks. *Bioresource Technology*, 107, 267–274. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.12.108>
- Amiri, H., Karimi, K., & Zilouei, H. (2014). Organosolv pretreatment of rice straw for efficient acetone, butanol, and ethanol production. *Bioresource Technology*, 152, 450–456. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.038>
- Anastas, P. T., & Warner, J. C. (1998). *Green chemistry : theory and practice*. Oxford [England]; New York: Oxford University Press.
- Auxenfans, T., Buchoux, S., Larcher, D., Husson, G., Husson, E., & Sarazin, C. (2014). Enzymatic saccharification and structural properties of industrial wood sawdust: Recycled ionic liquids pretreatments. *Energy Conversion and Management*, 88, 1094–1103. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.04.027>
- Baeza, J., Fern, A. N. A. M., Freer, J., Pedreros, A. N. A., Schmidt, E., & Dur, N. (1991). Organosolv-Puiping lii.
- Ballinas-Casarrubias, L., Saucedo-Acosta, T., MacDonald-Pizaña, K., Ruiz-Cuilty, K., Nevárez-Moorillón, G. V. G. V., Gutierréz-Méndez, N., ... González-Sánchez, G. (2015). Organosolv pretreatment for cellulose recovery from sawdust for its ulterior use in membrane synthesis and operation. *Desalination and Water Treatment*, 56(January), 37–41. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.995720>
- Bao, C. Y. (2015). Cellulose acetate / plasticizer systems : structure , morphology and dynamics Congyu Bao.
- Bao, C. Y., Long, D. R., & Vergelati, C. (2015). Miscibility and dynamical properties of cellulose acetate/plasticizer systems. *Carbohydrate Polymers*, 116, 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.07.078>
- Barberà, L., Pèlach, M. a., Pérez, I., Puig, J., & Mutjé, P. (2011). Upgrading of hemp core for papermaking purposes by means of organosolv process. *Industrial Crops and Products*, 34(1), 865–872. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.02.005>
- Buranov, A. U., & Mazza, G. (2008). Lignin in straw of herbaceous crops. *Industrial Crops and Products*, 28(3), 237–259. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.03.008>
- Candido, R. G., & Gonçalves, A. R. (2016). Synthesis of cellulose acetate and

- carboxymethylcellulose from sugarcane straw. *Carbohydrate Polymers*, 152. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.071>
- Cao, Y., Li, H., & Zhang, J. (2011). Homogeneous synthesis and characterization of cellulose acetate butyrate (CAB) in 1-Allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl) ionic liquid. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(13), 7808–7814. <https://doi.org/10.1021/ie2004362>
- Cao, Y., Wu, J., Meng, T., Zhang, J., He, J., Li, H., & Zhang, Y. (2007). Acetone-soluble cellulose acetates prepared by one-step homogeneous acetylation of cornhusk cellulose in an ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl). *Carbohydrate Polymers*, 69(4), 665–672. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.02.001>
- Caparrós, S., Ariza, J., Garrote, G., López, F., & Díaz, M. J. (2007). Optimization of Paulownia Fortunei L. autohydrolysis-organosolv pulping as a source of xylooligomers and cellulose pulp. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(2), 623–631.
- Casas, a., Alonso, M. V., Oliet, M., Santos, T. M., & Rodríguez, F. (2013). Characterization of cellulose regenerated from solutions of pine and eucalyptus woods in 1-allyl-3-methylimidazolium chloride. *Carbohydrate Polymers*, 92(2), 1946–1952. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.057>
- Casas, a., Oliet, M., Alonso, M. V., & Rodríguez, F. (2012). Dissolution of Pinus radiata and Eucalyptus globulus woods in ionic liquids under microwave radiation: Lignin regeneration and characterization. *Separation and Purification Technology*, 97, 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.12.032>
- Caspeta, L., Caro-Bermúdez, M. a., Ponce-Noyola, T., & Martínez, A. (2014). Enzymatic hydrolysis at high-solids loadings for the conversion of agave bagasse to fuel ethanol. *Applied Energy*, 113, 277–286. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.07.036>
- Chen, H., Zhao, J., Hu, T., Zhao, X., & Liu, D. (2015). A comparison of several organosolv pretreatments for improving the enzymatic hydrolysis of wheat straw: Substrate digestibility, fermentability and structural features. *Applied Energy*, 150, 224–232. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.04.030>
- Dembo, M. D. (2013). Synthesis of a Bifunctional Heterogeneous Catalyst for the Conversion of Lignocellulosic Biomass into Precursors for Alternative Fuels and Fine Chemicals.
- Donohoe, B. S., Decker, S. R., Tucker, M. P., Himmel, M. E., & Vinzant, T. B. (2008). Visualizing lignin coalescence and migration through maize cell walls following thermochemical pretreatment. *Biotechnology and Bioengineering*, 101(5), 913–925. <https://doi.org/10.1002/bit.21959>
- Dopico, D., Hernández, Y., León, V., & Bordallo, E. (2013). Líquidos iónicos para la transformación de biomasa lignocelulósica. *ICIDCA. Sobre Los Derivados de La Caña de Azúcar*, 47(1), 26–37. Retrieved from <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=223126409004>
- El Boustani, M., Brouillette, F., Lebrun, G., & Belfkira, A. (2015). Solvent-free acetylation of lignocellulosic fibers at room temperature: Effect on fiber structure and surface properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(29), 1–8. <https://doi.org/10.1002/app.42247>
- El Hage, R., Chrusciel, L., Desharnais, L., & Brosse, N. (2010). Effect of autohydrolysis of Miscanthus x giganteus on lignin structure and organosolv delignification. *Bioresource Technology*,

101(23), 9321–9329. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.143>

Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H. P., & Sain, M. (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. *Progress in Polymer Science*, 37(11), 1552–1596. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>

Feng, L., & Chen, Z. L. (2008). Research progress on dissolution and functional modification of cellulose in ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 142(1–3), 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2008.06.007>

Garcia-Maraver, A., Salvach??a, D., Mart??nez, M. J., Diaz, L. F., & Zamorano, M. (2013). Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees. *Waste Management*, 33(11), 2245–2249. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.07.010>

Gericke, M., Liebert, T., Seoud, O. a El, & Heinze, T. (2011). Tailored media for homogeneous cellulose chemistry: Ionic liquid/co-solvent mixtures. *Macromolecular Materials and Engineering*, 296(6), 483–493. <https://doi.org/10.1002/mame.201000330>

Gurgel, L. V. A., Marabezi, K., Zambom, M. D., & Curvelo, A. A. D. S. (2012). Dilute acid hydrolysis of sugar cane bagasse at high temperatures: A Kinetic study of cellulose saccharification and glucose decomposition. Part I: Sulfuric acid as the catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(3), 1173–1185.

Hallac, B. B., Sannigrahi, P., Pu, Y., Ray, M., Murphy, R. J., & Ragauskas, A. J. (2010). Effect of ethanol organosolv pretreatment on enzymatic hydrolysis of *Buddleja davidii* stem biomass. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(4), 1467–1472. <https://doi.org/10.1021/ie900683q>

Han, J., Cho, Y. H., Kong, H., Han, S., & Park, H. B. (2013). Preparation and characterization of novel acetylated cellulose ether (ACE) membranes for desalination applications. *Journal of Membrane Science*, 428, 533–545. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.10.043>

Heinze, T., Dorn, S., Schöbitz, M., Liebert, T., Köhler, S., & Meister, F. (2008). Interactions of ionic liquids with polysaccharides - 2: Cellulose. *Macromolecular Symposia*, 262(1), 8–22. <https://doi.org/10.1002/masy.200850202>

Henrique, M. A., Silvério, H. A., Flauzino Neto, W. P., & Pasquini, D. (2013). Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. *Journal of Environmental Management*, 121, 202–209. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.02.054>

Herrera, R., Erdocia, X., Llano-Ponte, R., & Labidi, J. (2014). Characterization of hydrothermally treated wood in relation to changes on its chemical composition and physical properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107, 256–266. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.03.010>

Huang, K., Wang, B., Cao, Y., Li, H., Wang, J., Lin, W., ... Liao, D. (2011). Homogeneous preparation of cellulose acetate propionate (CAP) and cellulose acetate butyrate (CAB) from sugarcane bagasse cellulose in ionic liquid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(10), 5376–5381. <https://doi.org/10.1021/jf104881f>

Jeong, H., Park, J., Kim, S., Lee, J., & Cho, J. W. (2012). Use of acetylated softwood kraft lignin as

- filler in synthetic polymers. *Fibers and Polymers*, 13(10), 1310–1318.
<https://doi.org/10.1007/s12221-012-1310-6>
- Jiménez, L., Pérez, I., García, J. C., & Rodríguez, A. (2001). Influence of process variables in the ethanol pulping of olive tree trimmings. *Bioresource Technology*, 78(1), 63–69.
[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00165-6](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00165-6)
- Kesik, H. I., Korkut, S., Hiziroglu, S., & Sevik, H. (2014). An evaluation of properties of four heat treated wood species. *Industrial Crops and Products*, 60, 60–65.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.06.001>
- Kim, D. E., & Pan, X. (2010). Preliminary study on converting hybrid poplar to high-value chemicals and lignin using organosolv ethanol process. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(23), 12156–12163.
- Kim, Y., Yu, A., Han, M., Choi, G. W., & Chung, B. (2010). Ethanosolv pretreatment of barley straw with iron(III) chloride for enzymatic saccharification. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85(11), 1494–1498. <https://doi.org/10.1002/jctb.2455>
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P., & Bohn, A. (2005). Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie - International Edition*, 44(22), 3358–3393.
<https://doi.org/10.1002/anie.200460587>
- Koo, C. M., Hyun, S. J., Lee, J., & Hong, S. M. (2015). Reducing the environmental load of triacetyl cellulose film production using wood pulp. *Journal of Applied Polymer Science*, 42146, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.42146>
- Laureano-Perez, L., Teymouri, F., Alizadeh, H., & Dale, B. E. (2005). Understanding Factors that Limit Enzymatic Hydrolysis of Biomass: Characterization of Pretreated Corn Stover. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 124(1–3), 1081–1100. <https://doi.org/10.1385/ABAB:124:1-3:1081>
- Le Floch, A., Jourdes, M., & Teissedre, P. L. (2015). Polysaccharides and lignin from oak wood used in cooperage: Composition, interest, assays: A review. *Carbohydrate Research*, 417, 94–102.
<https://doi.org/10.1016/j.carres.2015.07.003>
- Li, H. (2011). *Synthesis and Characterization of Copolymers from Lignin*. University of Idaho.
- Liebert, T. F., & Heinze, T. J. (2001). Exploitation of reactivity and selectivity in cellulose functionalization using unconventional media for the design of products showing new superstructures. *Biomacromolecules*, 2(4), 1124–1132. <https://doi.org/10.1021/bm010068m>
- Lin, F. (2014). *The impact of polysaccharides and hydration on the structure of cellulose*. Pennsylvania State University.
- Lindman, B., Karlström, G., & Stigsson, L. (2010). On the mechanism of dissolution of cellulose. *Journal of Molecular Liquids*, 156(1), 76–81. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2010.04.016>
- Liu, L., Sun, J., Cai, C., Wang, S., Pei, H., & Zhang, J. (2009). Corn stover pretreatment by inorganic salts and its effects on hemicellulose and cellulose degradation. *Bioresource Technology*, 100(23), 5865–5871. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.048>
- Long, J. X., Li, X. H., Wang, L. F., & Zhang, N. (2012). Ionic liquids: Efficient solvent and medium for the transformation of renewable lignocellulose. *Science China Chemistry*, 55(8), 1500–1508.

<https://doi.org/10.1007/s11426-012-4633-7>

- López-Linares, J. C., Romero, I., Moya, M., Cara, C., Ruiz, E., & Castro, E. (2013). Pretreatment of olive tree biomass with FeCl₃ prior enzymatic hydrolysis. *Bioresource Technology*, *128*, 180–187. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.076>
- López, F., Pérez, a., García, J. C., Feria, M. J., García, M. M., & Fernández, M. (2011). Cellulosic pulp from *Leucaena diversifolia* by soda-ethanol pulping process. *Chemical Engineering Journal*, *166*(1), 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.039>
- Luo, Z., Lu, X., Kong, X., Fu, X., Li, F., & Luo, F. (2013). Physicochemical properties of starch dispersed in 1-allyl-3-methylimidazolium chloride. *Industrial Crops and Products*, *46*, 197–204. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.01.038>
- Lv, F., Wang, C., Zhu, P., & Zhang, C. (2015). Isolation and recovery of cellulose from waste nylon/cotton blended fabrics by 1-allyl-3-methylimidazolium chloride. *Carbohydrate Polymers*, *123*, 424–431. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.01.043>
- MacDonald-Pizaña, K. (2012). *Pretratamiento etanosolv con FeCl₃ y AlCl₃ para incremento de hidrólisis enzimática de aserrín de pino.*
- Manjarrez Nevárez, L., Ballinas Casarrubias, L., Canto, O. S., Celzard, A., Fierro, V., Ibarra Gómez, R., & González Sánchez, G. (2011). Biopolymers-based nanocomposites: Membranes from propionated lignin and cellulose for water purification. *Carbohydrate Polymers*, *86*(2), 732–741. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.05.014>
- McDonough, T. (1992). The chemistry of organosolv delignification. *IPST Technical Paper Series*, *455*, 1–17. Retrieved from <http://smartech.gatech.edu/handle/1853/2069>
- Meireles, C. da S., Filho, G. R., Fernandes Ferreira, M., Cerqueira, D. A., Assunção, R. M. N., Ribeiro, E. A. M., ... Zeni, M. (2010). Characterization of asymmetric membranes of cellulose acetate from biomass: Newspaper and mango seed. *Carbohydrate Polymers*, *80*(3), 954–961. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.012>
- Mészáros, E., Jakab, E., & Várhegyi, G. (2007). TG/MS, Py-GC/MS and THM-GC/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of *Robinia pseudoacacia*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *79*(1–2 SPEC. ISS.), 61–70. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.12.007>
- Nawaz, H., Pires, P. a. R., Bioni, T. a., Arêas, E. P. G., & El Seoud, O. a. (2014). Mixed solvents for cellulose derivatization under homogeneous conditions: kinetic, spectroscopic, and theoretical studies on the acetylation of the biopolymer in binary mixtures of an ionic liquid and molecular solvents. *Cellulose*, *21*(3), 1193–1204. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0184-8>
- Nevárez, L. A. M., Casarrubias, L. B., Celzard, A., Fierro, V., Muñoz, V. T., Davila, A. C., ... Sánchez, G. G. (2011). Biopolymer-based nanocomposites: effect of lignin acetylation in cellulose triacetate films. *Science and Technology of Advanced Materials*, *12*(4), 045006. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/12/4/045006>
- Olaru, N., Olaru, L., Vasile, C., & Ander, P. (2011). Surface modified cellulose obtained by acetylation without solvents of bleached and unbleached kraft pulps. *Polimery*, *56*(11), 11–12.

- Pan, X., Kadla, J. F., Ehara, K., Gilkes, N., & Saddler, J. N. (2006). Organosolv ethanol lignin from hybrid poplar as a radical scavenger: Relationship between lignin structure, extraction conditions, and antioxidant activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *54*(16), 5806–5813. <https://doi.org/10.1021/jf0605392>
- Pinkert, A., Marsh, K. N., & Pang, S. (2010). Reflections on the solubility of cellulose. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *49*(22), 11121–11130. <https://doi.org/10.1021/ie1006596>
- Pinkert, A., Marsh, K. N., Pang, S., & Staiger, M. P. (2009). Ionic liquids and their interaction with cellulose. *Chemical Reviews*, *109*(12), 6712–6728. <https://doi.org/10.1021/cr9001947>
- Poletto, M., Júnior, H., & Zattera, A. (2014). Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties. *Materials*, *7*(9), 6105–6119. <https://doi.org/10.3390/ma7096105>
- Poletto, M., Pistor, V., Zeni, M., & Zattera, A. J. (2011). Crystalline properties and decomposition kinetics of cellulose fibers in wood pulp obtained by two pulping processes. *Polymer Degradation and Stability*, *96*(4), 679–685. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.007>
- Popescu, C. M., Larsson, P. T., Olaru, N., & Vasile, C. (2012). Spectroscopic study of acetylated kraft pulp fibers. *Carbohydrate Polymers*, *88*(2), 530–536. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.12.046>
- Rodrigues Filho, G., Monteiro, D. S., Meireles, C. D. S., de Assunção, R. M. N., Cerqueira, D. A., Barud, H. S., ... Messadeq, Y. (2008). Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. *Carbohydrate Polymers*, *73*(1), 74–82. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.11.010>
- Sánchez, R., Rodríguez, a., García, J. C., Rosal, a., & Jiménez, L. (2011). Exploitation of hemicellulose, cellulose and lignin from *Hesperaloe funifera*. *Bioresource Technology*, *102*(2), 1308–1315. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.084>
- Sannigrahi, P., Kim, D. H., Jung, S., & Ragauskas, A. (2011). Pseudo-lignin and pretreatment chemistry. *Energy & Environmental Science*, *4*(4), 1306–1310. <https://doi.org/10.1039/C0EE00378F>
- Santos, R. B., Jameel, H., Chang, H. M., & Hart, P. W. (2012). Kinetics of hardwood carbohydrate degradation during kraft pulp cooking. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *51*(38), 12192–12198. <https://doi.org/10.1021/ie301071n>
- Saval, S. (2012). Aprovechamiento de Residuos Agroindustriales : Pasado , Presente y Futuro. *BioTecnología*, *16*(2), 14–46.
- Semarnat. (2013). Anuario Estadístico de la Producción Forestal.
- Shaikh, H. M., Pandare, K. V., Nair, G., & Varma, A. J. (2009). Utilization of sugarcane bagasse cellulose for producing cellulose acetates: Novel use of residual hemicellulose as plasticizer. *Carbohydrate Polymers*, *76*(1), 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.09.014>
- Shatalov, A. a., & Pereira, H. (2005). Kinetics of polysaccharide degradation during ethanol-alkali delignification of giant reed - Part 2. Minor carbohydrates and uronic acids. *Carbohydrate Polymers*, *61*(3), 304–313. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.04.016>
- Simões, C. L., Pinto, L. M. C., & Bernardo, C. a. (2014). Environmental and economic analysis of end

- of life management options for an HDPE product using a life cycle thinking approach. *Waste Management & Research : The Journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA*, 32(5), 414–22. <https://doi.org/10.1177/0734242X14527334>
- Singh, A. P., & Singh, T. (2014). Biotechnological applications of wood-rotting fungi: A review. *Biomass and Bioenergy*, 62, 198–206. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.12.013>
- Song, J., Cao, H., Liu, F., Cheng, B., Fang, X., Li, G., & Wang, L. (2016). Effect of lithium chloride on cellulose/1-allyl-3-methylimidazolium chloride solutions. *Rheologica Acta*, 55(5), 423–430. <https://doi.org/10.1007/s00397-016-0930-y>
- Sosa, W. [et al.]. (2006). Analisis De Rugosidad Por Microscopia De Fuerza Atomica (Afm) Y Software Spip Aplicado a Superficies Vitreas. *Revista Colombiana de Física*, 38(2), 826–829.
- Sun, X., Lu, C., Zhang, W., Tian, D., & Zhang, X. (2013). Acetone-soluble cellulose acetate extracted from waste blended fabrics via ionic liquid catalyzed acetylation. *Carbohydrate Polymers*, 98(1), 405–411. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.05.089>
- Sun, Y., & Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production : a review q. *Bioresource Technology*, 83(1), 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00212-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00212-7)
- Swatloski, R. P., Spear, S. K., Holbrey, J. D., & Rogers, R. D. (2002). Dissolution of cellulose with ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 124(18), 4974–4975. <https://doi.org/ja025790m> [pii]
- Szczesniak, L., Rachocki, A., & Tritt-Goc, J. (2008). Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder. *Cellulose*, 15(3), 445–451. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9192-2>
- Troncoso, E., Castillo, R., Valenzuela, R., Reyes, P., Freer, J., Norambuena, M., ... Parra, C. (2017). Chemical and microstructural changes in Eucalyptus globulus fibers subjected to four different pretreatments and their influence on the enzymatic hydrolysis. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 62(2), 3442–3446. <https://doi.org/10.4067/S0717-97072017000200005>
- Tuck, C. O., Perez, E., Horvath, I. T., Sheldon, R. A., & Poliakoff, M. (2012). Valorization of Biomass: Deriving More Value from Waste. *Science*, 337(6095), 695–699. <https://doi.org/10.1126/science.1218930>
- Valenzuela, R., Priebe, X., Troncoso, E., Ortega, I., Parra, C., & Freer, J. (2016). Fiber modifications by organosolv catalyzed with H₂SO₄ improves the SSF of Pinus radiata. *Industrial Crops and Products*, 86, 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.037>
- Vieira, M. G. A., Da Silva, M. A., Dos Santos, L. O., & Beppu, M. M. (2011). Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal*, 47(3), 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011>
- Wang, H., Chen, W., Zhang, X., Liu, C., & Sun, R. (2017). Esterification mechanism of bagasse modified with glutaric anhydride in 1-allyl-3-methylimidazolium chloride. *Materials*, 10(8), 1–15. <https://doi.org/10.3390/ma10080966>
- Wu, J., Zhang, J., Zhang, H., He, J., Ren, Q., & Guo, M. (2004). Homogeneous acetylation of cellulose in a new ionic liquid. *Biomacromolecules*, 5(2), 266–268.

<https://doi.org/10.1021/bm034398d>

- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Zheng, C., Lee, D. H., Uni, V., ... September, V. (2006). In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components : Hemicellulose , Cellulose and Lignin, (17), 388–393. <https://doi.org/10.1021/ie1025453>
- Yildiz, S., Gezer, E. D., & Yildiz, U. C. (2006). Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat. *Building and Environment*, 41(12), 1762–1766. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2005.07.017>
- Yokoi, H., Nakase, T., Goto, K., Ishida, Y., Ohtani, H., Tsuge, S., ... Ona, T. (2003). Rapid characterization of wood extractives in wood by thermal desorption-gas chromatography in the presence of tetramethylammonium acetate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67(1), 191–200. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(02\)00061-X](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(02)00061-X)
- Yu, H., Hu, J., & Chang, J. (2011). Selective separation of wood components based on Hansen’s theory of solubility. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(12), 7513–7519. <https://doi.org/10.1021/ie102443p>
- Zhao, X., Cheng, K., & Liu, D. (2009). Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 82(5), 815–27. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-1883-1>
- Zhao, X., Huang, Z., Zhang, Y., Yang, M., Chen, D., Huang, K., ... Feng, Z. (2017). Efficient solid-phase synthesis of acetylated lignin and a comparison of the properties of different modified lignins, 44276, 1–13. <https://doi.org/10.1002/app.44276>
- Zhao, X., & Liu, D. (2013). Kinetic Modeling and Mechanisms of Acid-Catalyzed Delignification of Sugarcane Bagasse by Aqueous Acetic Acid. *Bioenergy Research*, 6(2), 436–447. <https://doi.org/10.1007/s12155-012-9265-4>
- Zoia, L., King, A. W. T., & Argyropoulos, D. S. (2011). Molecular weight distributions and linkages in lignocellulosic materials derivatized from ionic liquid media. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(3), 829–838. <https://doi.org/10.1021/jf103615e>

APÉNDICE A. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL PROCESO ETANOSOLV

Con los datos experimentales se llevó a cabo un análisis ANOVA usando un modelo de regresión lineal donde se analizaron como factores el tipo de catalizador, la concentración del catalizador, la temperatura y el tiempo para cada respuesta. Un análisis de varianza (ANOVA) prueba la hipótesis de que las medias de dos o más poblaciones son iguales. Los ANOVA evalúan la importancia de uno o más factores al comparar las medias de la variable de respuesta en los diferentes niveles de los factores. La hipótesis nula establece que todas las medias de la población (medias de los niveles de los factores) son iguales mientras que la hipótesis alternativa establece que al menos una es diferente. Los análisis ANOVA requieren datos de poblaciones que sigan una distribución aproximadamente normal con varianzas iguales entre los niveles de factores. Los resultados de los gráficos de interacción se muestran las tablas A.1, A.2 y A.3.

En ANOVA, los cuadrados medios se utilizan para determinar si los factores (tratamientos) son significativos. El cuadrado medio del tratamiento se obtiene dividiendo la suma de los cuadrados del tratamiento entre los grados de libertad. El cuadrado medio del tratamiento representa la variación entre las medias de las muestras. El cuadrado medio del error (MSE) se obtiene dividiendo la suma de los cuadrados del error residual entre los grados de libertad. El MSE representa la variación dentro de las muestras.

Los grados de libertad (GL) son la cantidad de información suministrada por los datos que usted puede "gastar" para estimar los valores de parámetros de población desconocidos y calcular la variabilidad de esas estimaciones. Este valor se determina según el número de observaciones de la muestra y el número de parámetros del modelo. Si incrementa el tamaño de la muestra, obtendrá más información sobre la población y, por consiguiente, los grados de libertad de los datos aumentarán. Si agrega parámetros al modelo reducirá los grados de libertad disponibles para estimar la variabilidad de las estimaciones de parámetros. Las sumas ajustadas de los cuadrados (SAC) es la cantidad de variación explicada por un término, dados todos los otros términos incluidos en el modelo, independientemente del orden en que se ingresen los términos en el modelo. Y los cuadrados medios ajustados (CMA) se calculan dividiendo la suma ajustada de los cuadrados entre los grados de libertad, es la porción única de la suma de cuadrados de regresión explicada por un factor, donde la suma de los cuadrados de regresión es la suma de las desviaciones cuadráticas de los valores de respuesta ajustados con respecto al valor de respuesta medio y cuantifica la cantidad de variación en los datos de respuesta.

El valor F es el estadístico de prueba utilizado para determinar si el modelo está asociado con la respuesta. Minitab utiliza el valor F para calcular el valor p, que se usa para tomar una decisión acerca de la significancia estadística del modelo. El valor p es una probabilidad que mide la evidencia en contra de la hipótesis nula. Las probabilidades más bajas proporcionan una evidencia más fuerte en contra de la hipótesis nula. Un valor F lo suficientemente grande indica que el modelo es significativo.

Para determinar si el modelo explica la variación en la respuesta, compare el valor p del modelo con el nivel de significancia para evaluar la hipótesis nula. La hipótesis nula para la regresión general es que el modelo no explica ninguna variación en la respuesta. Por lo general, un nivel de significancia

(denotado como α o alfa) de 0.05 funciona adecuadamente. Un nivel de significancia de 0.05 indica un riesgo de 5% de concluir que el modelo explica la variación en la respuesta cuando no es así.

Valor $p \leq \alpha$: El modelo explica la variación en la respuesta

Si el valor p es menor que o igual al nivel de significancia, usted concluye que el modelo explica la variación en la respuesta.

Valor $p > \alpha$: No hay suficiente evidencia para concluir que el modelo explica la variación en la respuesta

Si el valor p es mayor que el nivel de significancia, usted no puede concluir que el modelo explica la variación en la respuesta. Convendría que ajuste un nuevo modelo.

Tabla A.1. Análisis de varianza para la respuesta rendimiento (%Y)

Análisis de Varianza						
Respuesta	Factor	GL	SAC	CMA	Valor F	Valor p
Rendimiento	Catalizador	2	2194.60	1097.30	56.44	0.00
	Concentración	2	1875.80	937.90	48.24	0.00
	Temperatura	2	34153.00	17076.50	878.29	0.00
	Tiempo	3	3347.70	1115.90	57.39	0.00
	Catalizador*Concentración	4	2343.70	585.90	30.13	0.00
	Catalizador*Temperatura	4	1210.00	302.50	15.56	0.00
	Catalizador*Tiempo	6	187.80	31.30	1.61	0.15
	Concentración*Temperatura	4	278.00	69.50	3.57	0.01
	Concentración*Tiempo	6	699.00	116.50	5.99	0.00
	Temperatura*Tiempo	6	82.60	13.80	0.71	0.64
	Catalizador*Concentración*Temperatura	8	2014.80	251.90	12.95	0.00
	Catalizador*Concentración*Tiempo	12	1020.40	85.00	4.37	0.00
	Catalizador*Temperatura*Tiempo	12	225.60	18.80	0.97	0.48
	Concentración*Temperatura*Tiempo	12	279.50	23.30	1.20	0.29
	Catalizador*Concentración*Temperatura*Tiempo	24	434.90	18.10	0.93	0.56

Tabla A.2. Análisis de varianza para la respuesta recuperación de celulosa (%CR)

Análisis de Varianza						
Respuesta	Factor	GL	SAC	CMA	Valor F	Valor p
Recuperación De Celulosa	Catalizador	2	4097.00	2048.20	15.94	0.00
	Concentración	2	18032.00	9016.00	70.14	0.00
	Temperatura	2	39477.00	19738.40	153.57	0.00
	Tiempo	3	7954.00	2651.50	20.63	0.00
	Catalizador*Concentración	4	12765.00	3191.30	24.83	0.00
	Catalizador*Temperatura	4	3893.00	973.20	7.57	0.00
	Catalizador*Tiempo	6	533.00	88.80	0.69	0.66
	Concentración*Temperatura	4	2653.00	663.40	5.16	0.00
	Concentración*Tiempo	6	2064.00	344.00	2.68	0.02
	Temperatura*Tiempo	6	1015.00	169.10	1.32	0.25
	Catalizador*Concentración*Temperatura	8	15918.00	1989.80	15.48	0.00
	Catalizador*Concentración*Tiempo	12	1592.00	132.70	1.03	0.42
	Catalizador*Temperatura*Tiempo	12	1159.00	96.60	0.75	0.70
	Concentración*Temperatura*Time	12	1514.00	126.20	0.98	0.47
Catalizador*Concentración*Temperatura*Tiempo	24	2479.00	103.30	0.80	0.73	

Tabla A.3. Análisis de varianza para la respuesta deslignificación (%DL)

Análisis de Varianza						
Respuesta	Factor	GL	SAC	CMA	Valor F	Valor p
jDeslignificación	Catalizador	2	3898.60	1949.30	37.89	0.00
	Concentración	2	261.40	130.70	2.54	0.08
	Temperatura	2	38730.00	19365.00	376.38	0.00
	Tiempo	3	2184.00	728.00	14.15	0.00
	Catalizador*Concentración	4	954.00	238.50	4.64	0.00
	Catalizador*Temperatura	4	667.90	167.00	3.25	0.01
	Catalizador*Tiempo	6	196.10	32.70	0.64	0.70
	Concentración*Temperatura	4	774.10	193.50	3.76	0.01
	Concentración*Tiempo	6	1827.00	304.50	5.92	0.00
	Temperatura*Tiempo	6	1316.30	219.40	4.26	0.00
	Catalizador*Concentración*Temperatura	8	2845.10	355.60	6.91	0.00
	Catalizador*Concentración*Tiempo	12	1845.30	153.80	2.99	0.00
	Catalizador*Temperatura*Tiempo	12	641.70	53.50	1.04	0.41
	Concentración*Temperatura*Tiempo	12	641.70	53.50	1.04	0.41
Catalizador*Concentración*Temperatura*Tempo	24	720.70	30.00	0.58	0.94	

El análisis para el rendimiento, muestra diferencias significativas ($p < 0.05$) para el catalizador, la concentración, la temperatura, el tiempo, las dobles interacciones: catalizador*concentración, catalizador*temperatura y concentración*tiempo, y las interacciones triples: catalizador*concentración*temperatura y catalizador*concentración*tiempo.

Con los datos obtenidos de la regresión lineal podemos construir un diagrama de Pareto. Un diagrama de Pareto es un tipo especial de gráfica de barras donde los valores graficados están organizados de mayor a menor y nos es útil para identificar los factores (o combinación de factores) que tienen mayor influencia en las respuestas. El diagrama de Pareto debe su nombre a Vilfredo Pareto y su principio es la "regla 80/20". Es decir, el 20% de las personas controlan el 80% de la riqueza; o el 20% de la línea de producto puede generar el 80% de los desechos; o el 20% de los factores experimentales pueden generar el 80% de las respuestas/efectos deseados.

En la figura A.1 analizamos la importancia de los factores experimentales: tipo de catalizador (A), concentración del catalizador (B), temperatura (C) y tiempo de contacto (D), así como las interacciones dobles, triples y cuádruples. Coincide para las tres respuestas: celulosa recuperada, deslignificación y rendimiento que la temperatura es el factor determinante, seguido con mucho menor frecuencia de la concentración del catalizador. En el diagrama podemos apreciar también que, en caso del rendimiento, la concentración del catalizador, el efecto combinado del tipo de catalizador y la concentración del mismo (AB) y el tiempo de contacto, tienen la misma importancia.

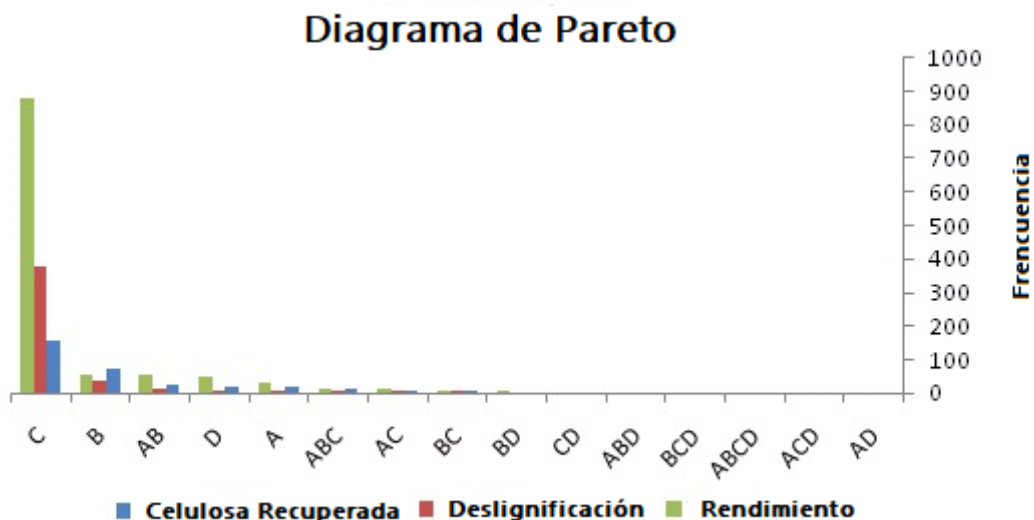


Figura A.1. Diagrama de Pareto.

Basándonos en los datos obtenidos de la regresión lineal, hacemos un análisis más detallado de las interacciones triples que resultan significativas ($p < 0.05$) y su efecto para cada una de las tres respuestas.

La figura A.2 no muestra que hay un declive en el rendimiento (Y) cuando el tiempo de contacto aumenta, siempre que la concentración esté por debajo de 0.1M. En 0.2M hay una fuerte

interacción entre la concentración y el tiempo y se observa un comportamiento inverso, en donde el rendimiento aumenta junto con el tiempo; sin embargo, esta relación depende del catalizador, ya que en presencia del ácido sulfúrico el rendimiento decrece. Las mejores condiciones se establecen al mantener el tiempo de contacto corto y una baja concentración ya sea de ácido sulfúrico o de cloruro de aluminio.

De la figura A.3. concluimos que, a temperaturas bajas, tenemos rendimientos altos sin importar el tipo de catalizador. El incremento en la concentración no muestra efectos importantes. De las figuras A.2. y A.3. podemos resumir que, para obtener altos rendimientos es necesario mantener corto el tiempo de contacto, baja la concentración del catalizador y la temperatura cuando se usan el ácido sulfúrico o el cloruro de aluminio como catalizadores.

Valenzuela (2016) reporta rendimientos de hasta un 64.7% tratando aserrín de Pino por organosolv usando ácido sulfúrico, y observaron que entre más alta fuese la concentración del catalizador, el rendimiento disminuía y se pierde una mayor cantidad de glucosa (Valenzuela et al., 2016). La baja en el rendimiento es resultado del proceso térmico, específicamente con el ácido sulfúrico (Santos et al., 2012).

Como ya se mencionó en el análisis ANOVA, la respuesta de rendimiento (Y), muestra diferencias significativas para el tipo de catalizador como factor ($p < 0.05$). El análisis también muestra que las sales: FeCl_3 y AlCl_3 , tienen el mismo efecto en el rendimiento, éstas sales se disocian como electrolitos en el agua y los cationes Fe^{3+} y Al^{3+} , actúan como ácidos de Lewis creando protones que promueven la fragmentación de la lignina y la holocelulosa (Xuebing Zhao & Liu, 2013). Liu y colaboradores (2009), comparan los efectos de las sales inorgánicas en la degradación de la celulosa para rastrojo de maíz y concluyen que el efecto catalítico del cloruro de hierro fue mucho mayor que las otras sales de cloro estudiadas. Los resultados muestran una particular influencia en la degradación de la hemicelulosa, dejando a la celulosa prácticamente intacta (Liu et al., 2009).

Catalizador vs Concentración vs Tiempo

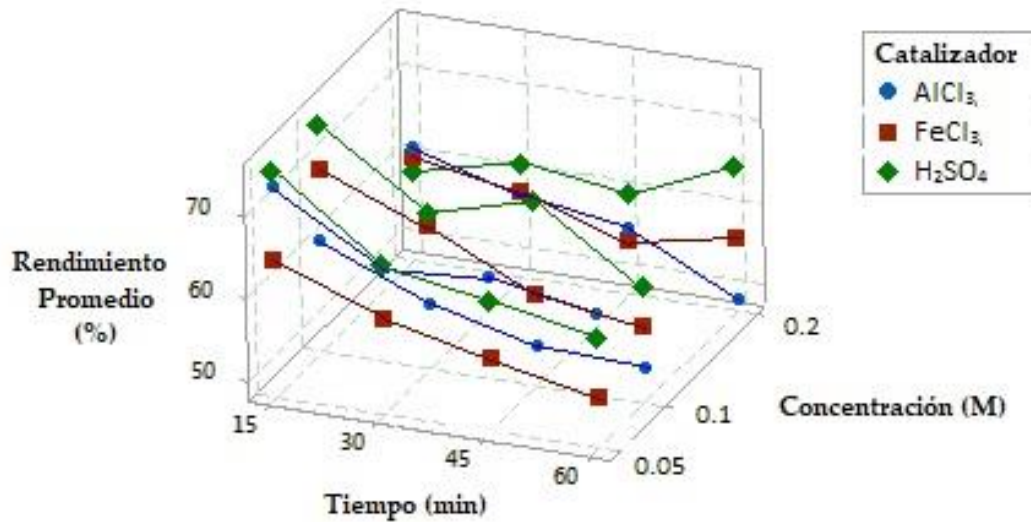


Figura A.2. Triple interacción catalizador*concentración*tiempo para la respuesta Rendimiento (%Y)

Catalizador vs Concentración vs Temperatura

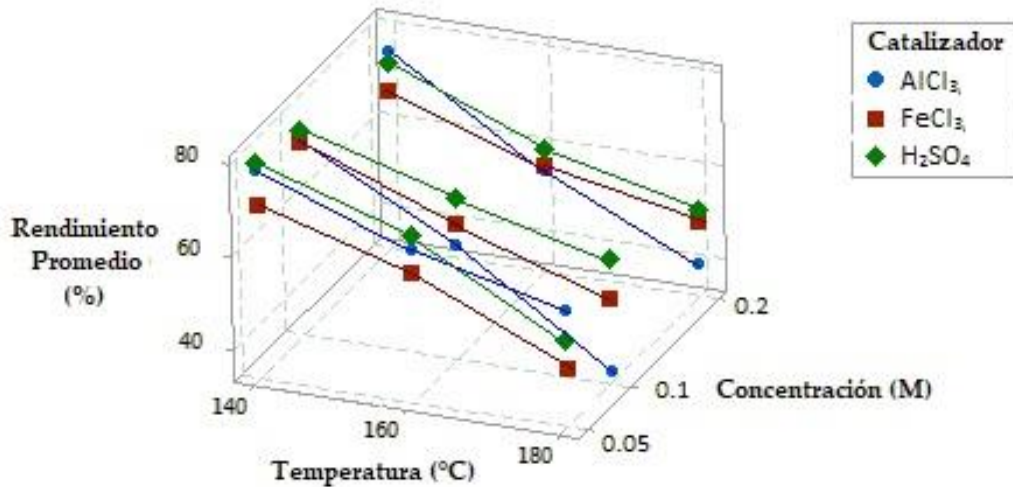


Figura A.3. Triple interacción catalizador*concentración*temperatura para la respuesta Rendimiento (%Y)

La deslignificación representa la fracción de la lignina original que fue removida de la pulpa mediante el tratamiento. El análisis ANOVA para la deslignificación muestra diferencias significativas ($p < 0.05$) para los siguientes factores: catalizador, concentración del catalizador, temperatura y

tiempo; las dobles interacciones: catalizador*concentración, concentración*tiempo y temperatura*tiempo y las triples interacciones: catalizador*concentración*temperatura y catalizador*concentración*tiempo. Los resultados se presentan en la tabla A.2. y las figuras A.4 y A.5.

En general, una mayor deslignificación se obtiene a temperaturas altas y concentraciones altas (figura A.4.), la tendencia solo se invierte para la concentración de 0.1M de ácido sulfúrico a 180°C. Santos (2012) reporta para un proceso organosolv usando ácido acético, que la temperatura afecta la velocidad de la reacción y la deslignificación significativamente (Santos et al., 2012). En la figura A.5. la interacción tiempo*concentración*catalizador está representada. Para el cloruro de hierro, los tiempos de contacto cortos favorecen una alta deslignificación para 0.05 y 0.1M. Para el ácido sulfúrico y el cloruro de aluminio los mejores valores se obtienen a los 30 y 45 minutos de contacto. La deslignificación es máxima cuando se usa cualquiera de los dos cloruros en una concentración alta (0.2M). Bajo condiciones ácidas, la deslignificación aumenta de manera directamente proporcional a la concentración del ácido sulfúrico ya que se acelera la formación de complejos activados lo cual se traduce en una mayor velocidad de deslignificación (McDonough, 1992).

De acuerdo con nuestros resultados, para los mayores valores de deslignificación (DL), se deben seleccionar alguna de las dos sales cloradas estudiadas a altas temperaturas, sin importar la concentración o el tiempo de reacción. El Hage (2010) estudió la influencia de las condiciones operativas del tratamiento organosolv para el *Miscanthus X giganteus* y determinó que la ruta de fragmentación homolítica de la lignina se ve favorecida al aumentar la temperatura (El Hage, Chrusciel, Desharnais, & Brosse, 2010).

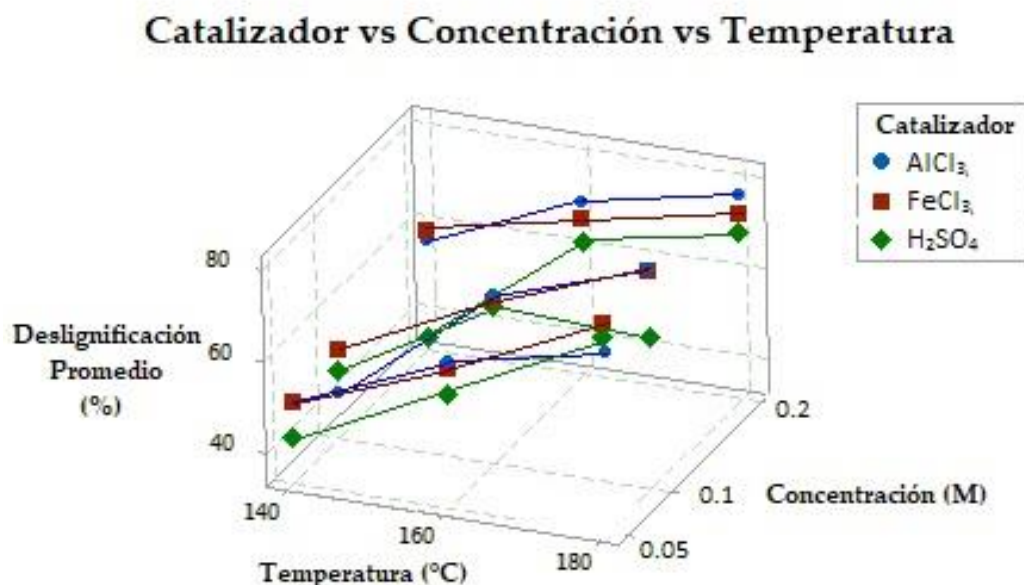


Figura A.4. Triple interacción catalizador*concentración*temperatura para la respuesta Deslignificación (%DL)

Catalizador vs Concentración vs Tiempo

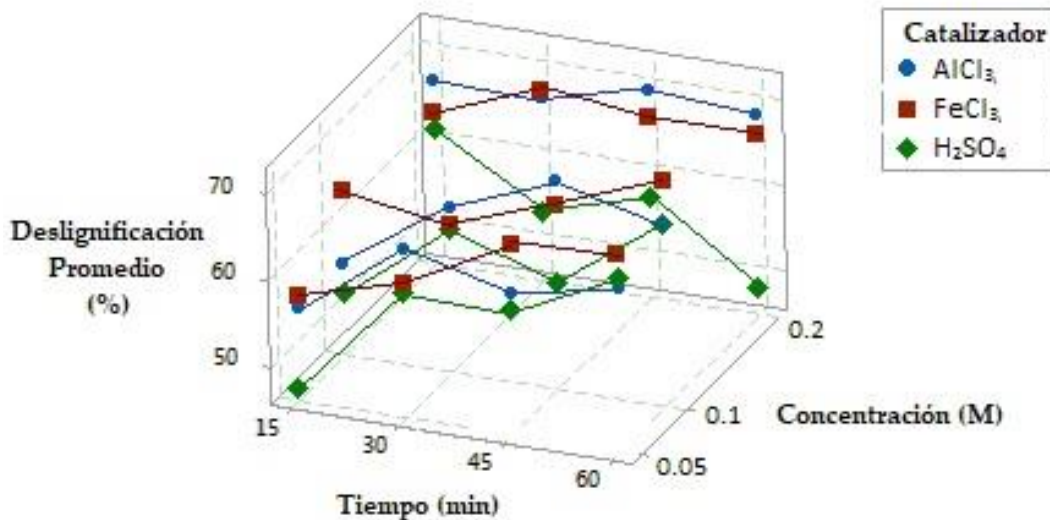


Figura A.5. Triple interacción catalizador*concentración*tiempo para la respuesta Deslignificación (%DL)

Para la recuperación de la celulosa, el análisis ANOVA muestra diferencias significativas ($p < 0.05$) para el catalizador, la concentración, la temperatura y el tiempo; las dobles interacciones: catalizador*concentración, catalizador*temperatura y concentración*tiempo, y la triple interacción: catalizador*concentración*temperatura. Los resultados se presentan en la tabla A.3 y la figura A.6. La recuperación de celulosa incrementa a altas concentraciones de las sales cloradas. En el caso del ácido sulfúrico, los resultados son mejores a bajas concentraciones, aun cuando se ha reportado que el ácido sulfúrico tiene mayor afinidad para catalizar la degradación de la celulosa que las sales (Hallac et al., 2010). Para todos los casos, se obtienen mayores porcentajes de recuperación de celulosa (CR) a bajas temperaturas. Generalmente, la recuperación de la celulosa en el tratamiento por organosolv se optimiza a bajas temperaturas y tiempos de contacto cortos para los tres catalizadores estudiados, debido a degradación de las azúcares en hidroximetilfurfural y furfural.

Catalizador vs Concentración vs Temperatura

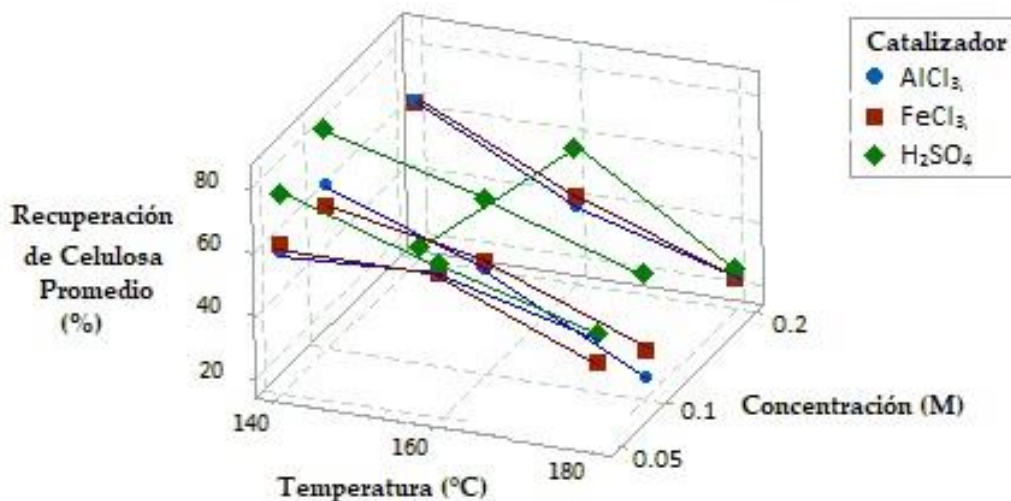


Figura A.6. Triple interacción catalizador*concentración*temperatura para la respuesta Recuperación de Celulosa (%CR)

También es importante para este estudio, el seleccionar un grupo de condiciones óptimas en donde se prioricen o maximicen las respuestas para entonces, poder caracterizarlas y posteriormente modificarlas químicamente.

Usando la función de deseabilidad del software Minitab se llevó a cabo una optimización de respuestas del diseño factorial. El programa determina las condiciones óptimas de las variables estudiadas para maximizar la deseabilidad compuesta de las tres respuestas que nos interesan: máximo rendimiento (Y), recuperación de celulosa (CR) y deslignificación (DL). La deseabilidad evalúa qué tan bien una combinación de variables satisface las metas que se definieron para las respuestas, y tiene un rango de cero a uno. Uno representa la situación ideal; cero indica que una o más respuestas están fuera de los límites aceptables. El optimizador de respuestas de Minitab calcula la deseabilidad. Se selecciona una ponderación (de 0.1 a 10) para determinar qué tan importante es lograr el valor objetivo. La deseabilidad compuesta es la media geométrica ponderada de las deseabilidades individuales para las respuestas. Para determinar la configuración óptima de las variables, Minitab maximiza la deseabilidad compuesta.

Este análisis nos permite seleccionar cinco condiciones de pulpa para ser caracterizadas y posteriormente acetiladas tanto por la vía tradicional (Fischer) como usando como medio de reacción el líquido iónico AMIMCl.

Las prioridades y las condiciones se determinaron como sigue:

- d. Máximo CR y/o Y
 - I. H_2SO_4 , 0.05M, 146°C, 15 minutos (H146)
 - II. AlCl_3 , 0.065M, 140°C, 15 minutos (Al140)
- e. Máximo CR y DL
 - IV. H_2SO_4 , 0.05M, 180°C, 15 minutos (H180)
 - V. AlCl_3 , 0.05M, 180°C, 15 minutos (Al180)
- f. Máximo DL y Y
 - VI. FeCl_3 , 0.05M, 180°C, 15 minutos (Fe180)

APÉNDICE B. ANÁLISIS TÉRMICOS DE LAS PULPAS ETANOSOLV

Las cinco pulpas seleccionadas fueron sometidas tanto a un análisis termogravimétrico como a un barrido calorimétrico diferencial. El análisis termogravimétrico se llevó a cabo con un equipo TGA Q500 de TA Instruments, donde las muestras se calentaron desde 0°C hasta 600°C con una velocidad de 10°C/min en una atmósfera de aire, y el análisis de calorimetría diferencial de barrido usando un equipo de TA Instruments DSC Q200 que calentó las muestras desde 0°C hasta 600°C con una velocidad de 10°C/min en una atmósfera de aire también.

Las curvas termogravimétricas para la biomasa original y las pulpas tratadas por etanosolv se presentan en la figura B.1. La degradación térmica se da en un proceso de tres etapas o pasos. El análisis termogravimétrico (TGA) nos permite visualizar simultáneamente a la celulosa, la hemicelulosa y la lignina. Cuando la descomposición térmica ocurre en una atmósfera de aire, el oxígeno provoca complejidades adicionales: aumenta la degradación del material a menores temperaturas, provoca la aparición de reacciones en fase gaseosa y a temperaturas altas, la pirólisis y la combustión coexisten (García-Maraver et al., 2013).

Los biopolímeros componentes de la fibra de nuestra biomasa están combinados a nivel celular, pero su comportamiento durante la degradación térmica es distinto, en la primera etapa se da la deshidratación del material, donde se produce vapor de agua. La mayor reducción en la masa en las muestras de encino se da entre los 180 y los 350°C. En ésta etapa, ha comenzado el deterioro de la hemicelulosa y ocurre la degradación de la recalcitrante lignina.

Para todas las fibras, la pérdida de humedad se observa aproximadamente a los 100°C, donde el agua y los compuestos volátiles son removidos. La hemicelulosa empieza a descomponerse a los 180°C ya que tiene una estructura amorfa y azarosa, en contraste a la de la celulosa. Las regiones cristalinas de la celulosa aumentan la estabilidad térmica de la biomasa en su totalidad. La lignina está compuesta de tres distintos tipos de unidades de benceno-propano que están complejamente asociadas/ entrecruzadas y tienen un alto peso molecular, esto hace que sea mucho más complicado que se degrade (García-Maraver et al., 2013; Yang et al., 2006).

La completa degradación de la hemicelulosa se alcanza a los 300°C aproximadamente, la degradación de la celulosa a los 350°C y finalmente se considera que la lignina se degrada lentamente entre los 250 y los 600°C (Poletto, Júnior, & Zattera, 2014).

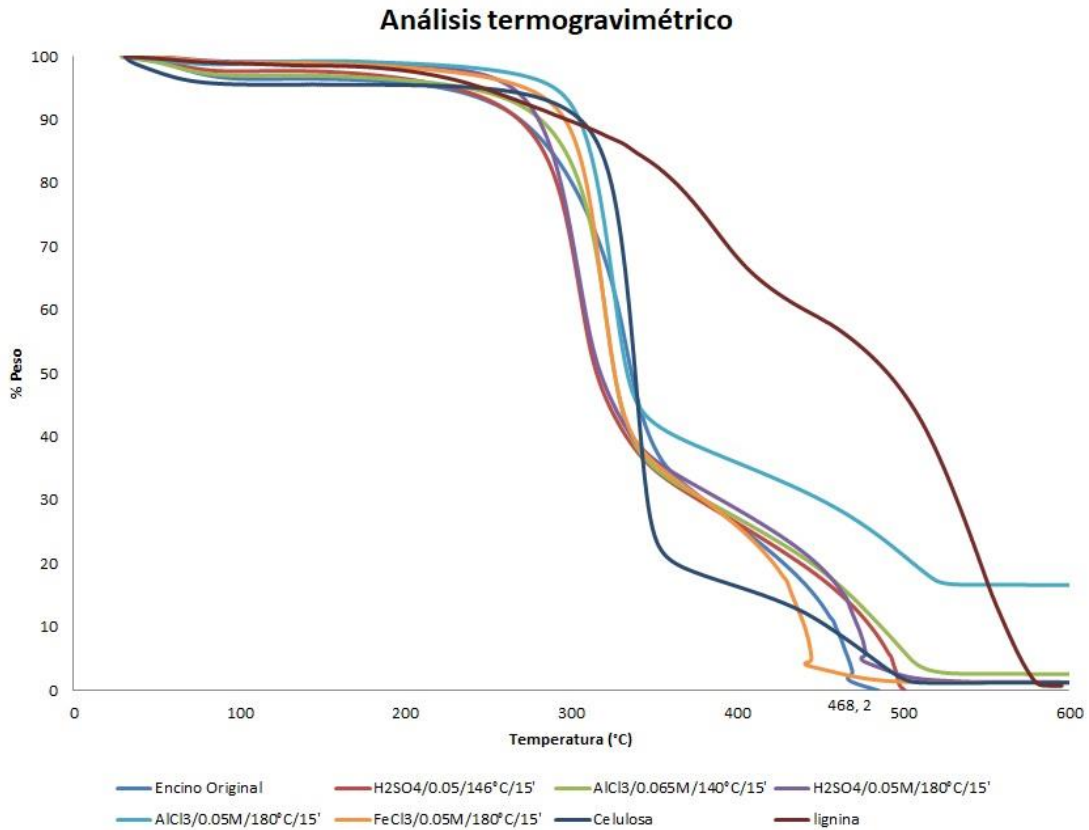


Figura B.1. Termograma de las pulpas etanosolv.

La temperatura de transición vítrea (T_g) de la fracción de celulosa se obtiene mediante un análisis calorimétrico diferencial de barrido (DSC), y los resultados se reportan en la tabla 4.3. La T_g de la biomasa original se calcula a los 59°C, la cual depende de la cristalinidad de la celulosa y el agua intramolecular. Existen reportes de T_g desde los 22°C cuando el contenido de agua es aproximadamente de un 7% hasta los 250°C para celulosa seca (Szczesniak, Rachocki, & Tritt-Goc, 2008). Cuando la humedad decrece, las interacciones entre las cadenas poliméricas incrementan, y por lo tanto la dureza del material. Cuando se lleva a cabo el tratamiento etanosolv, hay un evidente cambio en la T_g del material. La biomasa con mayores valores de recuperación de celulosa, tienen un mayor valor de T_g , esto debido a que la contribución de la celulosa es mayor y las cadenas de ésta biomoléculas son más susceptibles a interactuar entre ellas.

Tabla B.1. Temperaturas de transición vítrea (Tg)

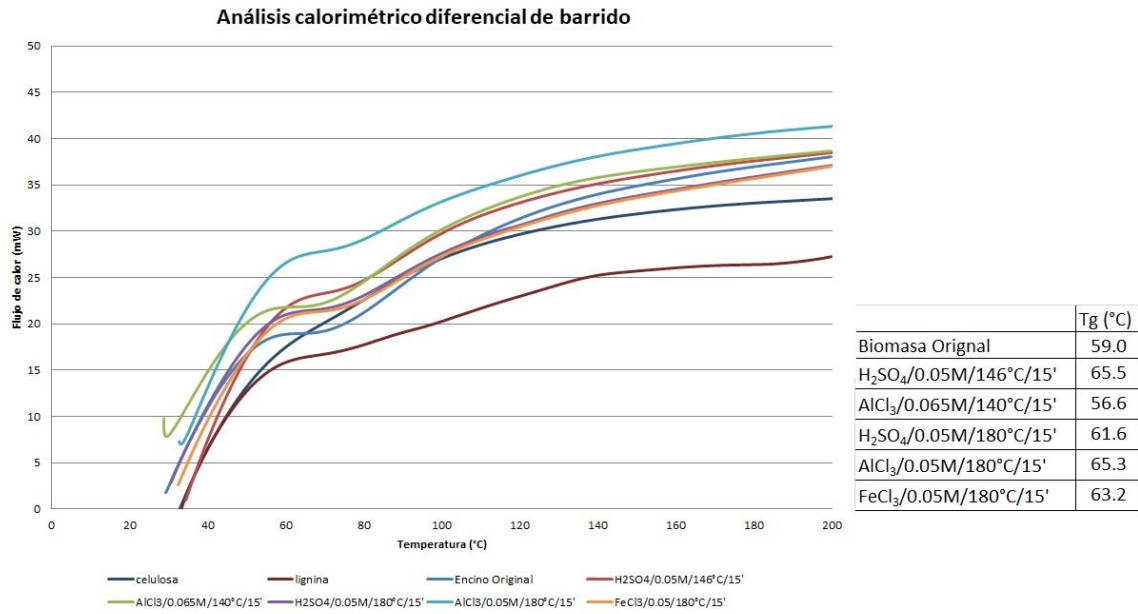


Figura B.2. Transiciones vítreas de las pulpas etanosolv

APÉNDICE C. SÍNTESIS DEL LÍQUIDO IÓNICO CLORURO DE 1-ALIL-3METILIMIDAZOLIO

La síntesis de líquidos iónicos se puede realizar generalmente en dos pasos: la formación de un catión deseado y el intercambio de anión necesario para formar el producto deseado, en la reacción el nucleófilo y el reactivo de alquilación tienen gran influencia en la velocidad de reacción. El nucleófilo en todas las reacciones de cuaternización es N-alquilimidazolio.

De esta manera, las síntesis de haluros de imidazolio se llevan a cabo al usar diferentes haluros de alquilo por medio de métodos convencionales donde varía el solvente, la temperatura, y el tiempo de reacción. El método convencional en la síntesis de haluros de imidazolio es mezclar N-alquilimidazolio en tolueno, el cual se añade a una solución de halogenuro de alquilo a temperatura ambiente, seguido de una agitación a 80°C durante 18 horas. El producto se obtiene por medio de una extracción o filtración para romper la materia sin reaccionar y el solvente. Posteriormente el líquido iónico se calienta al vacío para eliminar todos los compuestos orgánicos.

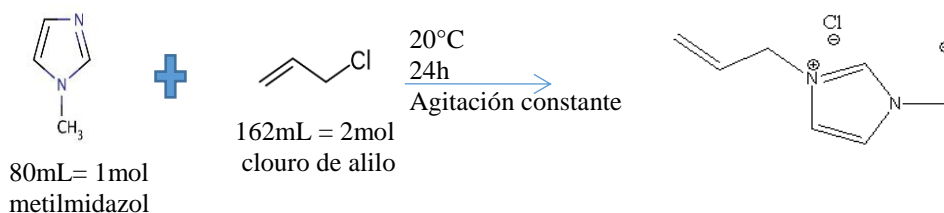


Figura C.1. Reacción de síntesis del AMIMCl.

Para sintetizar el LI [AMIM⁺][Cl⁻], en un matraz bola se agregó 1 mol de 1-metilimidazol y 2 moles de cloruro de alilo en proporciones estequiométricas una vez teniendo la mezcla de los dos compuestos se llevó a una temperatura de 200°C por 24 h en condiciones de reflujo. Pasadas las 24 horas se observó la presencia de dos fases, la fase de mayor viscosidad es el líquido iónico sintetizado. Para la purificación se separó todo el exceso de cloruro de alilo que quedó en la parte superior del matraz mediante evaporación a alto vacío. El líquido iónico presenta una característica viscosa de color ámbar.

Caracterización del líquido iónico

Una vez sintetizado el líquido iónico es necesario determinar su pureza. Para esto se hace un análisis de resonancia magnética nuclear (RMN) y espectrofotometría Infrarroja (FTIR) y un análisis calorimétrico y termogravimétrico (DSC y TGA).

Se analiza el LI en un espectro de resonancia magnética nuclear modelo (Eft-60, Anasazi instruments) donde se toma una 1mL de muestra disuelta en 1mL cloroformo deuterado para obtener los espectros de protón (H1-RMN) y Carbono 13 (C13-RMN) a 60 MHz.

Resonancia magnética nuclear (RMN)

El análisis por RMN nos permite comprobar que la síntesis del líquido iónico se ha dado de forma correcta y se compara con un espectro reportado en la literatura. Con el objetivo de determinar la estructura y trazas de contaminantes presentes en los líquidos iónicos se realizaron análisis cualitativos por resonancia magnética nuclear de ^1H 60MHz. se presentan los espectros protónicos ya que tanto el anión como el catión tienen grupos que poseen hidrógenos, presentando las diferentes bandas significativas de cada uno. Los espectros protónicos presentan trazas de contaminantes en pequeñas bandas, a pesar es fácil presenciar las bandas principales que conforman los diferentes grupos de la estructura del líquido iónico con facilidad. Los espectros se mostraron resultados similares a los obtenidos por Dembo D. (2013) y colaboradores, los cuales son los correspondientes a los líquidos iónicos [AMIM Cl] en el cual tenemos la misma molécula de cloruro de metileno la cual aparece con un pequeño desplazamiento hacia 4.3ppm (Dembo, 2013).

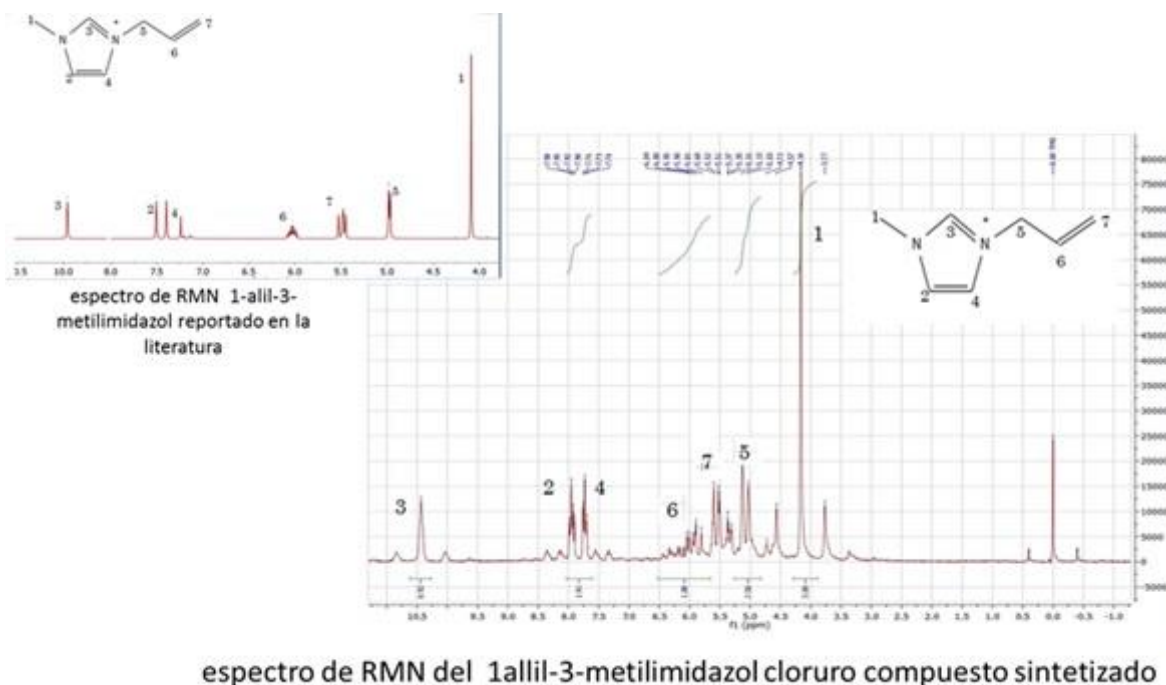


Figura C.2. Espectro ^1H -RMN obtenido en un equipo de 60MHz para el líquido iónico [AMIM][Cl]. 1-aliil,3-metilimidazol cloruro [Amim⁺][Cl]: RMN ^1H (60 MHz: CDCl_3) ppm: 4.09(2H, s, NCH_3), 4.98(2H, m, CH_2), 5.48(2H, m, CH_2), 6.0(2H, m, CH_2N), 7.4(2H, s, NCH), 7.51(2H, s, NCH), 9.96(1H, s, NCHN).

Espectrofotetría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Al analizar el líquido iónico sintetizado por FTIR muestra los picos característicos en: 3051cm^{-1} para el estiramiento C-H, 1646cm^{-1} para el estiramiento C=C del grupo alilo, 1571cm^{-1} la absorción del catión imidazolio, 1425cm^{-1} del doblamiento del enlace C-H y C=CH₂ y 1171cm^{-1} el doblamiento del enlace C-H del anillo imidazolio (Song et al., 2016). Por lo que podemos comprobar que la síntesis del AMIMCl se llevó a cabo exitosamente.

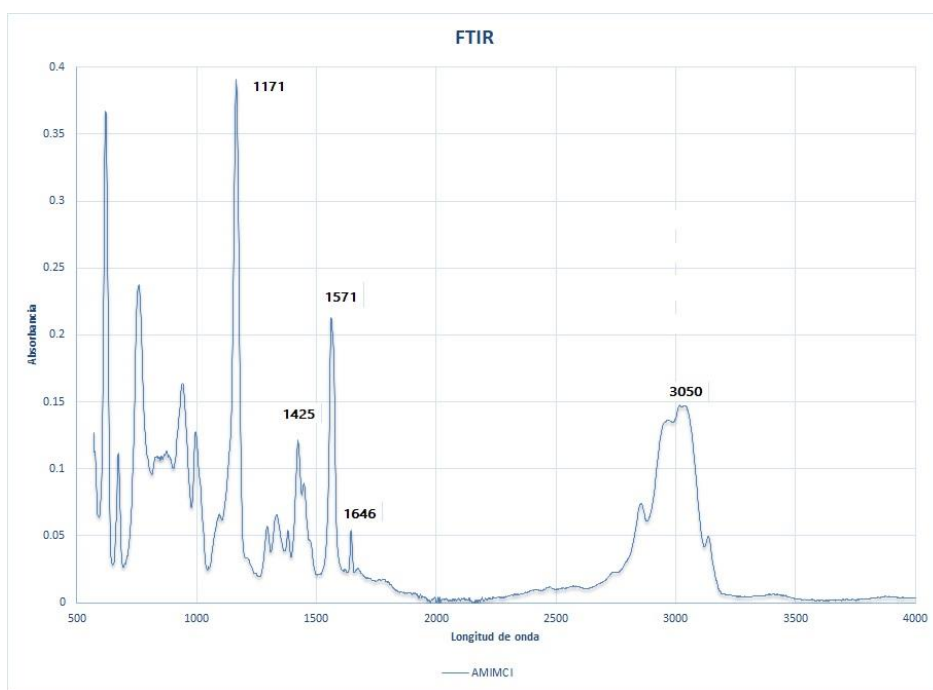


Figura C.3. Espectro FITR del AMIMCl sintetizado

Análisis térmicos (TGA/DSC)

Un análisis térmico tanto termogravimétrico como de barrido diferencial calor nos permiten comprobar la estabilidad térmica del líquido iónico por encima de los 200°C, por lo que tanto la disolución como la reacción de acetilación, que se llevan a cabo a 100°C no provocan cambios químicos en la composición del AMIMCl. Por otro lado, la gráfica del análisis termogravimétrico nos permite comprobar que no hay presencia de los reactivos cloruro de alilo y metilimidazolio, ya que ambos se descomponen antes de los 150°C.

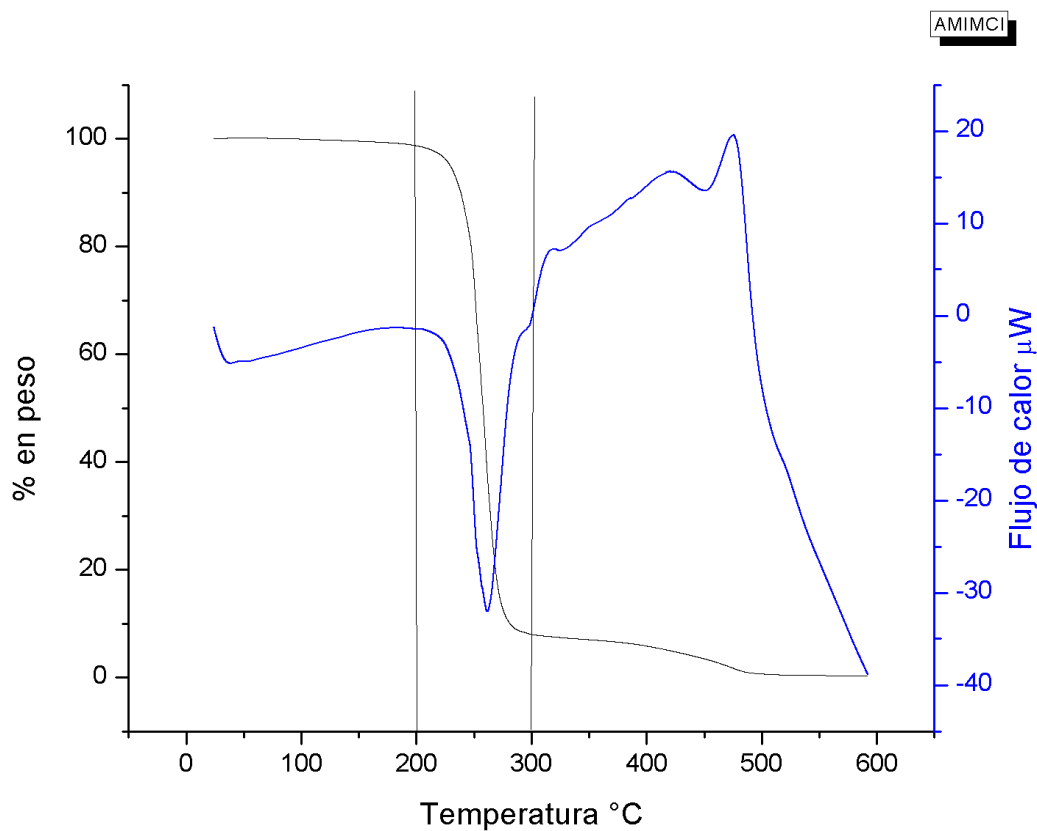


Figura. C.3. TGA/DSC del líquido iónico cloruro de 1-alil-3metilimidazolio

APÉNDICE D. CARACTERIZACIÓN DE LAS PULPAS ETANOSOLV ACETILADAS

Proceso de selección del par solvente-no solvente para las reacciones de acetilación.

Las cinco pulpas seleccionadas de la optimización del tratamiento etanosolv, se someten a dos vías alternas de acetilación, la acetilación tradicional o Fischer y la acetilación en el líquido iónico AMIMCl. En la acetilación usando el líquido iónico como solvente, se hicieron ensayos con distintas relaciones molares de anhídrido acético y unidades de anhidro-glucosa (AGU's), la relación reportada como óptima para celulosa deslignificada es de 5:1, sin embargo, para probar la teoría de que esta relación resultaba insuficiente se llevó a cabo una relación mayor (19:1).

Una vez acetilada la celulosa es importante encontrar el par antisolvente-solvente adecuados para separarla en la mayor medida posible de la celulosa, la lignina y poder recuperar el líquido iónico, en el siguiente cuadro se mencionan algunos autores y los métodos utilizados para lo anteriormente descrito.

En los primeros ensayos de acetilación, no se obtuvo una cantidad suficiente de material acetilado, lo cual en un principio se pensó se debía a la combinación solvente – antisolvente seleccionada, por lo que se llevaron a cabo pruebas con triacetato de celulosa comercial (TAC), lignina organosolv comercial y celulosa comercial (Papel filtro Whatmann), los resultados me muestran en las tablas D.1 y D.2

Tabla D.1. Selección de solvente.

0.1g de polímero	Solvente	Mililitros	Apariencia
TAC	Cloruro de metileno	4	Gel
TAC	Cloroformo	5	Se disuelve
TAC	Acetona	5	Gel
TAC	DMSO	5	No se disuelve
Lignina	Cloruro de metileno	5	Sólidos dispersos
Lignina	Cloroformo	5	Sólidos dispersos
Lignina	Acetona	3	Re-precipita
Lignina	DMSO	2	Líquido homogéneo
Celulosa	Cloruro de metileno	5	No se disuelve
Celulosa	Cloroformo	5	No se disuelve
Celulosa	Acetona	5	No se disuelve
Celulosa	DMSO	5	Gel

Tabla D.2. Selección del antisolvente.

0.1 g de polímero	Solvente	Antisolvente	mililitros	Recuperación	Apariencia
TAC	Cloruro de metileno	Agua	3	99.9%	Película
TAC	Cloruro de metileno	Metanol	3	93.4%	Película
TAC	Cloruro de metileno	Etanol	3	99.1%	Película
TAC	Cloruro de metileno	Acetonitrilo	10	83.4%	Película

Una vez realizadas las pruebas de solubilidad, se decide usar metanol para precipitar el material acetilado de la mezcla resultante de las reacciones de acetilación por su facilidad para evaporarlo y recuperarlo. Posteriormente para disolver y filtrar aquel material no acetilado que pueda seguir asociado al precipitado, se usa cloruro de metileno, que no disuelve ni a la lignina ni a la celulosa, para entonces removerlas mediante filtración y poder formar las películas.

Formación de películas por inmersión – precipitación.

En las figuras D.1. y D.2 observamos los ensayos de formación de películas por inmersión – precipitación.

Los materiales acetilados se disolvieron en dioxano a un 14%, Saucedo, T. (2012) reporta al dioxano como el mejor solvente para la biomasa acetilada para la formación de películas por inmersión precipitación, se hicieron pruebas con las pulpas acetiladas y se presentó un fenómeno en el cual al contacto con agua a 3°C (antisolvente reportado para el proceso) la película se fractura haciendo evidente la presencia de un componente afín al agua en todas las pulpas con excepción de la pulpa proveniente del tratamiento etanosolv catalizado con ácido sulfúrico 0.05M a 180°C y 15 minutos de tiempo de contacto.



Figura. D.1. Pulpas acetiladas disueltas en dioxano al 14%, en contacto con agua después del casting sobre una placa de vidrio.



Figura. D.2. Pulpa proveniente del tratamiento etanosolv catalizado con ácido sulfúrico 0.05M a 180°C y 15 minutos, acetilada y disuelta en dioxano al 14%, en contacto con agua después del casting sobre una placa de vidrio.

Solo se obtuvo una película la cual resultó muy frágil para ser sometida a pruebas mecánicas, por lo que solo se caracterizan aquellas formadas por el método de evaporación-precipitación.

Cálculo del grado de acetilación por titulación.

Para determinar el contenido de éster y el grado de sustitución se sigue la metodología de Kelley y Puleo (Cándido, 2008). A 0.1g de material acetilado se agregan 5mL de etanol 98% puro y 5mL de NaOH 0.25M, se deja reposar por 24 horas y se adicionan 10mL de HCl 0.25M, después de 30 minutos se titula con NaOH 0.25M usando fenolftaleína como indicador y se calcula el contenido porcentual de éster con la siguiente ecuación:

$$\%CE = \frac{\{(V_{bi} + V_{bt}) * M_b - (V_a * M_a)\} * M * 100}{m_{ac}}$$

Donde

V_{bi} : volumen de NaOH agregado

V_{bt} : volumen de NaOH de la titulación

M_b : molaridad del NaOH

V_a : volumen de HCl

M_a : molaridad del HCl

M : peso molecular del grupo acetilo

m_{ac} : peso de la muestra

Para determinar que efectivamente el material se ha acetilado, se sigue la metodología de Kelley-Puleo, descrita en el apartado tal de este trabajo para calcular el contenido porcentual de éster y el grado de sustitución.

En la tabla D.3. podemos observar que se obtienen valores por debajo de un grado de sustitución de dos para la mayor parte de las pulpas acetiladas, incluso para las muestras comerciales, lo que nos hace pensar que el material comercial que usamos como referencia es un diacetato de celulosa en vez de un triacetato. Es interesante además observar que no hay una relación directa entre el incremento de anhídrido acético en las acetilaciones en el AMIMCl y el incremento en el contenido de éster, el valor de sustitución se mantiene igual o incluso disminuye, con excepción a los catalizados con el cloruro de hierro, lo que nos hace pensar que una mayor cantidad de anhídrido acético no garantiza una mayor acetilación. En el caso de las pulpas acetiladas por Fischer, aquellas catalizadas con el cloruro de aluminio son las que presentan un mayor grado de sustitución, sin sobrepasar un valor de 2.0, lo que las clasifica como diacetato y no triacetato de celulosa.

Tabla D.3. Resultados del ensayo de Kelley-Pulleo para determinar el contenido de éster y el grado de sustitución (DS)

Muestra	%CE	DS	Muestra	%CE	DS
TAC	33.36	1.4	H180 5:1	12.52	0.4
MAC	40.7	1.9	H180 19:1	7.17	0.2
Al140 5:1	48.4	2.5	H180 Fischer	34.02	1.4
Al140 19:1	27.16	1.0	Al180 5:1	31.6	1.3
Al140 Fischer	38.9	1.7	Al180 19:1	29.96	1.2
H146 5:1	30.85	1.2	Al180 Fischer	42.18	2.0
H146 19:1	31.17	1.2	Fe180 5:1	11.32	0.3
H146 Fischer	21.89	0.8	Fe180 19:1	27.56	1.0
			Fe180 Fischer	25.17	0.9

Candido y colaboradores (2017), acetilan celulosa extraída del bagazo de caña y determinan el grado de sustitución con la misma metodología de Kelley-Pulleo, mencionan que un paso clave para obtener un alto grado de sustitución es la deslignificación de la biomasa, por lo que pasa por un proceso alcalino seguido de otro ácido, resultando en valores de hasta 2.52 y un contenido porcentual de éster de hasta 43.50%.

La lignina compite con la celulosa con los reactivos de la acetilación y por consecuencia, un contenido alto de lignina en la biomasa decrece la eficiencia del proceso de acetilación de la celulosa, el que la cadena de celulosa se encuentre accesible, a consecuencia de una baja viscosidad, permite que el anhídrido acético tenga mayor contacto con grupos OH de la celulosa. (Cándido, 2017).

Lo anterior nos lleva a concluir que los valores superiores de contenido de éster y por lo tanto los valores de DS en las pulpas acetiladas se deben a la acetilación de la lignina.

Análisis por FTIR de las pulpas acetiladas.

Los espectros de la pulpa antes y después de los procesos de acetilación (Fischer, en líquido iónico con proporción 5:1 de anhídrido acético y AGU y en líquido iónico con proporción 19:1 de anhídrido acético y AGU) presentan bandas en 1033 cm^{-1} por el estiramiento del enlace C-O de la holocelulosa y la lignina, 2890 y 3474 cm^{-1} , asignados a las vibraciones de estiramiento del enlace C-H y la

vibración del grupo OH respectivamente, las bandas en 1600, 1515, 1460 y 1423 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones del esqueleto aromático de la lignina, 3400 cm^{-1} asignado a los grupos metil y metileno, 1260 cm^{-1} y 1220 cm^{-1} asignados a la vibración del enlace C-H y del enlace C-O-C respectivamente de las unidades de guaiacil de la lignina, y 1330 cm^{-1} correspondiente a los enlaces C-O y C-C de las unidades de siringil en la lignina, 1728 cm^{-1} está atribuido al estiramiento de los enlaces C-O de los anillos aromáticos, 1515 cm^{-1} atribuido al enlace C-C de los anillos aromáticos de la lignina (Meireles et al., 2010).

El cambio estructural de la fibra tratada se confirma con la aparición de tres nuevas bandas características del grupo acetilo, 1740 cm^{-1} del enlace carbonilo C=O y otras dos en 1366 y 1215-1230 cm^{-1} del enlace C-H en $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$ y el estiramiento del grupo acetilo C-O (Olaru et al., 2011).

En el caso de nuestra biomasa es importante hacer notar que la presencia de la lignina y hemicelulosa puede impedir el acceso de las moléculas de anhídrido acético a los grupos hidroxilos de la celulosa y que además la lignina puede esterificarse en la misma reacción (El Boustani, Brouillette, Lebrun, & Belfkira, 2015.).

Al acetilarse la lignina, aparecen nuevas bandas en 1740, 1762 y 1200 cm^{-1} , correspondientes a los enlaces éster alifáticos, éste fenólicos y el enlace C-O-C de los grupos aromáticos acetilados, respectivamente, lo que comprueba la esterificación exitosa de la lignina (Xiaohong Zhao et al., 2017).

Una banda en 1818-1751 cm^{-1} puede indicar o no, la presencia de anhídrido acético sin reaccionar y una banda en 1711 cm^{-1} , la presencia de ácido acético, subproducto de la reacción de acetilación (El Boustani et al., 2015). En el presente trabajo, dichas bandas no aparecen, evidenciando un buen lavado de los materiales.

En las figuras D.3. a D.7., observamos un comparativo de los espectros para la pulpa tratada por etanosolv tanto antes como después de la acetilación. Se señalan las bandas que indican la acetilación tanto de la celulosa (1740, 1366 y 1215-1230 cm^{-1}) como de la lignina (1762, 1740 y 1200 cm^{-1}). En los espectros de las pulpas no se presentan ninguna de estas 5 bandas características, en los espectros de las pulpas acetiladas en el líquido iónico se presentan las 5 bandas, evidenciando que tanto la celulosa como la lignina se acetilan. Finalmente, en el espectro de la pulpa acetilada por Fischer, se presentan solo las tres bandas características de la acetilación de la celulosa, la lignina sigue presente en la pulpa, pero no se esterifica.

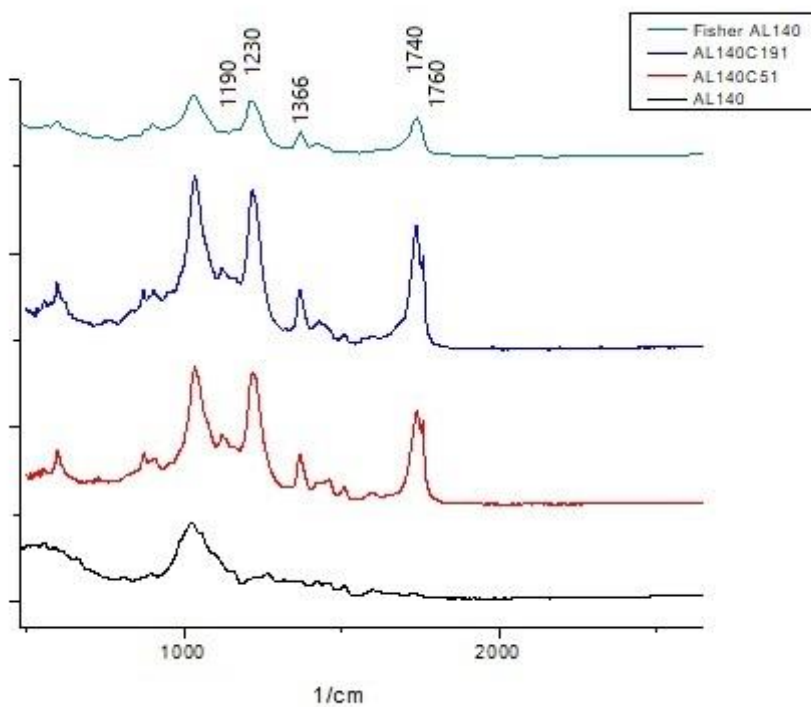


Figura D.3. Espectro comparativo entre la pulpa etanosolv AL140, y las acetilaciones por el método Fischer y en el AMIMCl en ambas proporciones (5:1 y 19:1)

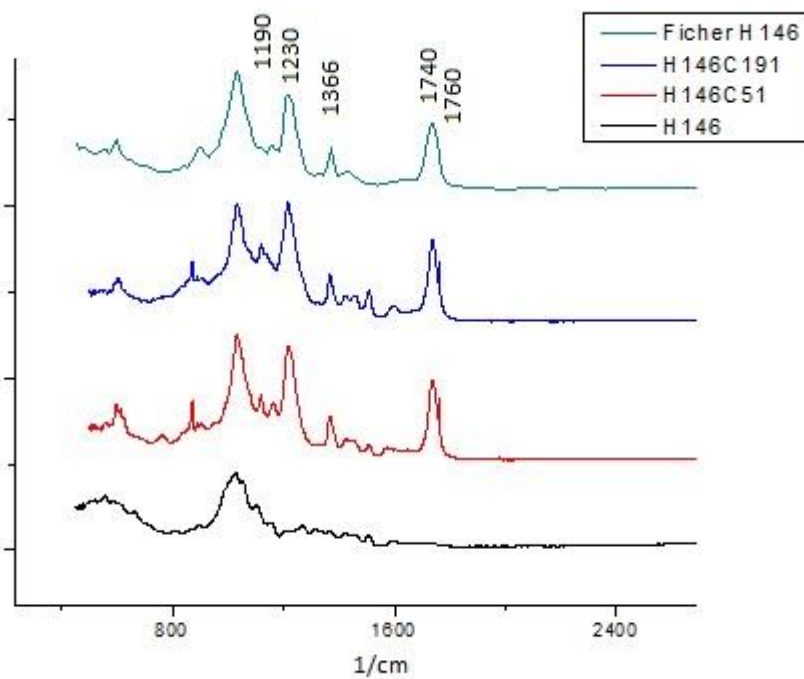


Figura D.4. Espectro comparativo entre la pulpa etanosolv H146, y las acetilaciones por el método Fischer y en el AMIMCl en ambas proporciones (5:1 y 19:1)

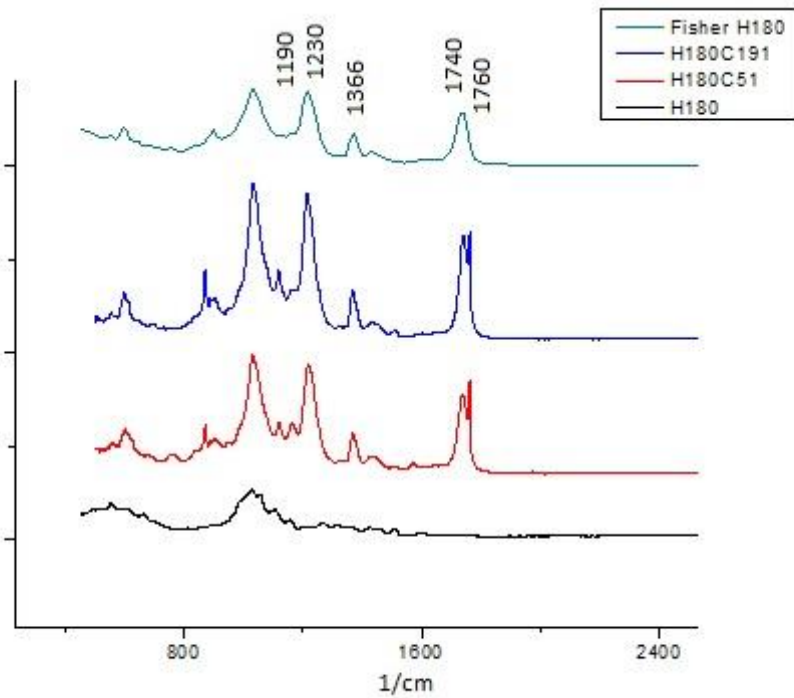


Figura D.5. Espectro comparativo entre la pulpa etanosolv H180, y las acetilaciones por el método Fischer y en el AMIMCl en ambas proporciones (5:1 y 19:1)

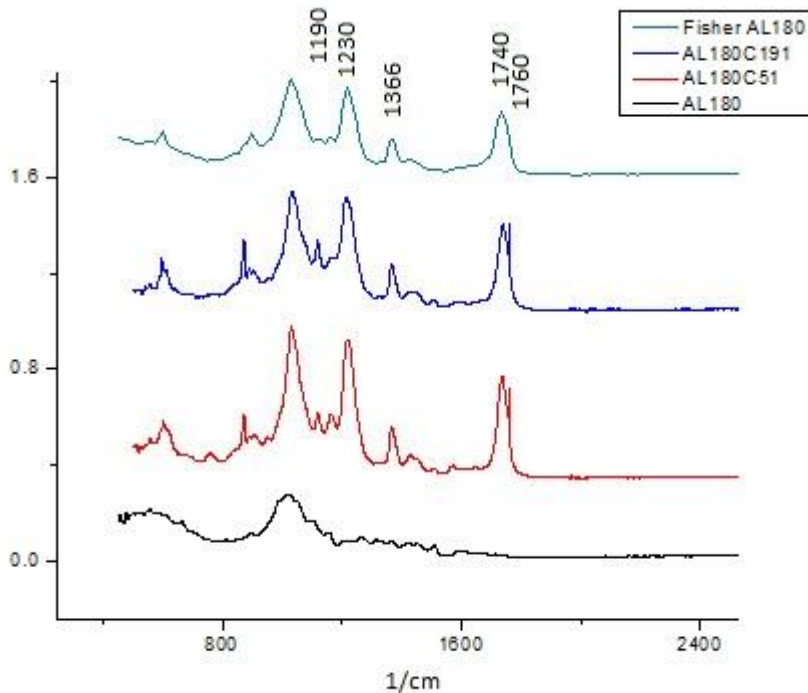


Figura D.6. Espectro comparativo entre la pulpa etanosolv A1180, y las acetilaciones por el método Fischer y en el AMIMCl en ambas proporciones (5:1 y 19:1)

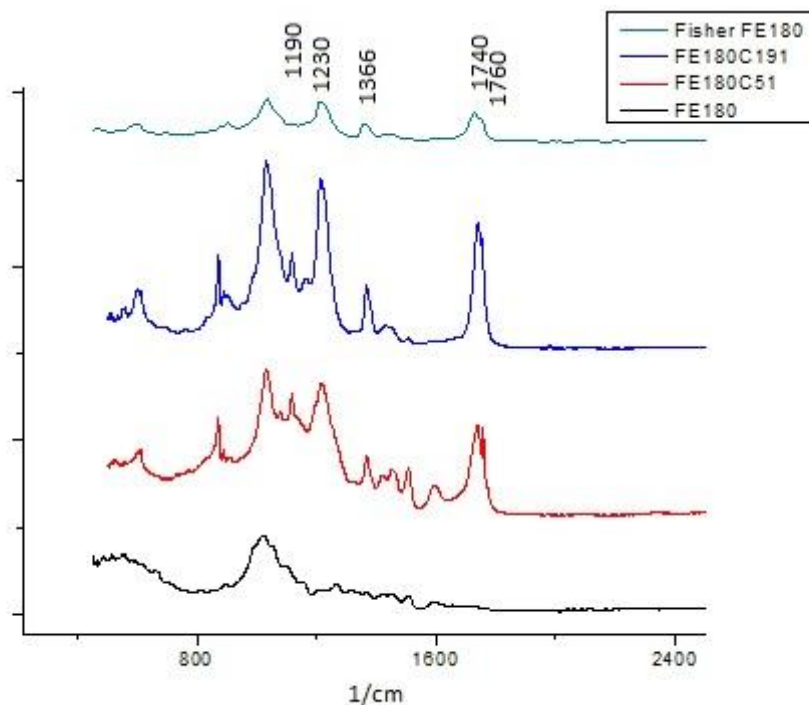


Figura D.7. Espectro comparativo entre la pulpa etanosolv Fe180, y las acetilaciones por el método Fischer y en el AMIMCl en ambas proporciones (5:1 y 19:1)

Análisis por XRD de las pulpas acetiladas.

La mayor parte de los estudios estructurales de los acetatos de celulosa se enfocan en el triacetato de celulosa (TAC). El TAC es semi cristalino y tiene dos estructuras polimorfas el TAC I y el TAC II, éste último es el que ha analizado Roche (1978). El centro internacional de datos de difracción (ICDD) tiene un proyecto para coleccionar datos de difracción para estudiar el polimorfismo y cristalinidad de los acetatos de celulosa. Fawcett (2013) publicó un resumen técnico que contiene difractogramas de celulosa de acetato y una muestra comercial con un DS de 2.5 se muestra en la figura D.8. donde se identifican tres transiciones cristalinas con una señal amorfa de fondo. La debilidad en la intensidad de éstas transiciones se debe a un bajo grado de cristalinidad del diacetato de celulosa. (Bao, 2015)

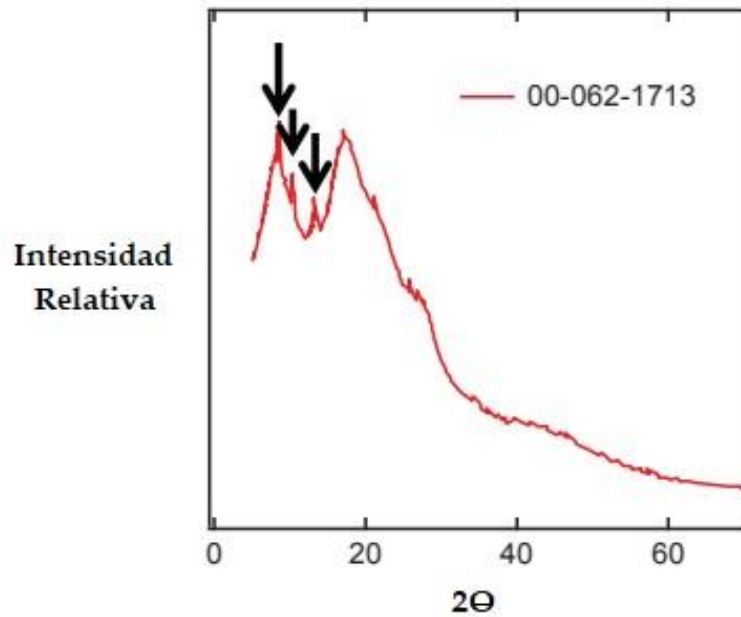


Figura D.8. Transiciones cristalinas características del triacetato de celulosa.

En el espectro de XRD los picos característicos de la celulosa sin funcionalizar se encuentran en 14.5° , 16° , 22.5° y 33.5° asignados a los planos de difracción 101, 101, 002 y 040 respectivamente. En el material acetilado decrecen y se ensanchan los picos en 14.5° , 16° y 22.5° mientras que el pico en 33.5° desaparece, esta reducción en la cristalinidad se debe a la sustitución de los grupos hidroxilos por grupos acetilos. Se observan nuevos picos entre 5° y 12° los cuales se citan como característicos de la semicristalinidad de la celulosa acetilada. (X. Sun et al., 2013)

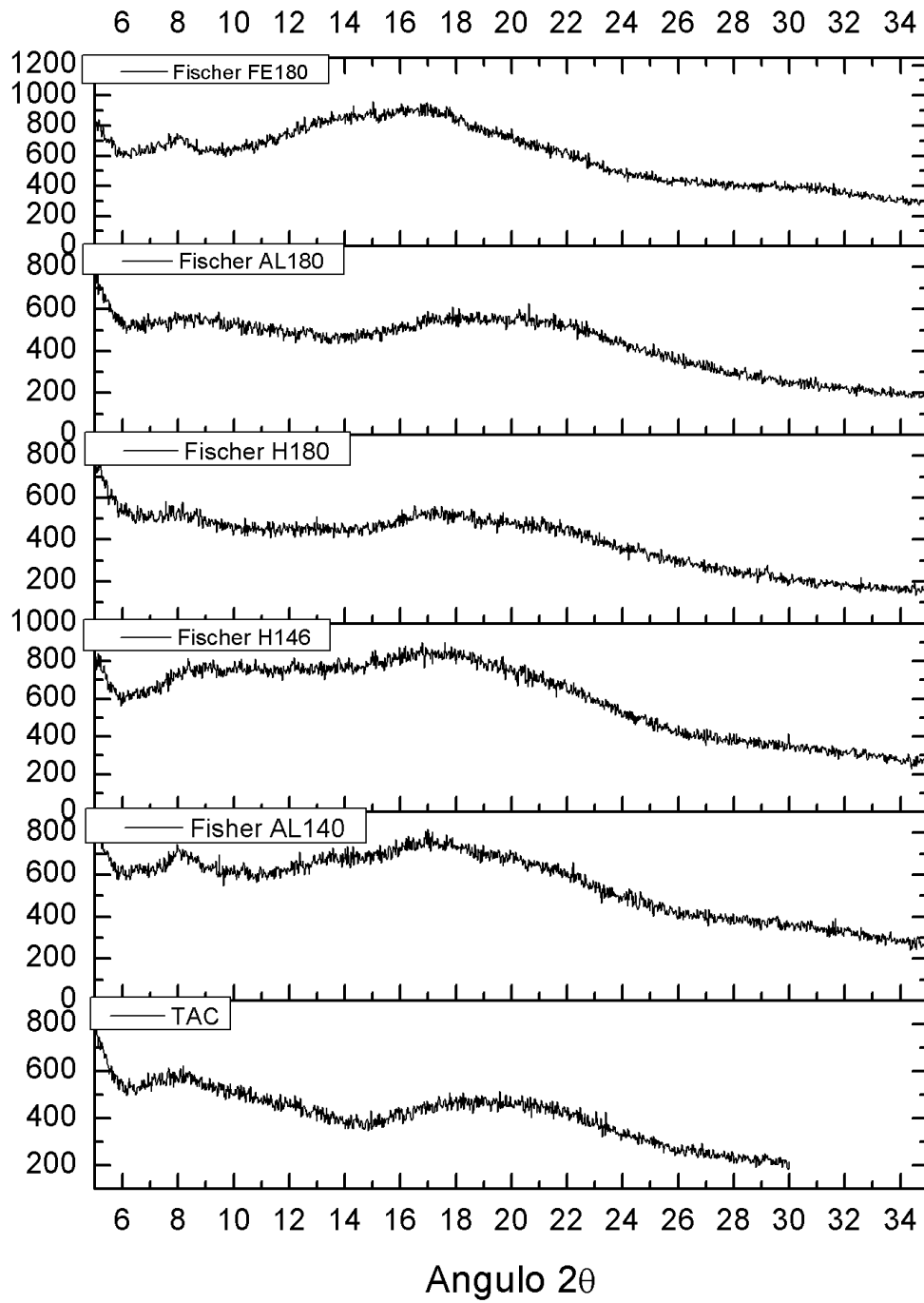


Figura D.9. Difractogramas de las pulpas acetiladas por Fischer comparadas con el triacetato de celulosa comercial (TAC)

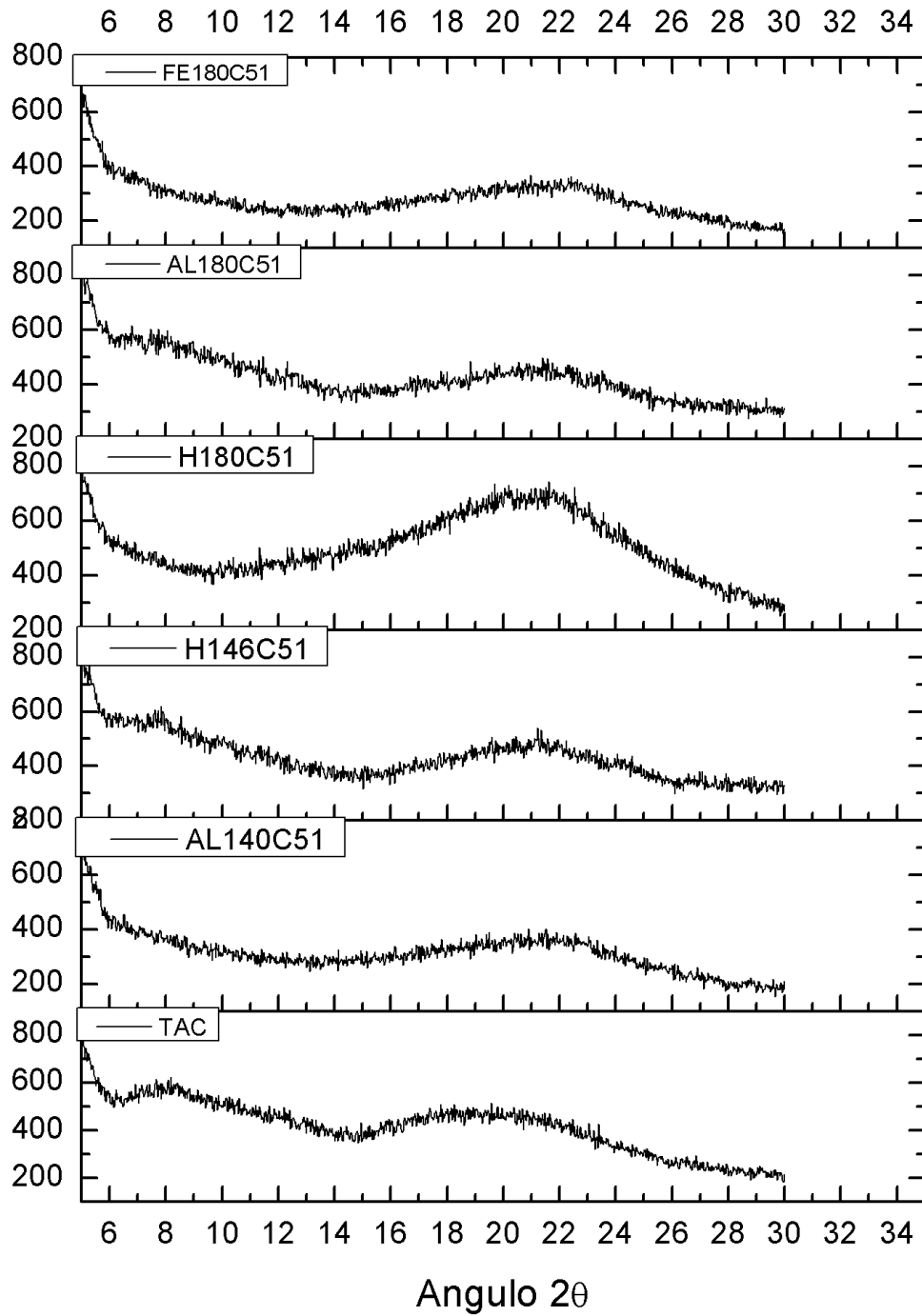


Figura D.10. Difractogramas de las pulpas acetiladas en el AMIMCl con una relación 5:1 de anhídrido acético: AGU, comparadas con el triacetato de celulosa comercial (TAC)

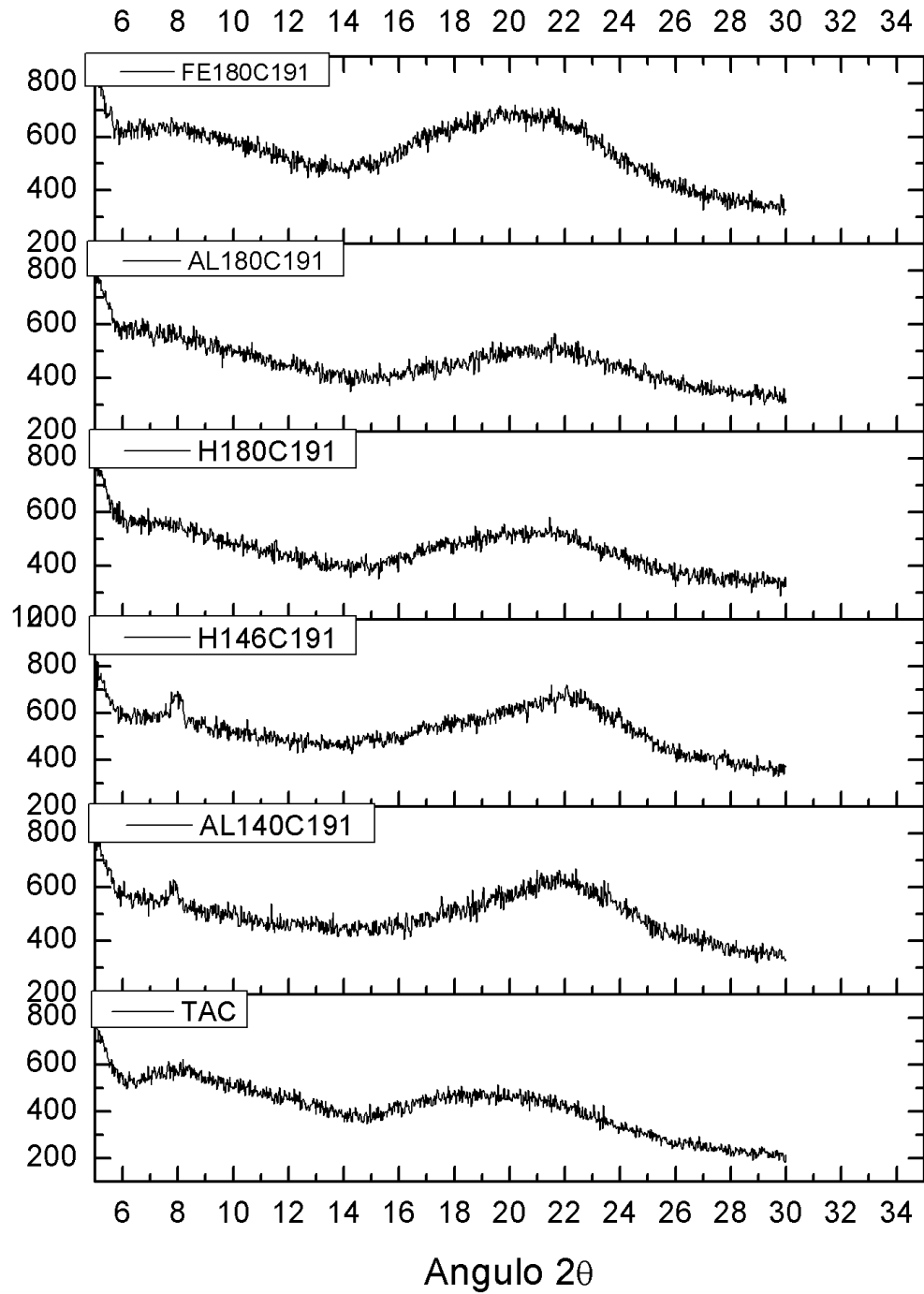


Figura D.11. Difractogramas de las pulpas acetiladas en el AMIMCl con una relación 19:1 de anhídrido acético: AGU, comparadas con el triacetato de celulosa comercial (TAC)

Análisis Termogravimétricos para las pulpas acetiladas

La complejidad de los materiales acetilados se ve reflejada en el análisis termogravimétricos, sabemos por lo reportado en la literatura, que característicamente la lignina se descompone de manera escalonada en un proceso largo a partir de los 150°C, y al graficar el cambio de la masa con respecto a la temperatura (la primera derivada) presenta 4 picos, el máximo a los 338°C, esto nos indica a que a los 338°C se pierde masa con mayor razón con respecto al cambio de la temperatura. También se reporta en la literatura que una vez que la lignina se acetila, el termograma presenta solo 3 picos y el máximo se presenta a los 362°C. Por otro lado, la celulosa acetilada comercial tiene una mayor estabilidad térmica, empieza a degradarse en una franja entre los 280 y los 370°C cuando la celulosa es cristalina y esta reportado que el termograma para el acetato de celulosa comercial, el cual presenta solo 2 picos y el máximo se encuentra a los 371°C, temperatura que está por encima de la lignina y la lignina acetilada (Cao et al., 2007; Jeong et al., 2012; Xiaohong Zhao et al., 2017). La estabilidad térmica es mayor para las pulpas acetiladas en el método Fischer y para todos los casos es evidente que la presencia de la lignina altera los perfiles de pérdida de peso (Xiaohong Zhao et al., 2017), los termogramas se presentan en las figuras D.12. a D.16.

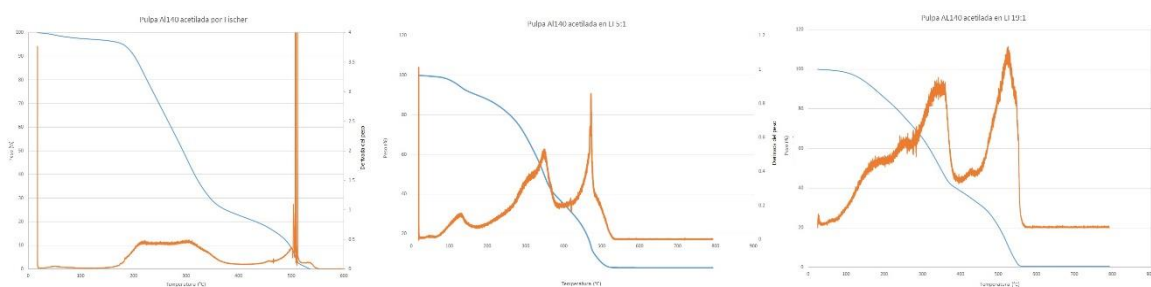


Figura. D.12. Análisis termogravimétricos, % pérdida de peso y primera derivada de las pulpa A1140 acetilada por Fischer, en LI con una relación 5:1 anhídrido acético:agua y en LI con una relación 19:1 anhídrido acético:agua.

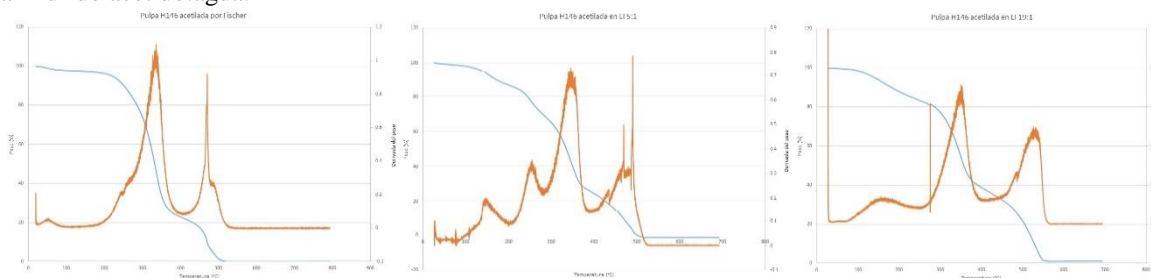


Figura. D.13. Análisis termogravimétricos, % pérdida de peso y primera derivada de las pulpa H146 acetilada por Fischer, en LI con una relación 5:1 anhídrido acético:agua y en LI con una relación 19:1 anhídrido acético:agua.

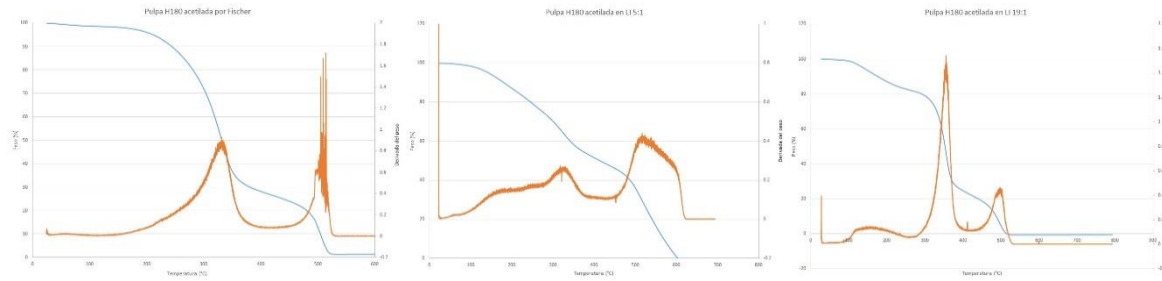


Figura. D.14. Análisis termogravimétricos, % pérdida de peso y primera derivada de las pulpa H180 acetilada por Fischer, en LI con una relación 5:1 anhídrido acético:agua y en LI con una relación 19:1 anhídrido acético:agua.

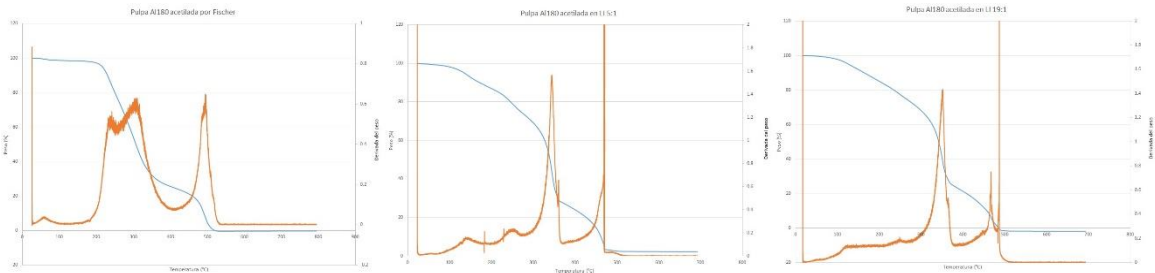


Figura. D.15. Análisis termogravimétricos, % pérdida de peso y primera derivada de las pulpa A1180 acetilada por Fischer, en LI con una relación 5:1 anhídrido acético:agua y en LI con una relación 19:1 anhídrido acético:agua.

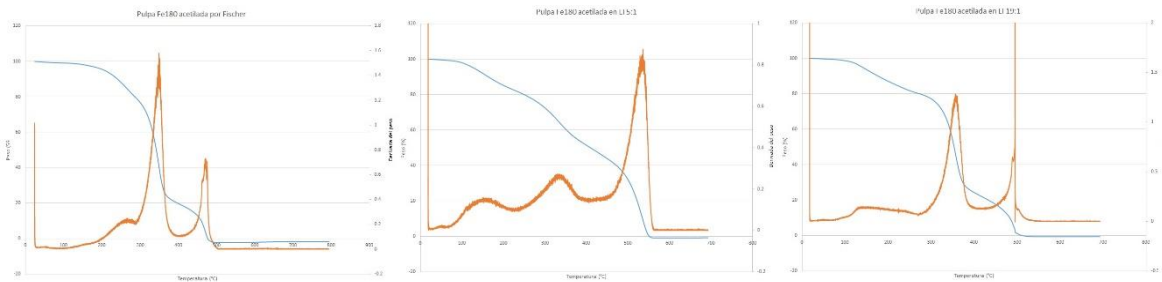


Figura. D.16. Análisis termogravimétricos, % pérdida de peso y primera derivada de las pulpa Fe180 acetilada por Fischer, en LI con una relación 5:1 anhídrido acético:agua y en LI con una relación 19:1 anhídrido acético:agua.

Como los rangos en los que se da la degradación de las tres especies (lignina, lignina acetilada y celulosa acetilada) es muy similar, las curvas de pérdida de peso de las especies se traslapan y el análisis termogravimétrico no es concluyente para los propósitos de este trabajo de investigación.

Cálculo de Tg por DSC para las pulpas acetiladas

En este estudio se encontró que la lignina comercial sin acetilar presenta una Tg de 133°C y las películas acetiladas por el método Fischer solo dos muestran una Tg entre 128 y 137°C, lo cual coincide con la presencia de lignina sin acetilar en el material y según Kamide y Saito (1985), se debe a que la celulosa acetilada tienen un grado de sustitución menor a 1.75. Además, se encontró una Tg de 193°C para el triacetato de celulosa comercial (TAC) y las películas acetiladas en el AMIMCl presentan una Tg entre 142 y 168°C una transición intermedia entre la reportada para la lignina

acetilada y la celulosa acetilada por lo que podemos suponer que los materiales acetilados interactúan.

Los resultados de los análisis por DSC se muestran en las figuras D.17. a D.19. y se resumen en la tabla D.4.

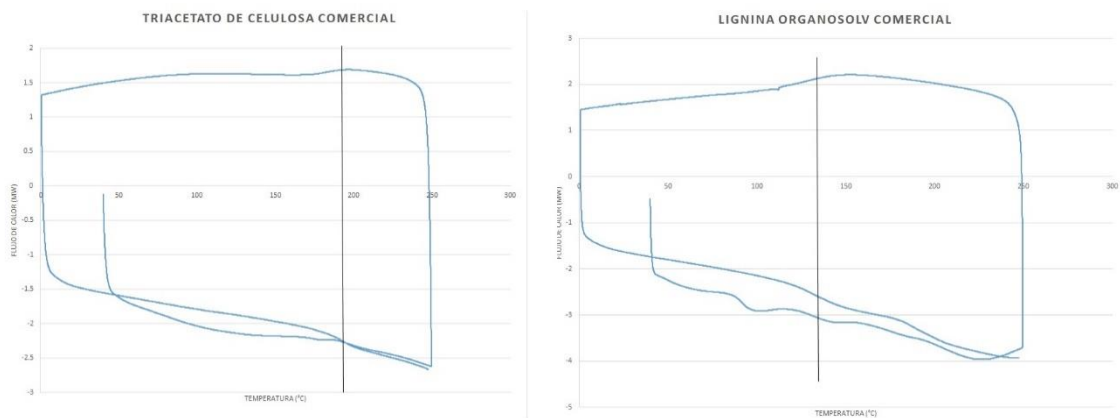


Figura D.17. Análisis DSC para determinar T_g para el TAC y la lignina organosolv, ambos comerciales

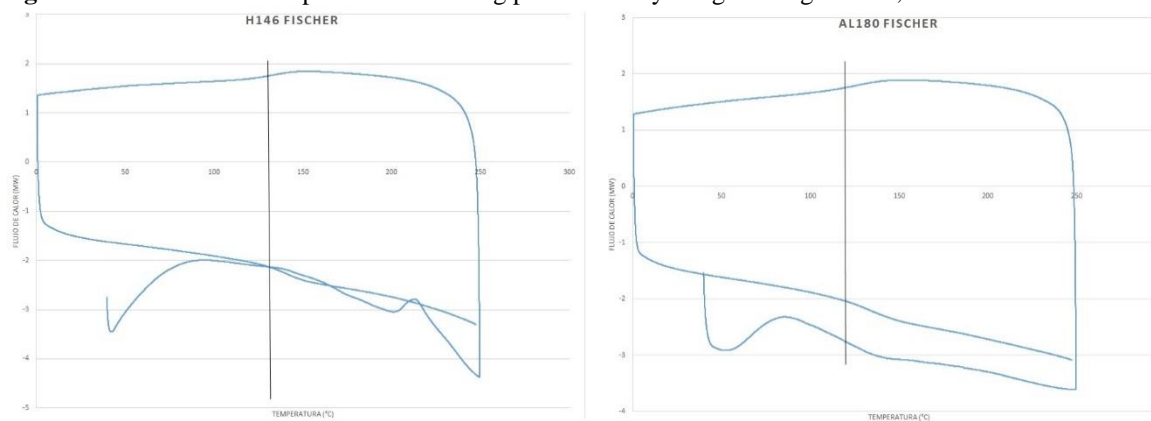


Figura D.18. Análisis DSC para determinar T_g para las pulpas acetiladas por Fischer (en las pulpas restantes: A1140, H180 y Fe180 no se observaron transiciones que pudieran atribuirse a una transición vítrea).

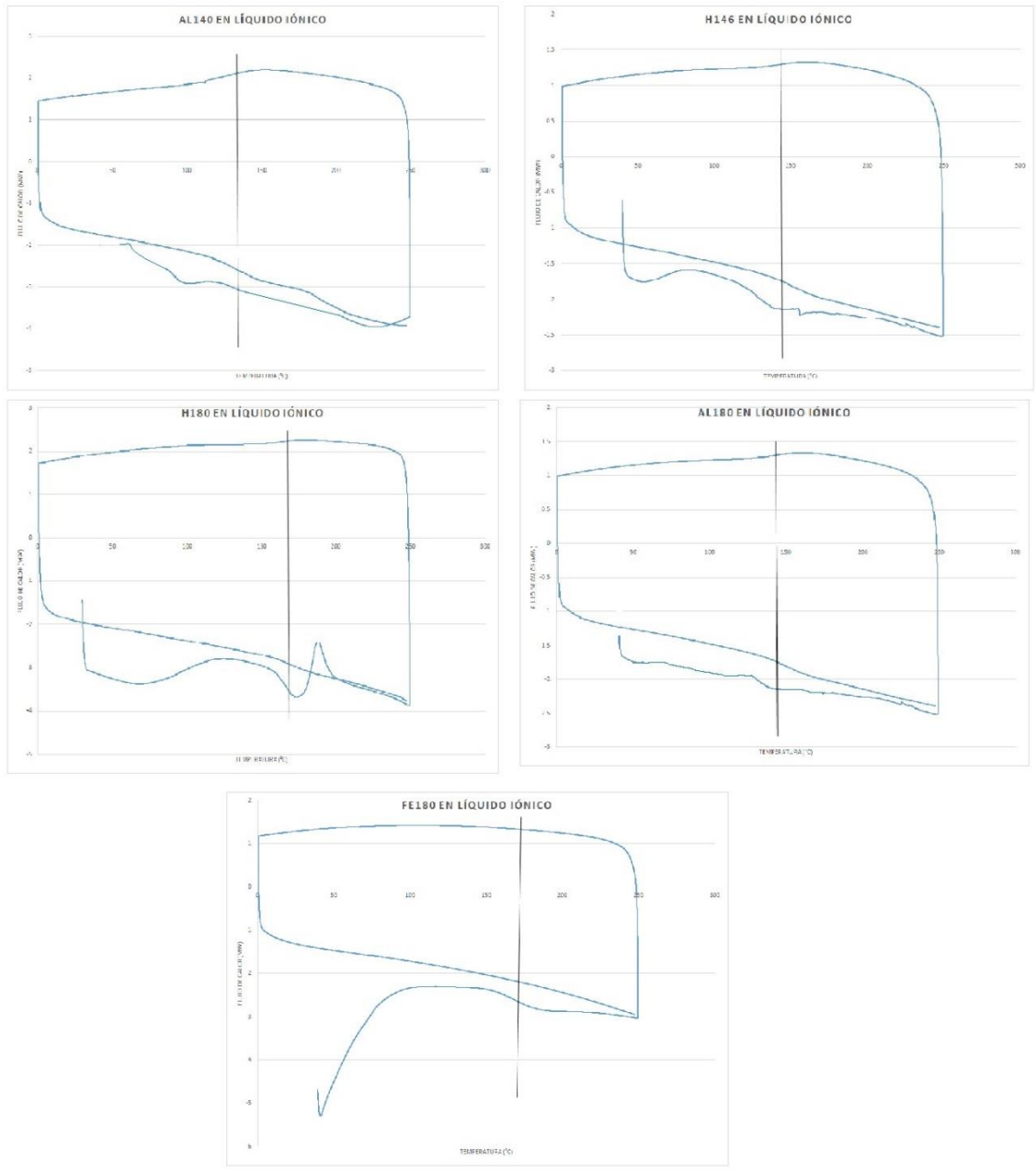


Figura D.18. Análisis DSC para determinar Tg para las pulpas acetiladas en el líquido iónico AMIMCl

Tabla D.4. Temperaturas de transición vítrea.

Muestra	Tg (°C)
TAC comercial	193
Pulpa etanosolv: AlCl₃/0.065M/140°C/15'	
Acetilada en AMIMCl	145.3
Acetilada por Fischer	Ninguna
Pulpa etanosolv: H₂SO₄/0.05M/146°C/15'	
Acetilada en AMIMCl	150.1
Acetilada por Fischer	128.4
Pulpa etanosolv: H₂SO₄/0.05M/180°C/15'	
Acetilada en AMIMCl	167.4
Acetilada por Fischer	Ninguna
Pulpa etanosolv: AlCl₃/0.05M/180°C/15'	
Acetilada en AMIMCl	146.4
Acetilada por Fischer	137.1
Pulpa etanosolv: FeCl₃/0.05M/180°C/15'	
Acetilada en AMIMCl	142
Acetilada por Fischer	Ninguna

Análisis topográfico de las pulpas acetiladas por AFM

Mediante esta técnica se obtuvieron las imágenes topográficas de las películas del material acetilado, un ejemplo se observa en las figuras D.20. a D.24. donde se comparan las superficies del TAC comercial, las películas formadas con la pulpa tratada por etanosolv acetiladas tanto por el método de Fisher como en el líquido iónico con dos relaciones de anhídrido acético a unidades de anhidroglucosa (AGUs) distintas: de 5 a 1 y de 19 a 1. La intensidad de color en la micrografía muestra el perfil vertical de la membrana. Las zonas brillantes corresponden a los puntos más altos y las oscuras a las depresiones en el material.

En estos mapeos es posible observar el relieve de la superficie de algunas de las películas del material acetilado y el análisis con el software WSxM 5.0 Develop 8.4 nos permite ver la topografía de la superficie en 2 dimensiones y luego tridimensional. La imagen tridimensional se invierte en el eje Z, y se eliminan aquellos cambios de relieve que no se deben a la porosidad del material con la función de "flooding".

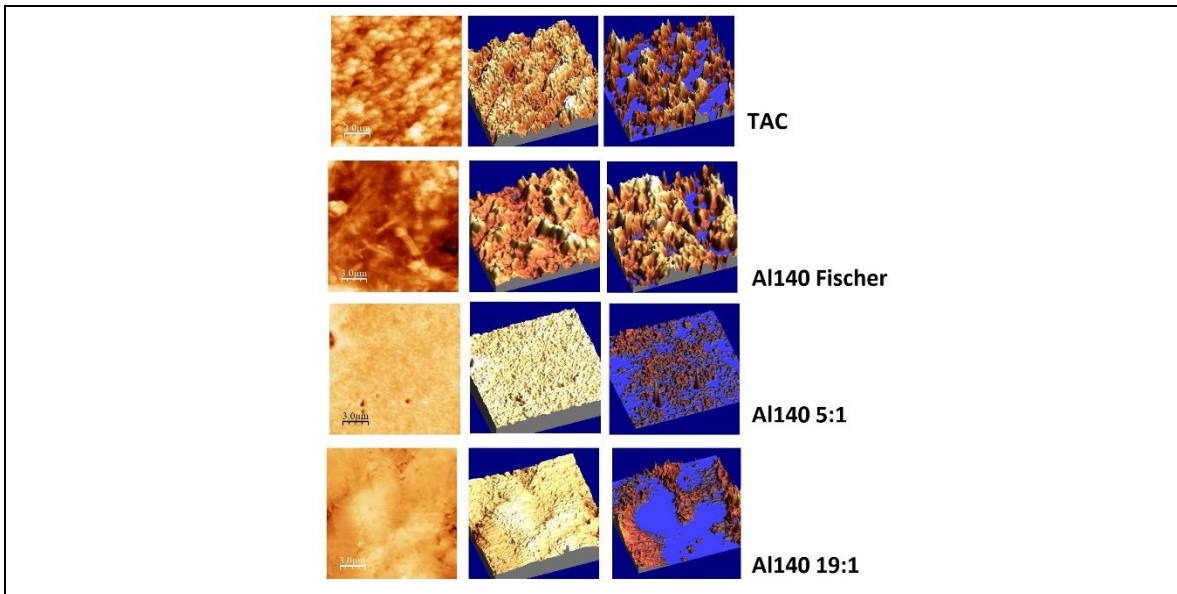


Figura D.20. Imágenes obtenidas por AFM de una sola pulpa (Al140) acetilada en 3 condiciones distintas (fischer, en AMIMCl 5:1 y en AMIMCl 19:1) comparadas con el TAC comercial.

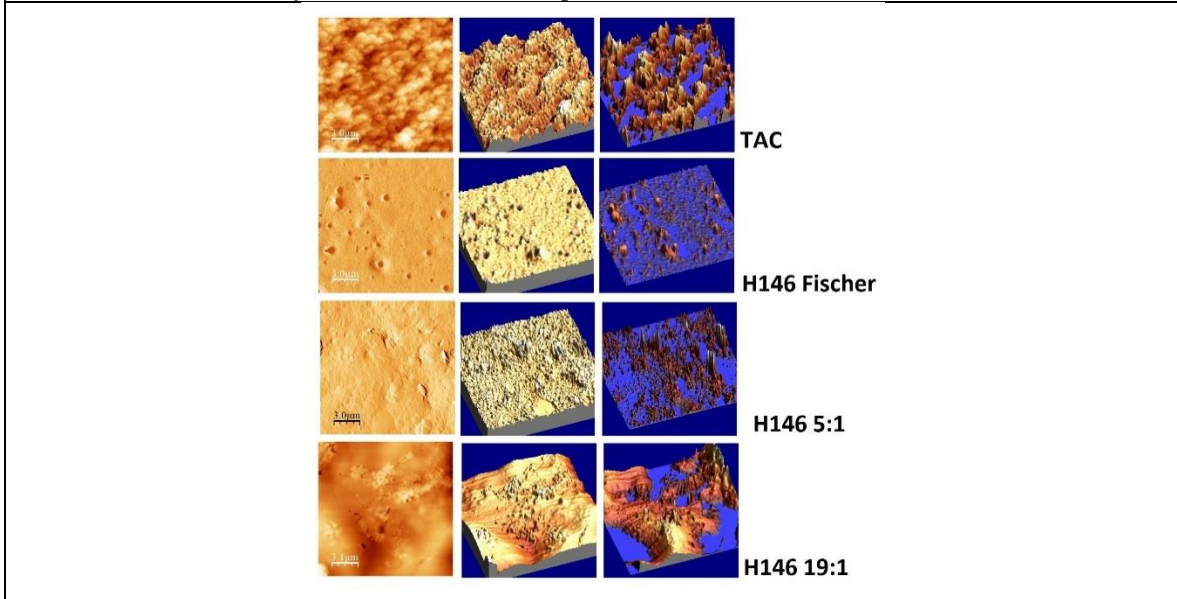


Figura D.21. Imágenes obtenidas por AFM de una sola pulpa (H146) acetilada en 3 condiciones distintas (fischer, en AMIMCl 5:1 y en AMIMCl 19:1) comparadas con el TAC comercial.

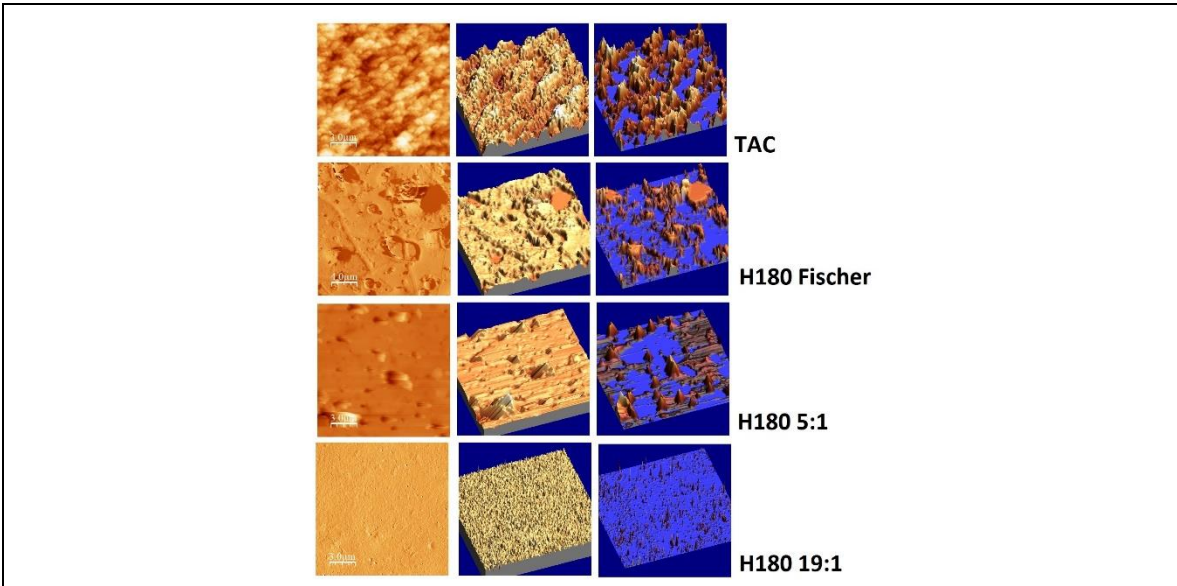


Figura D.22. Imágenes obtenidas por AFM de una sola pulpa (H180) acetilada en 3 condiciones distintas (fischer, en AMIMCl 5:1 y en AMIMCl 19:1) comparadas con el TAC comercial.

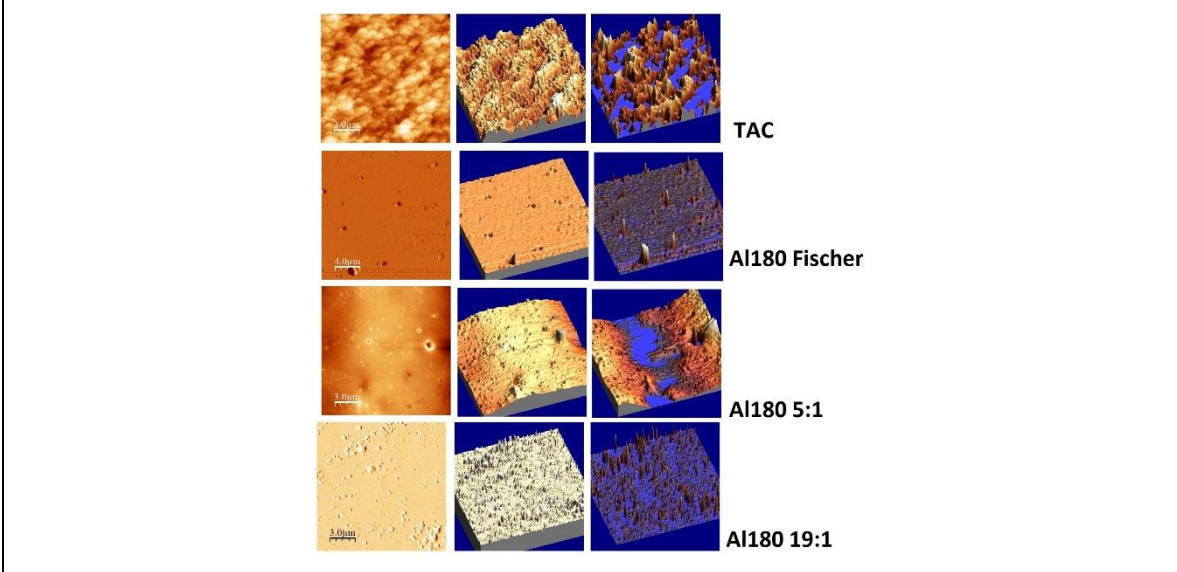


Figura D.23. Imágenes obtenidas por AFM de una sola pulpa (A1180) acetilada en 3 condiciones distintas (fischer, en AMIMCl 5:1 y en AMIMCl 19:1) comparadas con el TAC comercial.

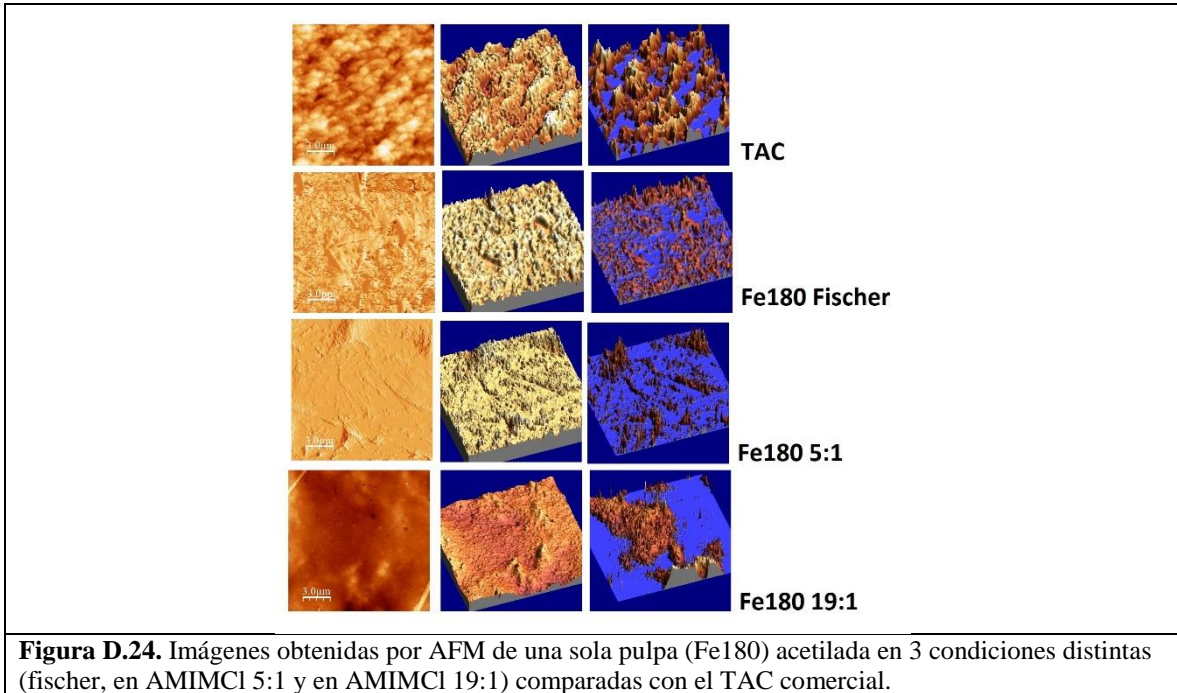


Figura D.24. Imágenes obtenidas por AFM de una sola pulpa (Fe180) acetilada en 3 condiciones distintas (fischer, en AMIMCl 5:1 y en AMIMCl 19:1) comparadas con el TAC comercial.

Análisis por TMA y DTMA de las pulpas acetiladas que formaron películas uniformes

La relación de esfuerzo-deformación en la región lineal se denomina módulo de Young. Por medio de un barrido de temperaturas durante un estudio de DMA, se obtiene este cambio de estado entre vítreo y ahulado, se obtiene la transición vítrea dinámica y transición α , la cual es interesante comparar con la temperatura de transición vítrea o T_g es obtenida por medio de DSC. En las figuras D.25. y D.26. se observan los resultados de los análisis de TMA y DTMA, resumidos en la tabla D.5.

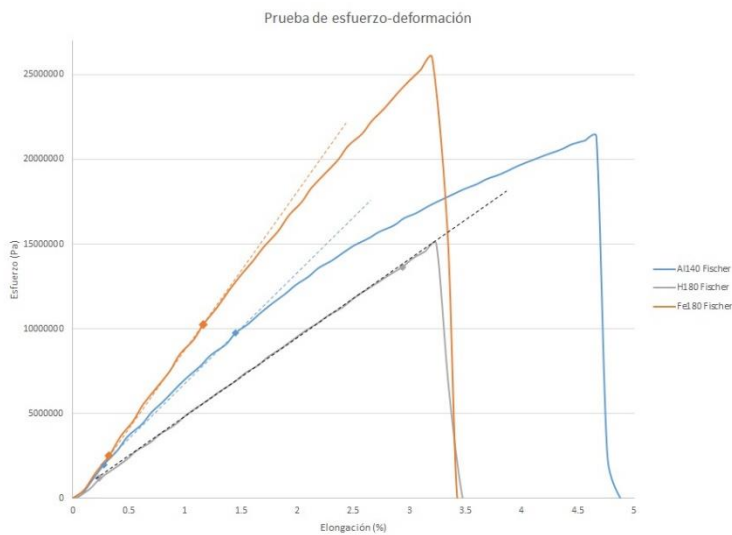


Figura D.25. Gráfica de esfuerzo-deformación para determinar el módulo de Young para las pulpas acetiladas analizadas

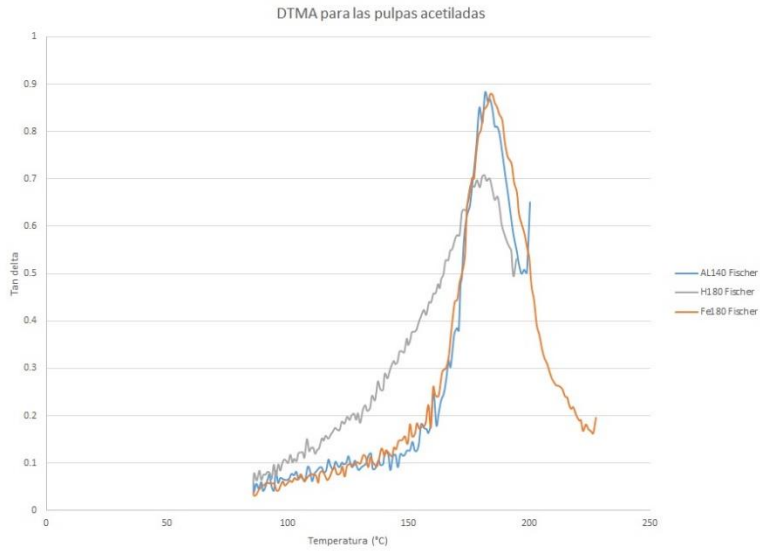


Figura D.26 Gráfica de DTMA para determinar la Tg para las pulpas acetiladas analizadas

Tabla D.5. Resumen de los resultados de los análisis de TMA y DTMA para las pulpas acetiladas analizadas

	Esfuerzo a la ruptura (Pa)	Módulo Young (Pa)	Deformación (%)	Tg (°C)
Al140 Fischer	1.74E+07	7.04E+06	4.8	179.4
Fe180 Fischer	2.60E+07	9.5E+06	3.2	182.8
H180 Fischer	1.50E+07	4.8E+06	3.35	179.34