



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla



Facultad de Ingeniería Química

Maestría en Ingeniería Química

**Evaluación de la solubilidad de celulosa comercial para la
elaboración de una película biopolimérica**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Maestro en Ingeniería Química

PRESENTA:

I.Q. Francisco Moisés Carvajal Huerta

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Manuel Sánchez Cantú

CO-DIRECTOR DE TESIS:

Dra. Juana Deisy Santamaría Juárez

Septiembre 2024



Oficio: FIQ/SIEP/051/2024

Mtro. Ricardo Valderrama Valdez
Director de la Dirección de Administración Escolar
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
PRESENTE

Reciba un afectuoso saludo y al mismo tiempo me permito presentar a usted a los integrantes del jurado de examen que para obtener el grado de Maestro en Ingeniería Química sustentará el:

I.Q. Francisco Moisés Carvajal Huerta

perteneciente a la generación 2022 con número de matrícula 222470210 y cuyo tema de tesis es: "Evaluación de la solubilidad de celulosa comercial para la elaboración de una película biopolimérica".

Dicho jurado está integrado por:

JURADO

Presidente	Dra. Nancy Tepale Ochoa
Secretario	Dra. Esmeralda Vidal Robles
Vocal	Dr. Manuel Sánchez Cantú
Vocal	Dra. Juana Deisy Santamaría Juárez

Asimismo, comunico a usted que el alumno cumple con todos los requisitos para poder llevar a cabo su examen de grado, y que los integrantes de este jurado están citados con anticipación para la fecha y lugar indicados a continuación.

FECHA DE EXAMEN: 18 de septiembre de 2024
HORA: 10:00 horas
LUGAR: Edificio FIQ7/302
DÍA: Miércoles

Sin otro particular, me es grato quedar de usted.

Atentamente,
"Pensar bien, para vivir mejor"
H. Puebla de Z. a 04 de septiembre de 2024

Dra. Esmeralda Vidal Robles
Secretaria de Investigación y Estudios de Posgrado



c.c.p. Archivo
E-mail: esmeralda.vidal@correo.buap.mx

Facultad
de Ingeniería
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C.P. 72590
01 (222) 229 55 00
Exts. 7250 y 7251



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA



ACTA DE REVISIÓN, LIBERACIÓN E IMPRESIÓN DE TESIS

Nombre del (de la) estudiante: Francisco Moisés Carvajal Huerta

Matrícula: 222470210

Nombre del director: DR. MANUEL SÁNCHEZ CANTÚ

Nombre del codirector: DRA. JUANA DEISY SANTAMARÍA JUÁREZ

Título de la Tesis:

**"EVALUACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DE CELULOSA COMERCIAL PARA LA ELABORACIÓN DE UNA
PELÍCULA BIOPOLIMÉRICA"**

Comisión Revisora:

Presidente: Dra. Nancy Tepale Ochoa

Firma: _____

Secretario(a): Dra. Esmeralda Vidal Robles

Firma: _____

Vocal (1): Dr. Manuel Sánchez Cantú

Firma: _____

Vocal (2): Dra. Juana Deisy Santamaría Juárez

Firma: _____

Los integrantes de la Comisión Revisora expresamos que hemos leído y revisado el manuscrito de la tesis de maestría que presenta el (la) estudiante arriba indicado, por lo que **estamos de acuerdo en que se proceda con la impresión definitiva de la tesis y que el (la) estudiante presente su defensa y examen de grado en la fecha, horario y lugar que se indican a continuación.**

Fecha de examen: 18 de septiembre de 2024

Hora: 10:00 a.m.

Día de la semana: Miércoles

Lugar: FIQ7-302

Revisa y Autoriza: Sello de la Secretaría de Investigación y Estudios de Posgrado - FIQ - BUAP



Dedicatoria

A mi sobrinita Elieth que no se rindió en la adversidad y nos enseñó a ser fuertes.

Agradecimientos

Primero quisiera agradecer a Dios por darme la vida y por darme tantas bendiciones a lo largo de mi existencia que enumerarlas sería muy difícil.

A mi papá (Abel Carvajal) y mamá (Justina Huerta) por adarme todo el apoyo, cuidar de mí, y el haberme permitido estudiar sin importar todas las limitaciones que llegáramos a tener, a mis hermanos Hugo y Magali por apoyarme incondicionalmente, brindándome consejos y la motivación necesaria durante todo el proceso de mi vida. Gracias por ser mi familia, por vivir tantas cosas juntos.

A mis asesores quienes fueron los creadores de este proyecto y me permitieron continuar con mi proceso de aprendizaje. Primeramente, al Dr. Manuel Sánchez Cantú por haberme brindado la confianza para poder realizar este trabajo y recibirme como su asesorado, brindándome su guía y apoyo con mucha paciencia para poder concluir este proyecto. Siempre haciendo las intercepciones precisas en los momentos más adecuados.

A mi coasesora Juana Deysi Santamaría Juárez por su apoyo, paciencia y consejos que sirvieron para realizar este proyecto.

Muchas gracias al comité de evaluación integrado por la Dra. Esmeralda Vidal Robles y la Dra. Nancy Tepale Ochoa por sus observaciones, sugerencias y comentarios que han sido muy valiosos para poder desarrollar este proyecto.

Al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías por haberme otorgado la beca con número de apoyo 824338.

A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP) por el apoyo recibido mediante el proyecto VIEP 00445-2024.

Tabla de contenido

Resumen.....	7
Abstract	8
Objetivos	9
Objetivo general	9
Objetivos específicos	9
Hipótesis.....	9
Introducción	10
Capítulo I Marco Teórico	12
1.1 Biopolímero.....	13
1.1.1 Clasificación.....	15
1.2 Celulosa.....	16
1.2.1 Clasificación.....	18
1.2.2 Fuentes de obtención.....	20
1.2.3 Pretratamientos.....	20
1.2.4 Celulosa comercial	23
1.2.5 Solubilidad	24
1.2.6 Aplicaciones	27
1.3 Diseño de experimentos	28
1.3.1 Planificación del diseño de experimentos	29
1.3.2 Clasificación de los diseños de experimentos	29
1.3.3 Diseño de experimentos factorial	30
Capítulo II Metodología.....	35
2.1 Materiales y reactivos.....	36
2.2 Diseño de experimentos	36
2.3 Disolución de la celulosa.....	38
2.4 Formación de películas.....	40
2.5 Porcentaje de solubilidad	41
2.6 Técnicas de caracterización.....	41
2.6.1 Espectroscopia infrarroja.....	41

2.6.2 Difracción de rayos X	41
2.6.3 Viscosimetría	43
Capítulo III Discusión de resultados	45
3.1 Caracterización de la materia prima	46
3.1.1 Difracción de rayos X (DRX)	46
3.1.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	49
3.1.3 Determinación de la viscosidad.....	51
3.2 Disolución de la celulosa y diseño de experimentos	51
3.2.1 Análisis Estadístico	53
3.2.2 Modelo del diseño factorial	61
3.3 Caracterización de D32 (CD32 y CND32).....	62
3.3.1 Difracción de rayos X de la muestra D32	62
3.3.2 FTIR de la muestra D32	65
3.3.3 Viscosidad de la muestra CD32.....	66
3.4 Mecanismo de disolución.....	67
Capítulo IV Conclusiones	73
V Anexos	75

Índice de Figuras

Figura 1. 1 Aplicaciones de los biopolímeros.	13
Figura 1. 2 Métodos de extracción de biopolímeros.	14
Figura 1. 3 Metodos de extraccion de biopolímeros.	15
Figura 1. 4 Estructura de la celulosa	17
Figura 1. 5 Región cristalina y amorfa de la celulosa	18
Figura 1. 6 DRX de diferentes tipos de celulosa	18
Figura 1. 7 Clasificación de los diseños de experimentos.....	30
Figura 2. 1 Preenfriamiento de la solución a alcalina	38
Figura 2. 2 Solución homogénea después del proceso de mezclado.....	39
Figura 2. 3 a) Solución sobrenadante y parte insoluble de la celulosa. b) Secado de la fracción insoluble de la celulosa.....	40
Figura 2. 4 a) solución sobrenadante en una caja Petri. b) Película formada después del lavado. c) Película después del secado.	40
Figura 3. 1 Patrón de difracción de rayos X de celulosa base: a) método de altura máxima, b) método de deconvolución	47
Figura 3. 2 Espectro FTIR de celulosa	50
Figura 3. 3 Graficas de efectos principales	56
Figura 3. 4 Graficas de interacciones dobles a) tiempo de agitación, b) velocidad de agitación, c) concentración de urea, d) concentración de NaOH	57
Figura 3. 5 Graficas de interacción dobles a) velocidad de agitación, b) concentración de urea, c) concentración de NaOH.....	58
Figura 3. 6 Gráficos de interacción dobles a) Concentración de Urea, b) Concentración de NaOH.....	59
Figura 3. 7 Grafica de interacción doble Concentración de NaOH.....	60
Figura 3. 8 Gráfica de Pareto.....	60
Figura 3. 9 Grafico porcentaje de solubilidad experimental vs predicho.....	62
Figura 3. 10 Patrón de difracción de rayos X de las muestras a) CND32, b) CD32.....	63

Figura 3. 11 FTIR-ATR de Celulosa base (SC150), CD32 y CND32.....	65
Figura 3. 12 Mecanismo de disolución.....	68
Figura 3. 13 Mecanismo de mercerización de la celulosa.....	69
Figura 5. 1 Experimentos preliminares a) Temperatura, b) concentración de NaOH, c) concentración de Urea, d) velocidad de agitación, e) tiempo de agitación.	76
Figura 5. 2 Efecto del factor	77
Figura 5. 3 interpretación de graficas de interacción doble.....	78
Figura 5. 4 Grafico de distribución.....	79

Índice de Tablas

Tabla 1.1 Parámetros de red de celulosa I α y celulosa I β	19
Tabla 1.2 Parámetros de red de celulosa III I y celulosa III II	20
Tabla 1.3 Parámetros de red de celulosa IV I y celulosa IV II	20
Tabla 1.4 Solventes acuosos no derivatizantes	24
Tabla 1.5 Disolventes no acuosos no derivatizantes.....	25
Tabla 1.6 Solventes derivatizantes.....	26
Tabla 1.7 Diseño de experimentos 2 ²	31
Tabla 2. 1 Diseño de experimentos de la disolución de celulosa.....	37
Tabla 2. 2 Valores de los niveles para cada factor	38
Tabla 3. 1 Resultados del IC	47
Tabla 3. 2 Distancia interplanar, valor-z y tamaño de cristal de la celulosa base.....	49
Tabla 3. 3 Viscosidad de la muestra base.....	51
Tabla 3. 4 Resultados obtenidos del diseño de experimentos.....	52
Tabla 3. 5 Análisis de Varianza	54
Tabla 3. 6 Distancia interplanar y tamaño de cristal de la celulosa I.....	64
Tabla 3. 7 Distancia interplanar y tamaño de cristal de la celulosa II	64
Tabla 3. 8 índice de cristalinidad de CND32 y CD32	64
Tabla 3. 9 Viscosidad de CD32.....	66

Resumen

En el presente proyecto de investigación se estudió el proceso de disolución de una celulosa comercial utilizada como un filtro ayuda, mediante un tratamiento alcalino a base de hidróxido de sodio (NaOH), aplicando un diseño de experimentos factorial 2^k con $k=5$, con el fin de determinar la influencia de cada factor dentro del proceso. Los factores elegidos con base en las investigaciones reportadas en la literatura y experimentos preliminares para esta investigación fueron la temperatura de disolución (0, -12 °C), concentración de NaOH (7, 10 %), concentración de urea (4, 12 %), velocidad de agitación (500, 1000 rpm) y tiempo de agitación (20, 60 min). Los resultados indican que se puede llegar a un máximo de solubilidad del 59 %, bajo las condiciones: temperatura de disolución -12 °C, concentración de NaOH 7%, concentración de urea 12%, con una velocidad de 1000 rpm y un tiempo de agitación de 60 minutos. Mediante un análisis de varianza se determinó que el factor con mayor influencia dentro del proceso es la concentración de NaOH.

La caracterización de la celulosa comercial, la fracción soluble e insoluble se realizaron por difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier y viscosimetría, respectivamente.

Los resultados de DRX indicaron que se llevó a cabo un cambio de fase en la fracción soluble a celulosa II tras realizar el proceso de disolución, mientras que el patrón de difracción de la fracción insoluble muestra el de celulosa I.

Aunado a esto se corroboró por FTIR-ATR que el tratamiento de disolución no generó nuevos compuestos químicos después de la disolución, ya que solamente aparecen las bandas características de los grupos funcionales de la celulosa. Sin embargo, algunas de las señales mostraron una disminución.

Mediante el análisis de viscosidad se observó una disminución de esta en la fracción soluble de la celulosa con respecto a la muestra original, la cual en la literatura es atribuida a un menor grado de polimerización tras ser disuelta.

Abstract

In this research work, the process of cellulose dissolution was investigated using a commercial cellulose usually used as a filter aid by alkali treatment, applying an experimental factorial design 2^k with $k=5$, in order to determine the influence of each factor in the process. The chose of factors was based on review of research studies and preliminary experiments. For this investigation, factors are dissolution temperature (0, -12 °C), NaOH concentration (7, 10 %), urea concentration (4, 12%), stirring rate (500, 1000 rpm) and stirring time (20, 60 min). The results indicate that a maximum solubility of 59 % can be achieved under the following conditions: dissolution temperature of -12 °C, NaOH concentration of 7%, urea concentration of 12%, stirring rate of 1000 rpm and stirring time of 60 minutes. Variance analysis determined that NaOH concentration is the most important factor in the process. Characterization of the commercial cellulose, soluble fraction and insoluble fraction were carried out by X Ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and viscometry.

X ray diffraction results show a phase change in soluble fraction to cellulose II after dissolution process, while the insoluble fraction pattern shows cellulose I.

FTIR-ATR confirmed that the dissolution process does not produce new chemical compounds because only characteristic bands of cellulose's functional groups appear, though some signals showed reduced intensity.

Viscometry indicates a slight reduction in viscosity of cellulose's soluble fraction compared to the original sample, which according to the literature, is attributed to a lower degree of polymerization after dissolution.

Objetivos

Objetivo general

Evaluar diferentes condiciones de solubilización de una celulosa comercial a través de un diseño de experimentos.

Objetivos específicos

- Caracterizar la celulosa comercial por DRX, FTIR.
- Realizar experimentos preliminares a partir de los reportes bibliográficos para ajustar la región experimental.
- Evaluar los efectos de la temperatura, tiempo de solubilización, velocidad de agitación, así como las concentraciones de los reactivos.
- Caracterizar la celulosa obtenida después del tratamiento de disolución.

Hipótesis

El uso de fibra de celulosa utilizada comúnmente como filtro ayuda presenta las características para ser considerada como materia prima en la elaboración de películas biopoliméricas a partir de su disolución, controlando las variables temperatura, concentración de hidróxido de sodio, concentración de urea, velocidad de agitación y el tiempo de agitación.

Introducción

El ser humano a lo largo de la historia busca materiales para satisfacer sus necesidades y mejorar su calidad de vida. Dentro de los más destacados se encuentra el plástico y está presente en la vida cotidiana en aplicaciones tecnológicas, en el área de la salud, la industria textil, automotriz, embalaje de comida por mencionar algunas. Esto es posible gracias a las ventajas ante otros materiales como su fácil aplicación a un sistema o un objetivo, bajos costos, facilidad de transporte entre otras cualidades. Sin embargo, este tipo de material ha provocado una alta contaminación en todo el mundo al no ser biodegradable [1, 2].

En afán de contrarrestar esta problemática se han buscado materiales para su aplicación en la industria que tengan propiedades similares a los polímeros convencionales además de cumplir la característica de desintegrarse completamente en un periodo corto por la acción de microorganismos, es decir que sean biodegradables [3].

Uno de los materiales más prometedores para solucionar los problemas ambientales y reciclaje en la industria es la celulosa, debido a que es uno de los materiales poliméricos naturales más abundantes en el mundo, siendo una materia prima renovable y biodegradable. El mayor recurso de celulosa es la fibra de las plantas estando presente en la estructura de sus paredes celulares. Sin embargo, esta no se encuentra pura, ya que usualmente es acompañada de hemicelulosa, lignina y una pequeña cantidad de extractivos, lo que hace necesario purificarla. Actualmente se realizan investigaciones para aislar la celulosa mediante diferentes procesos como tratamientos alcalinos, mecánicos o térmicos. Pero estos procedimientos suelen ser costosos y no garantiza un estándar en las propiedades. Sin embargo, en el mercado se encuentra disponible fibra de celulosa la cual es utilizada como auxiliar en los procesos de filtración y cuenta con la ventaja de ser un producto estandarizado a un costo relativamente accesible en comparación con sus contrapartes de uso analítico [5].

La principal problemática que presenta la celulosa es una baja solubilidad en los solventes más comunes utilizados en la industria debido a la alta estabilidad generada por enlaces moleculares, limitando sus aplicaciones. Diversas investigaciones se han enfocado en la búsqueda de sistemas que puedan lograr este objetivo y los sistemas alcalinos a base de NaOH han surgido como una alternativa.

Por lo anteriormente mencionado se pretende utilizar una celulosa comercial para la elaboración de una película biopolimérica, mediante su disolución en un medio alcalino a base de NaOH, analizando los principales factores del proceso de disolución con la ayuda de un análisis estadístico.

Capítulo I

Marco Teórico

En el presente capítulo se exponen los términos esenciales referentes al tema de los biopolímeros, con un enfoque particular en la celulosa. Se examinan sus problemáticas, modificaciones, aplicaciones. Por último, se aborda el tema de diseño de experimentos proporcionando información necesaria para ser utilizado en los capítulos siguientes.

1.1 Biopolímero

Un biopolímero es una molécula de cadenas largas hechas de carbono de base total o parcialmente biológica; además, algunos tienen las características de ser biodegradables y no tóxicos, siendo una alternativa atractiva a los polímeros a base de petróleo. Han sido fuente de atención en la investigación por las características que presentan, dando lugar a su uso en diversas aplicaciones mostradas en la **Figura 1. 1** [1, 6, 7].

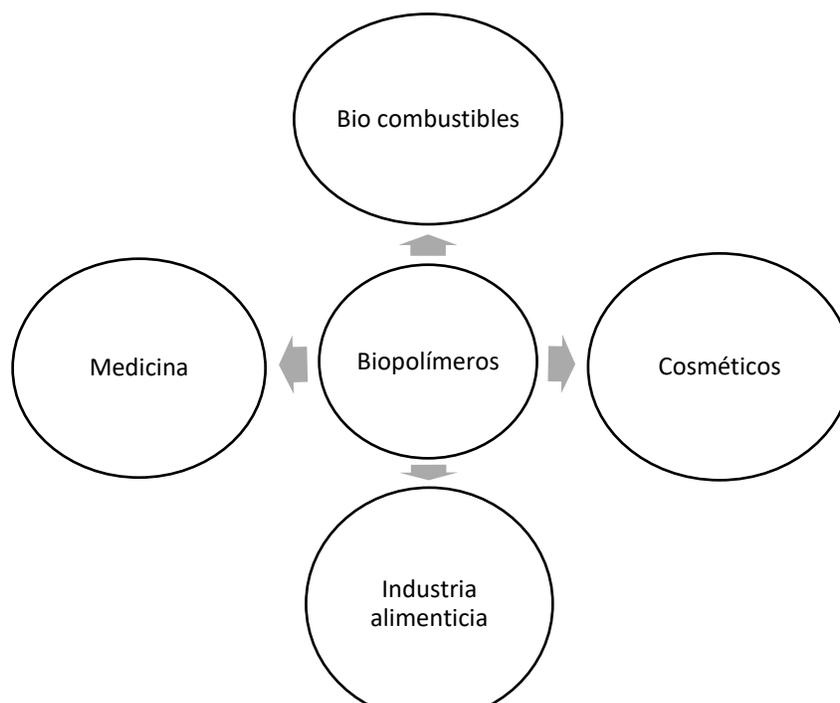


Figura 1. 1 Aplicaciones de los biopolímeros.

La materia prima empleada para la producción de biopolímeros consiste en materiales orgánicos, que suelen ser residuos agroindustriales o de la industria alimentaria, destacando los que contiene una gran cantidad de carbohidratos como el maíz o la papa. Otra fuente de obtención son los materiales lignocelulósicos, siendo estos los más abundantes en el planeta.

Por último, estos también han sido obtenidos mediante un proceso de fermentación de ácidos grasos o basura orgánica mediante bacterias.

Dependiendo del tipo de materia prima utilizada, el método de extracción del biopolímero será diferente. En la **Figura 1. 2**, se muestran los métodos que se proponen en la literatura [8, 9]:

1. Extracción directa: el biopolímero es extraído directamente de la materia prima en su mayoría polisacáridos o proteínas, algunos ejemplos de este tipo son la celulosa, la lignina o el almidón.
2. Producidos mediante polimerización. Es una reacción química en la que los monómeros se juntan mediante enlaces covalentes para formar el polímero y pueden ser de dos tipos: condensación (mediante una reacción de condensación eliminando moléculas pequeñas) y adición (añadiendo monómeros a sitios activos de la cadena).
3. Producidos por microorganismos. Se obtiene por fermentación microbiana y son acumulados dentro de la célula bacteriana.

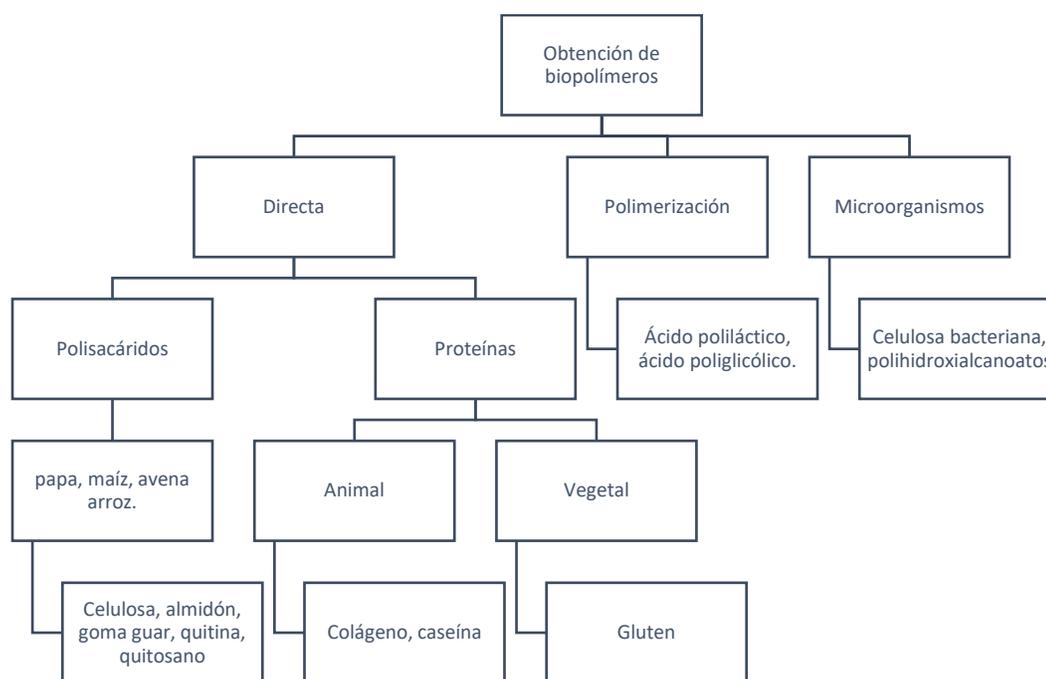


Figura 1. 2 Métodos de extracción de biopolímeros.

1.1.1 Clasificación

Los plásticos se clasifican en dos tipos: plásticos de base fósil y plásticos biobasados. Además, cada uno de estos grupos se separan en biodegradables y no biodegradables. En la **Figura 1. 3** se muestra en la parte inferior a los plásticos de origen fósil, en la parte superior a los plásticos biobasados. Del lado izquierdo se encuentran los plásticos no biodegradables, mientras que del lado derecho se muestran los plásticos biodegradables. Mediante la combinación de estos factores se muestran los grupos de plásticos: biobasados biodegradables, biobasados no biodegradables, plásticos de origen fósil biodegradables y no biodegradables.

Los plásticos biodegradables contienen suficientes grupos funcionales que permiten su asimilación en el medio ambiente a través de la microflora presente [10, 11].

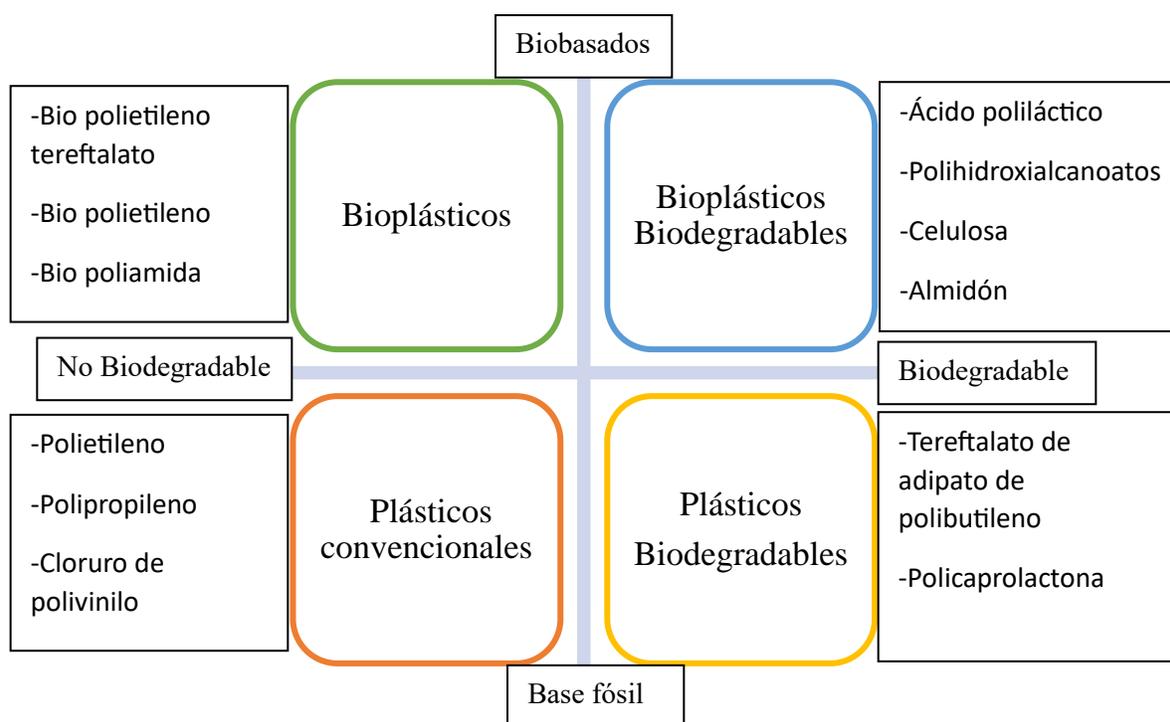


Figura 1. 3 Metodos de extraccion de biopolímeros.

1.1.2.1 Materiales Biobasados

En el 2002, se definieron como materiales biobasados a los productos de uso industrial o comercial que están formados o contienen una parte de materiales renovables como desechos agrícolas o forestales. La norma ASTM D6866 establece las bases para medir

el contenido de material orgánico además de certificar al producto como biobasado si contiene más del 99% del contenido del carbono proviene de una fuente orgánica [10].

Las características deseables de este tipo de materiales son la degradabilidad, biocompatibilidad, renovabilidad, flexibilidad para ser modificado y además ser ambientalmente amigables, lo que les han permitido tener una aceptación en una amplia gama de aplicaciones.

1.1.2.2 Biodegradabilidad

La biodegradabilidad es la capacidad que tiene un polímero para ser convertido en biomasa, dióxido de carbono y agua mediante algunos procesos, en determinado tiempo y condiciones ambientales, las cuales se establecen en normas a nivel mundial dependiendo del medio en el cual se encuentran. La degradación en el medio ambiente se lleva a cabo en tres pasos: biodeterioro, biofragmentación y asimilación.

El primer paso en este proceso tiene un papel importante, ya que los microorganismos comienzan a crecer en la superficie del material para poder modificar las propiedades físicas y químicas. En el segundo paso, el efecto de los microorganismos es observado al convertir las partes del polímero en unidades más pequeñas como oligómeros y monómeros. En el tercer paso se libera carbono, energía y nutrientes utilizados por los microorganismos para ser convertidos en agua, dióxido de carbono y biomasa.

Dentro de los factores que afectan el proceso de degradación se encuentran: la estructura química del polímero, su cadena, la cristalinidad y el ambiente en el cual se encuentra. Este último factor afecta la velocidad de degradación para un mismo polímero. Para tener un proceso de degradación más eficiente, es necesario elegir una enzima apropiada para hidrolizar el material, el polímero debe de ser de cadena corta y lo más amorfo posible [11].

1.2 Celulosa

El uso de la celulosa ha llamado la atención como una alternativa a los productos basados en combustible fósiles, debido a que representan una cantidad considerable recursos renovables, baratos y biodegradables requerimientos necesarios en la industria. Los primeros esfuerzos para su descubrimiento comenzaron con el químico francés Anselme Payen quien

logro aislar la celulosa por primera vez en 1838, determinando su composición elemental, siendo 44-45% carbono, 6-6.5% hidrógeno y el restante oxígeno. Además, la celulosa es el biopolímero más abundante en la naturaleza, ya que es el componente principal de la pared celular de las plantas; también puede ser producida por algas y algunas bacterias. Como consecuencia, es una materia prima de alta disponibilidad que tiene una baja toxicidad y es biocompatible.

La estructura de la celulosa está constituida por cadenas formadas por unidades de D-glucopiranosas unidas por enlaces glucosídicos. La presencia de los grupos hidroxilo en la molécula genera enlaces secundarios, puentes de hidrógeno inter e intramoleculares dándole una alta estabilidad. Como consecuencia, genera una alta dificultad para solubilizarla. La estructura de la celulosa se muestra en la **Figura 1. 4**.

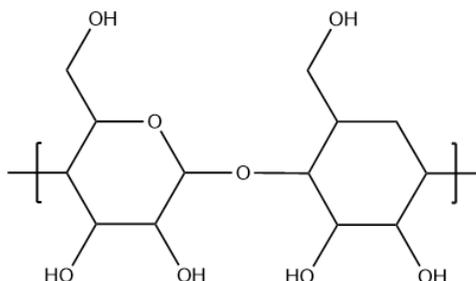


Figura 1. 4 Estructura de la celulosa

Por lo menos una cadena de átomos se encuentra a lo largo de todo el polímero, llamada “*backbone*”, la cual es flexible y puede girar o doblarse. Estas moléculas largas pueden dar lugar a pequeños cristales, lo que ocasiona la presencia de estructuras de estado cristalino y no cristalino. Para formar una región cristalina la cadena del polímero se pliega sobre sí misma quedando en paralelo. La región no cristalina es considerada como amorfa; sin embargo, pueden presentar pequeñas orientaciones, por lo general son una gran cantidad de cadenas entrelazadas las cuales se ejemplifican en la **Figura 1. 5** [1].

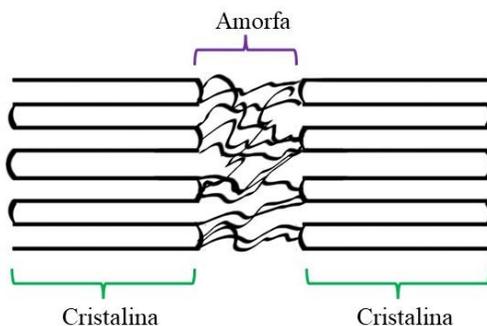


Figura 1. 5 Región cristalina y amorfa de la celulosa

Estas propiedades son importantes, ya que influyen en la digestibilidad enzimática. Ciertas investigaciones demuestran que la celulosa amorfa se hidroliza a una velocidad mayor que la celulosa cristalina, lo que indica que el grado de cristalinidad inicial afecta de manera directa a la hidrólisis enzimática.

1.2.1 Clasificación

Debido a los grupos hidroxilo presentes en la celulosa se puede dar lugar a diferentes fases cristalinas. Por medio de análisis de difracción de rayos X (DRX) se han identificado cuatro alomorfos de celulosa, los cuales pueden observarse en la **Figura 1. 6** siendo: celulosa I, celulosa II, celulosa III y celulosa IV [12].

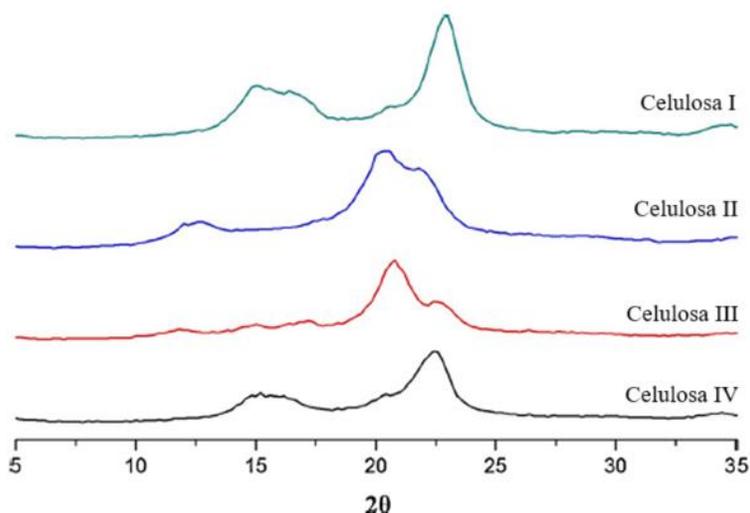


Figura 1. 6 DRX de diferentes tipos de celulosa

Celulosa I

Este tipo se encuentra de forma natural en la naturaleza y es la más abundante. Este material puede cristalizar en dos sistemas cristalinos, el primero es el triclinico dando lugar a celulosa I_{α} , el segundo es el monoclinico generando celulosa I_{β} , las cuales coexisten y su proporción depende de la materia prima utilizada. Se han reportado en la literatura los parámetros de red para cada una de estas (Tabla 1.1). Se reporta una distancia interplanar aproximada de 0.39 nm, 0.53 nm 0.61 nm para I_{α} (110), (010), (100) y para I_{β} (200), (110), (1-10) [13].

Tabla 1.1 Parámetros de red de celulosa I_{α} y celulosa I_{β} .

Tipo	a , (nm)	b , (nm)	c , (nm)	α	β	γ
I_{α}	0.672	0.596	1.040	118.08°	114.80°	80.375°
I_{β}	0.778	0.82	1.038	90	90	96.55

Celulosa II

También llamada celulosa regenerada, presenta una forma cristalina más estable. Se puede obtener por medio de dos rutas diferentes, mercerización (tratamiento alcalino) y regeneración (este proceso implica la preparación de una solución de celulosa para después recristalizarla, dicho método se aplica en la producción de rayón). La transformación de celulosa I a II es irreversible. Los parámetros de red reportados en la literatura son: $a = 0.81$ nm, $b = 0.90$ nm, $c = 1.03$ nm y $\gamma = 117.1^{\circ}$ [13].

Celulosa III

Puede ser formada a partir de celulosa I y II mediante un tratamiento con amonio o algunas aminos como la etilendiamina (EDA). Este proceso tiene la característica de ser reversible. Los parámetros de red reportados en la literatura se muestran en la **Tabla 1.2** [13].

Tabla 1.2 Parámetros de red de celulosa III_I y celulosa III_{II}

Tipo	<i>a</i> , (nm)	<i>b</i> , (nm)	<i>c</i> , (nm)	γ
III _I	0.445	0.785	1.33	105.1°
III _{II}	0.445	0.764	1.036	106.96

Celulosa IV

Se obtiene mediante el calentamiento de celulosa I o celulosa II en glicerol. Sin embargo, su conversión no se lleva a cabo por completo. Los parámetros de red en la literatura se muestran en la **Tabla 1.3**.

Tabla 1.3 Parámetros de red de celulosa IV_I y Celulosa IV_{II}

Tipo	<i>a</i> , (nm)	<i>b</i> , (nm)	<i>c</i> , (nm)
IV _I	0.803	0.813	1.03
IV _{II}	0.799	0.810	1.03

1.2.2 Fuentes de obtención

La celulosa al ser muy abundante en el medio ambiente diversos estudios han reportado su extracción de diferentes recursos de origen vegetales, entre los que pueden mencionarse : residuos agrícolas de trigo [14], piña [15], bagazo de caña [16], racimos de palma [17], subproductos de algodón [18], lino, yute, bambú [19]; además, se reporta su obtención mediante pulpa de maderas [20] blandas como abedul, álamo o eucalipto y duras como abeto o pino. Asimismo, se ha obtenido celulosa a partir de papel reciclado [21].

1.2.3 Pretratamientos

Para poder aislar la celulosa es necesario someter los materiales lignocelulósicos a los pretratamientos que permitan obtenerla, ya que las fibras de celulosa se encuentran empaquetadas en microfibrillas que contienen a otros polisacáridos como lignina y hemicelulosa. Algunos pretratamientos aplicados a esta encomienda pueden ser alcalinos, ácidos o mediante líquidos iónicos.

Pretratamiento alcalino

En este proceso la biomasa es tratada con hidróxido de sodio o potasio, el cual se encarga de remover la lignina, la hemicelulosa y ceras. Dentro de las ventajas que presenta son reacciones a temperaturas y presiones bajas, cercanas a las ambientales. A pesar de esto los tiempos para lograrlo son considerablemente mayores. Los pasos para este proceso son [22]:

- 1) Humedecimiento de las fibras por un tiempo de dos horas para hacerlas susceptibles al siguiente paso.
- 2) Hidrólisis de fibras con una solución de ácido clorhídrico, el cual solubiliza la hemicelulosa.
- 3) Tratamiento con hidróxido de sodio para solubilizar y remover la lignina.

Pretratamiento enzimático

Es un proceso biológico que degrada a la lignina y hemicelulosa mediante enzimas como lacasas, peroxidasas y xilanasas, las cuales ayudan el proceso de hidrólisis al hacerla más selectiva en componentes de la fibra. Su principal atractivo es que pueden ser utilizadas en condiciones de temperatura y presión cercanas a las del ambiente, bajo consumo de energía, así como bajos insumos químicos. Sin embargo, su principal desventaja es ser más lenta que el pretratamiento ácido. El mecanismo se basa en atacar los enlaces que se forman entre microfibrillas [22].

Pretratamiento Organosolv

En este tratamiento se utilizan solventes orgánicos como metanol, etanol, acetona con agua. Las ventajas que presenta este tratamiento son; los solventes orgánicos se pueden reciclar fácilmente al ser destilados, la lignina puede ser aislada como un sólido y los carbohidratos como líquido que se pueden utilizar como materias primas. Dentro de los inconvenientes que se presentan es que los sólidos resultantes tienen que ser lavados con disolventes orgánicos antes de un lavado con agua para evitar el retorno de lignina, siempre se tiene que recuperar la mayor cantidad de solvente ya que suelen ser caros, implicado un aumento en el consumo de energía. Por último, el tratamiento tiene que llevarse bajo condiciones de control eficientes debido a la volatilización del solvente, lo que puede causar riesgo de incendios o explosiones [23]

Pretratamiento por explosión de vapor

Es un pretratamiento hidrotermal el cual consiste en aplicar vapor a la biomasa durante un periodo de tiempo (segundos hasta minutos) seguido de la despresurización repentina. Se da como resultado de una hidrólisis de los enlaces glucosídicos de la hemicelulosa, provocando un aumento de la solubilidad de la lignina y dejando como residuo a la celulosa con un grado de polimerización bajo. Sus características más atractivas son un impacto ambiental menor, menor inversión de capital, y residuos menos peligrosos. Los principales inconvenientes son la alteración de la matriz de lignina y la generación de compuestos que podrían inhibir los microorganismos utilizados en siguientes procesos [24].

Pretratamiento por trituración

La trituración y la molienda se aplican para mejorar la digestibilidad al reducir el tamaño de la partícula, así como la cristalinidad. La reducción del tamaño de partícula aumenta la superficie disponible y reduce el grado de polimerización. Aumentando el rendimiento de una hidrólisis hasta un 25% y reduce el tiempo de digestión hasta un 59%. Su principal desventaja es un alto consumo de energía [24].

Pretratamiento por extrusión

Es un tratamiento físico donde la materia se somete a un calentamiento, mezclado y cizallamiento, generando modificaciones físicas y químicas. Al modificar la estructura del material lignocelulósico (fibrilación y acortamiento de las fibras), facilita el ataque enzimático a los carbohidratos. La extrusión es un proceso continuo, fácil de adaptar a gran escala y no produce ninguna fracción líquida, eliminando el tratamiento de efluentes del proceso [24].

Pretratamiento por líquidos iónicos

Las ventajas que presentan los líquidos iónicos son su buena estabilidad térmica, bajos puntos de fusión y no inflamables, los ha hecho objeto de diversas investigaciones donde se disuelve el material celulósico con un líquido iónico seguido del aislamiento de la

celulosa mediante la homogenización de alta presión. Sin embargo, su principal desventaja son los elevados costos [22].

1.2.4 Celulosa comercial

Los procesos de separación y filtración son muy comunes dentro de la industria alimenticia, farmacéutica, química y minera, por lo que es necesario utilizar materias auxiliares para separar el producto deseado. Generalmente, estos son de origen mineral. Una alternativa a este tipo de medios de separación son los de tipo orgánico como la celulosa, que es deseada por su estructura, alta superficie, flexibilidad de fibras y alta porosidad.

Sus principales ventajas dentro de este tipo de industria es generar menor volumen de residuos y, como consecuencia, menores costos por la disposición de residuos con un rendimiento similar a productos minerales. Estos residuos generados por la celulosa son biodegradables solo si han sido utilizados en un medio inocuo, de otra manera pueden ser reciclados conforme a la disposición normativa para el material utilizado.

Al ser utilizado dentro de la industria alimenticia, farmacéutica y química una cualidad requerida es ser inerte e insoluble, lo cual garantiza no ser un riesgo para la salud.

La celulosa empleada en los procesos de filtración se puede encontrar en el mercado en presentación de sacos de 44 lb con una apariencia de un polvo fino blanco teniendo un costo de \$2273.6 [25]. También se puede encontrar α -celulosa en presentaciones de 1 kg y 5 kg con costos de \$1216 y \$4281, respectivamente [26]; la cual se utiliza principalmente en el ámbito de investigación.

La celulosa microcristalina se produce a partir de la purificación y despolimerización de la celulosa mediante el tratamiento con un ácido mineral. Se eliminan las regiones paracristalinas (masa amorfa de las cadenas), dejando solamente la región cristalina (formada por cadenas de celulosa más ordenadas debido a las interacciones por puentes de hidrógeno), resultando en una disminución del grado de polimerización [27]. En el mercado se encuentra en presentaciones de 1 kg y 20 kg con un precio de \$269.45 y \$4010 + IVA respectivamente [28]. Es utilizada comúnmente como aglutinante y antiaglomerante en la compresión, granulación y extrusión de comprimidos. En la industria alimenticia se utiliza como agente estabilizador de emulsiones, así como auxiliar en las suspensiones.

1.2.5 Solubilidad

La importancia de la solubilización de la celulosa radica en la elaboración de materiales regenerados como fibras dentro de la industria textil, elaboración de películas poliméricas para aplicaciones de embalaje, producción de derivados en un medio homogéneo de celulosa con un alto valor económico y la degradación de la celulosa de manera más eficiente con una gran importancia en la biorrefinería [29]. Sin embargo, uno de los mayores retos para poder darle a la celulosa una aplicación, es su baja solubilidad en los solventes más utilizados tales como el metanol, tolueno, acetona, tetrahidrofurano entre otros, causado por su alta estabilidad que presenta por los enlaces intra e intermoleculares, limitando su uso industrialmente. Además, el proceso de fusión de la celulosa no es viable, debido a que esta se descompone antes de alcanzar su punto de fusión. Por lo que se han investigado diferentes sistemas que puedan solubilizarla, estos se pueden clasificar en dos categorías: no derivatizantes y derivatizantes.

Los sistemas no derivatizantes actúan solamente mediante fuerzas intermoleculares y estos pueden ser en medio acuoso o no acuoso, mientras que los segundos son los sistemas en los que la disolución se produce con la formación de derivados de éter o éster [30].

1.2.5.1 Solventes no derivatizantes

Son soluciones de sales inorgánicas que permiten la regeneración de la celulosa, la cual consiste en poner en contacto una solución de celulosa en un baño de coagulación, llevándola a formar un estado sólido. Entre los solventes más representativos de este grupo son: hidróxido de cupramonio (Cuam), hidróxido de cuprietilendiamina (Cuen) y una solución acuosa de NaOH. Sin embargo, existen más de estos solventes agrupándolos en cuatro grupos diferentes mostrados en la Tabla 1.4 y Tabla 1.5 [30].

Tabla 1.4 Solventes acuosos no derivatizantes

Tipo de solvente	Nomenclatura	Ejemplo
Complejos de metales de transición con aminas o NH ₃	$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2)_3](\text{OH})_2$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$	Cadoxen Cuam

Complejos de metales de transición con ácido tartárico	$\text{Na}_6[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_3]$	Cloruro férrico/tartrato de sodio/hidróxido de sodio
Hidróxidos de amonio	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{OH})(\text{CH}_3)_3$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}(\text{OH})$	Hidróxido de trietilbencilamonio Hidróxido de tetraetilamonio
Hidróxidos alcalinos	NaOH LiOH	Hidróxido de sodio Hidróxido de litio

Tabla 1.5 Disolventes no acuosos no derivatizantes

Componentes	Grupo	Ejemplo
Unicomponente	Óxidos de aminas terciarias	N-óxido de trietilamina
Bicomponente	Dimetilsulfóxido (DMSO) con disolventes	DMSO/metilamina DMSO/KSCN DMSO/ CaCl_2
	Amoníaco líquido/sales de sodio o amonio	NH_3 / $\text{NaI}(\text{NH}_4 \text{ I})$ NH_3 / $\text{NaSCN}(\text{NH}_4 \text{ SCN})$
	Disolventes apróticos dipolares/ LiCl	N,N-Dimetilacetamida/ LiCl N-Metilpirrolidona/ LiCl
Tricomponente	NH_3 o amina/sal/disolvente polar	NH_3 / NaCl /DMSO Etilendiamina/ NaI / N,N-Dimetilformamida
	NH_3 o amina/ SO_2 o SOCl_2 /disolvente polar	Dietilamina/ SO_2 /DMSO

1.2.5.2 Solución de NaOH

El desarrollo para la disolución de celulosa es un campo importante en el campo de la química sustentable. Los sistemas basados en NaOH han tomado interés en el ámbito de las investigaciones para la disolución de celulosa porque son ambientalmente amigables, más simples, fáciles de reciclar, no presentan evaporación de los reactivos durante el proceso y a un menor costo que los solventes utilizados actualmente [12].

Los sistemas alcalinos a bases de NaOH se han utilizado a diferentes concentraciones para disolver celulosa de distintas materias primas. Thongboon *et. al.* [15] disolvieron celulosa con un sistema de NaOH/Urea/agua (7.5:11:81.5), para producir un sensor colorímetro para H₂S en forma de láminas. Huang *et. al.* [20] prepararon películas de celulosa a partir de pulpas de madera con una solución acuosa de NaOH/Urea (7:12) para la conservación de tomates.

1.2.5.3 Solventes Derivatizantes.

Una alternativa a los solventes previamente mencionados son los solventes derivatizantes, los cuales actúan modificando el grupo hidroxilo de la celulosa. Sin embargo, algunas de sus desventajas es la formación de productos no deseados durante la reacción, haciendo difícil la repetición de la síntesis; además, algunos de estos materiales tienen naturaleza tóxica como los sulfatos de celulosa. Algunos de estos solventes se presentan en la Tabla 1.6 [30].

Tabla 1.6 Solventes derivatizantes

Sistema	Nomenclatura	Producto
N,Ndimetilformamida/ Tetróxido de dinitrógeno	DMF/N ₂ O ₄	Nitrato de celulosa
Ácido fórmico/Ácido sulfúrico	HCOOH/H ₂ SO ₄	Formiato de celulosa
Ácido trifluoroacético	CF ₃ COOH	Trifluoroacetato de celulosa
Ácido cloroacético	Cl ₂ CHCOOH	Dicloroacetato de celulosa
Cloruro de trimetilsililo/ Dimetilformamida	ClSi(CH ₃) ₃ /DMF	Trimetilsililcelulosa

1.2.5.4 Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos surgen como una alternativa a los solventes previamente mencionados. Sin embargo, presentan diversas desventajas, como una baja reciclabilidad, costos elevados y propiedades higroscópicas. Se ha considerado a los líquidos iónicos como una clase de disolvente que elimina la necesidad de añadir agua u otro solvente orgánico, ya que basta con calentarlos dentro de un intervalo de temperatura de 90 a 150 °C es capaz de disolver la celulosa.

Los cationes del líquido iónicos para este cometido son preferiblemente cíclicos y los grupos principales son:

- Piridinio
- Piridazinio
- Pirimidinio
- Pirazinio
- Imidazolio
- Pirazolio
- Oxazolio
- Tiazolio
- Pirrolidinio
- Quinoilinio

1.2.6 Aplicaciones

La celulosa y sus derivados poseen las características de ser biocompatibles, biodegradables, no tóxicos, tener bajos costos de producción, alta disponibilidad de materia prima, características deseables en distintas aplicaciones.

1.2.6.1 Ingeniería de tejidos

El objetivo es desarrollar implantes para intervenciones médicas, las cuales van a entrar en contacto con partes del cuerpo. Una de sus aplicaciones es la producción de estructuras para la unión y generación de células para la regeneración de tejidos. De entre las investigaciones realizadas destacan: la elaboración de películas para el cultivo de células para la regeneración, la formación de biocompositos para implantes en los huesos, películas

de nanocompositos con actividad antibacterial, hidrogeles como compositos para la regeneración ósea [31].

1.2.6.2 Apósito para heridas

El objetivo principal de esta aplicación es la cicatrización de heridas por quemaduras o injertos de piel, restaurando la barrera natural de esta y reduciendo el riesgo de infecciones por bacterias, por esta razón tienen la forma de una película para poder recubrir la herida, ejemplos de esto son: películas, vendajes, hidrogeles o espumas solubles, elaboración de biocompositos dopados con medicamentos para cubrir heridas, control de infecciones, e incluso se ha investigado en el tratamiento de úlceras [31].

1.2.6.3 Liberación controlada de agentes activos medicinales

Consiste en la liberación de una determinada cantidad de fármacos a un sistema particular dentro de un organismo en un intervalo de tiempo determinado, donde los mecanismos de transferencia pueden ser afectados o controlados por la luz, temperatura, pH, productos químicos, campos eléctricos o magnéticos. Anteriormente el material celulósico ya fue usado como recubrimiento de tabletas, como medio de administración transdérmica, hidrogeles complejos para la administración de medicamentos inyectables, materiales para liberación de medicamentos gastro-retentivos. Estas aplicaciones son posibles a las características que posee la celulosa, tales como sus propiedades de difusión controlables (permitiendo una liberación controlada del fármaco), solubilidad, resistencia al ambiente ácido del estómago. La celulosa en polvo se usa como absorbente, diluyente en cápsulas, como espesor o estabilizante en medicinas [31].

1.3 Diseño de experimentos

Constantemente en el ámbito de la investigación se realizan experimentos que validan el trabajo realizado, donde se cambian las condiciones de la prueba con el fin de obtener información de cómo afecta cada cambio en el resultado final. Al utilizar una metodología basada en diseño de experimentos se plantean objetivos que permiten analizar la influencia de los factores dentro de un proceso y sobre la variable de respuesta. Una vez identificada la variable con mayor influencia, se genera un modelo matemático que permite la optimización

para este factor buscando maximizar o minimizar el resultado y de esta misma forma pueda ser reproducible [32].

1.3.1 Planificación del diseño de experimentos

Para poder realizar una metodología basada en el diseño de experimentos según D. Berger podemos observarla como un proceso con los siguientes pasos a seguir [33]:

1. Planteamiento: Es el paso vital, ya que en esta etapa se realiza la identificación de las variables dependientes e independiente (siempre siendo cantidades medibles para ambas), el número de factores que afectan las variables, así como el número de niveles que tiene cada factor y observar una posible relación entre los diferentes factores.
2. Diseño: Aquí se elige tipo de diseño de experimento, dependiendo de las necesidades de la investigación:
 - a. Diseños para comparar.
 - b. Diseños para establecer relaciones entre los factores y las respuestas.
 - c. Diseños para la optimización.
3. Puesta en marcha de la serie de experimentos.
4. Análisis de datos experimentales: Este apartado se hace un análisis estadístico que proporciona una medida de que una conclusión sea correcta o no. El principal método estadístico utilizado para en análisis de los datos de un diseño de experimentos es el análisis de varianza (ANOVA)
5. Confirmar: se hacen varias réplicas que confirmen lo anteriormente observado.
6. Evaluar la conclusión del experimento.

1.3.2 Clasificación de los diseños de experimentos

Existen muchos tipos de diseños de experimentos adaptados para una problemática en particular, por lo cual una manera de clasificarlos es con base al objetivo del experimento; además, otros aspectos que ayudan a esta clasificación son el número de factores y sus niveles en relación con el efecto que se obtiene en la respuesta.

Basándose en lo anterior los diseños de experimentos se pueden clasificar en cuatro bloques: 1) para la comparación entre tratamientos, 2) analizar el efecto que tienen los

factores en la respuesta, 3) para la optimización de procesos y/o mezclas, y 4) para hacerlo menos susceptible a factores no controlables [34]. Estos se muestran en la **Figura 1. 7**.

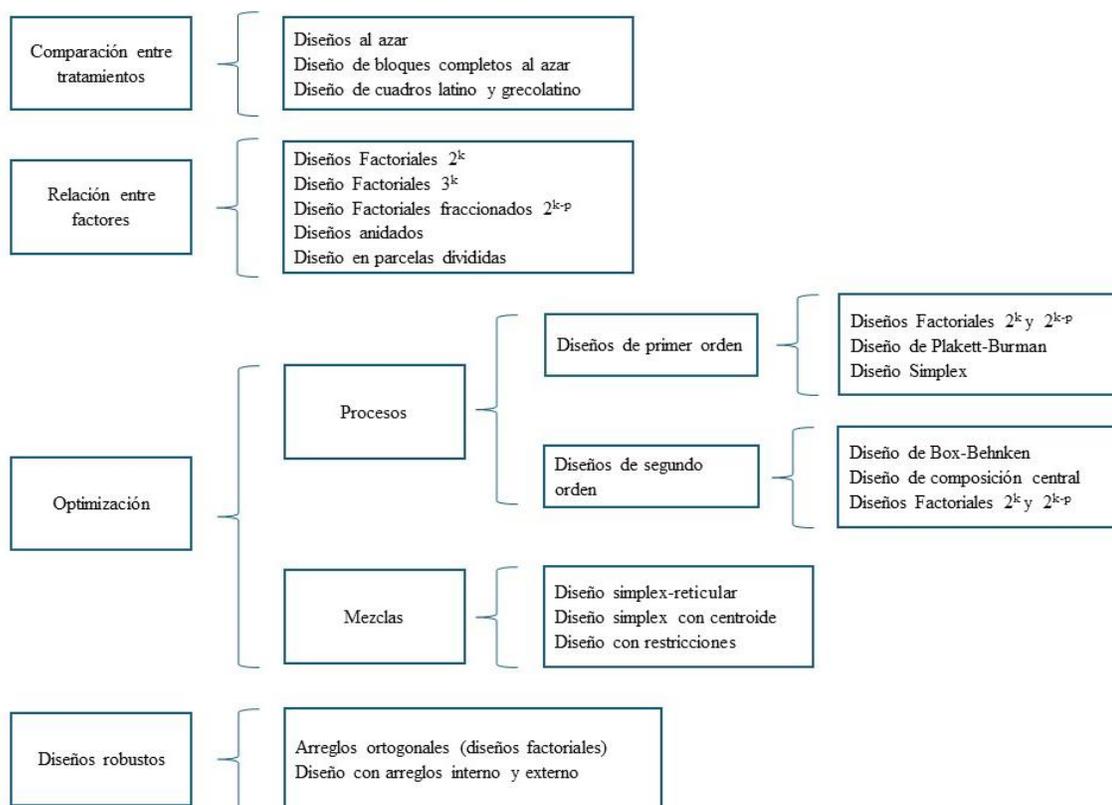


Figura 1. 7 Clasificación de los diseños de experimentos

1.3.3 Diseño de experimentos factorial

En un diseño de experimentos donde intervienen más de dos factores, el más adecuado es un diseño factorial, debido a que se pueden observar todas las combinaciones entre los niveles de los factores y su efecto final en la respuesta, es decir su interacción. Uno de los más utilizados es el diseño factorial 2^k , donde k es el número de factores con dos niveles, alto (+) y bajo (-).

Entre sus ventajas están presentes el estudio de dos factores al mismo tiempo, observar las interacciones entre estos. Esta relación se observa mediante una matriz de diseño

de experimentos, donde se definen los experimentos, así como sus condiciones. Siendo el más sencillo 2^2 , mostrado en la Tabla 1.7 [32, 33].

Tabla 1.7 Diseño de experimentos 2^2

Experimento	Factor	
	A	B
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+

En este ejemplo se puede observar la combinación que existe en cada uno de los experimentos, el experimento número 1 se combinan los niveles bajos de ambos factores, el experimento 2 alterna un nivel alto para el factor A mientras que para B un nivel bajo, el número 3 es similar al 2 invirtiendo los niveles, alto para B y bajo para A, el experimento 4 combina los niveles altos en ambos factores.

Por las ventajas que presenta el diseño de experimentos es ampliamente utilizado en la investigación. Sin embargo, para el proceso de disolución de celulosa no se ha reportado.

Bibliografía

1. Schirmeister, C. G., & Mülhaupt, R. (2022). Closing the carbon loop in the circular plastics economy. *Macromolecular Rapid Communications*, 43(13), 2200247.
2. Nielsen, T. D., Hasselbalch, J., Holmberg, K., & Stripple, J. (2020). Politics and the plastic crisis: A review throughout the plastic life cycle. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 9(1), e360.
3. Nadda, A. K. *Biopolymers: Recent Updates, Challenges and Opportunities*.
4. Wesolowski, R. A., Wesolowski, A. P., & Petrova, R. S. (2020). *The World of Materials*. Springer International Publishing.
5. Salit, M. S. (2014). Tropical natural fibre composites. *Tropical Natural fibers and their properties*, 15.
6. Lam, R. H., Chen, W., Lam, R. H., & Chen, W. (2019). *Polymers. Biomedical Devices: Materials, Design, and Manufacturing*, 89-116.
7. Roopan, S. M., Surendra, T. V., & Madhumitha, G. (2015). Preparation and properties of biopolymers: a critical review. *Handbook of Polymers for Pharmaceutical Technologies: Biodegradable Polymers*, 3, 541-555.
8. Thangavelu, K., & Subramani, K. B. (2016). Sustainable biopolymer fibers—Production, properties and applications. *Sustainable Fibres for Fashion Industry: Volume 1*, 109-140.
9. Nanni, A., Parisi, M., & Colonna, M. (2021). Wine by-products as raw materials for the production of biopolymers and of natural reinforcing fillers: A critical review. *Polymers*, 13(3), 381.
10. Ramesh Kumar, S., Shaiju, P., & O'Connor, K. E. (2020). Bio-based and biodegradable polymers State of the art, challenges and emerging trends. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 21, 75-81.
11. Kuddus, M. (Ed.). (2021). *Bioplastics for sustainable development*. Springer Singapore.
12. Chen, X., Chen, J., You, T., Wang, K., & Xu, F. (2015). Effects of polymorphs on dissolution of cellulose in NaOH/urea aqueous solution. *Carbohydrate polymers*, 125, 85-91.

13. Dumitriu, S. (2004). Polysaccharides: structural diversity and functional versatility. CRC press.
14. Chen, J., Xu, J., Wang, K., Cao, X., & Sun, R. (2016). Cellulose acetate fibers prepared from different raw materials with rapid synthesis method. *Carbohydrate polymers*, 137, 685-692.
15. Thongboon, S., Chukeaw, T., Niamnuy, C., Roddecha, S., Prapainainar, P., Chareonpanich, M., Kingwascharapong, P., Faungnawakij, K., Rupprechter, G. & Seubsai, A. (2023). Pineapple-Leaf-Derived, Copper-PAN-Modified Regenerated Cellulose Sheet Used as a Hydrogen Sulfide Indicator. *ACS omega*, 8(19), 17134-17142.
16. Cerqueira, D. A., Rodrigues Filho, G., & da Silva Meireles, C. (2007). Optimization of sugarcane bagasse cellulose acetylation. *Carbohydrate Polymers*, 69(3), 579-582.
17. Daud, W. R. W., & Djuned, F. M. (2015). Cellulose acetate from oil palm empty fruit bunch via a one step heterogeneous acetylation. *Carbohydrate Polymers*, 132, 252-260.
18. Chen, X., Chen, J., You, T., Wang, K., & Xu, F. (2015). Effects of polymorphs on dissolution of cellulose in NaOH/urea aqueous solution. *Carbohydrate polymers*, 125, 85-91.
19. Li, M. F., Fan, Y. M., Xu, F., Sun, R. C., & Zhang, X. L. (2010). Cold sodium hydroxide/urea based pretreatment of bamboo for bioethanol production: Characterization of the cellulose rich fraction. *Industrial Crops and Products*, 32(3), 551-559.
20. Huang, K., Maltais, A., Liu, J., & Wang, Y. (2022). Wood cellulose films regenerated from NaOH/urea aqueous solution and treated by hot pressing for food packaging application. *Food Bioscience*, 50, 102177.
21. Rodrigues, G., Monteiro, D. S., da Silva Meireles, C., de Assunção, R. M. N., Cerqueira, D. A., Barud, H. S., Ribeiro S. J & Messadeq, Y. (2008). Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. *Carbohydrate Polymers*, 73(1), 74-82.
22. Farooq, A., Patoary, M. K., Zhang, M., Mussana, H., Li, M., Naeem, M. A., & Liu, L. (2020). Cellulose from sources to nanocellulose and an overview of synthesis and

- properties of nanocellulose/zinc oxide nanocomposite materials. *International journal of biological macromolecules*, 154, 1050-1073.
23. Zhao, X., Cheng, K., & Liu, D. (2009). Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Applied microbiology and biotechnology*, 82, 815-827.
24. Refaat, A. A. (2012). Biofuels from waste materials. *Comprehensive renewable energy*, 5, 217-261.
25. ¿Por qué los filtros de celulosa ayudan. (s/f). Jrs-es.com. Recuperado el 12 de diciembre de 2023, de https://www.jrs-es.com/jrs_es/soluciones-de-fibras/bu-filtracion/por-que-material-auxiliar-organico-de-filtracion/
26. A-Cellulose poder 9004-34-6. (s/f). Sigmaaldrich.com Recuperado el 22 de abril de 2024, de <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/product/sigma/c8002>
27. Trache, D., Hussin, M. H., Chuin, C. T. H., Sabar, S., Fazita, M. N., Taiwo, O. F., Hassan, T. M. & Haafiz, M. M. (2016). Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application—A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 93, 789-804.
28. Celulosa Microcristalina Food Grade. Productos Químicos. Recuperado el 22 de abril de 2024, de <https://productosquimicos.cl/producto/celulosa-microcristalina-food-grade/>
29. Medronho, B., & Lindman, B. (2015). Brief overview on cellulose dissolution/regeneration interactions and mechanisms. *Advances in colloid and interface science*, 222, 502-508.
30. Heinze, T., & Koschella, A. (2005). Solvents applied in the field of cellulose chemistry: a mini review. *Polímeros*, 15, 84-90.
31. Seddiqi, H., Oliaei, E., Honarkar, H., Jin, J., Geonzon, L. C., Bacabac, R. G., & Klein-Nulend, J. (2021). Cellulose and its derivatives: Towards biomedical applications. *Cellulose*, 28(4), 1893-1931.
32. Montgomery, D. (1991). *Diseño y análisis de experimentos*.
33. Berger, P. D., Maurer, R. E., & Celli, G. B. (2002). *Experimental design*. CA (USA): Wadsworth Group Belmont.
34. Pulido, H. G., De la Vara Salazar, R., González, P. G., Martínez, C. T., & Pérez, M. D. C. T. (2012). *Análisis y diseño de experimentos*. New York, USA: McGraw-Hill.

Capítulo II

Metodología

En este capítulo se describe la metodología utilizada en este proyecto de investigación, así como los materiales, reactivos y los equipos utilizados.

2.1 Materiales y reactivos

Los reactivos utilizados para este proyecto fueron los siguientes: Celulosa ((C₆H₁₀O₅)_n) marca CREAMFILL, hidróxido de sodio (NaOH, CAS 1310-73-2) en escamas con una pureza de 97% marca MEYER, Urea (CH₄N₂O, CAS 57-13-6) con una pureza de 98% marca MEYER, ácido sulfúrico (H₂SO₄, CAS 7664-93-9) con una pureza de 95% marca MAYER, Sulfato de sodio anhidro (Na₂SO₄, CAS 7757-82-6) 99.6% de la marca Alpha Reactivos, agua desionizada proporcionada por el laboratorio de operaciones unitarias de la facultad de Ingeniería Química BUAP.

Los equipos utilizados durante los experimentos fueron los siguientes: parrilla de agitación magnética y calentamiento marca Thermo SCIENTIFIC, centrifuga marca ELECTROQUIM, potenciómetro marca CONDUCTRONIC modelo PH10, estufa de calentamiento marca Quincy Lab Inc modelo 20GC, bomba de vacío marca BUCHI modelo V-700, báscula marca DENVER INSTRUMENT

2.2 Diseño de experimentos

Para llevar a cabo disolución de la celulosa comercial se procedió a delimitar la región experimental, con un enfoque basado en trabajos previamente consultados como el de Thongboon *et al.* [15], quienes lograron disolver celulosa extraída de las hojas de piña en un medio alcalino. Asimismo, Wang *et al.* [35] utilizaron linteres de algodón también en un medio alcalino a diferentes temperaturas. Tras la realización de experimentos preliminares (ver anexo), se acotó la región experimental tomando los factores más relevantes, siendo temperatura (1), concentración de NaOH (2), concentración de urea (3), velocidad de agitación (4) y el tiempo de agitación (5).

Se estableció un diseño de experimentos para evaluar la relación entre los factores y la respuesta, por lo que se eligió un diseño de experimentos factorial 2^k, con k=5, la **Tabla 2.1** muestra los experimentos que se llevaron a cabo.

Tabla 2. 1 Diseño de experimentos de la disolución de celulosa

<i>Experimento</i>	<i>Temperatura °C</i>	<i>Tiempo de agitación (min)</i>	<i>Velocidad de agitación (RPM)</i>	<i>Concentración de urea (%p/v)</i>	<i>Concentración de NaOH (%p/v)</i>
1	-	-	-	-	-
2	+	-	-	-	-
3	-	+	-	-	-
4	+	+	-	-	-
5	-	-	+	-	-
6	+	-	+	-	-
7	-	+	+	-	-
8	+	+	+	-	-
9	-	-	-	+	-
10	+	-	-	+	-
11	-	+	-	+	-
12	+	+	-	+	-
13	-	-	+	+	-
14	+	-	+	+	-
15	-	+	+	+	-
16	+	+	+	+	-
17	-	-	-	-	+
18	+	-	-	-	+
19	-	+	-	-	+
20	+	+	-	-	+
21	-	-	+	-	+
22	+	-	+	-	+
23	-	+	+	-	+
24	+	+	+	-	+
25	-	-	-	+	+
26	+	-	-	+	+
27	-	+	-	+	+
28	+	+	-	+	+
29	-	-	+	+	+
30	+	-	+	+	+
31	-	+	+	+	+
32	+	+	+	+	+

Los signos “+” indican un nivel de alta severidad, mientras que el signo “-” indica un nivel de baja severidad

Los valores de los niveles de baja severidad (-) y alta severidad (+) para cada factor establecido se muestran en la **Tabla 2. 2**.

Tabla 2. 2 Valores de los niveles para cada factor

<i>Variable</i>	+	-
Temperatura °C	-12	0
Tiempo de agitación (min)	60	20
Velocidad de agitación (RPM)	1000	500
Concentración de urea (%)	12	4
Concentración de NaOH (%)	7	10

2.3 Disolución de la celulosa

La metodología para la disolución se llevó a cabo con base en el diseño de experimentos de la Tabla 2. 1, tomando como referencia el trabajo de Chen *et. al.* [36], con algunas modificaciones detalladas a continuación: en primer lugar, se añadieron dos concentraciones para los reactivos (10% de NaOH y 4% de urea), en segundo lugar, la velocidad de agitación se disminuyó (500 y 1000 rpm), y por último el tiempo de agitación fue aumentado (20 y 60 min).

El proceso de disolución se describe a continuación. Las soluciones acuosas de NaOH/Urea se prepararon en vasos de precipitado, posteriormente se procedió a enfriar la solución en un baño de hielo hasta alcanzar la temperatura deseada de 0 o -12 (**Figura 2. 1**).



Figura 2. 1 Preenfriamiento de la solución a alcalina

Para todos los experimentos se pesó 1 g de celulosa y se mezcló en la solución acuosa de NaOH/Urea, en agitación contante con velocidad y tiempo establecido de acuerdo con la matriz del diseño de experimentos. La cantidad de celulosa representa el 4 % en peso respecto a la solución acuosa de NaOH/urea. Al término de esto se obtuvo una solución homogénea espesa, como se observa en la **Figura 2. 2**.

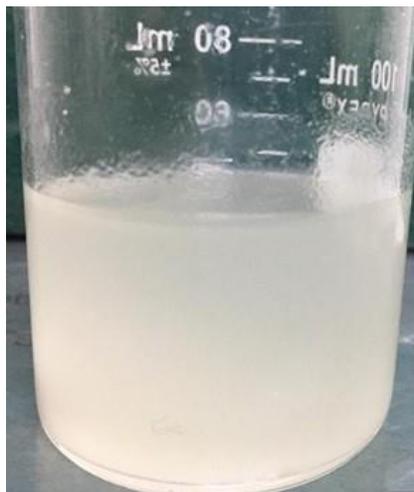


Figura 2. 2 Solución homogénea después del proceso de mezclado

La suspensión resultante se vertió en tubos de ensayo los cuales se centrifugaron a una velocidad de 4000 RPM durante 3 minutos.

Al término de la centrifugación se procedió a la separación de la fracción soluble de la insoluble. La fracción insoluble fue recuperada en un vaso de precipitado solamente para ser cuantificada la cual fue neutralizada mediante la adición de una solución acuosa de H_2SO_4 al 10% en peso. Posteriormente, la fracción insoluble se lavó con 400 mL de agua desionizada y se filtró al vacío. Después del filtrado fue secada en una estufa de calentamiento a 70 °C durante 12 horas. Al concluir este tiempo, se procedió a cuantificar la cantidad de celulosa insoluble. Ver **Figura 2. 3**.



Figura 2. 3 a) Solución sobrenadante y parte insoluble de la celulosa. b) Secado de la fracción insoluble de la celulosa

2.4 Formación de películas

Para la formación de películas se siguió el procedimiento descrito por Yang *et. al.* [37] donde la fracción soluble obtenida tras la centrifugación fue recuperada y depositada en una placa Petri de vidrio. Además, se preparó una solución acuosa de Na_2SO_4 al 5% en peso, la cual se adicionó a la placa Petri y se dejó en contacto con la fracción soluble de la celulosa durante 15 minutos, para dar lugar a la formación de una película delgada, la cual fue lavada con agua desionizada y secada a temperatura ambiente en una placa de vidrio [37]. Ver

Figura 2. 4.

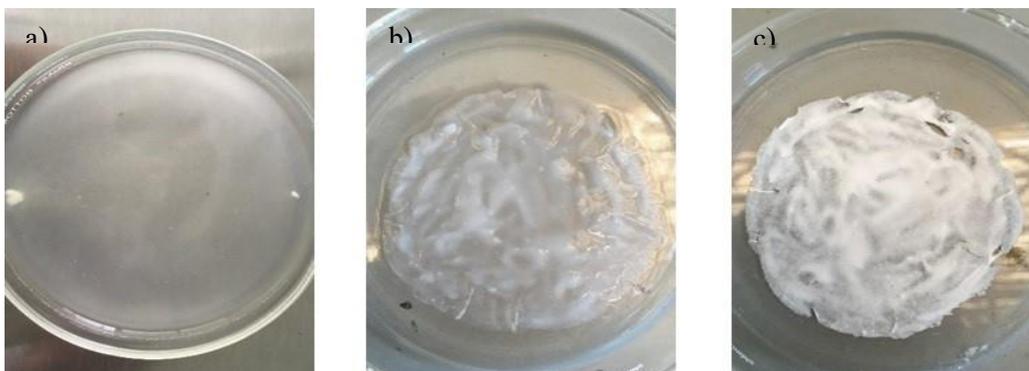


Figura 2. 4 a) solución sobrenadante en una caja Petri. b) Película formada después del lavado. c) Película después del secado.

2.5 Porcentaje de solubilidad

El cálculo del porcentaje de solubilidad se llevó a cabo utilizando el método de gravimetría, basado en la medición de pesos inicial y final de la celulosa. El porcentaje de solubilidad está definido por la Ecuación 2.1 [36].

$$\% \text{ solubilidad} = \frac{w_0}{w_i} \times 100 \quad \text{Ecuación 2.1}$$

w_0 = peso inicial de la celulosa

w_i = peso de la fracción disuelta

2.6 Técnicas de caracterización

2.6.1 Espectroscopia infrarroja

La celulosa comercial y las fracciones soluble e insoluble de la celulosa se analizaron por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con un espectrofotómetro marca Perkin Elmer, modelo Spectrum One en un intervalo de 4000 a 500 cm^{-1} .

2.6.2 Difracción de rayos X

Las muestras se analizaron en el intervalo de 5 a 70° de 2-theta con un incremento en el tamaño de paso de 0.04° y un tiempo de paso de 0.5 s. El haz de electrones tiene una longitud de onda de 1.5406 Å, que proviene de un ánodo de cobre. Se calculó el tamaño promedio del cristal mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 2.2) [38-40].

$$L = \frac{k\lambda}{B \cos\theta} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

L= Tamaño del cristal

λ = Longitud de onda

B= FWHM

θ = Valor del ángulo

K= Constante con valor de 0.9

El índice de cristalinidad se calculó por dos métodos, el primero fue por el método de Segal, (**Ecuación 2.3**) y el segundo mediante el método de deconvolución (**Ecuación 2.4**) [37-39].

$$IC = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} * 100\% \quad \text{Ecuación 2.3}$$

IC= Índice de Cristalinidad

I_{002} =Intensidad de la fase cristalina

I_{am} = Intensidad de la fase amorfa

$$IC = \frac{I_{101} + I_{10\bar{1}} + I_{002}}{I_{101} + I_{10\bar{1}} + I_{002} + I_{noncryst}} * (100) \quad \text{Ecuación 2.4}$$

IC= Índice de Cristalinidad

I_{101} = Área debajo de la curva generada por el plano 101

$I_{10\bar{1}}$ = Área debajo de la curva generada por el plano 10-1

I_{002} = Área debajo de la curva generada por el plano 002

$I_{noncryst}$ = Área debajo de la curva generada por la región no cristalina

Para saber qué tipo de celulosa es la predominante en la muestra se utilizó el discriminante z, Ecuación 2.5 [41-43].

$$z = 1693d_1 - 902d_2 - 549 \quad \text{Ecuación 2.5}$$

d_1 = Es la distancia interplanar del primer pico (1-10)

d_2 = Es la distancia interplanar del segundo pico (110)

$z > 0$ celulosa α

$z < 0$ celulosa β

La distancia interplanar se calculó mediante la ley de Bragg. Ecuación 2.6 [38, 42].

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

d= Distancia interplanar

λ = Longitud de onda

θ = Ángulo de dispersión

2.6.3 Viscosimetría

La determinación de la viscosidad se llevó a cabo utilizando un viscosímetro Brookfield a temperatura ambiente, utilizando un volumen de 600 ml de solución de celulosa para cada medición (celulosa comercial y la fracción soluble de la celulosa).

Bibliografía

35. Wang, Y., & Deng, Y. (2009). The kinetics of cellulose dissolution in sodium hydroxide solution at low temperatures. *Biotechnology and bioengineering*, 102(5), 1398-1405.
36. Chen, X., Chen, J., You, T., Wang, K., & Xu, F. (2015). Effects of polymorphs on dissolution of cellulose in NaOH/urea aqueous solution. *Carbohydrate polymers*, 125, 85-91.
37. Yang, Q., Fukuzumi, H., Saito, T., Isogai, A., & Zhang, L. (2011). Transparent cellulose films with high gas barrier properties fabricated from aqueous alkali/urea solutions. *Biomacromolecules*, 12(7), 2766-2771.
38. He, J., Cui, S., & Wang, S. Y. (2008). Preparation and crystalline analysis of high-grade bamboo dissolving pulp for cellulose acetate. *Journal of Applied Polymer Science*, 107(2), 1029-1038.
39. Garvey, C. J., Parker, I. H., & Simon, G. P. (2005). On the interpretation of X-ray diffraction powder patterns in terms of the nanostructure of cellulose I fibres. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206(15), 1568-1575.
40. Lionetto, F., Sole, R. D., Cannoletta, D., Vasapollo, G., & Maffezzoli, A. (2012). Monitoring wood degradation during weathering by cellulose crystallinity. *Materials* 5: 1910–1922
41. A Hult, E. L., Iversen, T., & Sugiyama, J. (2003). Characterization of the supermolecular structure of cellulose in wood pulp fibres. *Cellulose*, 10, 103-110.
42. B Ju, X., Bowden, M., Brown, E. E., & Zhang, X. (2015). An improved X-ray diffraction method for cellulose crystallinity measurement. *Carbohydrate polymers*, 123, 476-481.
43. F Wada, M., Okano, T., & Sugiyama, J. (2001). Allomorphs of native crystalline cellulose I evaluated by two equatorial d-spacings. *Journal of wood science*, 47(2), 124-128.

Capítulo III

Discusión de resultados

En este capítulo en primer lugar, se discute la caracterización de la materia prima. En segundo lugar, se aborda la propuesta del diseño de experimentos para la disolución de la celulosa y explicar el límite de solubilidad. Por último, la fracción soluble y no soluble fueron caracterizadas para explicar la solubilidad alcanzada.

3.1 Caracterización de la materia prima

3.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X se utilizó para poder conocer la naturaleza cristalina de la celulosa, el índice de cristalinidad, el tamaño promedio del cristal y el tipo de celulosa predominante en la muestra. La celulosa I es una mezcla entre dos tipos, una con estructura monoclinica (I_{β}), donde sus planos característicos son: (200), (110), (1-10); mientras que para la estructura triclinica (I_{α}) los planos característicos son (110), (010), (100) [13]. Para este apartado se considera una estructura triclinica.

Como ya se mencionó anteriormente, el índice de cristalinidad (IC) se calculó utilizando dos métodos. El primero y más citado en la literatura científica es el método de Segal, denominado de altura máxima, calculado según la medición de la intensidad de la reflexión más intensa. El segundo es el método de deconvolución tomando en cuenta las aportaciones de la fase amorfa y cristalina. Los espectros de difracción de celulosa base utilizados en los cálculos se muestran en la **Figura 3. 1**.

El IC ha sido ampliamente usado durante mucho tiempo con el propósito de analizar de manera indirecta los cambios en la estructura de la celulosa tras la aplicación de diversos tratamientos, ya que describe la cantidad de material cristalino presente en la celulosa, debido a la existencia de regiones cristalinas y amorfas. Es importante debido a que la cristalinidad puede ser un impedimento para los reactivos al interactuar con la celulosa; a su vez, al obtener esta información pueden evaluarse los cambios en la cristalinidad de la muestra por la eliminación o la formación de partes amorfas. No obstante, cabe destacar que el valor del IC está relacionado con el método de evaluación empleado y este puede experimentar incrementos o disminuciones [44].

Por su parte, el índice de cristalinidad varía por la materia prima utilizada, así como del método de su cálculo. Por ejemplo, Ju *et. al.* [45] reportaron el IC para celulosa nanocristalina, celulosa Avicel y Pulpa kraft blanqueada reportando valores de 90, 88 y 71, respectivamente; mediante el método de Segal. Por otra parte, Ciolacu *et. al.* [46]

determinaron valores de IC 71.11 y 65.47 para celulosa de algodón y pulpa de abeto, respectivamente, mediante el método de deconvolución.

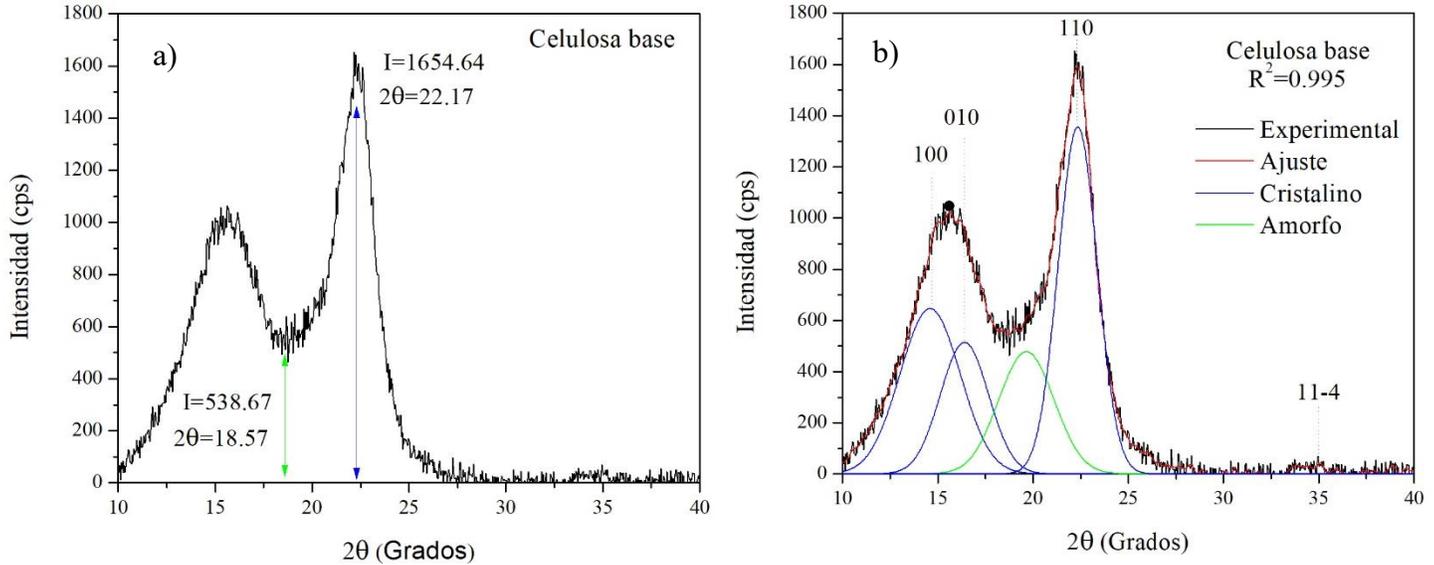


Figura 3. 1 Patrón de difracción de rayos X de celulosa base: a) método de altura máxima, b) método de deconvolución

El índice de cristalinidad para la celulosa empleada en este trabajo se presenta en **Tabla 3. 1**, el cual fue calculado por los dos métodos más reportados en la literatura. El método de altura máxima es utilizado debido a su facilidad al ser calculado, ya que fue diseñado como una deducción empírica para la reducción de tiempos. Sin embargo, el método de deconvolución considera las contribuciones de la parte cristalina y amorfa, proporcionando una medida más precisa de la cristalinidad de la celulosa [44].

Tabla 3. 1 Resultados del IC

Método	Índice de cristalinidad (%)
Altura máxima (Segal)	67.44
Deconvolución	81.48

Para este trabajo, el índice de cristalinidad calculado por el método de altura máxima fue 14.04 % menor al método de deconvolución que pudo haber sido causado porque este método no considera las contribuciones de los demás picos. Park *et. al.* [44] mencionan que valores altos de cristalinidad son un impedimento para la digestión de la celulosa, debido a que una región amorfa puede estar rodeada de cristalitos dándole protección al ataque de los reactivos.

Por otro lado, es sabido que la celulosa en su forma nativa puede cristalizar en dos fases diferentes: la primera, conocida como celulosa I α , adquiere una estructura triclinica, generalmente asociada a algas y bacterias; mientras que la segunda, denominada celulosa I β , presenta una estructura monoclinica, la cual se atribuye comúnmente a plantas. Sin embargo, ambas generalmente coexisten. Por ende, para saber cuál es la celulosa predominante se utiliza un análisis conocido como discriminante z, con base en las distancias interplanares (ver capítulo 2). Oluyamo *et. al.* [47] extrajeron celulosa de madera y determinaron el discriminante z con un valor de -23.79, indicando una estructura triclinica. Por su parte, Illa *et. al.* [48] trabajaron con celulosa bacteriana y de la misma manera determinaron el discriminante z con un valor de 74.1, indicando una estructura monoclinica. Por otro lado, He *et. al.* [49] extrajeron celulosa a partir de algas, obteniendo un valor de z de 7.62 indicando una estructura monoclinica. Para este trabajo, el cálculo de z obtenido fue de 29.394, por lo cual se determinó que la estructura cristalina predominante en la materia prima es monoclinica.

El cálculo de las distancias interplanares brinda información acerca del cambio en la estructura después de ser sometida al proceso de disolución, además de ser utilizada para el cálculo de la discriminante z. La distancia interplanar calculada por He *et. al.* [49] para la reflexión característica de la celulosa monoclinico en el plano 110, fue un valor de 0.528 nm. Para este trabajo se obtuvo un valor de 0.397 nm en el plano 110.

La determinación del tamaño promedio del cristal se llevó a cabo con base en la reflexión característica de la celulosa en el plano 110 debido a que es el plano que se encuentra más desarrollado y es el pico con mayor intensidad. En la literatura se han reportado diferentes tamaños; por mencionar algunos se pueden consultar aquellos determinados por Oluyamo *et. al.* [47] (3.121 nm), Illa *et. al.* [48] (5.7 nm) y He *et. al.* [49] (4.378 nm). En este trabajo se determinó un tamaño de cristal de 3.344 nm. Esta información

permitió evaluar el comportamiento de los cristales al ser sometidos al proceso de disolución, los cuales pueden aumentar o disminuir. De acuerdo con Garvey *et. al.* [50] lo anterior puede influir en la reactividad química.

Tabla 3. 2 Distancia interplanar, valor-z y tamaño de cristal de la celulosa base

Muestra	Distancia interplanar (nm)			z	Tamaño promedio del cristal (nm)
	100	010	110		
Base	0.629	0.539	0.397	29.394	3.344

De acuerdo con la Figura 3. 1, la difracción más intensa se encuentra en el ángulo $2\theta = 22.17^\circ$ correspondiente al plano cristalino (110) y la porción amorfa en el ángulo $2\theta = 18.57^\circ$. Además, las difracciones características de este tipo de celulosa se encuentran en $2\theta = 14.6^\circ$, para el plano (100), $2\theta = 16.8^\circ$, para el plano (010) y finalmente en $2\theta = 35^\circ$ para el plano (11 $\bar{4}$) [51].

3.1.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier es una de las técnicas de caracterización más comunes debido a que esta técnica permite analizar e identificar los compuestos químicos, siendo una técnica rápida y no destructiva para la determinación cualitativa y cuantitativa de los componentes de la biomasa, proporcionando información sobre los fragmentos moleculares, la presencia o ausencia de grupos funcionales de interés y con la unidad reflectancia total atenuada (ATR) permitiendo el análisis sin ningún tipo de preparación o disolución. Las bandas en el espectro representan las vibraciones de las moléculas al absorber la luz en la región infrarroja del espectro electromagnético las cuales son características de los enlaces químicos presentes [52]. La Figura 3. 2 muestra el espectro de FTIR para la muestra de celulosa comercial.

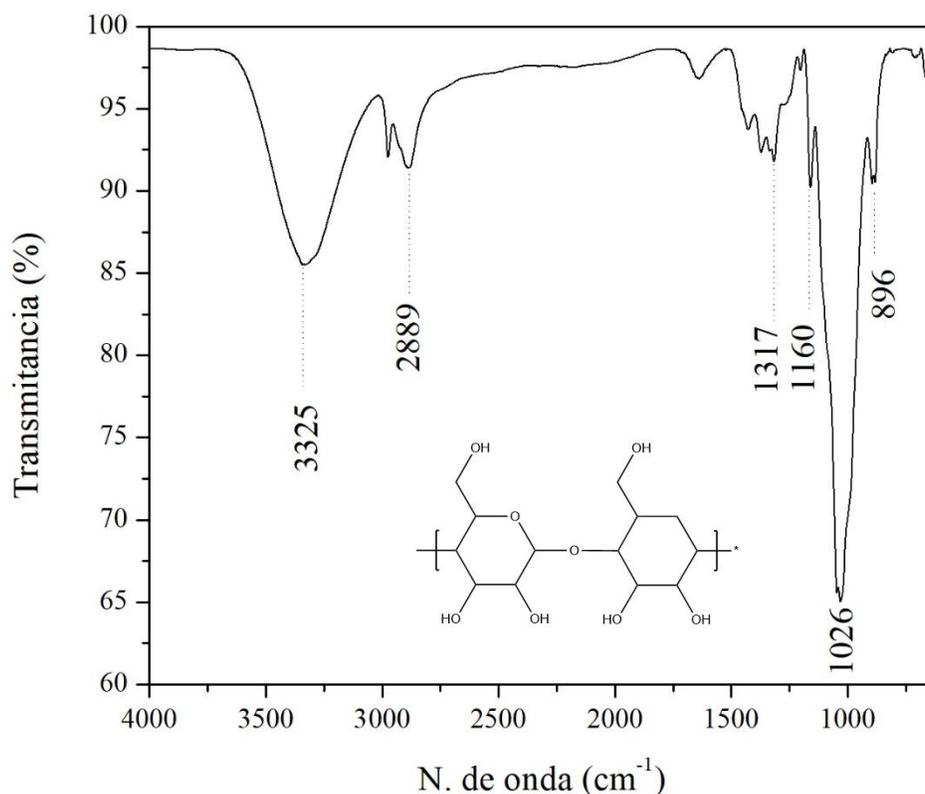


Figura 3. 2 Espectro FTIR de celulosa

De acuerdo con la **Figura 3. 2**, se aprecian diferentes bandas de transmitancia correspondientes a los grupos funcionales característicos de la celulosa, estos son descritos a continuación.

La banda en 3325 cm⁻¹ pertenece al estiramiento del grupo -OH. En 2889 cm⁻¹ se asigna el estiramiento simétrico y asimétrico del grupo -CH₂ [53]. En la región de la huella dactilar se encuentra en 1317 cm⁻¹, la cual corresponde a la vibración de flexión de -CH [48]. La banda en 1160 cm⁻¹ es característica del estiramiento del grupo C-O-C del compuesto cíclico de la celulosa [54]. La banda en 1026 cm⁻¹ es asignada por las vibraciones de estiramiento de los grupos C-O-H [8]. Finalmente, para 896 cm⁻¹ se asigna al estiramiento de C-O-C en enlace glucosídico [54]. Al obtener la información de estas señales, permite evaluar posibles cambios que se presentan al llevar a cabo la disolución de la celulosa, como el aumento o la disminución de las señales.

3.1.3 Determinación de la viscosidad

El análisis de viscosidad es un parámetro importante para describir un polímero. Por ejemplo, al someterlo a un pretratamiento o a un proceso se puede producir el rompimiento de su cadena, aumentando la cantidad de cadenas de bajo peso molecular y, como consecuencia, hay una disminución de la viscosidad. [55, 56].

Berl [57] determinó la viscosidad de 2 línteres sin blanquear y celulosa ramie siendo sus respectivas viscosidades de 134.4, 122 cps y 46.6 cps. Para la celulosa utilizada en este trabajo se obtuvo una viscosidad de 79.2 cps.

Tabla 3. 3 Viscosidad de la muestra base

<i>Muestra</i>	<i>Viscosidad (cps)</i>	<i>Densidad (g/ml)</i>
Celulosa comercial	79.2	1.16

3.2 Disolución de la celulosa y diseño de experimentos

En este apartado del trabajo se evaluaron los 5 factores que afectan en el proceso de disolución de la celulosa mediante un diseño factorial 2^5 descritos en el capítulo II.

En la **Tabla 3. 4** se muestra la respuesta obtenida al aplicar el diseño de experimentos factorial 2^5 en términos del porcentaje de solubilidad.

Tabla 3. 4 Resultados obtenidos del diseño de experimentos

<i>Experimento</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tiempo de agitación (min)</i>	<i>Velocidad de agitación (RPM)</i>	<i>Concentración de urea (%)</i>	<i>Concentración de NaOH (%)</i>	<i>% de Solubilidad</i>
1	0	20	500	4	10	23.4
2	-12	20	500	4	10	14.7
3	0	60	500	4	10	21.1
4	-12	60	500	4	10	16.7
5	0	20	1000	4	10	37.4
6	-12	20	1000	4	10	15.9
7	0	60	1000	4	10	29
8	-12	60	1000	4	10	14.4
9	0	20	500	12	10	28.8
10	-12	20	500	12	10	4.4
11	0	60	500	12	10	13.2
12	-12	60	500	12	10	3.4
13	0	20	1000	12	10	22.5
14	-12	20	1000	12	10	12.9
15	0	60	1000	12	10	10.8
16	-12	60	1000	12	10	13.5
17	0	20	500	4	7	20.9
18	-12	20	500	4	7	22.3
19	0	60	500	4	7	19.2
20	-12	60	500	4	7	48.6
21	0	20	1000	4	7	26.5
22	-12	20	1000	4	7	42.4
23	0	60	1000	4	7	29.6
24	-12	60	1000	4	7	43.4
25	0	20	500	12	7	41.2
26	-12	20	500	12	7	16.9
27	0	60	500	12	7	37.2
28	-12	60	500	12	7	44.8
29	0	20	1000	12	7	28.2
30	-12	20	1000	12	7	49.6
31	0	60	1000	12	7	12.4
32	-12	60	1000	12	7	57.5

Con respecto a la **Tabla 3. 4**, puede observarse el efecto de los factores sobre el porcentaje de solubilidad. En este tenor, el valor máximo de solubilidad se obtuvo en el experimento 32 con 57.5 % bajo las condiciones de -12°C , 60 minutos de agitación con una velocidad de 1000 rpm con una concentración NaOH/Urea 7:12. El valor mínimo de solubilidad se produjo en el experimento 12 con 3.4% bajo las condiciones de -12° , 60 minutos de agitación con una velocidad de 500 rpm en una concentración de NaOH/Urea 10:12.

3.2.1 Análisis Estadístico

Con la finalidad de realizar una mejor interpretación de los resultados obtenidos en la sección anterior se presenta un análisis estadístico (ver Tabla 3. 5). GL son el total de los grados de libertad, SC Ajust., es la suma ajustada de los cuadrados, la cual es una medida de variación para los componentes en el modelo sin tomar en cuenta los grados de libertad. Los cuadrados medios ajustados miden la variación del modelo tomando en cuenta los grados de libertad y son representados mediante MC Ajust. Un caso especial para este término es el cuadrado medio ajustado del error, también llamado S^2 el cual representa la varianza de los valores ajustados. El valor F se utiliza para determinar si los factores están asociados con la respuesta. El valor P mide la evidencia en contra la hipótesis nula dándonos un valor de significancia llamado α ; se toma un nivel de significancia de 0.05, para $p \leq \alpha$ se concluye que diferentes condiciones cambian la respuesta. Si $p > \alpha$ no se puede concluir que diferentes condiciones cambian la respuesta.

Tabla 3. 5 Análisis de Varianza

<i>Fuente</i>	<i>GL</i>	<i>SC Ajust.</i>	<i>MC Ajust.</i>	<i>Valor F</i>	<i>Valor p</i>
Modelo	32	7369.03	230.28	77.36	0.09
Lineal	5	2282.63	456.53	153.36	0.061
T	1	12.68	12.68	4.26	0.287
tiempo	1	1.45	1.45	0.49	0.612
Rpm	1	151.03	151.03	50.74	0.089
Urea	1	25.13	25.13	8.44	0.211
NaOH	1	2092.33	2092.33	702.88	0.024
Interacciones de 2 términos	10	2619.72	261.97	88	0.083
T*tiempo	1	446.64	446.64	150.04	0.052
T*rpm	1	232.94	232.94	78.25	0.072
T*urea	1	0.17	0.17	0.06	0.852
T*NaOH	1	1260.46	1260.46	423.43	0.031
tiempo*rpm	1	99.17	99.17	33.32	0.109
tiempo*urea	1	28.45	28.45	9.56	0.199
tiempo*NaOH	1	213.84	213.84	71.83	0.075
rpm*urea	1	36.19	36.19	12.16	0.178
rpm*NaOH	1	1.88	1.88	0.63	0.572
urea*NaOH	1	299.98	299.98	100.77	0.063
Interacciones de 3 términos	10	1017.15	101.72	34.17	0.132
T*tiempo*rpm	1	44.73	44.73	15.02	0.161
T*tiempo*urea	1	64.38	64.38	21.63	0.135
T*tiempo*NaOH	1	59.2	59.2	19.89	0.14
T*rpm*urea	1	569.15	569.15	191.2	0.046
T*rpm*NaOH	1	190.13	190.13	63.87	0.079
T*urea*NaOH	1	11.09	11.09	3.73	0.304
tiempo*rpm*urea	1	0.37	0.37	0.13	0.784
tiempo*rpm*NaOH	1	72.74	72.74	24.44	0.127
tiempo*urea*NaOH	1	0.71	0.71	0.24	0.712
rpm*urea*NaOH	1	4.65	4.65	1.56	0.429
Interacciones de 4 términos	5	118.97	23.79	7.99	0.262
T*tiempo*rpm*urea	1	8.85	8.85	2.97	0.335
T*tiempo*rpm*NaOH	1	46.48	46.48	15.62	0.158
T*tiempo*urea*NaOH	1	6.24	6.24	2.1	0.385
T*rpm*urea*NaOH	1	35.53	35.53	11.94	0.179
tiempo*rpm*urea*NaOH	1	21.87	21.87	7.35	0.225
Interacciones de 5 términos	1	22.14	22.14	7.44	0.224
T*tiempo*rpm*urea*NaOH	1	22.14	22.14	7.44	0.224
Curvatura	1	1308.42	1308.42	439.54	0.03
Error	1	2.98	2.98		
Total	33	7372.01			

Del análisis de varianza puede observarse un error de 2.98 que puede ser atribuida al error durante el proceso experimental. Con base en los valores p, el factor que mayormente afecta es la concentración de NaOH, seguido de una interacción entre la temperatura y la concentración de NaOH y, por último, una interacción entre la temperatura, la velocidad de agitación y la concentración de urea.

Los resultados de la **Tabla 3. 5** se complementan con los gráficos de efectos principales (**Figura 3. 3**), de interacción binaria (de la **Figura 3. 4** a la **Figura 3. 7**) y la gráfica de Pareto (**Figura 3. 8**). Para el análisis de los gráficos de efectos principales y de interacción se sigue la metodología descrita por Montgomery, la cual es brevemente explicada en el apartado de anexos.

La **Figura 3. 3** muestra los efectos principales con respecto a la respuesta (porcentaje de solubilidad), en estas se puede observar el impacto de cada factor. Por ejemplo, la temperatura y el tiempo de agitación tienen una pendiente poco pronunciada, por lo cual estos factores afectan de manera poco significativa el proceso. El factor velocidad de agitación indica que, con un valor alto, la respuesta es mayor. Por su parte, se demostró que la concentración de urea al ser aumentada tiene un efecto negativo en el proceso. Por último, la concentración de NaOH en la gráfica muestra una pendiente muy pronunciada, por lo cual se puede inferir que es el factor de mayor impacto, el comportamiento presentado en gráficos muestra un efecto negativo en el sistema al aumentar la concentración de hidróxido de sodio [32].

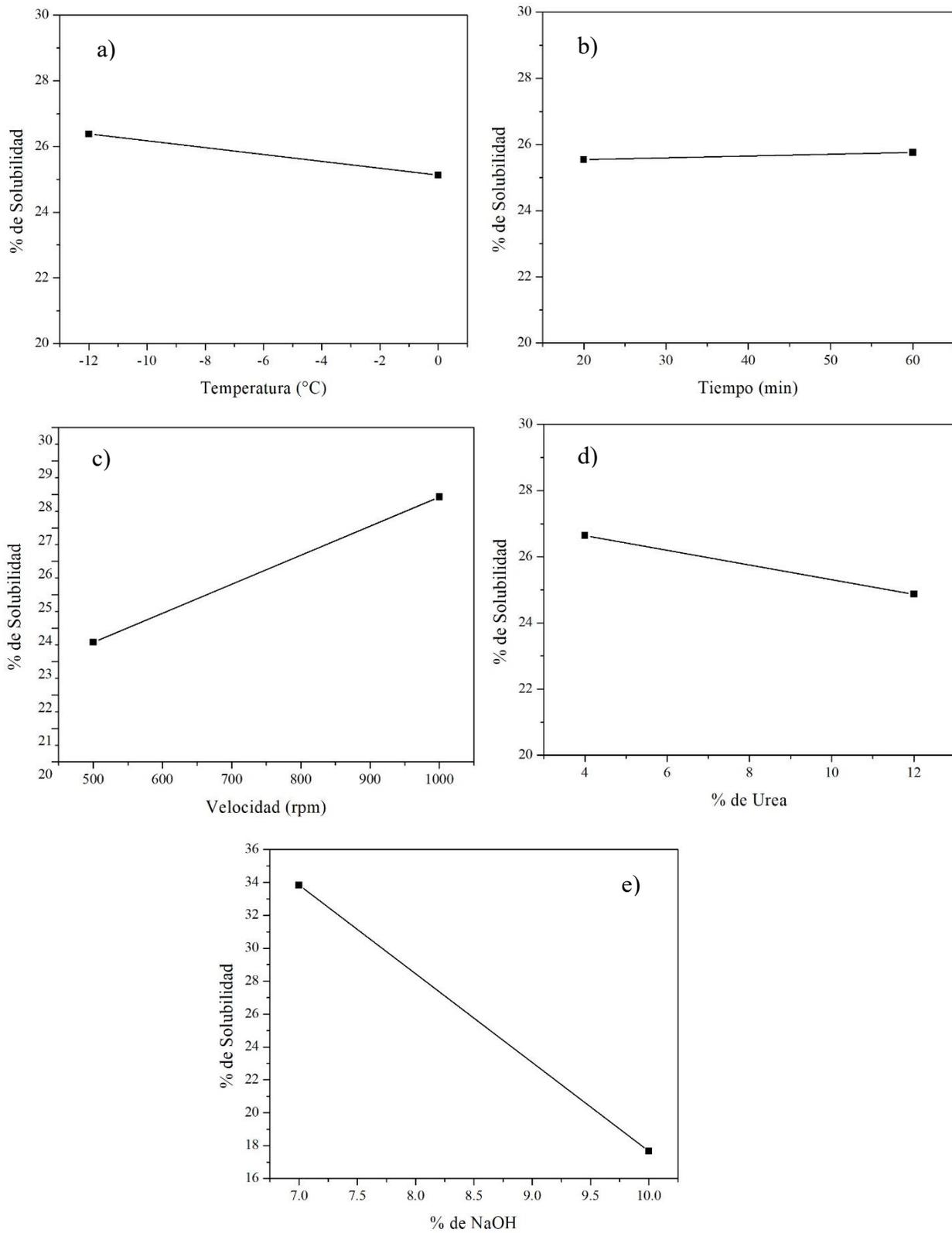


Figura 3. 3 Graficas de efectos principales

En la **Figura 3. 4** se muestran las interacciones binarias entre la temperatura y los demás factores respecto al porcentaje de solubilidad. La **Figura 3. 4 a**, exhibe un cruzamiento en las líneas con los diferentes niveles del factor tiempo, indicando una interacción entre ambas, es decir, existe una relación entre estos porque el efecto de un factor depende del nivel del otro. Para el nivel alto de tiempo, un aumento de temperatura afecta negativamente, mientras que en el nivel bajo de tiempo un aumento de temperatura afecta positivamente la respuesta. De la misma manera, para la **Figura 3. 4 b** tomando el factor velocidad de agitación con sus dos niveles muestra una interacción. Donde un incremento en la temperatura para el nivel alto de velocidad de agitación repercute negativamente. Sin embargo, para el nivel bajo ocurre lo contrario. En la **Figura 3. 4 c** se pueden observar dos líneas paralelas, por lo cual se puede inferir que no hay interacción entre la temperatura y la concentración de urea. Para la **Figura 3. 4 d** las rectas de los niveles del factor concentración de NaOH muestran pendientes muy diferentes, lo que lleva a inferir que existe una interacción entre los factores concentración de NaOH y temperatura. Para el nivel bajo (NaOH 10%) un incremento en la temperatura mejora la respuesta, de manera contraria el nivel alto (NaOH 7%) disminuye el valor de la respuesta al aumentar la temperatura [32].

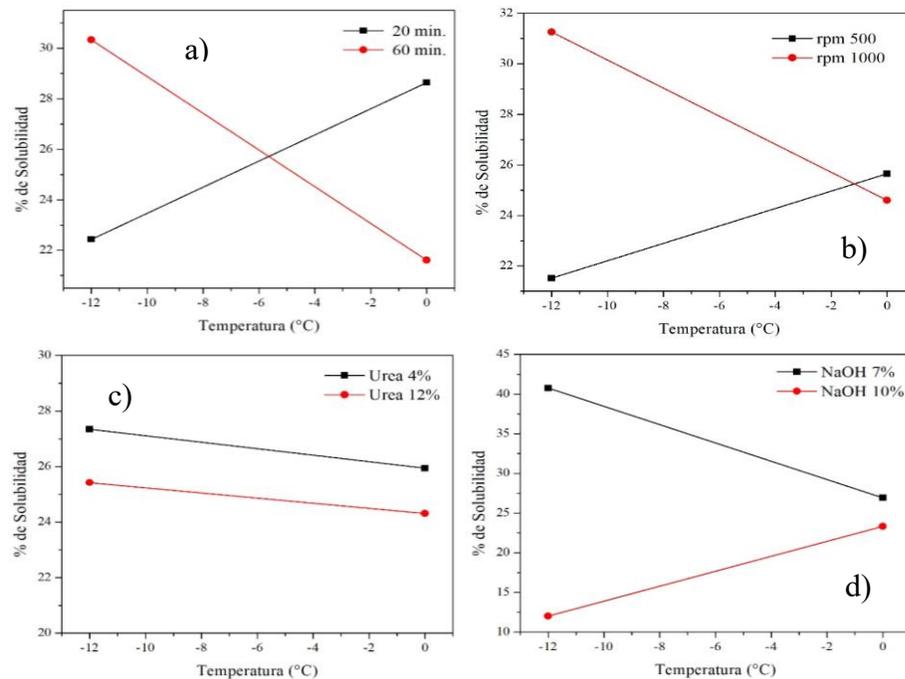


Figura 3. 4 Graficas de interacciones dobles a) tiempo de agitación, b) velocidad de agitación, c) concentración de urea, d) concentración de NaOH

La **Figura 3. 5** muestra las interacciones dobles entre el tiempo de agitación y los factores restantes. En la **Figura 3. 5 a)** se observan diferentes pendientes, dando a inferir que existe una interacción, para el nivel bajo de velocidad (500 rpm) un aumento en el tiempo afecta positivamente, mientras que para un nivel alto de velocidad (1000 rpm) un aumento en el tiempo afecta de manera negativa. Para las **Figura 3. 5 b)** y c) se aprecian similitudes ya que en concentraciones bajas un aumento en el tiempo repercute de manera positiva en la respuesta, mientras que al aumentar las concentraciones tanto de NaOH y urea a un mayor tiempo afecta disminuyendo el valor del porcentaje de solubilidad [32].

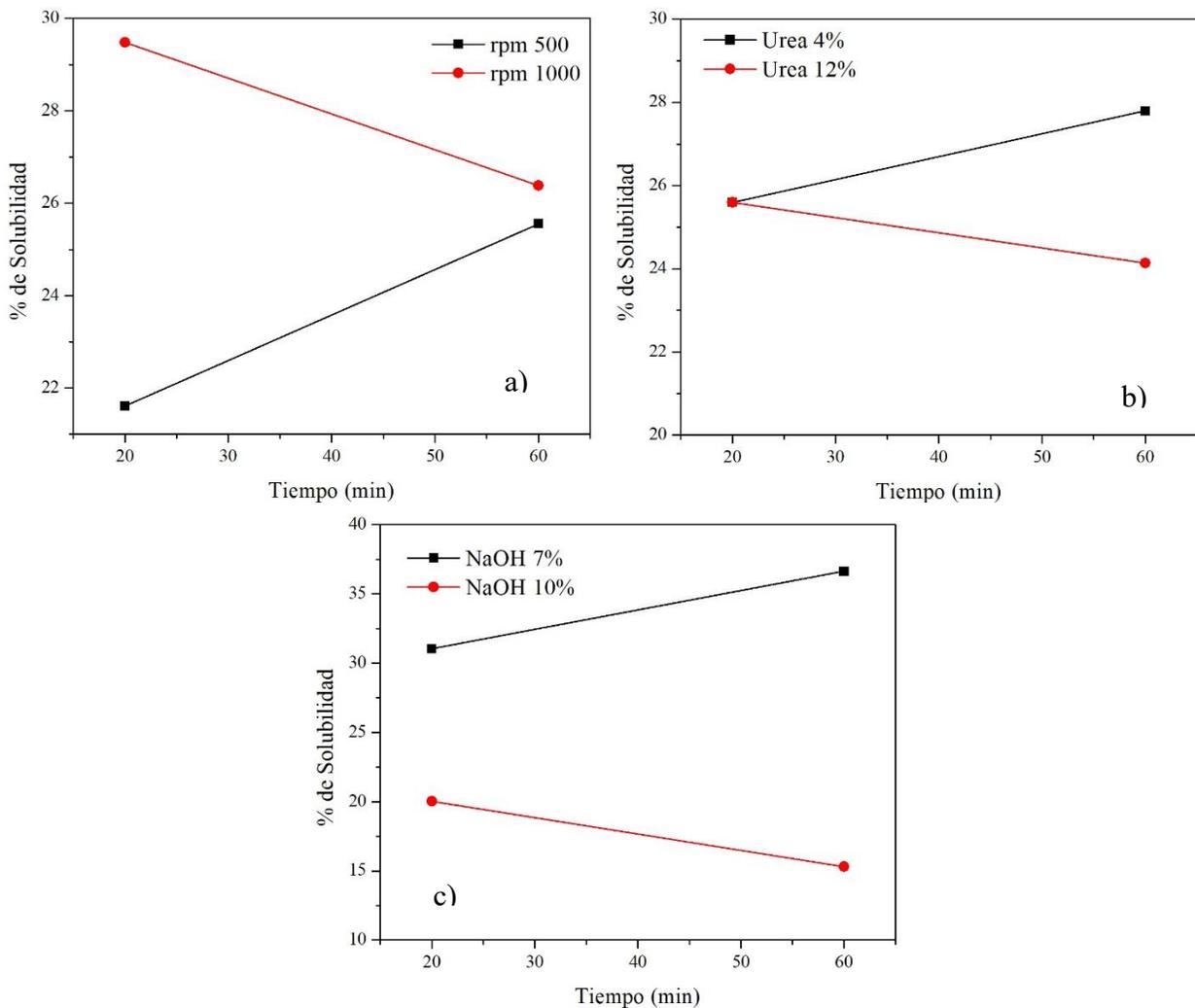


Figura 3. 5 Graficas de interacción dobles a) velocidad de agitación, b) concentración de urea, c) concentración de NaOH

La **Figura 3. 6** muestra la interacción binaria entre la velocidad de agitación y las concentraciones de NaOH y urea, respectivamente. En la **Figura 3. 6 a)** se puede inferir que existe una interacción entre ambos factores, ya que la pendiente entre los niveles de urea es diferente. Para ambos niveles una velocidad de agitación baja (500 rpm) tiene una respuesta similar y al aumentar la velocidad de agitación a 1000 rpm en ambos niveles se tienen un efecto positivo en la respuesta. En la **Figura 3. 6 b)** se observa que no existe una interacción debido a la similitud de las pendientes entre ambos niveles de la concentración de NaOH [32].

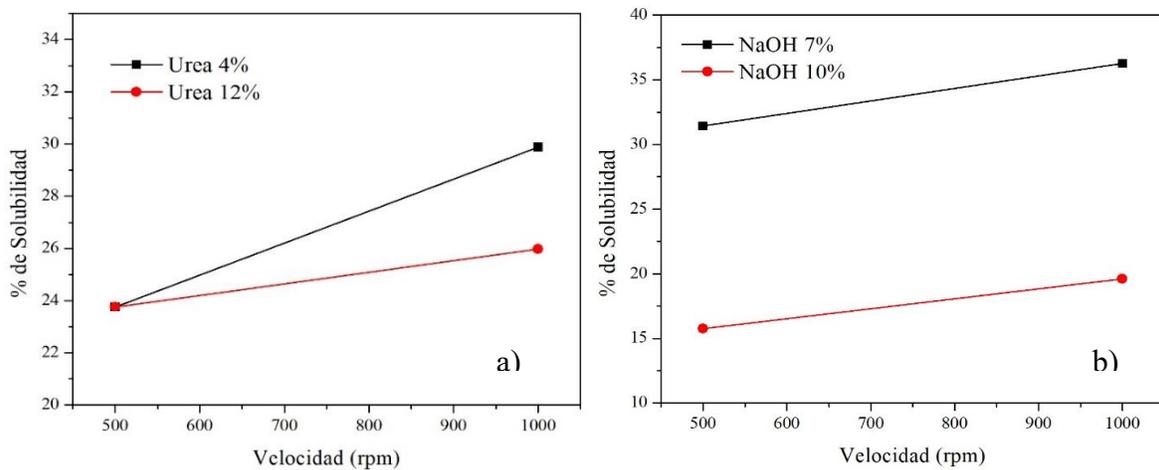


Figura 3. 6 Gráficos de interacción dobles a) Concentración de Urea, b) Concentración de NaOH

La **Figura 3. 7** muestra la última interacción binaria que es entre las concentraciones de NaOH y urea. Con una concentración baja de NaOH y urea se observa un valor mayor en la solubilidad y al aumentar la cantidad de urea este valor es afectado de manera positiva, mientras que con una concentración mayor de NaOH la respuesta es menor y si se aumenta la cantidad de urea la solubilidad disminuye [32].

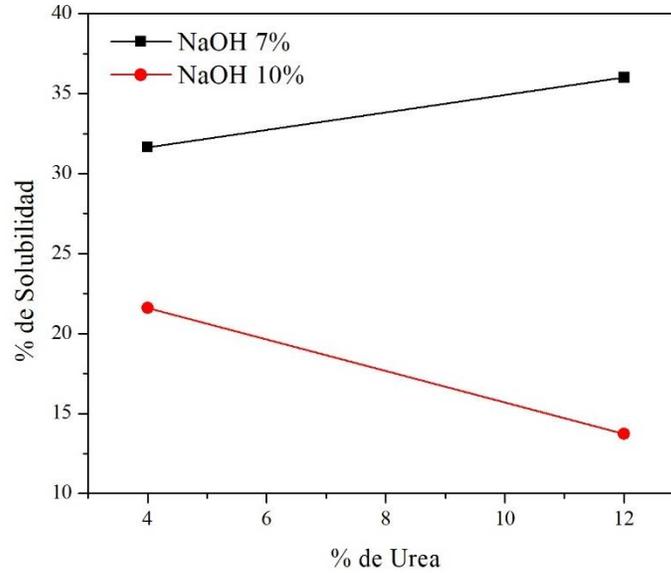


Figura 3. 7 Grafica de interacción doble Concentración de NaOH

En la **Figura 3. 8** se muestra el gráfico de Pareto donde se muestran de manera visual las interacciones que se presentan en el sistema. En el gráfico puede apreciarse que el factor con mayor impacto es la concentración de NaOH, seguida de una interacción doble entre la temperatura y la concentración de hidróxido de sodio. Por último, se encuentra una interacción triple entre la temperatura, la velocidad de agitación y la concentración de urea.

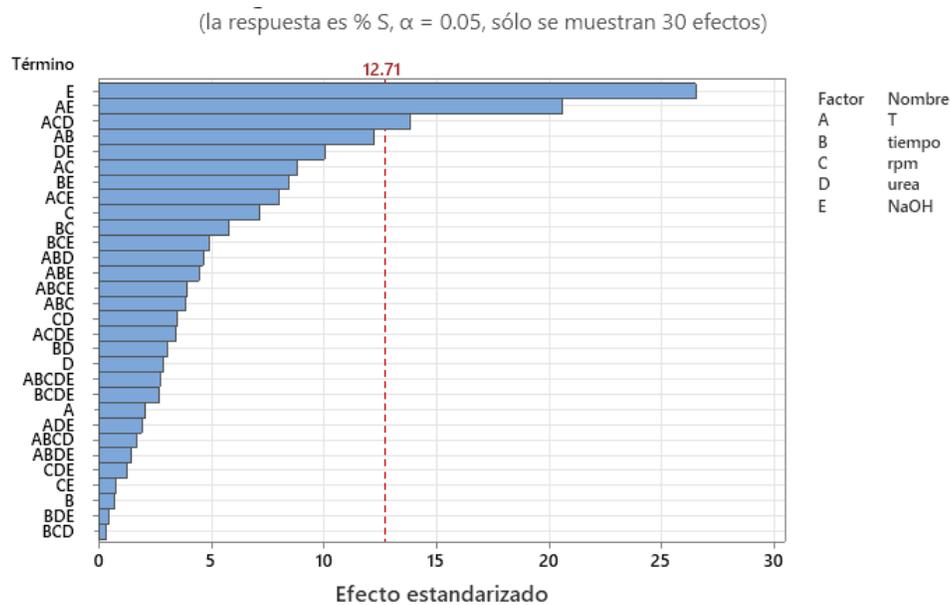


Figura 3. 8 Gráfica de Pareto

3.2.2 Modelo del diseño factorial

Si los factores del diseño son cuantitativos, una representación con un modelo de regresión del experimento factorial puede escribirse como:

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{i < j} \sum \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 \quad \text{Ecuación 3. 1}$$

Donde “y” es la respuesta, β son los parámetros para determinar, x_j es una variable que representa al factor j, el término $\beta_{ij}x_i x_j$ es el término de interacción, β_{jj} representan los efectos cuadráticos o de segundo orden puros. A esta ecuación se le llama modelo de superficie de respuesta de segundo orden, la cual es capaz de representar el torcimiento del plano introducido por los términos de interacción y los efectos cuadráticos [32].

Los parámetros están relacionados con las estimaciones de los efectos, un efecto significativo en la interacción provoca el torcimiento del plano generado por el modelo, produciendo líneas de contorno curvas.

En este apartado se propone un modelo de regresión del experimento factorial (**Ecuación 3. 2**) mediante el cual se puede predecir al valor de la solubilidad de la celulosa. En este modelo solamente se toman en cuenta hasta las interacciones dobles para hacer más simple el cálculo, ya que las contribuciones de las interacciones de mayor orden son menores. En este modelo “y” es la respuesta, b_n son los parámetros que deben determinarse, x_n son los factores.

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_5 x_5 + b_{1,2} x_1 x_1 + b_{1,3} x_1 x_3 + b_{1,4} x_1 x_4 + b_{1,5} x_1 x_5 \\ + b_{2,3} x_2 x_3 + b_{2,4} x_2 x_4 + b_{2,5} x_2 x_5 + b_{3,4} x_3 x_4 + b_{3,5} x_3 x_5 + b_{4,5} x_4 x_5 \\ + b_{1,1} x_1 x_1 + b_{2,2} x_2 x_2 + b_{3,3} x_3 x_3 + b_{4,4} x_4 x_4 + b_{5,5} x_5 x_5$$

Ecuación 3. 2

En la **Figura 3. 9** se muestran los resultados obtenidos por la Ecuación 3. 2. Se puede observar que el coeficiente de determinación (R^2) es de 0.88, dando a entender que el modelo puede explicar el 88% del experimento real.

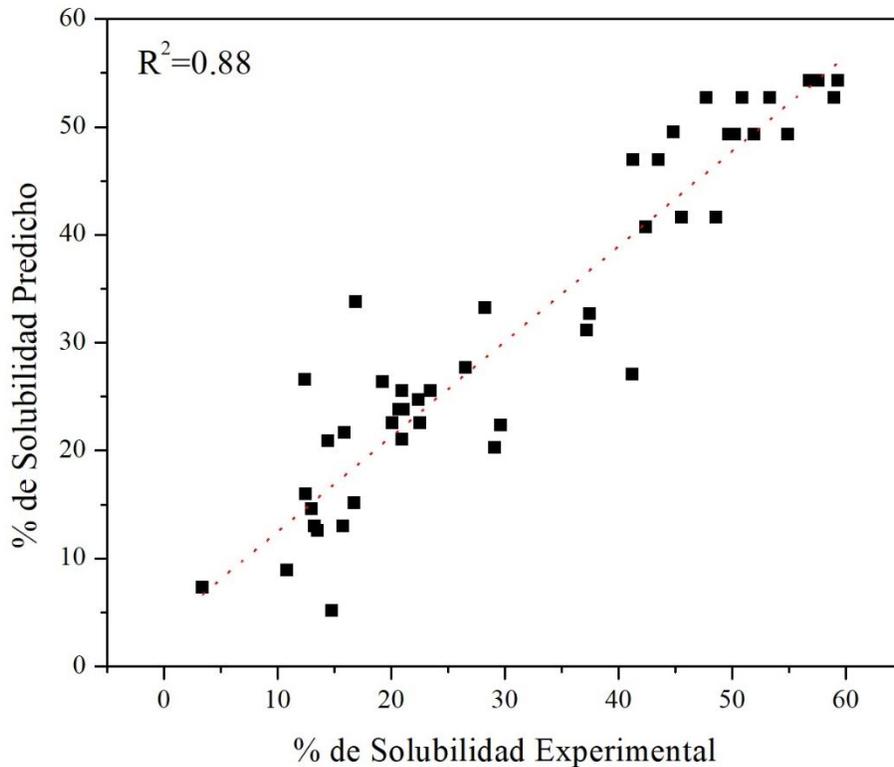


Figura 3. 9 Grafico porcentaje de solubilidad experimental vs predicho

3.3 Caracterización de D32 (CD32 y CND32)

De acuerdo con el diseño de experimentos se alcanza un límite solubilidad, para poder comprender el motivo se llevó a cabo la caracterización estructural de la fracción soluble e insoluble. La muestra elegida fue el experimento 32, que obtuvo el mayor porcentaje de solubilidad, se asignaron los códigos CD32 a la fracción soluble y la fracción no soluble el código CND32.

3.3.1 Difracción de rayos X de la muestra D32

Las muestras CND32 y CD32 se analizaron por difracción de rayos X, los patrones de difracción se muestran en la **Figura 3. 10**, a los cuales se les realizó una deconvolución, con la información obtenida de esta, se determinó la distancia interplanar, el tamaño de cristal y el índice de cristalinidad. Los resultados de la distancia interplanar y tamaño de cristal se muestran en la **Tabla 3. 6** y **Tabla 3. 7**, los resultados del índice de cristalinidad se muestran en **Tabla 3. 8**.

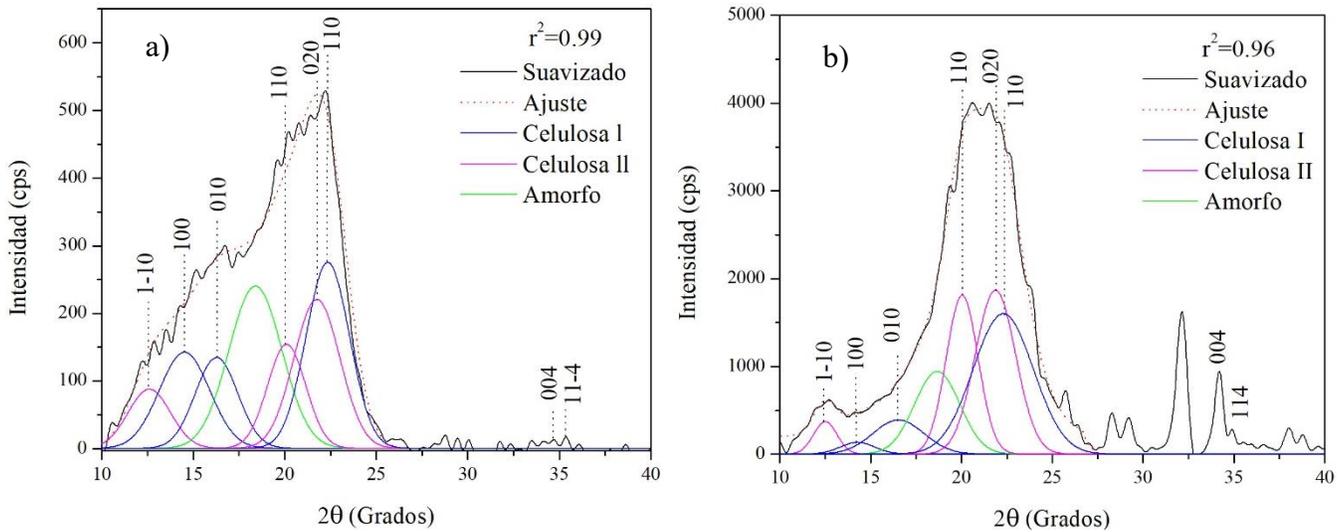


Figura 3. 10 Patrón de difracción de rayos X de las muestras a) CND32, b) CD32

Después del proceso de disolución en la **Figura 3. 10** se pueden observar cambios en los patrones de difracción de rayos X, mostrando una modificación en la estructura de la celulosa, apareciendo las señales características de la celulosa tipo II, es decir, en ambas muestras se identificaron mezclas de celulosa I y II.

Para la muestra CND32 el pico principal se encuentra en el ángulo $2\theta=22.21^\circ$ atribuido a celulosa tipo I, mientras en la muestra original está en 22.17° , mostrando un corrimiento de 0.04° lo cual implica una contracción de la red cristalina, la cual puede ser causada por la eliminación de la parte cristalina de la celulosa. Por otra parte, la celulosa I de la muestra CND32 al ser comparada con la muestra original en la difracción de mayor intensidad mantuvo un valor constante, lo que puede significar que no hay una contracción o expansión de la red cristalina, en consecuencia, no hubo un cambio en su estructura cristalina [59, 60].

Para la muestra CD32 (**Figura 3. 10** b) el pico principal se desplazó al ángulo $2\theta=21.47^\circ$ correspondiendo al pico principal de celulosa II, además también fue acompañado por el cambio en la difracción con menor intensidad (15.6°) a 12.57° , lo cual demuestra la transformación que sufrió la celulosa I a celulosa II [51].

Tabla 3. 6 Distancia interplanar y tamaño de cristal de la celulosa I

<i>Muestra</i>	<i>Distancia interplanar (nm)</i>			<i>Tamaño del cristal (nm)</i>
	100	010	110	
<i>CND32</i>	0.609	0.544	0.397	2.89
<i>CD32</i>	0.619	0.535	0.398	2.07

Tabla 3. 7 Distancia interplanar y tamaño de cristal de la celulosa II

<i>Muestra</i>	<i>Distancia interplanar (nm)</i>			<i>Tamaño del cristal (nm)</i>
	1-10	110	020	
<i>CND32</i>	0.701	0.441	0.408	2.72
<i>CD32</i>	0.707	0.442	0.405	3.07

El tamaño de cristal para la muestra sin tratamiento (celulosa I) se encontraba en 3.34 nm. En la muestra CND32 tuvo una disminución de tamaño del 13.47%. Para la muestra CD32 disminuyó un 38%. En cuanto a la celulosa II (**Figura 3. 7**) el tamaño de del cristal en la muestra CD32 es más grande, un 12.8% con respecto a la muestra CND32. Se ha reportado en la literatura que el tamaño del cristal afecta las propiedades fisicoquímicas [49].

Tabla 3. 8 índice de cristalinidad de CND32 y CD32

<i>Muestra</i>	<i>Índice de cristalinidad (%)</i>
<i>CND32</i>	77.78
<i>CD32</i>	86.03

De acuerdo con los resultados de la **Tabla 3. 8** y los resultados del IC de la celulosa base para la muestra CND32, tuvo una disminución de la cristalinidad del 3.7%, lo cual puede explicarse por una reducción de los enlaces de hidrógeno [46]. Para la muestra CD32 ocurrió un aumento del IC del 4.55% y esto puede ser causado por el cambio de fase de celulosa I a celulosa II debido a que los enlaces formados por esta son más complejos, ya que el modelo propuesto en la literatura propone la formación de enlaces de hidrógeno entre cadenas y planos siendo esta las razones de su mayor estabilidad [58].

3.3.2 FTIR de la muestra D32

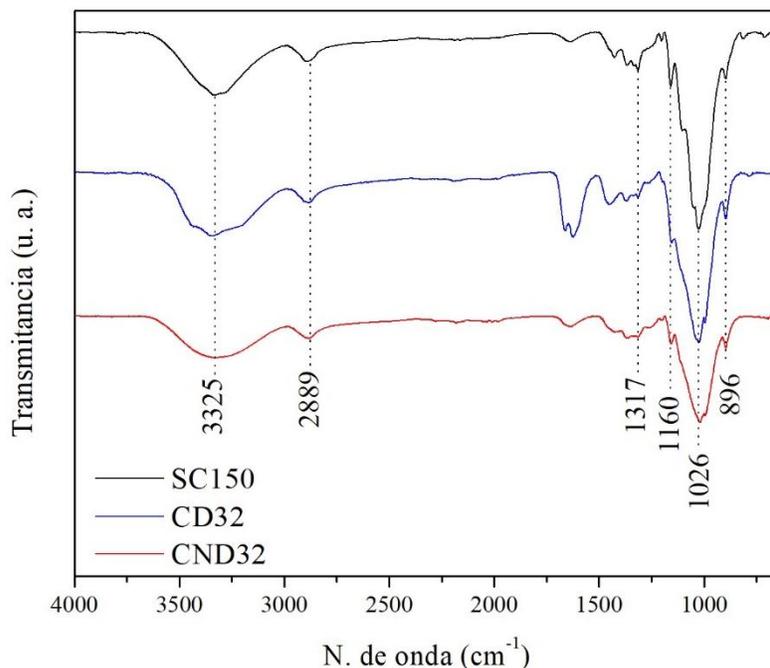


Figura 3. 11 FTIR-ATR de Celulosa base (SC150), CD32 y CND32

Para la muestra CD32 la intensidad se mantuvo en la banda de 3336 cm^{-1} , pero hubo un ensanchamiento en esta, así como un corrimiento (3346 cm^{-1}) lo que puede ser causado por los enlaces por puente de hidrógeno de la celulosa tipo II [61].

La banda en el número de onda 1634 cm^{-1} es atribuida a una vibración de estiramiento del grupo C-O para la CB. Para la muestra CND32 aumentó la intensidad muy poco, para la muestra CD32 aumentó significativamente, Pandey *et al.* [62] lo atribuye a la adición de urea a la solución acuosa de NaOH. El mayor incremento en la muestra CD32 posiblemente es causado por retirar la fracción de celulosa no disuelta, generando un aumento de la concentración de urea en la fracción disuelta de celulosa.

La banda de 1428 cm^{-1} asociada a la flexión del grupo OH se ve reducida en cuanto a su intensidad para la muestra CND32 provocado al rompimiento de los enlaces intramoleculares ligados a O6 en la unidad de glucosa [63].

La banda en el número de onda en 1334 cm^{-1} cambia sus intensidades para la muestra CND32 y CD32 la cual está asociada al cambio de fase de la celulosa a tipo II [64].

La banda de 896 es asociada a la cristalinidad de la celulosa, para la muestra CND32 hay una disminución de la intensidad, lo que hace referencia a la disminución de la cristalinidad, la cual es confirmada por el cálculo del IC. Para la muestra CD32 incrementa nuevamente la intensidad, indicando el aumento de la cristalinidad causada por el cambio de fase [61].

3.3.3 Viscosidad de la muestra CD32

Se utilizó la técnica de viscosimetría para observar si hay una disminución en la viscosidad de la celulosa tras ser sometida al proceso de disolución debido a que esta propiedad está relacionada con el tamaño de las cadenas del polímero y el peso molecular [65]. El resultado se muestra en la **Tabla 3. 9**, la viscosidad de la celulosa después de ser disuelta presenta una disminución del 9.5% (inicialmente 79.2 cps). Esta disminución de la viscosidad puede ser causada por el cambio de fase de la celulosa I a celulosa II, debido a un menor grado de polimerización [65], lo que le permite ser disuelta. Chen *et. al.* [58] observaron este comportamiento al trabajar con muestras de Celulosa I, Celulosa II, Celulosa III y Celulosa IV a partir de línteres de algodón, observaron un decrecimiento del grado de polimerización (DP) después de cada transformación. En cuanto al peso molecular, Cai *et. al.* [66] observaron un comportamiento similar al trabajar con línteres de algodón, inicialmente con $1.01 \times 10^5 \text{ g/mol}$. Después la muestra de línteres fue sometida a una disolución a base de NaOH y al producto resultante le determinaron el peso molecular, teniendo un valor de $9.23 \times 10^4 \text{ g/mol}$, observaron una disminución.

Trabajos como el de Duan *et. al.* [67] relacionan la solubilidad y la viscosidad, ellos trabajaron con pulpas ricas en celulosa, obtuvieron los porcentajes de solubilidad siendo los valores de 5.34, 5.9 y 7.15 % y sus respectivas viscosidades: 944, 827 y 560 mL/g, observando que a un mayor porcentaje de solubilidad la viscosidad obtenida es menor.

Tabla 3. 9 Viscosidad de CD32

<i>Muestra</i>	<i>Viscosidad (cps)</i>	<i>Densidad (g/mL)</i>
CD32	71.7	1.109

3.4 Mecanismo de disolución

En la celulosa se forman interacciones mediante puentes de hidrógeno, teniendo influencia en las propiedades, limitando la solubilidad, además la celulosa tiene partes hidrofóbicas (alrededor de los átomos de carbono), las cuales también influyen dentro de sus propiedades. Los grupos hidroxilo, los átomos de oxígeno adyacentes en el anillo de D-Glucopiranososa y el enlace glucosídico forman los enlaces intermoleculares e intramoleculares. Los grupos hidroxilo ligados al carbono con la posición 3 con el oxígeno del grupo éter del AGU forman enlaces, de esta manera los oxígenos del grupo hidroxilo en la posición 6 junto con los grupos hidroxilo ligados al carbono en la posición 2 también forman enlaces [68].

Un mecanismo que puede explicar la disolución de la celulosa es mediante la ruptura de los enlaces intermoleculares e intramoleculares. Por lo que se propone el siguiente mecanismo. Al preparar una solución acuosa de NaOH este se disocia para generar un catión de Na^+ y un anión de OH^- , estos iones eliminan la interacción entre los grupos hidroxilo de los carbonos en las posiciones 3 y 6. Mientras que el rol de la urea es aislar la molécula de celulosa para evitar que esta se agrupe nuevamente, y esto puede deberse a que los enlaces por puentes de hidrógeno del agua son más fuertes que la molécula de urea por lo cual en una solución de NaOH/Urea los grupos hidroxilo prefieren interactuar con los grupos OH^- y las moléculas de agua y no con la molécula de urea, por lo anterior mencionado el rol de la urea podría ser más para estabilizar la solución [69].

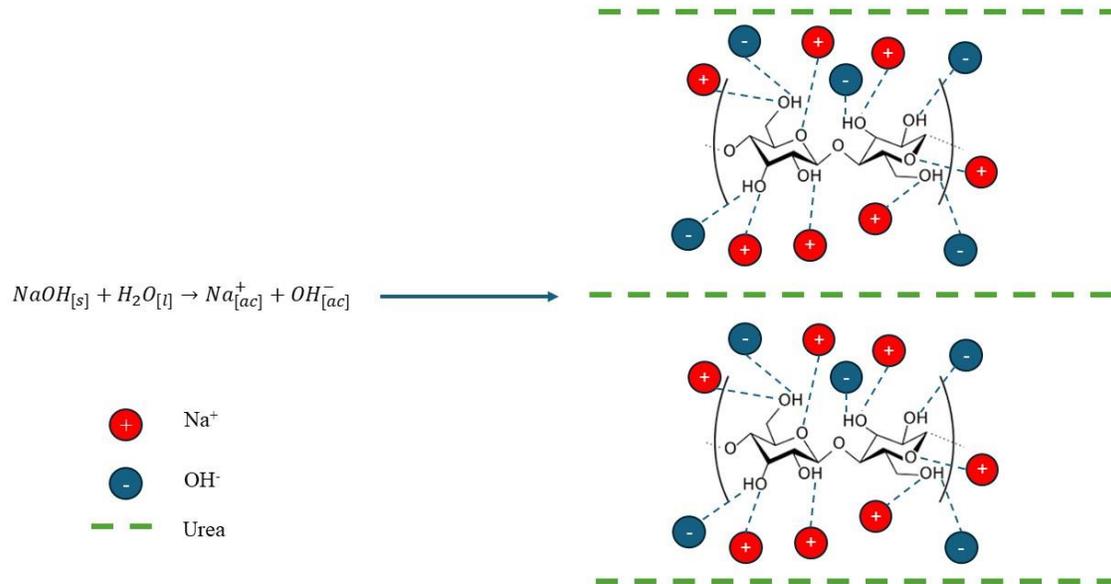


Figura 3. 12 Mecanismo de disolución

Por su parte, Chen *et al.* [70] trabajaron con almidón en una solución acuosa NaOH/Urea, y el mecanismo de disolución que propusieron se basa en la ruptura de los enlaces del almidón por los grupos OH ionizados, considerándose que la adición de urea incrementa la rotura de los enlaces de hidrógeno.

El rompimiento de los enlaces por puentes de hidrógeno entre moléculas es debido a las interacciones de NaOH y la parte hidrofílica de la celulosa; mientras que la urea interactúa con la parte hidrofóbica de la celulosa, previniendo que las parte hidrofóbicas de la celulosa se reúnan, de esta manera se evita la gelificación [69].

En la mayoría de los sistemas la disolución se ve mejorada por el movimiento de las moléculas. Sin embargo, para este sistema es requerido un sistema más ordenado, ya que los grupos hidrofílicos y la parte no polar deben de ser estabilizadas por las moléculas del solvente y a bajas temperaturas las moléculas del solvente tienen una menor movilidad y pueden formar grupos mayores que interactúan con la celulosa y de esta manera estabilizarse [69].

La urea es miscible en agua, pero al agregar moléculas orgánicas lineares puede formar complejos de inclusión, esta se autoensambla formando “listones” que interactúan con las moléculas cercanas mediante fuerzas de Van Der Waals [69].

3.4.1 Mecanismo de mercerización

El proceso de transformación de celulosa I a celulosa II puede ser el motivo por el cual se llega a un límite de solubilidad y es descrito a continuación. En un cristal de celulosa I en presencia de NaOH, los iones de hidróxido comienzan a acceder a esta; posteriormente, comienzan a difundirse hasta hinchar el cristal, generando que las cadenas de celulosa se reorganicen. En consecuencia, las cadenas de celulosa se pliegan y empaquetan de forma antiparalela formando un estado termodinámicamente más estable. Finalmente, mediante un lavado se eliminan los iones de la estructura quedando solamente celulosa II, este mecanismo se ilustra en la **Figura 3. 13** [71].

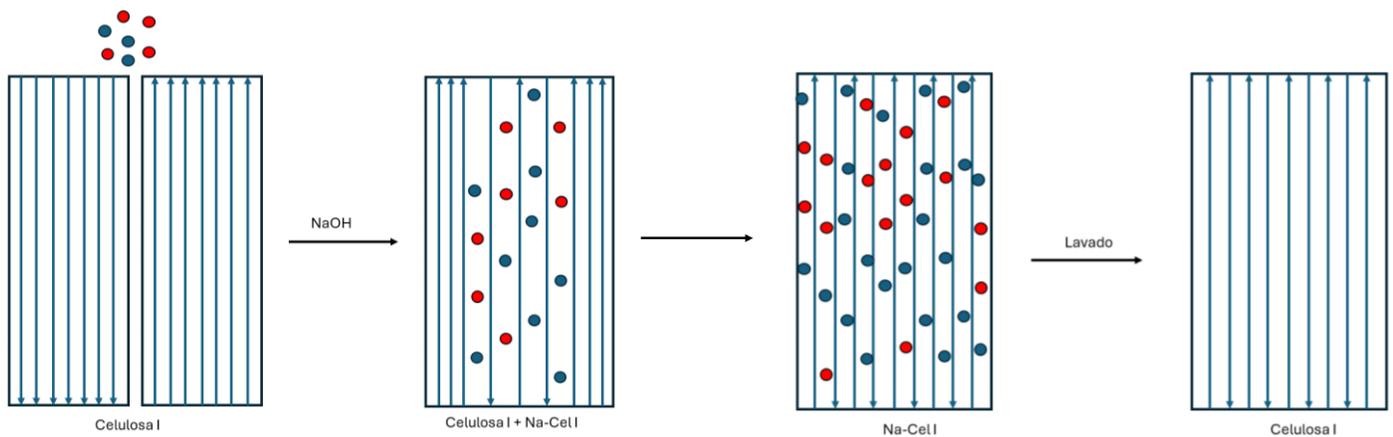


Figura 3. 13 Mecanismo de mercerización de la celulosa

De acuerdo con el patrón de difracción de rayos X la fracción soluble de celulosa es la que se transforma a celulosa II, la cual puede ser el causante de tener un límite en la solubilidad, el tamaño de los iones varía con la concentración de álcali, en concentraciones bajas estos están completamente hidratados y su tamaño puede impedir que entren dentro de la red de celulosa para destruirla, al aumentar la concentración de NaOH el agua disponible para hidratar los iones es menor por lo que su tamaño es relativamente menor, permitiéndoles entrar más fácilmente a la red cristalina. Sin embargo, investigaciones muestran solamente una pequeña región del 7 al 10 % en concentración de NaOH puede ser disuelta [72].

Bibliografía

44. Park, S., Baker, J. O., Himmel, M. E., Parilla, P. A., & Johnson, D. K. (2010). Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnology for biofuels*, 3, 1-10.
45. Ju, X., Bowden, M., Brown, E. E., & Zhang, X. (2015). An improved X-ray diffraction method for cellulose crystallinity measurement. *Carbohydrate polymers*, 123, 476-481.
46. Ciolacu, D., Ciolacu, F., & Popa, V. I. (2011). Amorphous cellulose—structure and characterization. *Cellulose chemistry and technology*, 45(1), 13.
47. Oluyamo, S. S., & Adekoya, M. A. (2021). Characterization of cellulose nanoparticles for materials device applications and development. *Materials Today: Proceedings*, 38, 595-598.
48. Illa, M. P., Sharma, C. S., & Khandelwal, M. (2019). Tuning the physiochemical properties of bacterial cellulose: effect of drying conditions. *Journal of Materials Science*, 54(18), 12024-12035.
49. He, Q., Wang, Q., Zhou, H., Ren, D., He, Y., Cong, H., & Wu, L. (2018). Highly crystalline cellulose from brown seaweed *Saccharina japonica*: isolation, characterization and microcrystallization. *Cellulose*, 25, 5523-5533.
50. Garvey, C. J., Parker, I. H., & Simon, G. P. (2005). On the interpretation of X-ray diffraction powder patterns in terms of the nanostructure of cellulose I fibres. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206(15), 1568-1575.
51. Montoya-Escobar, N., Ospina-Acero, D., Velásquez-Cock, J. A., Gómez-Hoyos, C., Serpa Guerra, A., Gañan Rojo, P. F. & Stefani, P. M. (2022). Use of fourier series in X-ray diffraction (XRD) analysis and fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) for estimation of crystallinity in cellulose from different sources. *Polymers*, 14(23), 5199.
52. Hospodarova, V., Singovszka, E., & Stevulova, N. (2018). Characterization of cellulosic fibers by FTIR spectroscopy for their further implementation to building materials. *American journal of analytical chemistry*, 9(6), 303-310.
53. Biswas, S., Rahaman, T., Gupta, P., Mitra, R., Dutta, S., Kharlyngdoh, E. & Das, M. (2022). Cellulose and lignin profiling in seven, economically important bamboo

- species of India by anatomical, biochemical, FTIR spectroscopy and thermogravimetric analysis. *Biomass and Bioenergy*, 158, 106362.
54. Pandey, M. A. N. I. S. H. A., Abeer, M. M., Amin, M. C. I., & Cairul, M. (2014). Dissolution study of bacterial cellulose (nata de coco) from local food industry: Solubility behavior & structural changes. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 6(6), 89-93.
 55. Gentekos, D. T., Sifri, R. J., & Fors, B. P. (2019). Controlling polymer properties through the shape of the molecular-weight distribution. *Nature Reviews Materials*, 4(12), 761-774.
 56. Kasaaï, M. R., Arul, J., & Charlet, G. (2000). Intrinsic viscosity–molecular weight relationship for chitosan. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38(19), 2591-2598.
 57. Berl, E. (1941). Viscosity determination of cellulose. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 13(5), 322-326.
 58. Chen, X., Chen, J., You, T., Wang, K., & Xu, F. (2015). Effects of polymorphs on dissolution of cellulose in NaOH/urea aqueous solution. *Carbohydrate polymers*, 125, 85-91.
 59. Kafle, K., Lee, C. M., Shin, H., Zoppe, J., Johnson, D. K., Kim, S. H., & Park, S. (2015). Effects of delignification on crystalline cellulose in lignocellulose biomass characterized by vibrational sum frequency generation spectroscopy and X-ray diffraction. *BioEnergy Research*, 8, 1750-1758.
 60. Driemeier, C., Pimenta, M. T., Rocha, G. J., Oliveira, M. M., Mello, D. B., Maziero, P., & Gonçalves, A. R. (2011). Evolution of cellulose crystals during prehydrolysis and soda delignification of sugarcane lignocellulose. *Cellulose*, 18, 1509-1519.
 61. Huang, K., Maltais, A., Liu, J., & Wang, Y. (2022). Wood cellulose films regenerated from NaOH/urea aqueous solution and treated by hot pressing for food packaging application. *Food Bioscience*, 50, 102177.
 62. Pandey, M. A. N. I. S. H. A., Abeer, M. M., Amin, M. C. I., & Cairul, M. (2014). Dissolution study of bacterial cellulose (nata de coco) from local food industry: Solubility behavior & structural changes. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci*, 6(6), 89-93.

63. El-Wakil, N. A., & Hassan, M. L. (2008). Structural changes of regenerated cellulose dissolved in FeTNa, NaOH/thiourea, and NMMO systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 109(5), 2862-2871.
64. Bochek, A. M., Serov, I. V., Novoselov, N. P., Zabivalova, N. M., Lavrent'ev, V. K., Vlasova, E. N., & Volchek, B. Z. (2015). Dissolution of cellulose in aqueous alkaline solutions with added urea and thiourea. *Fibre Chemistry*, 47, 166-170.
65. Zhou, J., & Zhang, L. (2000). Solubility of cellulose in NaOH/urea aqueous solution. *Polymer journal*, 32(10), 866-870.
66. Cai, J., Zhang, L., Zhou, J., Li, H., Chen, H., & Jin, H. (2004). Novel fibers prepared from cellulose in NaOH/urea aqueous solution. *Macromolecular Rapid Communications*, 25(17), 1558-1562.
67. Duan, C., Verma, S. K., Li, J., Ma, X., & Ni, Y. (2016). Viscosity control and reactivity improvements of cellulose fibers by cellulase treatment. *Cellulose*, 23, 269-276.
68. Rojas, O. J. (2016). Cellulose chemistry and properties: Fibers, nanocelluloses and advanced materials preface. *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials*, 271, V-VI.
69. Xiong, B., Zhao, P., Hu, K., Zhang, L., & Cheng, G. (2014). Dissolution of cellulose in aqueous NaOH/urea solution: role of urea. *Cellulose*, 21, 1183-1192.
70. Chen, H., Chen, L., Dang, X., Shan, Z., Dai, R., & Wang, Y. (2019). The structure and properties of granular cold-water-soluble starch by a NaOH/urea aqueous solution. *International journal of biological macromolecules*, 141, 732-737.
71. El Oudiani, A., Chaabouni, Y., Msahli, S., & Sakli, F. (2011). Crystal transition from cellulose I to cellulose II in NaOH treated *Agave americana* L. fibre. *Carbohydrate Polymers*, 86(3), 1221-1229.
72. Jin, E., Guo, J., Yang, F., Zhu, Y., Song, J., Jin, Y., & Rojas, O. J. (2016). On the polymorphic and morphological changes of cellulose nanocrystals (CNC-I) upon mercerization and conversion to CNC-II. *Carbohydrate polymers*, 143, 327-335.

Capítulo IV

Conclusiones

- Se logró disolver un porcentaje de la celulosa mediante la aplicación de una solución acuosa de NaOH/Urea, logrando una disolución del 57.5%, con la cual se elaboraron películas a base de celulosa.
- Mediante la implementación del diseño factorial 2^k , con k igual a cinco, se determinaron los valores experimentales para obtener una mayor solubilidad. Las condiciones fueron: temperatura (-12 °C), concentración de NaOH (7%), Concentración de urea (12%), velocidad de agitación (1000 rpm) y tiempo de agitación (60 min).
- El factor con mayor influencia dentro del proceso de solubilización es la concentración de NaOH, seguido de la interacción entre la temperatura y la concentración de NaOH.
- Mediante la aplicación de la técnica de difracción de rayos X se caracterizó la fracción soluble e insoluble de la celulosa. Para la fracción insoluble se determinaron reflexiones características de celulosa II reportadas en la literatura. Mientras que para la fracción soluble se obtuvo una mezcla de celulosa I y celulosa II, evidenciada por la descomposición de las reflexiones del patrón de difracción de rayos X. se observó que el IC tiene un aumento de 4.55% para la fracción disuelta, mientras que para la celulosa no disuelta mostró una disminución 3.7%. El tamaño de cristal también se vio afectado, para ambos experimentos se observó una disminución de este.
- Utilizando de técnica de espectroscopia FTIR-ATR se identificaron las bandas características de la celulosa, en la cual no aparecen nuevas bandas después de la disolución, demostrando que no hay un compuesto químico nuevo.
- Utilizando la técnica de viscosimetría, se puede apreciar una disminución de la viscosidad entre la celulosa comercial y la parte soluble. Esta propiedad es reportada en la literatura y se relaciona proporcionalmente al grado de polimerización, por tal motivo se puede inferir que la fracción disuelta de celulosa tiene un menor grado de polimerización.

V Anexos

5.1 Experimentos preliminares

Para poder identificar la región experimental se realizaron experimentos preliminares siguiendo la metodología propuesta por Cheng et. al. [36], identificando las variables de interés (temperatura, concentración de NaOH, concentración de urea, velocidad de agitación y tiempo de agitación), para cada experimento se varió solamente la variable de interés manteniendo constantes las demás variables.

En la **Figura 5.1** se muestra el efecto de cada variable, para la temperatura se aprecia un mejor desempeño a temperatura baja. El comportamiento de la concentración urea y NaOH se comporta de manera similar generando un máximo de solubilidad, la disminución de la concentración de NaOH da como resultado una falta de Na^+ , como consecuencia el hinchamiento es mínimo por lo cual la disolución es mínima. Por otro lado, si la concentración de NaOH es alta, los iones tienen una menor hidratación lo cual reduce su capacidad para romper los enlaces por puentes de hidrogeno, afectando de esta manera la solubilidad [73]. Para la velocidad de agitación se ve favorecida por un incremento en esta, finalmente el tiempo de agitación también se observa una mejora al aumentar este, pero al superar los 60 minutos no se observa una mejora significativa.

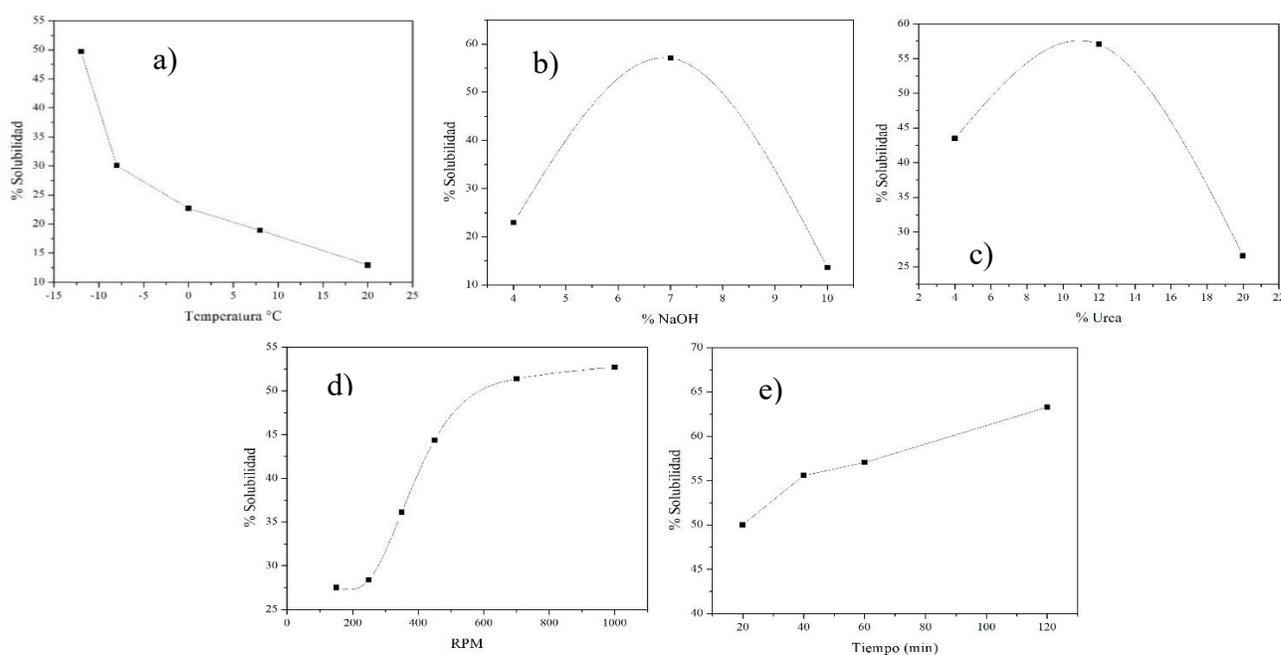


Figura 5. 1 Experimentos preliminares a) Temperatura, b) concentración de NaOH, c) concentración de Urea, d) velocidad de agitación, e) tiempo de agitación.

5.2 Conceptos de Estadística

5.2.1 Interacciones entre factores

El efecto de un factor es definido como el cambio en la respuesta producido por un cambio en el nivel del factor, frecuentemente llamado efecto principal debido a que hace referencia a los factores de interés. Un experimento factorial de dos factores con dos niveles, estos se denominan bajo y alto, representados con $-$ y $+$. Una interacción entre factores ocurre cuando la diferencia en la respuesta entre los niveles de un factor no es la misma para todos los niveles de los otros factores [32].

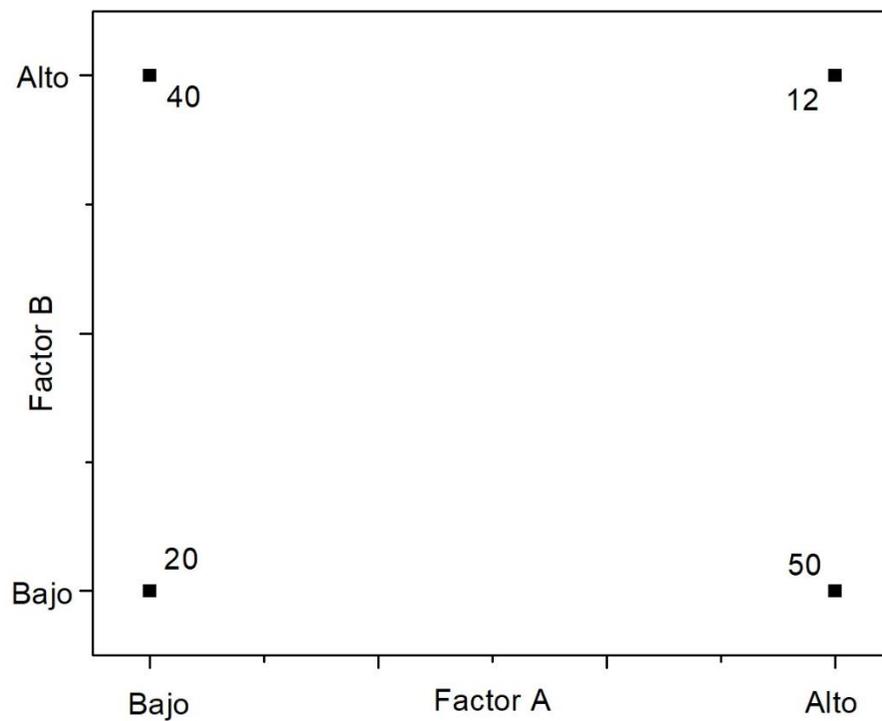


Figura 5. 2 Efecto del factor

Considerando el gráfico anterior con el nivel bajo de B el efecto de A es:

$$A = 50 - 20 = 30$$

Y con el nivel alto de B, el efecto de A es:

$$A = 12 - 40 = -28$$

Como el efecto de A depende del nivel de B, existe una interacción entre A y B. Su magnitud es la diferencia promedio de los efectos de A.

$$AB = \frac{-18-30}{2}$$

Lo anteriormente mencionado se puede mostrar gráficamente de la siguiente manera.

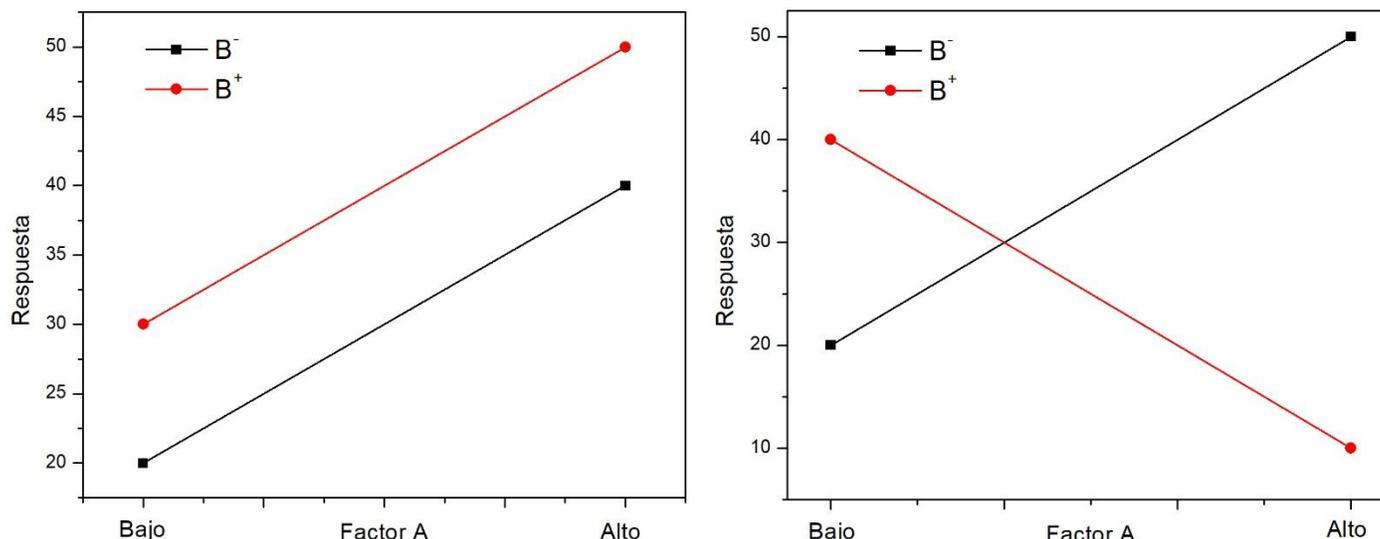


Figura 5. 3 interpretación de graficas de interacción doble

En los gráficos se grafican los datos de las respuestas contra el factor A para los dos niveles del factor B, en el primer gráfico se observa que las rectas B⁻ y B⁺ son paralelas, indicando que no existe una interacción entre los factores A y B. Para el segundo gráfico se observa que las rectas B⁻ y B⁺ no son paralelas, indicando una interacción entre los factores A y B. La interacción entre factores se interpreta como una relación entre estos, es decir cuando el efecto de un factor es dependiente del nivel del otro factor [32].

5.2.2 Hipótesis de contraste

Una hipótesis es una proposición acerca de los parámetros de una población o de una variable, es una herramienta de análisis de datos y son generadas dos: la hipótesis nula (H_0) y la hipótesis alternativa (H_1). La hipótesis nula especifica que no hay diferencia entre las medidas de la población, mientras que la hipótesis alternativa contradice a la primera. Para poder aceptar o rechazar la hipótesis nula se utiliza el valor “p” utilizando como criterio el valor de “ α ”, si p es menor a α , la hipótesis nula se rechaza; en caso contrario se acepta. El valor de significancia generalmente es $\alpha=0.05$ [74].

5.2.3 Prueba T

Este tipo de pruebas busca evidenciar una diferencia significativa entre las medias de las poblaciones o entre la media de la población y un valor hipotético. T es la diferencia calculada en unidades de error estándar, es decir cuanto mayor sea T, mayor es la evidencia contra la hipótesis nula. Por lo cual a un valor más cercano a 0, no hay una diferencia significativa.

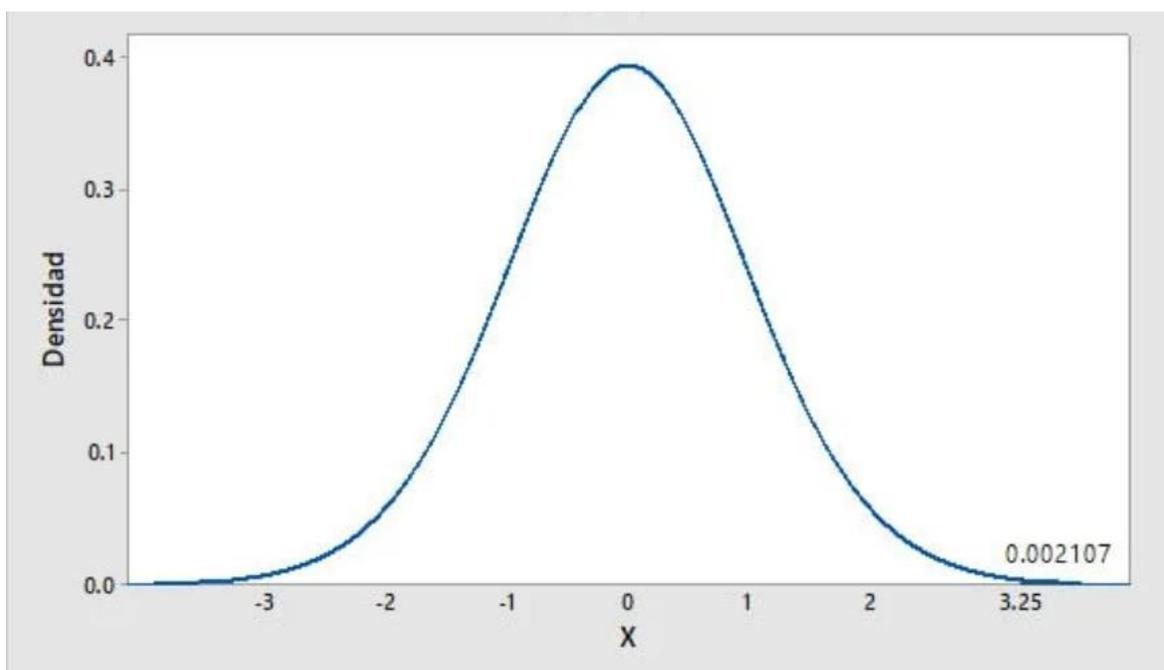


Figura 5. 4 Grafico de distribución

La parte más alta de la curva de distribución muestra donde se puede encontrar la mayoría de los valores t cercanos a 0, debido a que si se seleccionan de forma aleatoria muestras representativas la media de esas muestras debería estar cercana a la media general de la población, por lo cual sus diferencias (valores t) estén cerca de 0.

Los valores T con mayor magnitud son menos probables como los extremos del lado izquierdo y derecho de la distribución. Por ejemplo, si se deseara obtener un valor de t superior a 3.25 la probabilidad calculada sería de 0.002 el cual es el valor p en los resultados de la prueba t, ya que la probabilidad de obtener un valor como este es demasiado baja, por

lo que la muestra puede venir de otra población con una media mayor, en consecuencia, se rechaza la hipótesis nula y se concluye que hay una diferencia estadística significativa.

El valor de t y p están relacionados a medida que aumentamos el valor de t el valor de p disminuirá y mayor será la evidencia en contra de la hipótesis nula [75].

5.2.4 Diagrama de Pareto

El diagrama de Pareto muestra los valores absolutos de los efectos estandarizados desde el efecto más grande hasta el efecto más pequeño. Los efectos estandarizados son estadísticos t que prueban la hipótesis nula de que el efecto es 0. El diagrama también muestra una línea de referencia para indicar cuáles efectos son estadísticamente significativos. La línea de referencia para determinar la significancia estadística depende del nivel de significancia (denotado por α) [76].

5.2.5 Gráfica normal de los efectos

La gráfica de probabilidad normal de los efectos muestra los efectos estandarizados en relación con una línea de ajuste de distribución para el caso en que todos los efectos son 0. Los efectos estandarizados son estadísticos t que prueban la hipótesis nula de que el efecto es 0. Los efectos positivos principales aumentan la respuesta cuando la configuración cambia del valor bajo de un factor al valor alto. Los efectos principales negativos reducen la respuesta cuando la configuración cambia del valor bajo de un factor al valor alto. Los efectos más distantes de 0 en el eje X tienen mayor magnitud. Los efectos más distantes de 0 son estadísticamente más significativos.

Que un efecto sea estadísticamente significativo depende del nivel de significancia (denotado como α). A menos que usted utilice un método de selección escalonado que defina un valor alfa, el nivel de significancia es 1 menos el nivel de confianza del análisis [76].

Bibliografía

73. Kuo, Y. N., & Hong, J. (2005). Investigation of solubility of microcrystalline cellulose in aqueous NaOH. *Polymers for advanced technologies*, 16(5), 425-428.
74. Leenen, I. (2012). La prueba de la hipótesis nula y sus alternativas: revisión de algunas críticas y su relevancia para las ciencias médicas. *Investigación en educación médica*, 1(4), 225-234.
75. ¿Qué son los Valores T y los Valores P en Estadística? (s/f). Minitab.com. Recuperado el 29 de mayo de 2024, de <https://blog.minitab.com/es/que-son-los-valores-t-y-los-valores-p-en-estadistica>
76. Gráficas de efectos para Analizar diseño factorial. (s/f). Recuperado el 29 de mayo de 2024, de <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/help-and-how-to/statistical-modeling/doe/how-to/factorial/analyze-factorial-design/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/effects-plots/>