



**Universidad de Carabobo**  
**Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología**  
**Dirección de Postgrado**  
**Doctorado en Química Tecnológica**

---



**MATERIALES CARBOXILADOS A BASE DE CELULOSA: OBTENCIÓN Y  
EVALUACION FUNCIONAL**

**Tesis Doctoral para optar al título de Doctor en Química Tecnológica**

**Tutor:**

Dr. Juan Carlos Pereira

**Autor**

Lic. Iván Villanueva

C.I.: 12.109.963

Valencia, junio de 2024



**Universidad de Carabobo**  
**Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología**  
**Dirección de Postgrado**  
**Doctorado en Química Tecnológica**

---



**MATERIALES CARBOXILADOS A BASE DE CELULOSA: OBTENCIÓN Y  
EVALUACIÓN FUNCIONAL**

**Tutor:**

Dr. Juan Carlos Pereira

**Autor**

Lic. Iván Villanueva

Valencia, junio de 2024



## ACTA DE VEREDICTO

Hoy 21 de marzo de 2024, a las 10:00 a.m., reunidos en el Departamento de Química de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo, presentes los ciudadanos: Dr. Arnaldo Armado, Dr. Carlos Romero, Dra. Susana Pinto, Dra. María Rodríguez, Dr. Juan Carlos Pereira A., de nacionalidad venezolana, mayores de edad, hábiles en derecho, identificados con las cédulas de identidad N°.11809738,5853582,13138908, 6970861 y 11183899, respectivamente, docentes/investigadores de la Universidad de Carabobo, Universidad Central de Venezuela y del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, con domicilio en Venezuela, miembros del jurado designado por el Consejo de Postgrado en sesión ordinaria N° 05/2023 de fecha 07/11/2023 y notificados formalmente el 16/11/2023 para evaluar la Tesis Doctoral, presentado por el ciudadano **Iván José Villanueva Sequera**, identificado con la cédula de identidad No .V- 12109963, titulada: **“Materiales Carboxilados a Base de Celulosa: Obtención y Evaluación Funcional”**, se levanta la presente Acta de Veredicto del Jurado para dejar constancia de los siguientes particulares: **PRIMERO:** El Presidente del Jurado ciudadano Dr. Juan Carlos Pereira A., plenamente identificado, después de oír los planteamientos hechos por los miembros del Jurado sobre la evaluación de la precitada Tesis Doctoral, ya identificada, y estando dentro del lapso legal establecido en el artículo 150 del Reglamento de los Estudios de Postgrado de la Universidad de Carabobo, se acuerda por unanimidad: **APROBAR**, la Tesis Doctoral, titulado: **“Materiales Carboxilados a Base de Celulosa: Obtención y Evaluación Funcional”**, presentado por el ciudadano Iván José Villanueva Sequera, cédula de identidad No. 12109963, **SEGUNDO:** Notifíquese al Consejo de Facultad y Consejo de Postgrado de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo, de la presente decisión. No habiendo más nada que tratar, se da por terminado a los 21 días del mes de marzo del año 2024. Es todo, se leyó y conforme firman.

Dr. Arnaldo Armado  
CI.11809738  
Miembro del Jurado

Dr. Carlos Romero  
C.I. 5853582  
Miembro del Jurado

Dra. Susana Pinto  
CI.13138908  
Miembro del Jurado

Dra. María Rodríguez  
C.I.6970861  
Miembro del Jurado



Dr. Juan Carlos Pereira A.  
CI. 11183899  
Presidente del Jurado

**Dr. Juan Carlos Pereira**

Profesor Titular del Departamento de Química  
Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología  
Universidad de Carabobo

Certifica:

Que el ciudadano Lic. Iván Villanueva ha desarrollado bajo mi dirección, el trabajo que lleva por título: **MATERIALES CARBOXILADOS A BASE DE CELULOSA: OBTENCIÓN Y EVALUACIÓN FUNCIONAL**, expuesto en la presente memoria, para optar al Título de Doctor en Química Tecnológica. Línea de Investigación: Fenómenos Interfaciales, y considero que dicha tesis reúne los requisitos y méritos suficientes para ser sometida a la presentación pública y evaluación por parte del jurado examinador que se designe.

Dr. Juan Carlos Pereira

En la ciudad de Valencia, a los 15 días del mes de julio de 2024.

## **DEDICATORIA**

Primeramente a Dios, la fuente inagotable de energía y de paz.

A mis padres, ambos, la base sobre la que crecí, me formé y soy hoy día. Es un logro y una enorme satisfacción, también para Uds.

A mis hermanos, Evelio y Evelyn, que juntos hemos ido creciendo en la medida que Dios nos lo ha permitido.

A mi esposa Verónica Acero, que con tu amor y apoyo incondicional, hoy día este sueño es alcanzable.

A mis cachetonsitos Ahimett Victoria, Miguel Alejandro y Juan Pablo, mis pedacitos de mí. Los sueños sí son alcanzables.

A aquellos, que tienen un sueño.

## AGRADECIMIENTOS ACADÉMICOS

Primeramente, a Dios, por la salud y la vida, por mis padres, mi esposa y mis hijos y mis hermanos, por permitirme hacer de este sueño una realidad.

A la Universidad de Carabobo, en especial a la Facultad Experimental de Ciencias Tecnológicas (FACYT), y a todos lo que de alguna manera contribuyen a mantener las puertas abiertas y seguir siendo una institución formadora de talento.

A mi tutor, Dr. Juan Carlos Pereira, por la confianza puesta en mi para este trabajo de investigación, por todo sus valiosos conocimientos, apoyo y solidaridad a lo largo de todo este tiempo.

A mi amigo y colega, Lic. Esp. Víctor Pérez, por el invaluable apoyo recibido durante toda mi fase de postgrado.

Al Dr. Henry Labrador y la Dra. Ingrid Velázquez por sus valiosos conocimientos, aportes y recomendaciones oportunas durante mi fase de estudio.

A todos los integrantes del Laboratorio PHD (Luz Rattia, Barí Agüero, Fredina Montaño, Eduardo Bueno, Meraldo Herrera, Juan Carlos Pereira Rojas, Lesbia Martínez, Javier García, Sr. Douglas y Yusmary) por su incondicional apoyo logístico y de conocimientos, y acompañamiento durante todo mi proceso académico.

Al Instituto de Investigaciones Médicas y Biotecnológicas de la Universidad de Carabobo (IIMBUC), en especial al Dr. Aaron Muñoz y a Vanessa Mignini por el apoyo con la caracterización óptica de las muestras de celulosa y sus derivados.

A mi extesista, y a la fecha doctorante Ing. María Eugenia González, por su incansable apoyo y acompañamiento en este trabajo de investigación.

A mi tesista Giormairys Gonzalez, por el apoyo con la caracterización de las muestras.

A mis excompañeros de postgrado, ya graduados, Dr. Guillermo Centeno y Dra. Ruth Monroy.

A la Lic. Nexi Peraza, siempre presta a brindarnos todo el apoyo a su alcance.

A mi esposa por su paciencia y tolerancia, por su apoyo incondicional, por su acompañamiento a lo largo de toda esta fase de postgrado.

A mis hijos, que, sin saberlo, han sido inspiración y fuente de motivación en momentos rudos.

A todas las personas que de una u otra manera colaboraron con este trabajo de investigación.



**MATERIALES CARBOXILADOS A BASE DE CELULOSA: OBTENCIÓN Y  
EVALUACIÓN FUNCIONAL**

Autor: Lic. Iván Villanueva

Tutor: Dr. Juan Carlos Pereira

junio 2024

**RESUMEN**

El creciente interés por generar y/o consumir insumos obtenidos con tecnologías amigables al ambiente, donde se empleen materias primas provenientes de recursos renovables hace dirigir la mirada hacia fuentes de biomasa, residual y no aprovechada, para transformarlas en materiales lignocelulósicos. El *Megathyrsus maximus*, una biomasa abundante y no aprovechada, muy difundida en nuestro país, marcó el objetivo central de esta investigación, el cual es la obtención de derivados carboxilados base celulosa. Para ello, se sometió la biomasa por diversas etapas físicas y químicas, que comprendieron procesos de corte, secado, molienda, tamizado, deslipidificación, deslignificación y blanqueo para finalmente obtener la celulosa base sobre la cual se realizaron las modificaciones químicas previstas. Se encontró que el proceso de secado a 60°C durante 4h es equivalente a 1 mes de secado al aire libre bajo condiciones ambientales. Después del proceso de refinación se obtuvo 13,8 % de celulosa sobre base húmeda de biomasa alimentada, lo que representó entre 1,7 ton y 3,3 ton de celulosa por Ha de terreno sembrado de *Megathyrsus maximus*. La celulosa y sus derivados fueron caracterizados por espectroscopía de infrarrojo, microscopía electrónica de barrido, microscopía óptica de luz polarizada y análisis termogravimétrico en forma comparativa con una celulosa comercial. Se evidenció que la celulosa está conformada por estructuras fibrilares, desagregadas y apiladas al azar, y con luz polarizada se reveló su birrefringencia debido a la cristalinidad que posee.

La carboximetilcelulosa (CMC) y la 2,3 dicarboxílcelulosa (2,3 DCC) fueron los materiales carboxilados que se obtuvieron a través de la transformación de la celulosa. Ambos procesos se realizaron sobre celulosa comercial empleada como referencia. La carboximetilcelulosa se obtuvo haciendo reaccionar la celulosa con ácido monocloroacético en medio alcalino con un rendimiento mísico de 83,30 % y 44,14%, cruda y purificada, respectivamente. La espectroscopía de infrarrojo corroboró la presencia del grupo carboxílico correspondiente. Mediante valoraciones conductimétricas y potenciométricas, los grados de sustitución alcanzados fueron de 0,7 en CMC de *Megathyrsus maximus* y 0,8 en CMC de celulosa comercial, obteniéndose materiales carboxilados hidrosolubles con alto potencial para ser empleados como gelantes, quelantes y materiales de encapsulamiento. Estas propiedades se probaron al mezclar soluciones de CMC con iones metálicos ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ) en solución, obteniéndose distintos agregados coloridos poliméricos, que se ovillaron en medio acuoso formando estructuras estables e insolubles. El 2,3 DCC se obtuvo a través de la oxidación secuencial con  $\text{NaIO}_4$  seguida de  $\text{NaClO}_2$ , ambas en medio ácido. De igual forma que, para la CMC, se obtuvo contenido de carboxilo en 2,23 DCC de 2,6 mmol/g, independientemente de la fuente de celulosa empleada. Adicionalmente, se obtuvo “perlas de celulosa” combinando mezclas de CMC en butanol, las cuales, actualmente gozan de gran impulso en el ámbito de la investigación. Con una variante del proceso de obtención de la 2,3 DCC se obtuvo “escarcha de celulosa”, un material particulado brillante conformado por películas planas apiladas vistas por microscopía óptica las cuales estuvieron constituidas por fibras a las que se le evidenció la naturaleza cristalina por microscopía de luz polarizada. Las celulosas carboxiladas (CMC y 2,3 DCC) tuvieron menor estabilidad térmica que las celulosas de partida. Cabe destacar que fue tratado un efluente industrial bajo un protocolo que incluyó la CMC obtenida y se logró clarificar de forma efectiva el agua, haciendo este procedimiento una alternativa con amplias ventajas técnicas y económicas para este tipo de aplicación.

Como punto final, el *Megathyrsus maximus* fue una biomasa efectiva para la obtención de celulosa (entre otros productos) y los materiales carboxilados de celulosa obtenidos contribuyeron a dar valor a esta propuesta, emplear esta biomasa, como materia prima para la obtención de sustratos lignocelulósicos y sus derivados.



**CARBOXYLATED MATERIALS BASED ON CELLULOSE: OBTAINING AND  
FUNCTIONAL EVALUATION**

Autor: Lic. Iván Villanueva

Tutor: Dr. Juan Carlos Pereira

June 2024

**ABSTRACT**

The growing interest in generating and/or consuming inputs obtained with environmentally friendly technologies, where raw materials from renewable resources are used, is leading the way towards the use of wasted and unused biomass sources, to transform them into lignocellulosic materials. The *Megathyrsus maximus*, is an abundant and unused biomass, very widespread in our country, marks the main objective of this research, which is to obtain carboxylated derivatives based on cellulose. For this, the biomass was subjected to various physical and chemical stages, which included cutting, drying, grinding, sieving, delipidification, delignification and bleaching processes to finally obtain the base cellulose on which the planned chemical modifications would be carried out. It was found that the drying process at 60°C for 4h is equivalent to 1 month of drying in the open air under ambient conditions. After the refining process, 13.8 % of cellulose was obtained on a wet basis of fed biomass, which represents between 1.9 ton and 3.3 ton of cellulose per Ha of soil planted with *Megathyrsus maximus*. The cellulose and its derivatives were characterized by infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, polarized light optical microscopy and thermogravimetric analysis and compared with a commercial cellulose. It was evident that cellulose is made up of fibrillar structures, disaggregated and stacked randomly, and with polarized light its birefringence was revealed due to the crystallinity it possesses. The transformation of cellulose into carboxylated materials was

carried out through two routes: obtaining carboxymethylcellulose (CMC) and obtaining 2,3 dicarboxylcellulose (2,3 DCC). In contrast, both processes were carried out on commercial cellulose used as a reference. Carboxymethylcellulose was obtained by reacting cellulose with monochloroacetic acid in an alkaline medium with a mass yield of 83.30% and 44.14%, crude and purified, respectively. Infrared spectroscopy confirmed the presence of the corresponding carboxylic group. By means of conductometric and potentiometric titrations, the substitution degrees achieved were 0.7 in CMC from *Megathyrsus maximus* and 0.8 in commercial cellulose, obtaining water-soluble carboxylated materials with high potential to be used as gelling, chelating and encapsulating materials. These properties were tested by mixing CMC solutions with metal ions ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ ) in solution, obtaining different colorful polymeric aggregates, which were rolled up in an aqueous medium, forming stable and insoluble structures. The 2,3 DCC was obtained through sequential oxidation with  $\text{NaIO}_4$  followed by  $\text{NaClO}_2$ , both in an acidic medium. Additionally, “cellulose beads” were obtained by combining mixtures of CMC in butanol, which currently enjoy great momentum in the field of research. With a variant of the process for obtaining 2,3 DCC, “cellulose frost” was obtained, a shiny particulate material made up of stacked flat films seen by optical microscopy, which are made up of fibers whose crystalline nature was evidenced by polarized light microscopy. Carboxylated celluloses (CMC and 2,3 DCC) have lower thermal stability than the starting celluloses. It should be noted that an industrial effluent was treated under a protocol that includes the CMC obtained and the water was effectively clarified, making this procedure an alternative with broad technical and economic advantages for this type of application.

As a final point, *Megathyrsus maximus* is an effective biomass for obtaining cellulose (among other products) and the carboxylated cellulose materials obtained in this research contribute to giving value to this proposal, that of using this biomass as raw material for obtaining lignocellulosic substrates and their derivatives.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

<b>DEDICATORIA</b>	iv
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	v
<b>RESUMEN</b>	vi
<b>ABSTRACT</b>	viii
<b>INDICE DE CONTENIDO</b>	x
<b>INDICE DE FIGURAS</b>	xiii
<b>INDICE DE TABLAS</b>	xviii
 <b>INTRODUCCION</b>	 1
 <b>CAPÍTULO I: EL PROBLEMA</b>	 3
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	4
1.2 JUSTIFICACIÓN	6
1.3 OBJETIVOS DE LAS INVESTIGACIÓN	7
1.3.1 Objetivo General	7
1.3.2 Objetivos Específicos	7
 <b>CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO</b>	 8
2.1 ANTECEDENTES	9
	10
2.2. <i>Megathyrsus maximus</i>	10
2.3 Las gramíneas y su composición	12
2.3.1 Celulosa	12
2.3.2 Lignina	17
2.3.3 Lípidos	19
2.4 Derivados de Celulosa	20
2.4.1 Éteres de Celulosa	23
2.4.2 Carboximetilcelulosa	25
2.4.3 Propiedades de la Carboximetilcelulosa	25
2.4.4 Obtención de Carboximetilcelulosa.	26
2.4.5 Aplicaciones de la carboximetilcelulosa.	28
2.4.6 Procesos de Oxidación de la Celulosa	29
2.4.7 Obtención del 2,3 Dialdehído de Celulosa (2,3 DAC)	30
2.4.8 Obtención del 2,3 Ácido Dicarboxílico de Celulosa (2,3 DCC)	32
 <b>CAPÍTULO III: MARCO METODOLÓGICO</b>	 34
3.1 OBTENCIÓN DE CELULOSA DE <i>MEGATHYRSUS MAXIMUS</i>	35
3.1.1 Proceso de obtención de la celulosa de <i>Megathyrsus maximus</i>	35
3.1.2 Recolección del <i>Megathyrsus maximus</i> fresco	35
3.1.3 Corte y Secado del <i>Megathyrsus maximus</i> fresco	38
3.1.4 Molienda, Trituración y Tamizado del <i>Megathyrsus maximus</i>	38
3.1.5 Extracción de componentes grasos (Deslipidificación)	39
3.1.6 Dessignificación mediante el método del peróxido alcalino	40
 3.2 MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LA CELULOSA PARA OBTENER CARBOXIMETILCELULOSA Y 2,3 DICARBOXILCELULOSA	 42
3.2.1 Obtención de carboximetilcelulosa de <i>Megathyrsus maximus</i>	42
3.2.2 Obtención de 2,3 dicarboxil celulosa de <i>Megathyrsus maximus</i>	46

3.2.2.1 Proceso de obtención del 2,3 DAC	47
3.2.2.2 Proceso de obtención del 2,3 DCC	48
3.2.2.3 Rendimiento de la reacción	50
<b>3.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS SUSTRATOS CELULÓSICOS ANTES Y DESPUÉS DE LAS MODIFICACIONES QUÍMICAS</b>	<b>50</b>
3.3.1 Caracterización de la celulosa	50
3.3.1.1 Determinación del contenido de $\alpha$ -celulosa	50
3.3.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA)	50
3.3.1.3 Determinación de espectro de infrarrojo	51
3.3.1.4 Análisis de imágenes por microscopía óptica de luz polarizada	52
3.3.1.5 Determinación de Microscopía Electrónica de Barrido	53
3.3.2 Caracterización fisicoquímica de la carboximetilcelulosa	53
3.3.2.1 Grado de sustitución (DS)	53
3.3.2.2 Pureza de la carboximetilcelulosa	54
3.3.2.3 Solubilidad de las CMC obtenidas	55
3.3.2.4 Viscosidad de las CMC obtenidas	55
3.3.3 Caracterización de los productos de oxidación	55
3.3.3.1 Grado de oxidación (DO)	55
3.3.3.2 Contenido de grupos carboxilos	55
3.3.3.3 Análisis de imágenes por Microscopía óptica y Microscopía de luz polarizada	56
<b>3.4 EVALUACIÓN DE LAS CELULOSAS MODIFICADAS EN LÍQUIDOS</b>	<b>57</b>
3.4.1 Interacción CMC-ion metálico en medio acuoso	57
3.4.2 Interacción CMC-ion metálico-butanol	58
3.4.3 Capacidad absorbente del 2,3 DCC	58
3.4.4 Evaluación de la CMC en proceso de clarificación aguas de efluente industrial	58
<b>CAPÍTULO IV: DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>60</b>
<b>4.1 OBTENCIÓN DE CELULOSA DE <i>MEGATHYRSUS MAXIMUS</i></b>	<b>61</b>
4.1.1 Recolección del <i>Megathyrsus maximus</i>	61
4.1.2 Secado del <i>Megathyrsus maximus</i> cortado	62
4.1.3 Molienda, Trituración y Tamizado del <i>Megathyrsus maximus</i>	65
4.1.4 Extracción de componentes grasos (deslipidificación)	67
4.1.5 Deslignificación mediante el método del peróxido alcalino	70
<b>4.2 MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LA CELULOSA PARA OBTENER CELULOSA MONO Y DICARBOXILADA</b>	<b>74</b>
4.2.1 Síntesis de carboximetilcelulosa de <i>Megathyrsus maximus</i>	74
4.2.2 Obtención de 2,3 dicarboxil celulosa de <i>Megathyrsus maximus</i>	78
4.2.2.1 Obtención del 2,3 DAC	78
4.2.2.2 Obtención del 2,3 DCC	82
<b>4.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS SUSTRATOS CELULÓSICOS ANTES Y DESPUÉS DE LAS MODIFICACIONES QUÍMICAS</b>	<b>86</b>
4.3.1 Caracterización de la celulosa	86
4.3.1.1 Análisis termogravimétrico (TGA)	86
4.3.1.2 Caracterización de la celulosa por FT-IR	88
4.3.1.3 Microscopía óptica de luz polarizada	92

4.3.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido	93
4.3.2 Caracterización de la carboximetilcelulosa	95
4.3.2.1 Espectroscopía de FT IR CMC	95
4.3.2.2 Grado de sustitución (DS)	97
4.3.2.3 Titulación potenciométrica de las CMC	100
4.3.2.4 Análisis Termogravimétrico	105
4.3.2.5 Solubilidad de las CMC	107
4.3.3 Caracterización de los productos de oxidación (2,3 DAC y 2,3 DCC)	110
4.3.3.1 Espectroscopía de FT IR 2,3 DAC y 2,3 DCC	110
4.3.3.2 Determinación del contenido de grupo carboxilos	113
4.3.3.3 Titulación potenciométrica de los 2,3 DCC	115
4.3.3.4 Análisis termogravimétrico (TGA)	118
4.3.3.5 Propiedades ópticas de las películas de 2,3 DCC	122
4.3.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido	126
<b>4.4 EVALUACIÓN DE LAS CELULOSAS MODIFICADAS EN SISTEMAS LIQUIDOS</b>	<b>132</b>
4.4.1 Interacción CMC-ion metálico en solución acuosa	132
4.4.2 Interacción CMC-ion metálico-butanol	136
4.4.3 Evaluación en proceso de clarificación de aguas de efluente industrial	139
4.4.4 Evaluación de propiedades de los productos de oxidación 2,3 DCA y 2,3 DCC	144
<b>CAPÍTULO V: CONCLUSIONES</b>	<b>148</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>152</b>
<b>APENDICES</b>	<b>172</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	<i>Megathyrsus maximus</i>	11
Figura 2	Representación de una molécula de celulosa	14
Figura 3	Empaquetamiento jerárquico de la celulosa en las plantas	15
Figura 4	Representación de los Puentes de Hidrógenos inter e intramoleculares de la molécula de celulosa	16
Figura 5	Monómeros fenólicos en la lignina (alcohol coniferílico, alcohol p-cumarílico, alcohol sinapílico)	17
Figura 6	Tipos de enlaces covalentes entre los monómeros de la lignina.	18
Figura 7	Grupos cromóforos presentes en las ligninas	18
Figura 8	Efecto de los lípidos sobre la mojabilidad en la superficie de las hojas	19
Figura 9	Galactolípidos en las gramíneas	20
Figura 10	Grupos sustituyentes de los principales derivados de celulosa	21
Figura 11	Estructura de la carboximetilcelulosa	25
Figura 12	Reacción para la formación de carboximetilcelulosa.	27
Figura 13	Proceso de obtención de 2,3 dialdehido de celulosa	30
Figura 14	Mecanismo de oxidación de celulosa con NaIO <sub>4</sub> para la obtención de 2,3 dialdehido de celulosa	31
Figura 15	Obtención de metilcelulosa con paraformaldehido/DMSO	31
Figura 16	Obtención de 2,3 dicarboxilcelulosa	32
Figura 17	Etapas para la obtención de celulosa a partir de <i>Megathyrsus maximus</i>	35
Figura 18	Área alrededor de Facyt-UC de 1 ha que contiene <i>Megathyrsus maximus</i>	36
Figura 19	<i>Megathyrsus maximus</i> en los alrededores de Facyt-UC	37
Figura 20	Macolla de <i>Megathyrsus maximus</i>	37
Figura 21	Trozos de material fresco de <i>Megathyrsus maximus</i>	38
Figura 22	Molino tipo helicoidal (izq:vista exterior general, der: vista del sistema interno de molienda)	38
Figura 23	Vista general de los tamices empleados	39
Figura 24	Proceso de deslignificación de <i>Megathyrsus maximus</i>	41
Figura 25	Proceso de Lavado/Filtración durante la deslignificación de <i>Megathyrsus maximus</i>	41
Figura 26	Proceso de blanqueo de <i>Megathyrsus maximus</i>	42
Figura 27	Esquema de obtención de carboximetilcelulosa	44
Figura 28	Esquema del montaje para la obtención de la CMC	45
Figura 29	Esquema de obtención de 2,3 dicarboxilcelulosa (2,3 DCC)	46
Figura 30	Síntesis de 2,3 DCC mediante oxidación secuencial peryodato-clorito	47
Figura 31	Proceso de obtención del 2,3 DAC	48
Figura 32	Esquema del montaje para la síntesis del 2,3 DCC	48
Figura 33	Proceso de obtención del 2,3 DCC	49

Figura 34	Termobalanza NETZSCH modelo STA 409 PC	51
Figura 35	Espectrofotómetro de FT IR Perkin Elmer	52
Figura 36	Microscopio de Polarización MOTIC BA310 POL trinocular	52
Figura 37	Equipo JEOL para microscopía electrónica de barrido	53
Figura 38	Microscopios ópticos Zeiss. Axiostar Plus (izq). Microscopio de Polarización MOTIC BA310 POL trinocular (der)	57
Figura 39	Soluciones acuosas de las sales precipitantes	58
Figura 40	Aspecto posterior al secado ambiental de <i>Megathyrsus maximus</i>	62
Figura 41	Variación del contenido de No Volátil del material vegetal a temperatura ambiental	63
Figura 42	Trozos de <i>Megathyrsus maximus</i> fresco	64
Figura 43	Tamizado de <i>Megathyrsus maximus</i> seco, molido y triturado	66
Figura 44	Reducción de tamaño de partículas a materiales vegetales con distintos equipos de molienda	66
Figura 45	Relación de aspecto del <i>Megathyrsus maximus</i> seco y molido en función al tamaño de mallaje empleado	67
Figura 46	Equipo Soxhlet de extracción sólido-líquido	68
Figura 47	Materia grasa extraída a muestras de MM según su tamaño	69
Figura 48	Proceso de deslignificación con NaOH-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> del <i>Megathyrsus maximus</i>	70
Figura 49	Filtración/lavado de la deslignificación de <i>Megathyrsus maximus</i>	70
Figura 50	Licor negro del proceso de deslignificación de <i>Megathyrsus maximus</i>	71
Figura 51	Blanqueo de <i>Megathyrsus maximus</i>	71
Figura 52	Filtración de la etapa de blanqueo del <i>Megathyrsus maximus</i>	72
Figura 53	Rendimientos del contenido de celulosa según el tamaño de partículas de material vegetal deslipidificado	73
Figura 54	Celulosa proveniente de <i>Megathyrsus maximus</i>	74
Figura 55	Carboximetilcelulosas obtenidas en la síntesis	76
Figura 56	Carboximetilcelulosa obtenida de <i>Megathyrsus maximus</i>	76
Figura 57	Etapa de lavado/centrifugado del 2,3 DAC proveniente de las distintas celulosas (izq: de <i>Megathyrsus maximus</i> , der: comercial)	79
Figura 58	Mecanismo de hidrólisis ácida de los enlaces glucosídicos $\beta$ -1-4 presentes en la celulosa	81
Figura 59	Ilustración de los dominios amorfos (azul) y cristalinos (verde) en la celulosa [arriba]. Productos de reacción posterior a la oxidación [abajo]	82
Figura 60	2,3 DAC disperso a 1h de iniciada la reacción	83
Figura 61	Lavado y centrifugado de 2,3 DCC	84
Figura 62	Película seca de 2,3 DCC proveniente de MM.	84
Figura 63	Película seca de 2,3 DCC proveniente de MM.	85
Figura 64	Termogramas TGA y DTGA de la celulosa proveniente de MM	87
Figura 65	Termogramas TGA y DTGA de la celulosa comercial	87
Figura 66	Espectro FT IR de la biomasa <i>Megathyrsus maximus</i>	89

Figura 67	Espectro FT IR de celulosa obtenida de <i>Megathyrsus maximus</i>	89
Figura 68	Espectro FT IR de celulosa de algodón	90
Figura 69	Espectro FT IR de celulosa comercial	90
Figura 70	Comparación de grupos funcionales presentes en la celulosa obtenida de <i>Megathyrsus maximus</i> respecto a la celulosa comercial	91
Figura 71	Imagen de la microscopía óptica de luz polarizada de la celulosa obtenida de <i>Megathyrsus maximus</i> . Izq (40x), Der (100x)	92
Figura 72	Imagen de la microscopía óptica de luz polarizada de la celulosa comercial. Izq (40x), Der (100x)	92
Figura 73	Microscopía electrónica de barrido de celulosa de <i>Megathyrsus maximus</i> (500x)	94
Figura 74	Microscopía electrónica de barrido de celulosa comercial (500x)	94
Figura 75	FT IR de Carboximeticelulosa de <i>Megathyrsus maximus</i>	95
Figura 76	FT IR de Carboximeticelulosa de celulosa comercial	96
Figura 77	FT IR de Carboximeticelulosa comercial de grado técnico	96
Figura 78	Titulación conductimétrica de carboximetilcelulosa de <i>Megathyrsus maximus</i> (CMC9-MM)	98
Figura 79	Titulación conductimétrica de carboximetilcelulosa de celulosa comercial (CMC4-SA)	99
Figura 80	Titulación conductimétrica de carboximetilcelulosa comercial (CMC-LAT)	99
Figura 81	Titulación potenciométrica de carboximetilcelulosa de <i>Megathyrsus maximus</i> (CMC9-MM)	101
Figura 82	Derivación numérica de la Titulación potenciométrica de carboximetilcelulosa de <i>Megathyrsus maximus</i> (CMC9-MM)	102
Figura 83	Titulación potenciométrica de carboximetilcelulosa de celulosa comercial (CMC4-SA)	102
Figura 84	Derivación numérica de la Titulación potenciométrica de carboximetilcelulosa de celulosa comercial (CMC4-SA)	103
Figura 85	Titulación potenciométrica de carboximetilcelulosa comercial (CMC-LAT)	104
Figura 86	Derivación numérica de la Titulación potenciométrica de carboximetilcelulosa comercial (CMC-LAT)	105
Figura 87	Termogramas TGA y DTGA de la CMC de la celulosa proveniente de MM	105
Figura 88	Termogramas TGA y DTGA de la CMC de la celulosa comercial	106
Figura 89	Mezcla acuosa de los materiales celulósicos. Arriba: Celulosas Abajo: Carboximetilcelulosas	109
Figura 90	FT IR de 2,3 Dialdehido de celulosa de <i>Megathyrsus maximus</i> (DAC2)	111
Figura 91	FT IR de 2,3 Dialdehido de celulosa comercial (DAC4)	111
Figura 92	FT IR de 2,3 Acido dicarboxílico de celulosa de <i>Megathyrsus maximus</i> (DCC2-MM)	112
Figura 93	FT IR de 2,3 Acido dicarboxílico de celulosa comercial (DCC4-SA)	112
Figura 94	Titulación conductimétrica de 2,3 DCC de <i>Megathyrsus maximus</i> (DCC2-MM)	113
Figura 95	Titulación conductimétrica de 2,3 DCC de celulosa comercial (DCC4-SA)	114
Figura 96	Titulación potenciométrica de 2,3 DCC de <i>Megathyrsus maximus</i> (DCC2-MM)	115

Figura 97	Derivación numérica de la Titulación potenciométrica de 2,3 DCC de <i>Megathyrsus maximus</i> (DCC2-MM)	116
Figura 98	Titulación potenciométrica de 2,3 DCC de celulosa comercial (DCC4-SA)	117
Figura 99	Derivación numérica de la Titulación potenciométrica de 2,3 DCC de celulosa comercial (DCC4-SA)	118
Figura 100	Termogramas TGA y DTGA de la 2.3 DAC de celulosa proveniente de MM	119
Figura 101	Termogramas TGA y DTGA de la 2,3 DAC de celulosa comercial	119
Figura 102	Termogramas TGA y DTGA de la 2.3 DCC de celulosa proveniente de MM	121
Figura 103	Termogramas TGA y DTGA de la 2,3 DCC de celulosa comercial	121
Figura 104	Imagen por microscopía óptica de muestras de 2,3 DCC obtenida de <i>Megathyrsus maximus</i> (DCC2-MM) 40x--100x	122
Figura 105	Imagen por microscopía óptica de muestras de 2,3 DCC de celulosa comercial (DCC4-SA) 40x-100x	123
Figura 106	Imagen por microscopía óptica de muestras de 2,3 DCC de celulosa obtenida de <i>Megathyrsus maximus</i> (DCC2*-MM) 40x-100x	123
Figura 107	Imagen por microscopía óptica de muestras de 2,3 DCC de celulosa comercial (DCC2*-SA) 40x-100x	124
Figura 108	Imagen por microscopía óptica de luz polarizada izq: 2,3 DCC obtenida de <i>Megathyrsus maximus</i> (DCC2-MM) der: 2,3 DCC de celulosa comercial (DCC2-SA). Ambas 100x	124
Figura 109	Imagen por microscopía óptica de luz polarizada de muestras de 2,3 DCC de celulosa comercial (DCC2*-SA) 40x-100x	125
Figura 110	Imagen por Microscopía óptica de luz polarizada de muestras de 2,3 DCC obtenida de <i>Megathyrsus maximus</i> (DCC2*-MM) 40x-100x	125
Figura 111	Microscopía electrónica de barrido de 2,3 DAC de <i>Megathyrsus maximus</i> (100x)	126
Figura 112	Microscopía electrónica de barrido de 2,3 DAC de <i>Megathyrsus maximus</i> (500x)	127
Figura 113	Microscopía electrónica de barrido de 2,3 DAC de celulosa comercial (50x)	127
Figura 114	Microscopía electrónica de barrido de 2,3 DAC de celulosa comercial (500x)	128
Figura 115	Microscopía electrónica de barrido de 2,3 DCC de <i>Megathyrsus maximus</i> (100x)	128
Figura 116	Microscopía electrónica de barrido de 2,3 DCC de <i>Megathyrsus maximus</i> (500x)	129
Figura 117	Microscopía electrónica de barrido de 2,3 DCC de celulosa comercial (100x)	130
Figura 118	Microscopía electrónica de barrido de 2,3 DCC de celulosa comercial (500x)	131
Figura 119	Agregado CMC-ion metálico de celulosa de <i>Megathyrsus maximus</i>	132
Figura 120	Agregado CMC-ion metálico de celulosa comercial	133
Figura 121	Agregado CMC-ion metálico de CMC comercial	133
Figura 122	Agregado CMC-Al <sup>3+</sup> . izq: CMC comercial- der: CMC de <i>Megathyrsus maximus</i>	134
Figura 123	Modelo de agregación CMC-Al <sup>3+</sup>	135
Figura 124	Obtención de capsulas CMC-Cu <sup>2+</sup> proveniente de <i>Megathyrsus maximus</i>	136
Figura 125	Obtención de capsulas CMC-Fe <sup>3+</sup> proveniente de <i>Megathyrsus maximus</i>	137
Figura 126	Obtención de capsulas CMC-Cu <sup>2+</sup> empleando CMC comercial	137

Figura 127	Secuencia de Obtención de capsulas CMC- $\text{Fe}^{3+}$ con CMC comercial	138
Figura 128	Vista transversal de las cápsulas CMC- $\text{Fe}^{3+}$ con CMC comercial	138
Figura 129	Cápsulas (Perlas de celulosa) CMC-metal en agua. Izq: CMC- $\text{Cu}^{2+}$ , der: CMC- $\text{Fe}^{3+}$	139
Figura 130	Proceso de clarificación de efluente industrial (inicio del proceso)	140
Figura 131	Proceso de clarificación de efluente industrial (tiempo intermedio)	140
Figura 132	Proceso de clarificación de efluente industrial (tiempo final)	141
Figura 133	Agua clarificada por el proceso de filtración.	142
Figura 134	Flóculos húmedos retenidos posterior al proceso de clarificación. izq: tanques, der: tambores	142
Figura 135	Flóculos secos retenidos posterior al proceso de clarificación. izq: tanques, der: tambores	143
Figura 136	Agua del efluente industrial antes y después del proceso de clarificación	144
Figura 137	Películas secas de 2,3 DCC derivadas de MM (superior) y derivadas de celulosa comercial (inferior)	145
Figura 138	Películas de DCC hinchadas por absorción de agua.	146

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Composición de los sustratos lignocelulósicos de diferentes fuentes vegetales	13
Tabla 2	Solubilidad de los derivados de celulosa	22
Tabla 3	Éteres de celulosa	24
Tabla 4	Aplicaciones de la CMC de acuerdo al grado de pureza	28
Tabla 5	Clasificación de los oxidantes de celulosa	30
Tabla 6	Condiciones de reacción en la síntesis de la carboximetilcelulosa	43
Tabla 7	Recolección de <i>Megathyrsus maximus</i> fresco en un área de 1 m <sup>2</sup>	61
Tabla 8	Secado de <i>Megathyrsus maximus</i> fresco a temperatura ambiental	63
Tabla 9	Secado de <i>Megathyrsus maximus</i> en estufa a 60° y 4 h.	64
Tabla 10	Tamizado del material vegetal seco, molido y triturado	65
Tabla 11	Deslipidificación a distintos tamaños de partícula	68
Tabla 12	Obtención de celulosa a distintos tamaños de partícula del <i>Megathyrsus maximus</i> seco	73
Tabla 13	Reactivos y solventes empleadas en la síntesis de la carboximetilcelulosa a partir de celulosa comercial	75
Tabla 14	Reactivos y solventes empleadas en la síntesis de la carboximetilcelulosa a partir de <i>Megathyrsus maximus</i>	75
Tabla 15	Rendimientos de reacción de carboxilación de celulosa comercial carboxilada	77
Tabla 16	Rendimientos de reacción de carboxilación de celulosa de <i>Megathyrsus maximus</i>	77
Tabla 17	Reactivos y solventes empleadas en la síntesis de 2,3 DAC	78
Tabla 18	Obtención de 2,3 DAC	80
Tabla 19	Reactivos y solventes empleadas en la síntesis de 2,3 DCC	83
Tabla 20	Obtención de 2,3 DCC	85
Tabla 21	Rendimientos de oxidación de celulosa	86
Tabla 22	Ánalysis termogravimétrico de las celulosas	88
Tabla 23	Grado de sustitución en las CMC sintetizadas	100
Tabla 24	Ánalysis termogravimétrico de las CMC sintetizada de ambas celulosas	106
Tabla 25	Propiedades de las celulosas carboxiladas	107
Tabla 26	Propiedades de las celulosas de partida y una carboximetilcelulosa grado técnico	108

Tabla 27	Propiedades de las CMC antes y después de la purificación	108
Tabla 28	Rendimiento de las CMC antes y después de la purificación	109
Tabla 29	Contenido de carboxilo en la 2,3 DCC sintetizada.	114
Tabla 30	Ánalysis termogravimétrico de las 2,3 DAC y 2,3 DCC	120
Tabla 31	Contenido de humedad de 2,3 DAC y 2,3 DCC	146
Tabla 32	Capacidad de retención de agua de la 2,3 DCC	147

## INTRODUCCIÓN

La creciente preocupación por el medio ambiente ha hecho que en los últimos años, dentro de la Química en general, y de la Química Orgánica en particular, surja todo un enfoque que tiene por objetivo prevenir o minimizar la contaminación desde su origen, tanto a escala industrial como de laboratorio, a lo que se ha denominado “Química Verde” o “Química Sustentable”<sup>1</sup>.

El mundo se encuentra actualmente en una trayectoria insostenible, según lo muestra la mayoría de las proyecciones en una amplia gama de indicadores<sup>2</sup> y se requiere el rediseño de la base material de nuestra sociedad y economía, basados en la Química Verde, para reconducirlo hacia una trayectoria sostenible. Así mismo, se asevera que, “aunque la Química Verde no puede hacer esta transformación sola, en ausencia de Química Verde, la tarea es probablemente imposible”<sup>2</sup>.

Visionando la realidad actual, se enunciaron doce principios que involucran una filosofía sobre “Química Verde”, cuyo objetivo global, es un proceso químico industrial basado en el empleo de recursos naturales como materias primas<sup>1,2,3</sup>.

De aquí que el propósito principal de este trabajo de investigación fue obtener materiales a base de celulosa, enfocado hacia la potencialidad del escalamiento industrial del uso de los recursos naturales existentes en nuestro país.

Más específicamente, la investigación se centró en el aprovechamiento de la biomasa *Megathyrsus maximus* (MM), el cual posee celulosa, que representa un sustrato interesante a partir del cual pueden generarse materiales orientados a un amplio rango de aplicaciones a nivel industrial.

Se realizó la modificación química de la celulosa obtenida del *Megathyrsus maximus*, a través de reacciones de eterificación y oxidación, para obtener celulosa carboxiladas (carboximetilcelulosa y 2,3 dicarboxilcelulosa). Esto, con la finalidad de tener moléculas poliméricas aniónicas, con aplicación industrial.

En este sentido, se probó la interacción ion metálico-carboximetilcelulosa, lo cual, condujo a su incorporación de forma satisfactoria en un protocolo para el tratamiento de efluentes industriales en el cual se logró la clarificación de las aguas ensayadas, como sustituto de

insumos o materias primas, proveniente de importaciones, contribuyendo a la reducción de la dependencia de las mismas, tanto como sea posible.

También, cabe destacar, que se obtuvieron dos materiales interesantes de los derivados de la celulosa de *Megathyrsus maximus*: “perlas de celulosa” desde la carboximetilcelulosa y “escarcha de celulosa” desde la 2,3 dicarboxilcelulosa. Ambos con potenciales aplicaciones industriales.

La investigación está estructurada en cinco (5) capítulos de la siguiente forma: en el Capítulo I se inicia con el planteamiento del problema donde se expone la necesidad actual de desarrollar tecnologías, amigables al ambiente, para generar insumos de uso industrial, específicamente, el desarrollo de moléculas base celulosa, las cuales intervienen en un amplio rango de aplicaciones. Seguido se muestra la justificación de la investigación, la cual, se centra en el hecho que se plantea el aprovechamiento del *Megathyrsus maximus*, recurso natural disponible a nivel nacional, como materia prima para generar productos químicos de uso industrial para luego mostrar el objetivo general del presente estudio y los objetivos específicos trazados por el autor.

En el Capítulo II se presenta los antecedentes y el marco teórico asociado a los tópicos de interés del presente trabajo. En el Capítulo III, se muestran las metodologías asociadas al cumplimiento de los objetivos planteados. En el Capítulo IV se presentan la discusión de los resultados obtenidos. Finalmente, en el Capítulo V, se muestran las conclusiones a las que se llegó producto de la investigación realizada.

## **CAPÍTULO I: EL PROBLEMA**

## 1.1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente, existe un creciente interés en generar y/o consumir insumos obtenidos principalmente, a partir de materias primas provenientes de recursos renovables, entre muchos otros aspectos.

Destaca el hecho que, anualmente, se producen en el mundo 2,01 billones de toneladas de desechos sólidos como consecuencia directa de la actividad humana, de los cuales 231 millones corresponden a Latinoamérica y el Caribe. De mantener el mismo ritmo, se proyecta que para el año 2050 se incremente mundialmente la generación de desechos sólidos a 3,4 billones de toneladas anuales. De esto, una importante fracción (19%) está conformada por residuos provenientes de biomasa, que incluyen papel, cartulina y residuos madereros<sup>4</sup>. Es importante mencionar que estos residuos tienen el potencial para ser transformados en energía y productos químicos<sup>1</sup>.

De forma general, esta biomasa residual deriva de procesos industriales en las áreas agrícolas, ganaderas o forestales y ya no son de utilidad para el proceso que los generó<sup>5</sup>. Así mismo, parte de la biomasa residual, la constituyen las frutas, las cuales se dañan, durante su transporte o durante su almacenaje aunado a los materiales generados después de su uso, y se convierten en materia de desecho no aceptable para su consumo. Todo este desperdicio agrícola constituye una fuente potencial de energía renovable en alta abundancia y de muy bajo costo<sup>6</sup>.

Las materias primas provenientes de compuestos derivados de la biomasa (residual o no aprovechada) cumplen con las características de ser una fuente renovable, abundante y no competitiva con la alimentación<sup>7</sup>.

Para la transformación y mejor aprovechamiento de estas biomasas se han desarrollado procesos, en los cuales, se emplea como materia prima residuos orgánicos de origen vegetal o animal y a través de procesos físicos y/o químicos, se convierten en materiales de mayor valor comercial<sup>8</sup>. Al respecto, los productos derivados del aprovechamiento de estas biomasas, han sido dirigidos hacia la obtención de sustratos lignocelulósicos con diversas aplicaciones<sup>6</sup>.

Estas materias primas han ganado interés debido a sus características ecológicas, bajo costo, alta capacidad de absorción, menor generación de lodos, posible regeneración y disponibilidad de estos materiales en abundancia en todo el mundo. De los materiales obtenidos, la celulosa representa uno de los principales productos<sup>9</sup>.

La celulosa es un material polimérico con interesantes propiedades mecánicas y químicas, favorecido por el alto contenido de grupos hidroxílicos y la naturaleza de las fuerzas de interacción presentes en ella. Estos grupos hacen factible su modificación química con lo cual se amplía el espectro de uso de la misma para obtener diferentes materiales poliméricos<sup>10</sup>. Las celulosas químicamente modificadas han sido estudiadas ampliamente en un vasto rango de aplicaciones. Ejemplo de ello han sido el nitrato de celulosa, el acetato de celulosa, xantato de celulosa y la carboximetilcelulosa como los derivados de mayor producción desde hace muchos años, por sus excelentes propiedades, como explosivos, formadores de películas, alta capacidad para adsorber o retener agua, entre otras propiedades<sup>11</sup>.

Los derivados aniónicos de celulosa compuestos por grupos de ácido carboxílico se han empleado en muchas aplicaciones. Cabe mencionar sus usos en la deshidratación de crudos<sup>12,13,14,15</sup>, viscosantes para formulaciones de lodos de perforación<sup>16</sup>, aplicaciones cromatográficas<sup>17</sup>, médicas<sup>18</sup>, como materia prima en la producción de nanocelulosa<sup>19</sup>, mejorador reológico y estabilizante en la fabricación de leche de frijol rojo<sup>20</sup>, entre otros. De ellos, la carboximetilcelulosa es el de más elevada importancia, por sus innumerables usos, como modificador reológico en innumerables formulaciones de consumo masivo<sup>21,22</sup>.

Si bien, la carboximetilación de la celulosa se ha utilizado desde hace mucho tiempo para obtener celulosa aniónica a escala industrial<sup>23</sup>, la oxidación de la celulosa ha sido otro método potencial para fabricarla a gran escala; pero, solo se han utilizado unos pocos métodos de oxidación a escala industrial, incluida la oxidación con dióxido de nitrógeno<sup>24</sup>. Sin embargo, el dióxido de nitrógeno, por ser un oxidante no selectivo, se han desarrollado métodos de oxidación alternativos, más selectivos, eficientes y sostenibles, como la oxidación secuencial de celulosa con peryodato y clorito, la cual, ha sido una técnica selectiva para obtener celulosa aniónica<sup>25,26,27</sup>.

Vale destacar que, el *Megathyrsus maximus* es una biomasa vegetal sin aprovechamiento económico actualmente, es una gramínea silvestre, ampliamente difundida en nuestro país, de fácil cultivo, por lo que se considera como una excelente opción como materia prima para la obtención de materiales lignocelulósicos.

Por lo que, el presente estudio, se centra en la obtención de materiales a base de celulosa, proveniente del *Megathyrsus maximus*, los cuales, serán modificados para generar grupos carboxílicos aniónicos en su estructura, a través de la carboximetilación y de la oxidación secuencial con peryodato y clorito de sodio. Las funcionalizaciones propuestas en la celulosa pretenden ser una vía para lograr materiales con aplicaciones industriales, tales como su aplicación en el tratamiento de efluentes industriales.

## **1.2.- JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN**

El presente estudio, persigue proveer de alternativas para la obtención de moléculas con aplicabilidad industrial, a partir de la biomasa no aprovechada *Megathyrsus maximus*, el cual, representa un recurso natural enmarcado bajo el concepto de desarrollo sostenible<sup>28</sup>. Este mayor valor agregado se ve fortalecido en el hecho de obtener insumos con potencial para ser aplicados en el tratamiento de efluentes industriales.

La celulosa y sus derivados, empleados en el país provienen de importaciones exceptuando la que es dirigida al negocio papelero, por lo que este estudio contribuye en ampliar el conocimiento tecnológico asociado a las etapas de producción de estos materiales, así como en la comprensión de la diversidad de fenómenos que ellas intervienen.

Además, con este estudio se cumple con uno (1) de los 12 Principios de la Química Verde que han sido ampliamente aceptados por la comunidad científica internacional, el cual es: Utilización de materias primas renovables, la materia prima ha de ser preferiblemente renovable en vez de agotable, siempre que sea técnica y económicamente viable<sup>3</sup>.

El proceso de obtención de celulosa involucra la generación de subproductos (hemicelulosa o ligninas) que pueden ser fuente para futuras investigaciones en la obtención de otros materiales. También, al obtener derivados aniónicos de celulosa abre la ventana para el estudio de la interacción ion metálico-carboximetilcelulosa, lo cual, es de alto interés tanto en el ámbito académico como industrial.

Finalmente, ha sido una iniciativa del Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD) de la FACYT, estimular y/o promover investigaciones que estén dirigidas hacia el desarrollo tecnológico para el diseño de productos y procesos amigables al ambiente. Se ha trazado como norte el aprovechamiento y valorización de los recursos naturales nacionales, a través de la obtención de productos lignocelulósicos, en este caso, a partir de *Megathyrsus maximus*.

### **1.3.- OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN**

#### **1.3.1 Objetivo general**

Estudiar la obtención de materiales a base de celulosa carboxilada proveniente del *Megathyrsus maximus* y su evaluación funcional en sistemas líquidos, con orientación hacia aplicaciones industriales.

#### **1.3.2 Objetivos específicos**

- ✓ Obtener celulosa a partir del *Megathyrsus maximus*, como fuente de biomasa, a través de procesos físicos y químicos.
- ✓ Modificar químicamente la celulosa obtenida, a través de reacciones de eterificación y de oxidación, para obtener carboximetilcelulosa y 2,3 dicarboxilcelulosa, respectivamente.
- ✓ Caracterizar físicoquímicamente los sustratos celulósicos antes y después de las modificaciones químicas por medio de técnicas analíticas volumétricas, ópticas y de estabilidad térmica.
- ✓ Estudiar la actividad de las celulosas carboxiladas en medio acuoso para su potencial uso en el tratamiento de efluentes industriales.

## **CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO**

## 2.1 Antecedentes

Höglund E.<sup>26</sup>, estudió la oxidación de celulosa, proveniente de madera blanda, para obtener un dialdehido celulósico. Esta reacción fue llevada a cabo a partir de una solución de pulpa de celulosa al 1%, en reacción con metaperiodato sódico a 50°C. Primero las fibras se remojaron en agua durante cuatro horas y luego se desfibrilaron en un desintegrador estándar durante 30.000 revoluciones en lotes de 2 litros (10 g/l en seco). La efectividad de la reacción fue monitoreada por contenido de dialdehido. Se obtuvieron porcentajes de dihaldehido entre 14 y 80 % variando condiciones de proceso como relación periodato/celulosa (entre 1 y 2 g NaIO<sub>4</sub>/g celulosa) y tiempo de reacción (entre 2 y 8 h). El rendimiento mísico final osciló entre 93 y 100%, mostrando ligeras pérdidas de masa durante el proceso reactivo. Adicionalmente, estudió la generación de periodato de sodio haciéndolo reaccionar con NaClO, buscando mostrar la factibilidad de reusar el periodato para reducir los costos del proceso. Variaron relaciones NaIO<sub>4</sub>/NaClO y tiempo de reacción y obtuvieron porcentajes de regeneración entre 7 y 81%.

Suopajarvi y cols.<sup>29</sup>, produjeron floculantes a base de nanocelulosa modificada a partir de celulosa proveniente de madera. Para ello, generaron grupos de ácidos dicarboxílicos (DCC) en las nanofibras de celulosa empleando periodato de sodio y clorito de sodio. Este proceso involucró la obtención de dialdehídos como etapa intermedia, los cuales fueron oxidados posteriormente para obtener los grupos carboxílicos mencionados. Las dimensiones de las nanofibrillas obtenidas, confirmadas vía microscopía de fuerza atómica, variaron en su grosor y longitud, de 3 a 5 nm y en torno a los micrómetros, respectivamente. Los productos de reacción fueron evaluados en el tratamiento de coagulación-floculación de aguas residuales municipales y los resultados se compararon con el rendimiento de un coagulante comercial y un floculante polimérico sintético. Los resultados mostraron que todos los DCC sintetizados fueron capaces de flocular las aguas residuales de manera muy eficiente, y las dosis requeridas fueron similares a las del floculante comercial de referencia.

Antonio y cols.<sup>30</sup> en su investigación, realizaron reacciones de eterificación a la celulosa proveniente de bagazo de piña para formar un gel a base de carboximetilcelulosa (CMC). Para ello, se obtuvo celulosa en una primera etapa, y luego se funcionalizó con monocloroacetato de sodio para finalmente obtener la CMC. En el trabajo emplearon glutaraldehído (GA) como agente de entrecruzamiento. Las caracterizaciones llevadas a cabo en la celulosa, gel de CMC y CMC fueron: espectroscopía infrarroja (FTIR), cromatografía líquida (HPLC) y evidencia de hinchazón evaluada a tres temperaturas (35, 37 y 39 ° C) y pH (4, 7 y 10).

La investigación de He y cols.<sup>31</sup>, estuvo centrada en la obtención de carboximetilcelulosa (CMC) a partir de lodo papelero y su procesamiento tuvo las etapas de pretratamiento, alcalinización y eterificación. Este lodo contenía 72,58% de  $\alpha$ -celulosa. Los factores que se evaluaron en la síntesis fueron: temperatura de eterificación, dosis de hidróxido de sodio, temperatura de alcalinización, tiempo de eterificación y dosis de cloroacetato de sodio. Las proporciones óptimas de los reactivos fueron: lodo, hidróxido de sodio: cloroacetato de sodio = 0,9:0,8:1,15. La temperatura de alcalinización a 40 °C; y la temperatura de eterificación a 60 °C durante 1 h. La CMC obtenida fue caracterizada por espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y difracción de rayos X (XRD). Los resultados indicaron que se obtuvo alto grado de sustitución (DS) y baja cristalinidad.

Se muestra que el estudio de la celulosa se ha potenciado debido a que representan materiales que son de bajo costo, de elevada disponibilidad, son renovables, biodegradables, tienen una alta resistencia y baja densidad. Se ha buscado sustituir materiales convencionales inorgánicos o derivados del petróleo por este tipo de material renovable<sup>1,32</sup>.

## 2.2. *Megathyrsus maximus*

*Megathyrsus maximus* (MM), subgénero *Megathyrsus*, también conocida como hierba de Guinea, es autóctona de África, pero se ha extendido a muchas otras regiones del mundo<sup>33</sup>. Esta hierba, forma macollas aisladas, es de hojas delgadas y de color verde (ver Figura 1). Es una hierba de rápido crecimiento, y puede alcanzar hasta una altura de hasta 3 m. La

hierba puede soportar fuertes vientos y lluvias gracias a que posee un tallo grueso y resistente<sup>34</sup>.



**Figura 1. *Megathyrsus maximus***

Debido a su sistema de raíces profundas, puede acceder al agua y a los nutrientes de las capas más profundas del suelo, lo que lo convierte en una excelente opción para climas secos. El *Megathyrsus maximus*, aunque produce semilla todo el año, su mayor producción ocurre en época seca. Anualmente, se pueden alcanzar a producir entre 2-6 Ton/ha de biomasa seca, en suelos relativamente fértiles, y se logra aumentar con estrategias agrícola optimizadas<sup>35</sup>.

Se ha empleado MM, para prevenir la erosión del suelo y como cultivo de la alimentación del ganado, pero actualmente, en este sentido ha sido sustituido por otras especies. Si no se maneja adecuadamente, puede volverse una gramínea invasiva y tener un impacto negativo en las comunidades de plantas nativas, dada su rápida capacidad de establecerse sobre otras plantas<sup>36</sup>. De hecho, esta especie está muy difundida en Venezuela con una distribución nacional cercana al 16%, siendo mayor en zonas con buenas condiciones edáficas y climáticas como en el estado Zulia y la zona central del país<sup>37</sup>.

## 2.3 Las gramíneas y su composición.

Las gramíneas están constituidas principalmente por celulosa y hemicelulosa, las cuales, representan aproximadamente el 70% de la biomasa total (base seca) y por lignina, la cual, se encuentra entre 10-30%. En menor grado contienen lípidos y otros polisacáridos. La composición química de las plantas varía según la especie, el tipo de tejido, la etapa y las condiciones de crecimiento<sup>38</sup>.

### 2.3.1 Celulosa

La celulosa constituye el recurso polimérico renovable más abundante disponible en todo el mundo, y su mayor fuente proviene de las plantas, específicamente ubicada en las paredes celulares de las mismas, en donde se encuentra unida a hemicelulosas, lignina y pectinas principalmente<sup>39</sup>. En una forma bastante pura, se ha estimado que, por fotosíntesis, se sintetizan entre  $10^{11}$  -  $10^{12}$  ton/año, por ejemplo, en los pelos de la semilla de la planta de algodón.

A nivel mundial, la mayor parte de la celulosa, que se extrae de origen vegetal, procede de maderas, sin embargo, en los últimos años se vienen empleando otras especies vegetales no madereras, residuos industriales y de la industria agrícola. Tal es el caso de la celulosa proveniente del lodo papelero<sup>31</sup>, los desechos de cultivos de cereales<sup>40</sup>, Musaceas<sup>41</sup>, bagazo de piña<sup>30</sup>, entre otros. Es posible obtener celulosa de algas como la Valonia<sup>42</sup> o de celulosa bacteriana a través de la actividad extracelular de microorganismos como el Acetobacter, Agrobacteria, Rhizobia o Sarcina<sup>43</sup>. También, la celulosa está presente en los animales tunicados, constituyendo la estructura externa que los protege.

Los materiales vegetales, además, de celulosa contienen hemicelulosa, ligninas y otros extractos. El tipo de fuente empleada condiciona tanto las características físicas como morfológicas y mecánicas de la celulosa. Cabe destacar que la composición de los sustratos lignocelulósicos también varía con la fuente empleada, como puede apreciarse en la Tabla 1.

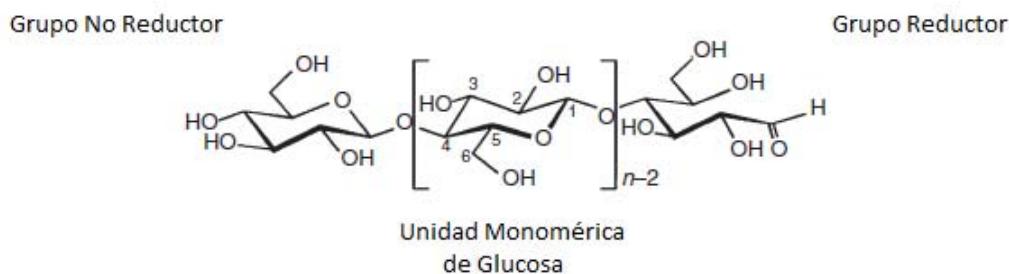
**Tabla 1. Composición de los sustratos lignocelulósicos de diferentes fuentes vegetales.<sup>44</sup>**

Fuente Vegetal	Celulosa	Hemicelulosa	Ligninas	Otros
Maderas duras <sup>a</sup>	43–47	23–25	16–24	2–8
Maderas blandas <sup>b</sup>	40–44	25–29	25–32	1–5
Mazorca del Maíz	45	35	15	5
Tallo del Maíz	35	25	35	5
Algodón	95	2	1	0,4
Lino	71	21	2	6
Cáñamo	70	22	6	2
Henequén	78	4–8	13	4
Kenaf	36	21	18	2
Ramio	76	17	1	6
Jute	71	14	13	2
Paja de arroz	43	33	20	<1
Sisal	73	14	11	2
Bagazo de caña de azúcar	45–55	20–25	18–24	>1
Paja de trigo	58–73	25–31	16–23	3–5,8

a maderas duras como el Roble

b maderas blandas como el Pino

La celulosa, químicamente, es un polisacárido, de la familia de los glucanos. Es un polímero natural lineal cuyos monómeros son principalmente estructuras de  $\beta$ -(1 → 4) -D-glucopiranosa (glucosa), el cual posee abundantes grupos hidroxilos expuestos, los cuales tienen la capacidad para formar enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares. Cada unidad  $\beta$ -anhidro glucosa (UAG) está unida a otra por enlaces covalentes tipo éter (enlaces glucosídicos). Como ya se mencionó, cada UAG, presente en la celulosa, posee tres grupos hidroxilos, de los cuales dos son secundarios (ubicados en el C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>) y uno primario (ubicado en el C<sub>6</sub>)<sup>11</sup>, como se puede apreciar en la Figura 2. En los extremos de las cadenas poliméricas se presentan grupos terminales distintos, en uno un grupo reductor y en el otro, un hemiacetal no reductor.

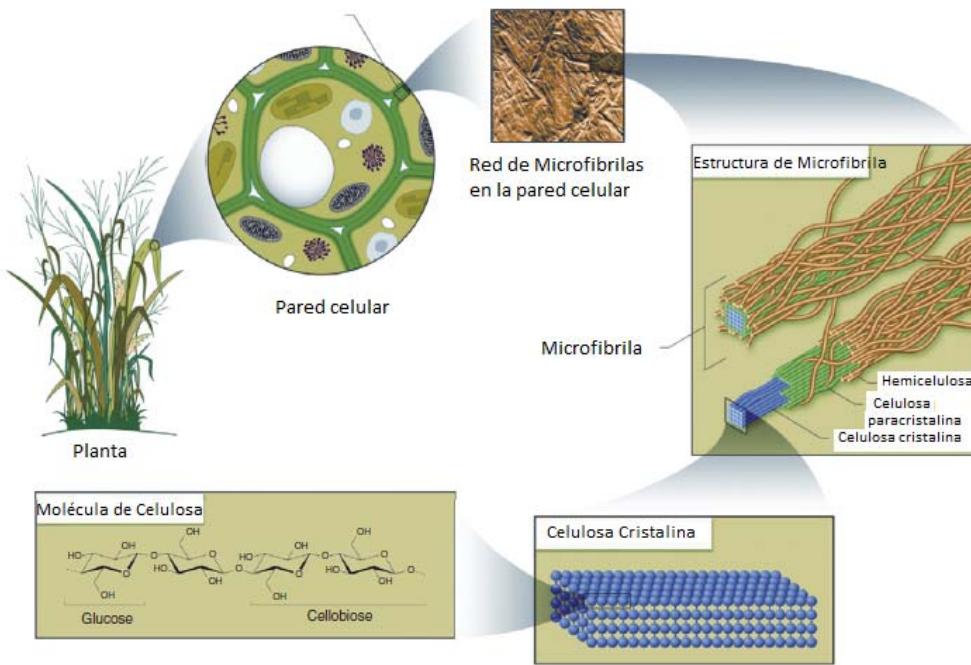


**Figura 2. Representación de una molécula de celulosa<sup>11</sup>.**

Como se puede apreciar en la Figura 2, los extremos de la cadena de la molécula de celulosa son químicamente diferentes, es decir, un extremo tiene el átomo de carbono anomérico implicado en el enlace glicosídico (grupo no reductor), mientras que el otro consiste en la unidad D-glucopiranosa en la forma hemiacetal, que está en equilibrio con la función aldehído y sus propiedades reductoras (grupo reductor)<sup>45</sup>. Aunque esto no influye en las propiedades de la estructura en general.

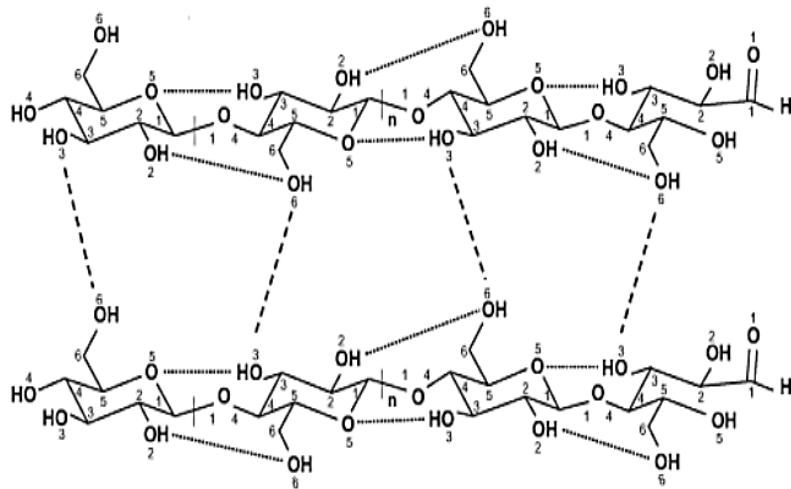
Las unidades poliméricas se ensamblan conformando todo un sistema jerárquico donde primero forman unidades fibrilares de aproximadamente 1,5-3,5 nm de diámetro, estabilizados por enlaces de hidrógeno intermoleculares que luego se ensamblan formando microfibrillas (nanofibras) de diámetro de decenas a cientos de nanómetros. Finalmente, un poco más aleatoriamente, forma redes microfibrilares interconectadas (microfibras) de diámetros en la escala del micrómetro o mayor. Las mismas contienen secuencias alternadas de zonas cristalinas y amorfas y representan las unidades básicas de la pared celular vegetal de los materiales celulósicos conocidos por todos, tales como la madera y el algodón (ver Figura 3).<sup>45-47</sup>

En todo este sistema, los puentes de hidrógeno juegan un papel fundamental, ya que son los principales responsables de las interacciones inter e intramoleculares de la celulosa, lo cual, tiene una fuerte incidencia en sus propiedades mecánicas, físicas y químicas, como la solubilidad, reactividad de los grupos OH y cristalinidad, entre otros.



**Figura 3. Empaquetamiento jerárquico de la celulosa en las plantas<sup>45</sup>.**

La celulosa natural tiene una estructura altamente cristalina estabilizada por una fuerte red de enlaces de hidrógeno. Los tres grupos hidroxilo de la UAG y los oxígenos tanto del anillo como del enlace glicosídico interactúan entre sí dentro de la cadena o con otra cadena de celulosa. Se forman interacciones intramoleculares entre los grupos hidroxilos de las unidades de anhidroglucosa adyacentes e intermoleculares, que se forman entre una cadena de celulosa y otra adyacente (ver Figura 4). Esto les confiere rigidez a las cadenas conformadas<sup>48</sup>.



**Figura 4. Representación de los Puentes de Hidrógeno inter e intramoleculares de la molécula de celulosa<sup>48</sup>**

Esto se ha comprobado por rayos X y por dispersión de neutrones, las fuerzas de interacción presentes en las microfibrillas, en la región cristalina de la celulosa. Se determinó que está conformada por una red de enlaces de hidrógeno O-HO laterales responsables de organizar las cadenas poliméricas en láminas planas. Además, existen interacciones axiales entre las hojas C-HO e interacciones de Van der Waals que apilan dichas láminas.<sup>49-51</sup>. Se considera que esto tiene una gran influencia en las propiedades de la celulosa: la solubilidad limitada en la mayoría de los solventes, la reactividad de los grupos hidroxilo y la cristalinidad de la misma<sup>50</sup>.

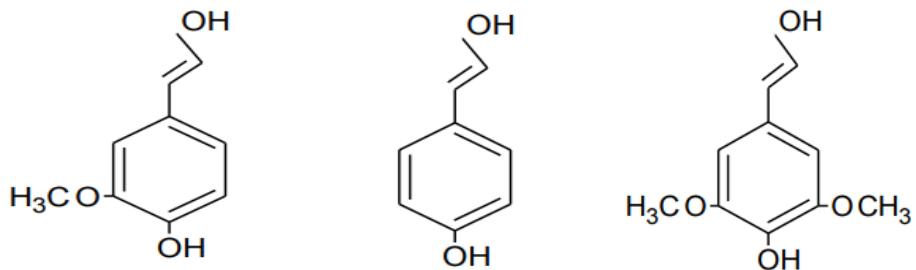
Aunque la celulosa es un polímero altamente hidrofílico, es insoluble en agua. La intensidad de las fuerzas de interacción mencionadas le confiere una elevada estabilidad a la estructura cristalina. La solubilización de la celulosa se logra promoviendo la aparición de regiones amorfas, con el debilitamiento de los enlaces de hidrógeno intermoleculares y el logro de una interacción positiva del agente solubilizante con la celulosa<sup>52</sup>.

En este sentido, se ha mostrado que las fuerzas impulsoras energéticas y entrópicas no son favorables para la disolución de celulosa en agua a 27 °C. A mayores temperaturas, aunque la variación total de entropía es positiva, el cambio interno de energía es opuesto y el de energía libre resultante es desfavorable, lo que imposibilita su disolución. La variación

favorable de energía libre de la disolución de la celulosa es, por lo tanto, un delicado equilibrio entre las fuerzas impulsoras energéticas y entrópicas que emergen de las estructuras moleculares complejas y de las interacciones presentes<sup>53</sup>.

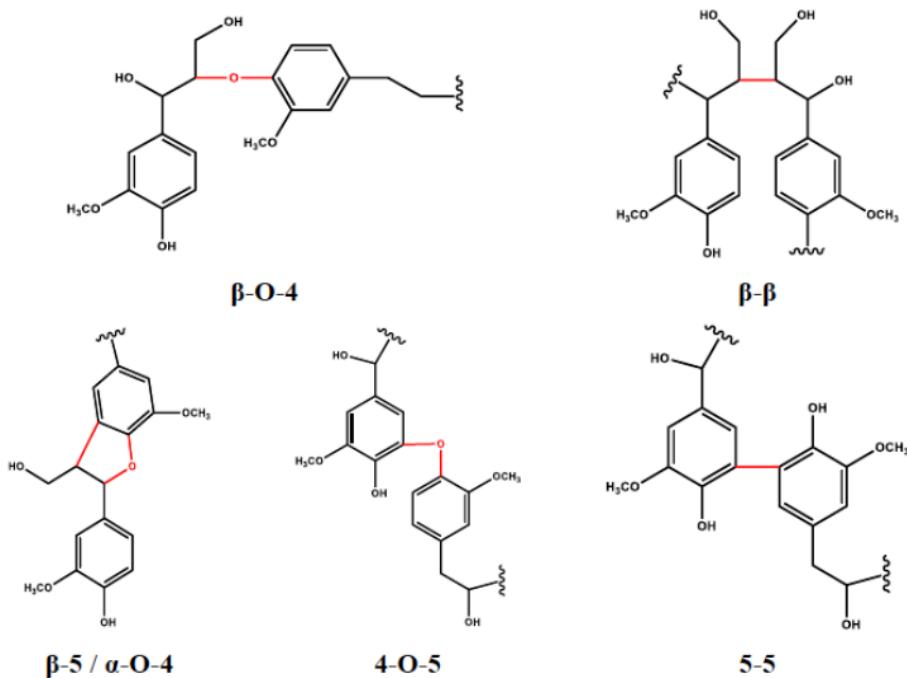
### 2.3.2 Lignina

Es un biopolímero presente en la pared celular de las plantas, junto con la hemicelulosa y celulosa. Está conformado por la combinación tres tipos de monómeros fenólicos derivados del alcohol p-cumarílico, el alcohol coniferílico y el alcohol sinapílico (ver Figura 5)<sup>54,55</sup>.



**Figura 5. Monómeros fenólicos en la lignina (alcohol coniferílico, alcohol p-cumarílico, alcohol sinapílico)<sup>54</sup>**

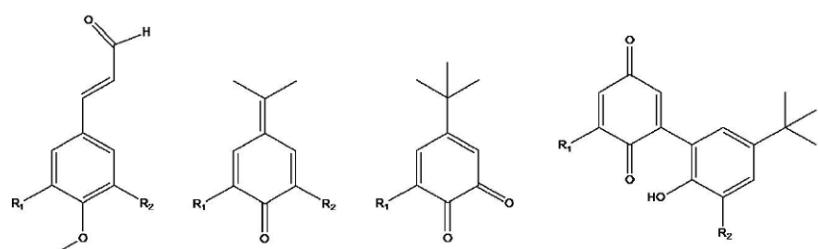
Hay una combinación variable de los monómeros, los cuales están unidos por distintos tipos de enlaces covalentes (ver Figura 6).



**Figura 6. Tipos de enlaces covalentes entre los monómeros de la lignina.**

La estructura de las ligninas se ve afectada por el método empleado para su extracción. Estos procesos de separación se fundamentan en 2 criterios: el primero consiste en extraer la lignina en forma soluble, junto con las hemicelulosas, obteniendo una fracción insoluble de celulosa y en el segundo, se realiza una digestión ácida de los polisacáridos presentes (celulosa y hemicelulosa) obteniéndose la lignina como una fracción insoluble.

El proceso de solubilización de la lignina se basa en el tratamiento de la biomasa con solución acuosa de hidróxido de sodio, el cual, es el tratamiento que se llevará a cabo en esta investigación. Este líquido (licor negro) presenta un color oscuro intenso, atribuible a la activación de grupos cromóforos presentes en la lignina (ver Figura 7).



**Figura 7. Grupos cromóforos presentes en las ligninas.**

Las reacciones que ocurren se basan en procesos de condensación y oxidación de los grupos fenólicos, en los que se obtienen fenolatos que favorecen la disolución de la misma<sup>56</sup>.

### 2.3.3 Lípidos

Los lípidos son biomoléculas que pueden ser extraídas de las células con solventes orgánicos de polaridad baja (alcanos, éter, cloroformo, entre otros)<sup>57</sup>.

Están conformado por compuestos de naturaleza química variable, tales como hidrocarburos (alcanos, olefinas, alkanos cíclicos), aldehídos, cetonas, ácidos grasos, alcoholes grasos, ésteres, terpenos, entre otros<sup>58</sup>.

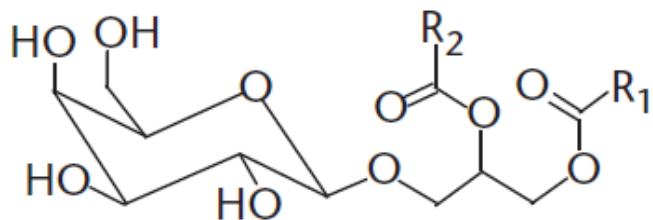
Ellos cumplen varias funciones en las plantas, principalmente, constituyen una de las reservas alimenticias del organismo. Específicamente, en las hojas, actúan como una barrera impermeabilizante, a través de la generación de una superficie hidrofóbica, que actúa y contribuye a reducir la deshidratación de las plantas por evaporación del agua. En este caso, participan las ceras, las cuales son ésteres de ácidos grasos con cadenas entre 24 y 26 átomos de carbono o alcoholes entre 16 y 36. Su presencia hace a la superficie de las hojas no mojable al agua (ver Figura 8)<sup>58</sup>.



**Figura 8. Efecto de los lípidos sobre la mojabilidad en la superficie de las hojas**

La composición de los lípidos en las plantas depende de la especie y del desarrollo de la planta en sí. En las hojas de las gramíneas, existen varios tipos de lípidos que se suelen encontrar, entre ellos los glucolípidos, los cuales, son un grupo especial de moléculas que poseen una cabeza polar (carbohidrato) y una cola hidrofóbica (ácido graso). Principalmente, conforman el 80% de la composición de las membranas celulares, formando bicapas, en la que exponen la parte polar hacia afuera de la membrana<sup>59</sup>.

De los glucolípidos se han encontrado mayormente, galactolípidos, en la que el carbohidrato corresponde a la galactosa (ver Figura 9).



**Figura 9. Galactolípidos en las gramíneas**

Se conoce también que se encuentra en las membranas de los cloroplastos<sup>60</sup>, siendo parte importante en la eficiencia de las reacciones fotosintéticas y tienen la capacidad de reemplazar fosfolípidos, en este caso por galtactolípidos o sulfolípidos, cuando hay condiciones limitantes de fosfato<sup>61</sup>.

#### **2.4 Derivados de la celulosa.**

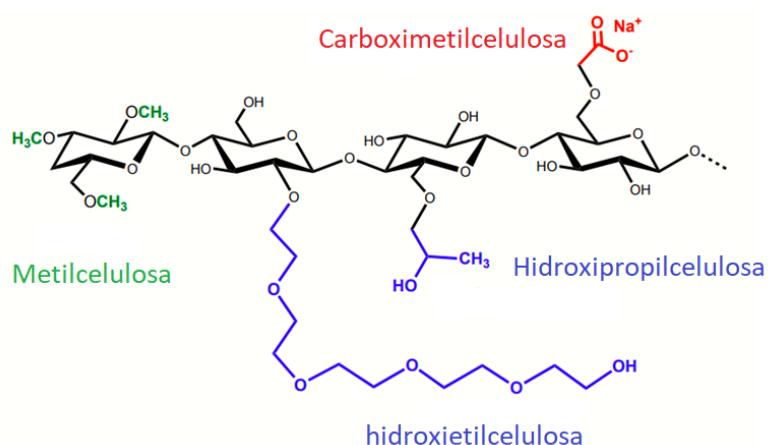
La celulosa es una estructura que posee grupos hidroxilos con un elevado potencial para realizar sobre ellos las diversas sustituciones que dan lugar a sus derivados, los cuales son los compuestos obtenidos por el procesamiento químico de la celulosa<sup>62</sup>.

Cabe destacar que, las propiedades de estos compuestos están íntimamente asociadas al tipo de grupos funcionales presentes, al grado de sustitución lograda en los grupos hidroxilo y a su distribución a lo largo de su cadena polimérica, al grado de polimerización de las unidades anhidroglucosa de la celulosa de partida y a las características de cristalinidad inicial, entre otras. La naturaleza de las modificaciones químicas, en general, se ha

focalizado en la obtención de ésteres y éteres de celulosa y dependiendo de la ruta de síntesis llevada a cabo, esta funcionalización puede dar estructuras iónicas o no iónicas.

Visualizando el mercado actual, segmentado en éteres y ésteres de celulosa y celulosa regenerada, se pronostica un crecimiento de su mercado mundial del 5,5%, en el período de 2023 a 2028, impulsado por la industria farmacéutica, cosmética, de alimentos y la construcción<sup>63</sup>. En este mismo sentido, Asia Pacífico se vislumbra como el mercado más grande de derivados de celulosa principalmente representado por China, India, Japón y Corea del Sur.

Los derivados de celulosa son denominados de acuerdo con la naturaleza del grupo sustituyente principalmente, porque, las propiedades físicoquímicas del derivado obtenido son moduladas por la naturaleza del grupo funcional que es insertado en la estructura de la celulosa y por el grado de sustitución alcanzado (ver Figura 10). Es importante mencionar que cuando esto se ha logrado en todos los grupos hidroxilos de la unidad anhidroglucosa se dice que su grado es igual a 3, siendo el máximo posible.



**Figura 10. Grupos sustituyentes de los principales derivados de celulosa<sup>11</sup>**

Cuando se busca obtener un derivado de celulosa con características específicas, la accesibilidad del grupo sustituyente a los grupos hidroxilo incide en la efectividad de la reacción química que se espera lograr. Los grados de sustitución tienden a ser menores a 2, dado que la reactividad de estos grupos es diferente, atribuible a si están libres o formando puentes de hidrógeno, aunando al impedimento estérico que puede comprometer la accesibilidad a dichos sitios activos.

Dependiendo de la naturaleza del grupo sustituyente, a medida que el grado de sustitución se incrementa se va modificando la solubilidad de la celulosa en los medios solventes<sup>11</sup> (ver Tabla 2). Este incremento puede incidir en el cambio de hidrofilicidad, lo cual, trae como consecuencia el cambio de afinidad hacia los solventes.

**Tabla 2. Solubilidad de los derivados de celulosa<sup>11</sup>**

<b>Derivado de celulosa</b>	<b>Grado de sustitución</b>	<b>Solubilidad</b>
Xantato de celulosa	0,5–0,6	Solución acuosa 4% NaOH
Acetato de celulosa	0,6–0,9	Agua
	1,2–1,8	2-metoxietanol
	2,2–2,7	acetona
	2,8–3,0	cloroformo
Carboximetilcelulosa	0,5–2,9	Agua
Nitrato de celulosa	1,8–2,0	Etanol
	2,0–2,3	Metanol, acetona, metiletilcetona
Metilcelulosa	0,4–0,6	Solución acuosa 4% NaOH
	1,3–2,6	Agua fría
	2,5–3,0	Solventes orgánicos
Hidroxietilcelulosa	0,1–0,5	Solución acuosa 4% NaOH
	0,6–1,5	Agua
Etilcelulosa	0,5–0,7	Solución acuosa 4% NaOH
	0,8–1,7	Agua fría
	2,3–2,6	Solventes orgánicos

En la Tabla 2 se puede apreciar que la carboximetilcelulosa es soluble en agua a partir de un grado de sustitución de 0,5; mientras que, la metilcelulosa de bajos grados de sustitución es soluble solo en medio acuoso alcalino, y a medida que se va incrementando el grado de sustitución en la metilcelulosa, se hace soluble en agua. Con el crecimiento progresivo de la sustitución en la molécula, ésta se va haciendo menos hidrofílica al punto que es soluble en solventes orgánicos. En algún punto de esta transición posiblemente desarrollará afinidades

simultáneas, tanto hidrofílicas como lipofílicas, que le pudiesen conferir actividad interfacial.

En este sentido, se ha logrado modular las propiedades interfaciales y el efecto reológico en celulosa regenerada, bajo tratamiento con ácido fosfórico. Se lograron suspensiones acuosas estables y geles opacos con la celulosa regenerada a concentraciones superiores a 0,6% y 1,6%, respectivamente. Además, se pudo estabilizar, a concentraciones de menos de 1%, de manera efectiva las emulsiones tipo O/W<sup>64</sup>.

#### **2.4.1 Éteres de celulosa.**

Los éteres de celulosa son obtenidos de la sustitución de los grupos hidroxílicos por grupos éteres<sup>65</sup>. Éstos conforman un rango amplio de derivados de celulosa de los cuales los de mayor importancia comercial son la carboximetilcelulosa (CMC), hidroxietilcelulosa (HEC), metilcelulosa (MC), hidroxipropilcelulosa (HPC) hidroxietilmethylcelulosa (HEMC) y hidroxipropilmethylcelulosa (HPMC).

Éstos han sido empleados como aditivos o como componentes principales en formulaciones acuosas u organosolventes dentro de diversas industrias tales como: recubrimientos o pinturas, alimentos, construcción, cosméticos, papel, adhesivos, farmacia, agroindustria, cerámica, textiles, detergentes, entre otras.

Las principales aplicaciones de estos derivados de celulosa son como modificadores reológicos (espesantes), agentes de retención de agua, formadores de películas, recubrimiento de tabletas, encapsulación de activos, estabilizadores de coloides, entre otros.

En la Tabla 3 se presentan un grupo de éteres de celulosa con las abreviaturas comúnmente usadas.

**Tabla 3.** Éteres de celulosa

<b>Éteres de Celulosa</b>	<b>Nombre</b>	<b>Abreviatura</b>
Productos iónicos	Carboximetilcelulosa	CMC
Éteres alquílicos	Metilcelulosa	MC
	Etil celulosa	EC
Hidroxialquil éteres	Hidroxietil celulosa	HEC
	Hidroxipropil celulosa	HPC
Éteres mixtos de celulosa	Hidroxietilmethyl celulosa	HEMC
	Hidroxipropil hidroxietil celulosa	HPHEC
	Etil hidroxietil celulosa	EHEC
	Hidrobutil metilcelulosa	HBMC
	Carboximetil hidroxietilcelulosa	CMHEC
	Hidroxietil celulosa modificada hidrofóbicamente	HMHEC

La metilcelulosa, etilcelulosa y carboximetilcelulosa, son usualmente producidos por reacción con los haluros de alquilo, en medio alcalino, por mecanismos heterogéneos conocidos como la síntesis de Williamson<sup>66</sup>. La eterificación que implica la abertura del anillo del reactivo también es irreversible, a partir de este tipo de reacción se obtiene a hidroxietilcelulosa con el óxido de etileno y la hidroxipropilcelulosa con el óxido de propileno<sup>62</sup>.

Cabe destacar que la CMC es el derivado polianiónico de la celulosa más importante industrialmente<sup>66</sup>, dada su versatilidad como espesante, formador de películas, coloide protector y agente retenedor de agua. Adicionalmente, la producción de CMC es más simple que la de otros éteres de celulosa debido a que todos los reactivos que se emplean son sólidos o líquidos y permiten trabajar a presión atmosférica<sup>67</sup>.

## 2.4.2 Carboximetilcelulosa.

La carboximetilcelulosa (CMC) es un derivado de la celulosa producido por la interacción entre la celulosa alcalina y el monocloroacetato de sodio o el ácido monocloroacético, los cuales, actúan como agente eterificante<sup>66-68</sup>. Es un sólido blanco, inodoro, insípido, muy higroscópico y sin toxicidad, con rangos de peso molecular promedio en peso de CMC comerciales entre los 90 000 y los 700 000 g/mol. Puede absorber agua equivalente al 18% de su peso en 48 horas<sup>69</sup>.

La carboximetilcelulosa es fabricada en muchos países, destacando su producción en Europa y América. En el 2020, el mercado global de CMC fue de \$USD 1600 millones y se proyecta a 2400 millones de 2021 a 2030 y la fuente principal de celulosa proviene de la madera y del algodón<sup>70</sup>.

## 2.4.3 Propiedades de la carboximetilcelulosa.

Los éteres de celulosa son caracterizados por: su viscosidad en solución, naturaleza química del sustituyente, grado de sustitución (DS), pureza, propiedades reológicas, solubilidad y compatibilidad. El grado de sustitución está definido por el número promedio de grupos hidroxilo sustituidos por una unidad anhidroglucosa. Cada unidad anhidroglucosa tiene 3 grupos hidroxilos disponibles para un DS máximo de tres<sup>62</sup> (ver Figura 11).

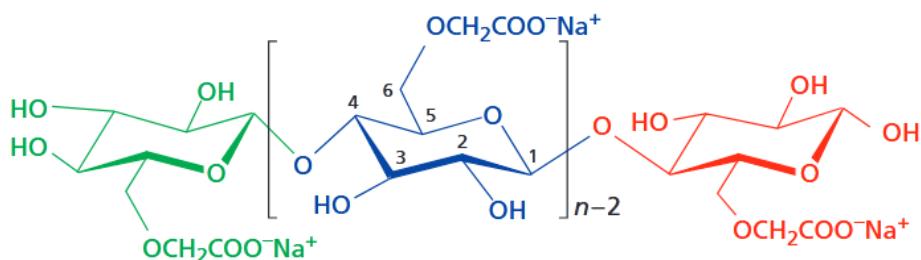


Figura 11. Estructura de la carboximetilcelulosa<sup>62</sup>.

El grado de sustitución y la distribución de los sustituyentes en la molécula de CMC, pueden obtenerse mediante diversos métodos<sup>66,72</sup> como titulación conductimétrica, cromatografía por HPLC y de exclusión por tamaños y RMN de <sup>13</sup>C y <sup>1</sup>H.

Las propiedades de un éter de celulosa, dependen en gran medida del grado de sustitución alcanzado y de la naturaleza del sustituyente, por lo que éstas van a incidir en su

compatibilidad con el medio solvente, en su estabilidad térmica, estabilidad coloidal, actividad superficial. Sabiendo esto, una gran variedad de éteres de celulosa se fabrica para cubrir necesidades específicas en aplicaciones industriales.

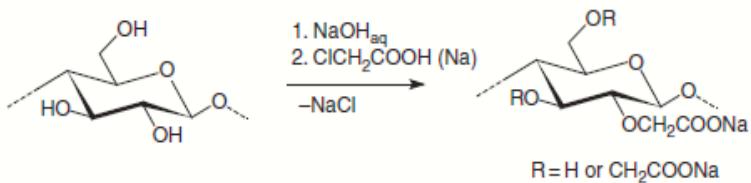
Como ya se mencionó, las propiedades en solución y características reológicas, son función del grado de sustitución DS y de la distribución de los sustituyentes. Generalmente a bajos DS, por ejemplo, DS = 0,2, la mayoría de la reacción ha ocurrido en regiones amorfas o en la superficie. En esta etapa, el material es relativamente insoluble en agua, pero absorbe considerablemente más líquido que el material de partida. A un DS = 0,5, el material exhibe solubilidad parcial, las regiones poco substituidas aparecen muy hinchadas y opacas, como un gel opaco. El producto de reacción con un DS = 0,7 o mayor, es el resultado de una sustitución suficiente para alcanzar solo asociaciones residuales en la cadena, el cual puede ser interrumpido por el esfuerzo en el fluido y producir reologías tixotrópicas.

Las modificaciones con un DS = 1, produce cadenas con concentraciones muy bajas de sitios no sustituidos de la unidad anhidroglucosa y poca tendencia por parte de las cadenas a asociarse. Este comportamiento conduce a una reología pseudoplástica (reología no Newtoniana)<sup>73</sup>. La mayoría de soluciones de CMC son altamente pseudoplásticas. Algunas de ellas son geles sólidos, los cuales pueden fluir después de una vigorosa agitación. A menudo muestran un comportamiento tixotrópico, es decir el esfuerzo cortante hace decrecer la viscosidad. Este hecho se da de forma gradual, necesitando algún esfuerzo cortante constante antes de que el nivel más bajo sea alcanzado. Despues de que se deja de aplicar, la viscosidad vuelve a crecer lentamente hasta su valor inicial. Las CMC altamente y/o muy sustituidas son menos tixotrópicas<sup>74</sup>.

#### **2.4.4 Obtención de carboximetilcelulosa.**

La carboximetilcelulosa se fabrica por la reacción del cloroacetato de sodio o ácido monocloroacético con álcali celulosa (ver Figura 12).

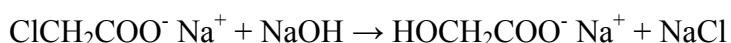
De acuerdo con el protocolo estándar, la reacción se realiza principalmente en dos etapas: se activa la celulosa con NaOH acuoso en un alcohol como medio de suspensión y luego, se lleva a cabo la reacción de desplazamiento nucleofílico con el agente eterificante (ácido monocloroacético o cloroacetato de sodio)<sup>66</sup>.



**Figura 12. Reacción para la formación de carboximetilcelulosa.**

A diferencia de lo que sucede en la preparación de éteres de celulosa a partir de epóxidos, en la reacción de álcali celulosa con cloroacetato de sodio se consume hidróxido de sodio para formar cloruro de sodio. Por esta razón es necesario adicionar inicialmente un exceso de álcali o bien reposarlo en etapas posteriores de reacción<sup>75</sup>.

Además, existe una reacción secundaria en la que se forma glicolato de sodio como subproducto:



Generalmente, el proceso industrial de producción de CMC se realiza utilizando celulosa procedente de madera de eucalipto o linters de algodón, aunque en los últimos años se ha probado utilizar diferentes maderas (*Musanga Cecropioides*), materiales de desecho (mesocarpio de naranja), plantas silvestres acuáticas y plantas anuales como paja de arroz, Cassava y bagazo de caña para la fabricación del derivado<sup>76</sup>.

Como se mencionó con anterioridad, la reacción de eterificación para producir carboximetilcelulosa es una reacción de derivación heterogénea. De acuerdo a la distribución aleatoria de los grupos carboxílicos que tiene lugar en la cadena de celulosa, la CMC obtenida tienen diferentes propiedades de disolución y reológicas. El éxito en la derivación en el método tradicional de fabricación de la CMC, depende principalmente de la etapa de alcalinización de la celulosa. En este sentido, se ha estudiado, el efecto entre diferentes disolventes y las proporciones que se emplean durante esta etapa, donde se ha encontrado que utilizando mayor contenido de alcohol (etanol o isopropanol) antes de formar álcali celulosa, se facilita la destrucción de la estructura de celulosa cristalina y la difusión de los reactivos en la celulosa<sup>77, 78</sup>. Por otra parte, se ha demostrado que el empleo de solventes como acetona, etanol, alcohol isopropílico y mezclas de ellos, aumentaron la reactividad de la celulosa. Esto se puede atribuir a que se obtiene mayor cantidad de

material amorfó antes de la alcalinización, dando como resultado CMC con DS más elevados que si se utilizan los mismos disolventes por separado<sup>79</sup>.

#### 2.4.5 Aplicaciones de la carboximetilcelulosa.

Los usos de la carboximetilcelulosa están determinados por su carácter hidrofilico, su capacidad para obtener soluciones de alta viscosidad a bajas concentraciones, buenas propiedades para formar películas y su inocuidad<sup>80</sup>.

En la Tabla 4 se muestra las principales aplicaciones industriales y su categorización de acuerdo a las propiedades como el grado de sustitución y pureza<sup>80</sup>.

**Tabla 4. Aplicaciones de la CMC de acuerdo al grado de pureza<sup>80</sup>.**

<b>Grado</b>	<b>Pureza (%)</b>	<b>DS</b>	<b>Viscosidad</b>	<b>Aplicaciones</b>
La Cruda	60 – 80	0,4 – 0,9	10 – 250	Detergentes, lodos de perforación, papel
Refinada	97 mínimo	0,6 – 0,8	10 – 10.000	Papel, pintura, adhesivos, cerámica y textiles
Pura	99,5 mínimo	0,6 – 1,2	90 – 10.000	Alimento, bebida, cosméticos, pañales, farmacéuticos.

carboximetilcelulosa se ha empleado en la industria de la construcción, formando parte de las formulaciones de cementos actuando como estabilizador, dispersante y adsorbente de agua<sup>81</sup>. En las formulaciones de detergentes, es un modificador reológico y además, puede ser inhibidor de la redeposición de la grasa extraída de las telas en el proceso de detergencia<sup>82</sup>. Por sus características de adsorbente de humedad, permite la hidratación de las fibras en la industria del papel, donde es empleada para otorga a los productos mayor resistencia mecánica y flexibilidad<sup>83</sup>. La CMC se ha empleado para favorecer la retención de los insecticidas en las hojas de las plantas<sup>84</sup>, para hacer mezclas con almidón y resinas fenólicas para obtener adhesivos de madera<sup>85</sup>. En la industria de los cosméticos su rol principal es actuar como espesante, estabilizador, agente suspensor y formador de películas en cremas, lociones, o champús y en productos para el cuidado del cabello<sup>86</sup>. Es espesante y dispersante de pigmentos en pinturas y barnices mejorando las propiedades de aplicación de los recubrimientos<sup>87</sup>. En lodos de perforación se usa por su capacidad espesante y de

retención de agua lo cual evita pérdidas de fluido<sup>88</sup>. La CMC también participa en la fabricación de pañales y productos sanitarios por su carácter hidrofílico, favoreciendo la retención de los líquidos en estos materiales.

#### **2.4.6 Procesos de Oxidación de la Celulosa**

La oxidación de la celulosa es un método que se ha llevado a cabo para obtener celulosas aniónicas (con grupos carboxilos). La importancia de estos derivados se sustenta en sus aplicaciones, las cuales, han incluido la cromatografía<sup>89</sup>, aplicaciones médicas<sup>90</sup> y como materia prima en la producción de nanocelulosa<sup>91</sup>. Una de las vías para lograr esta modificación en la celulosa es a través de procesos de oxidación bajo la acción de fuertes agentes oxidantes. Dependiendo del tipo de oxidante y de las condiciones de reacción, la celulosa puede llegar a contener grupos funcionales de aldehídos, cetonas o ácidos carboxílicos como resultado de la modificación química de los grupos hidroxilos<sup>26</sup>.

Los oxidantes empleados para este proceso han sido clasificados en selectivos y no selectivos (ver Tabla 5), dependiendo de la especificidad del grupo hidroxilo que reacciona. En el primer caso están incluidos los de tipo peryodatos y los de tipo radicales nitroxilos. Cabe destacar que el peryodato de sodio es considerado uno de los más selectivos para conducir el proceso de oxidación de la celulosa a 2,3-dialdehido celulosa<sup>92</sup>. En el segundo caso están comprendidos los óxidos de nitrógeno, nitritos y nitratos de metales alcalinos, ozono, los permanganatos y los peróxidos.

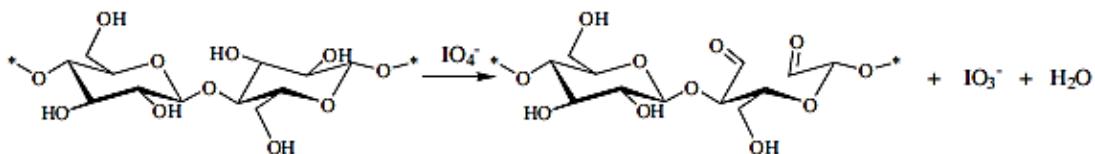
La celulosa oxidada que contiene grupos carboxilo es de especial interés porque tiene aplicaciones médicas útiles, debido a que presenta las siguientes características: es completamente bioabsorbible y fácilmente degradable en condiciones fisiológicas<sup>92</sup>. También, han sido evaluadas en el tratamiento de aguas residuales, así como en la industria agrícola, cosmética y aplicaciones farmacológicas como vehículo de activos<sup>92</sup>.

**Tabla 5.** Clasificación de los oxidantes de celulosa

<b>Tipo de oxidante</b>	<b>Familia de compuestos</b>	<b>Referencias</b>
Selectivos	Peryodatos	[93, 94, 95]
	Radicales nitroxilos	[96, 97, 98]
No selectivos	Óxidos de nitrógeno	[99]
	Nitratos y nitritos de metales alcalinos	[100, 101]
	Permanganatos	[100, 101]
	Ozono	[102]
	Peróxidos	[103]

#### 2.4.7 Obtención del 2,3 Dialdehido de Celulosa (2,3 DAC).

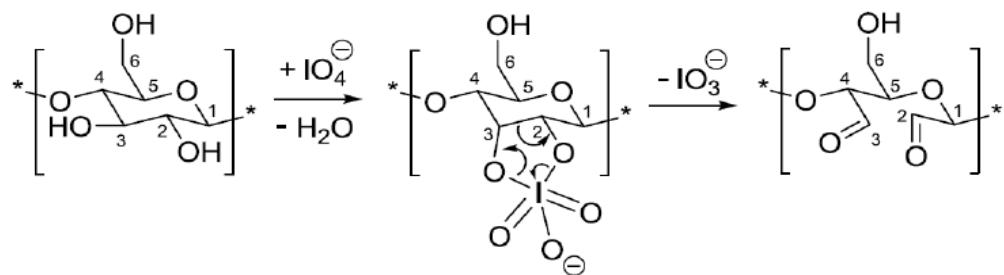
Cuando la celulosa es sometida a procesos de oxidación, en su unidad anhidroglucosa (UAG), el grupo hidroxilo primario ubicado en el carbono C6 es susceptible de oxidarse a 6-aldehido y a 6-carboxil celulosa. También, es probable que los dos grupos hidroxilos secundarios ubicados en los carbonos C2 y C3 puedan oxidarse para convertirse en 2,3-dialdehido celulosa (2,3-DAC). Esta última oxidación puede dirigirse en este sentido de forma selectiva mediante la oxidación con ácido peryódico o con sus sales en medio acuoso (ver Figura 13).



**Figura 13. Proceso de obtención de 2,3 dialdehido de celulosa<sup>92</sup>.**

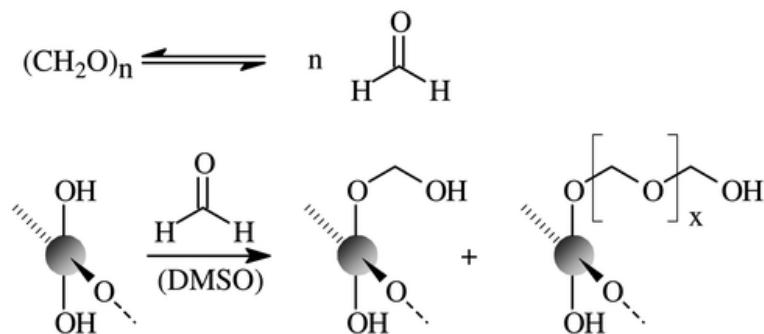
Durante la oxidación con peryodato, se forma un diéster de yodato cíclico con los 2 grupos hidroxilos de los carbonos C2 y C3 de la unidad anhidroglucosa (UAG), luego se rompe el enlace C2-C3, y como consecuencia se forman dos grupos aldehido (ver Figura 14). Como

subproducto de este proceso se obtiene  $\text{IO}_3^-$ , el cual puede ser procesado para regenerarse en forma de peryodato y lo cual puede incidir en la reducción de los costos del proceso<sup>26</sup>.



**Figura 14. Mecanismo de oxidación de celulosa con  $\text{NaIO}_4$  para la obtención de 2,3 dialdehido de celulosa<sup>26</sup>.**

El tiempo de reacción tiene un papel importante en la eficiencia en esta oxidación. Con un incremento del tiempo de 30 a 60 minutos, se obtiene más del doble del contenido de aldehido. Por otra parte, es recomendable que la síntesis se realice protegida de la luz, en oscuridad y utilizar eliminadores de radicales como propanol, para evitar reacciones de despolimerización<sup>104</sup>. Esta degradación se ha reducido también, haciendo una oxidación con peryodato en medio homogéneo, empleando metilolcelulosa producida por disolución del polímero en paraformaldehído/DMSO (ver Figura 15). Cuando se empleó metilolcelulosa se incrementó la velocidad de oxidación y se lograron mayores grados de conversión. Esto se atribuyó al hecho que la reacción ocurrió en medio homogéneo, y esto favoreció el acceso a los carbonos C2 y C3 de las unidades anhidroglucosas<sup>105, 106</sup>.



**Figura 15. Obtención de metilolcelulosa con paraformaldehido/DMSO<sup>106</sup>.**

El proceso de oxidación de la celulosa con peryodato se ha optimizado empleando cloruros metálicos a los cuales se les atribuye que contribuyen con el debilitamiento/rompimiento

del enlace de hidrógeno intermolecular entre un átomo de oxígeno del carbono C3 en una UAG y un átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo del carbono C6 en otra<sup>107</sup>. Se ha logrado una mejor solubilidad de la celulosa empleando ZnCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> y LiCl en una relación molar 7:1 cloruros:UAG obteniendo una mayor eficiencia en el proceso de oxidación con peryodato a temperaturas elevadas<sup>108</sup>.

El 2,3 DAC posee 3 características que le otorgan valor: es biodegradable, biocompatible y posee alta reactividad. Esto lo ha llevado a ser usado como precursor de otros compuestos, y en esta investigación será para obtener el 2,3 dicarboxil celulosa (2,3 DCC).

Dentro de las aplicaciones en las que participa el 2,3 DAC se ha empleado como relleno en análisis cromatográfico, reforzador en películas de embalaje alimenticio, en aplicaciones médicas, tales como administración de fármacos, suturas bioabsorbibles en curación de heridas, adsorbente de proteínas e ingeniería de tejidos, entre otros<sup>109, 110</sup>.

#### 2.4.8 Obtención del Ácido Dicarboxílico de Celulosa (2,3 DCC)

El 2,3 dialdehido celulosa puede oxidarse en una reacción posterior con NaClO<sub>2</sub> para dar 2,3 dicarboxil celulosa<sup>29, 111</sup> (2,3 DCC) (ver Figura 16). Este proceso se lleva a cabo en medio ácido y a temperatura ambiente, donde las variables más estudiadas son la fuente de celulosa, el tiempo de reacción y las relaciones másicas entre los reactivos<sup>111</sup>.

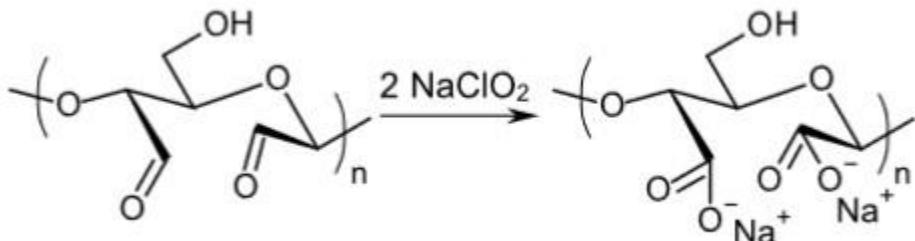


Figura 16. Obtención de 2,3 dicarboxilcelulosa<sup>112</sup>.

El 2,3 DCC es una sustancia soluble en agua, no es tóxico, es biodegradable. Por estas propiedades es ampliamente utilizado en muchos sectores industriales, incluidos los

alimentos, textiles, papel, adhesivos, pinturas, farmacéutica, cosmética y procesamiento de minerales. Adicionalmente, ya se ha evaluado su uso en la obtención de nanofibras de celulosa (NFC) y nanocristales de celulosa (CNC)<sup>108,112</sup>. La preparación de nanofibras de celulosa carboxiladas ha conducido a nuevas aplicaciones tales como barrera de oxígeno, espesante, fabricación de papel y paneles de visualización flexibles y dispositivos eléctricos.

## **CAPÍTULO III: MARCO METODOLÓGICO**

### 3.1 OBTENCIÓN DE CELULOSA DE *MEGATHYRSUS MAXIMUS*

#### 3.1.1 Obtención de la celulosa de *Megathyrsus maximus*

Las metodologías están basadas en estudios previos sobre la obtención de celulosa a partir de biomasa vegetal <sup>113-118</sup>. En la Figura 17 se muestra la secuencia de las distintas etapas cubiertas, las cuales abarcan desde la recolección del *Megathyrsus maximus* fresco hasta la obtención de la celulosa.

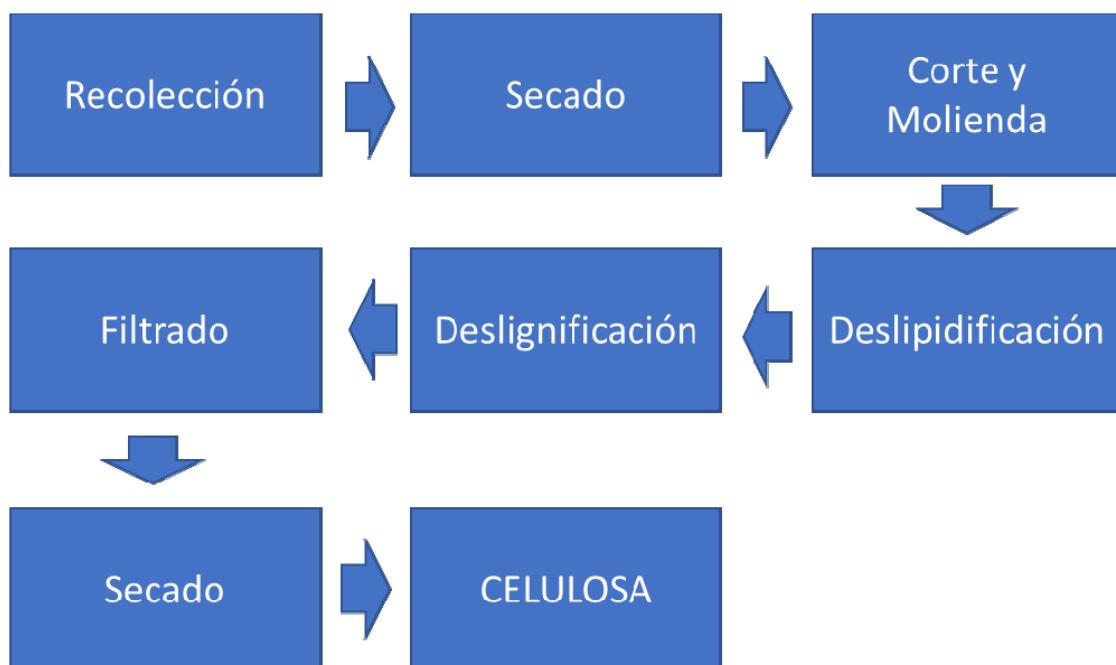


Figura 17. Etapas para la obtención de celulosa a partir de *Megathyrsus maximus*

#### 3.1.2 Recolección del *Megathyrsus maximus*

El material vegetal (biomasa) que se evaluó como fuente de celulosa fue el *Megathyrsus maximus*, el cual, se recolectó de un área ubicada en los alrededores de las instalaciones de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo. Las coordenadas geográficas de esta zona son latitud: 10.2797° N y longitud: -68.0069° W. Ésta comprende un área aproximada de 1 hectárea (ver Figura 18).



**Figura 18. Área alrededor de Facyt-UC de 1 ha que contiene *Megathyrsus maximus*. En recuadro pequeño zona de toma de muestras.**

Las muestras de *Megathyrsus maximus* fueron recolectadas en dos puntos dentro de dicha zona, los cuales estuvieron cada uno a 2 m de distancia medidos desde el lateral de la acera que se visualiza en la Figura 19. Luego, en cada punto se delimitó una superficie cuadrada de 1 m<sup>2</sup> y se tomaron, exclusivamente, todas las macollas de *Megathyrsus maximus* contenidas en dicha área.

A cada macolla, se le contabilizaron las espigas y se cortaron a 10 cm aprox. desde la raíz, la cual no fue evaluada en este trabajo. En la Figura 20 se muestra una de esas macollas recolectadas.



**Figura 19.** *Megathyrsus maximus* en los alrededores de Facyt-UC



**Figura 20.** Macolla de *Megathyrsus maximus*

### 3.1.3 Corte y secado del *Megathyrsus maximus* fresco

Las hojas del material vegetal fueron cortadas manualmente en trozos pequeños (ver Figura 21) para luego proceder a secarlas a temperatura ambiental y otras en una estufa a 60°C. Este proceso tuvo la finalidad de evaluar la pérdida de masa, constituida por agua u otros compuestos volátiles, así como facilitar el paso siguiente de molienda.



Figura 21. Trozos de material fresco de *Megathyrsus maximus*

### 3.1.4 Molienda y tamizado del *Megathyrsus maximus*

Posterior a su secado, las muestras de biomasa fueron molidas, pulverizadas y tamizadas. La molienda se realizó en un molino de tipo helicoidal presente en el Laboratorio de Ingeniería Química (LIQ) de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo (ver Figura 22).



Figura 22. Molino tipo helicoidal (izq: vista exterior general, der: vista del sistema interno de molienda)

El molino generó partículas aproximadamente en un rango de 2 a 20 mm de largo. Una vez molido, la biomasa fue pulverizada en un procesador con cuchillas para luego ser tamizada, empleando tamices de distintos tamaños de poros [ASTM80 (0,177mm); ASTM60 (0,250mm); ASTM20 (0,833mm) y ASTM18 (1mm)] (ver Figura 23).



**Figura 23. Vista general de los tamices empleados**

Esto con la finalidad de obtener distintas fracciones clasificadas por tamaños de partículas para seleccionar aquellas que luego serán procesadas hasta la obtención de celulosa y sus derivados.

### **3.1.5 Extracción de componentes grasos (deslipidificación)**

La siguiente etapa de deslipidificación consistió en la extracción de los componentes grasos de la muestra vegetal tamizada. Este proceso se llevó a cabo mediante una extracción sólido-líquido con hexano. Para ello se empleó un equipo Soxhlet y un reactor de vidrio bajo reflujo total. Posteriormente, en ambos casos, el solvente fue recuperado por destilación al vacío (rotaevaporador) en la cual se obtuvieron las sustancias oleosas extraídas.

En el equipo Soxhlet se emplearon 150 mL de n-hexano y se mantuvo hasta que la extracción se completó, indicado por la clarificación del disolvente (incoloro) en el extractor. La cantidad de *Megathyrsus maximus* seca que se empleó por corrida fue de aproximadamente 10 g. Éste se dispuso dentro del Soxhlet envuelto en un papel de filtro. En este proceso se evaluaron diferentes tamaños de partículas del material vegetal seco y

tiempos de reflujo total de 2 y 4 h. Al terminar el tiempo, se dejó enfriar y se filtró por gravedad. Posteriormente, se realizaron lavados en caliente con n-hexano para terminar de arrastrar las grasas adsorbidas sobre la torta de filtrado. Luego se dejó secar en una bandeja hasta alzanzar un peso constante. La materia grasa extraída se determinó a través de la ecuación 1.

$$\text{Materia grasa extraída} = \frac{m_0 - m_f}{m_{\text{muestra}}} * 100 \quad , \quad (\text{Ec. 1})$$

donde:

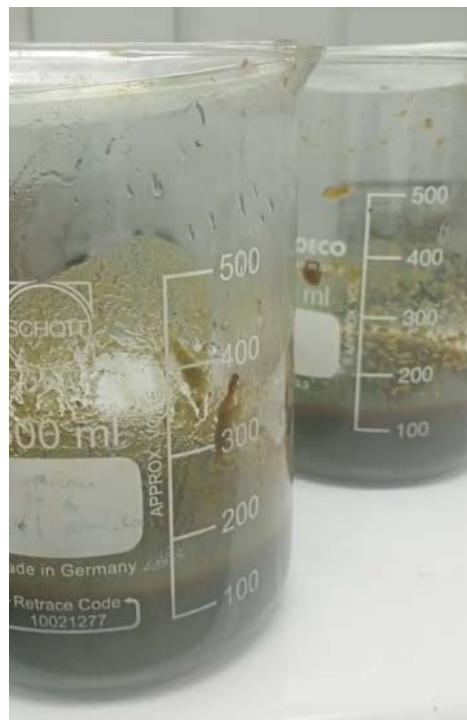
$m_0$ : masa muestra antes de la extracción (g)

$m_f$ : masa muestra después de la extracción (g)

$m_{\text{muestra}}$ : masa neta de muestra de *Megathyrsus maximus* (g)

### 3.1.6 Deslignificación mediante el método del peróxido alcalino

La etapa de deslignificación se llevó a cabo por el método de peróxido alcalino a 70°C, en dos etapas, donde se retiraron las ligninas y las hemicelulosas presentes en la biomasa. La biomasa seca se sometió a una reacción con peróxido de hidrógeno 25 % m/v e hidróxido de sodio 12 % m/v. Este método se llevó a cabo en una relación masa/volumen de 1:30 (biomasa: volumen de fase acuosa) con agitación a 250 rpm o superior, lo necesario para mantener de forma uniforme la dispersión. Para ello, primero la muestra de *Megathyrsus maximus* fue colocada en un beaker, en la cual se adicionó la solución alcalina de NaOH 12 %m/v (pH 12) (ver Figura 24).



**Figura 24. Proceso de deslignificación de *Megathyrsus maximus***

Posteriormente, la muestra se filtró con tela, el filtrado se reservó y el residuo lignocelulósico se lavó para luego proceder a la siguiente fase de blanqueo con peróxido alcalino (ver Figura 25).



**Figura 25. Proceso de lavado/filtración durante la deslignificación de *Megathyrsus maximus***

A continuación, la solución de  $H_2O_2$  al 25% m/v, se fue adicionando, de forma progresiva, para una proporción 30:1 de licor/biomasa (ver Figura 26).



**Figura 26. Proceso de blanqueo de *Megathrysus maximus***

Finalmente, el material obtenido se filtró y se secó para cuantificar la celulosa obtenida a emplear para las siguientes etapas.

### **3.2 MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LA CELULOSA PARA OBTENER CARBOXIMETILCELULOSA Y 2,3-DICARBOXILCELULOSA.**

La celulosa obtenida a partir del procesamiento del *Megathrysus maximus* fue modificada para obtener sustratos aniónicos mono y dicarboxilados, a través de reacciones de eterificación y oxidación, respectivamente, para lograr carboximetilcelulosa y 2,3-dicarboxilcelulosa. Con esto se busca modificar la capacidad de dispersión en agua que no posee propiamente la celulosa de partida.

#### **3.2.1 Obtención de carboximetilcelulosa de *Megathrysus maximus***

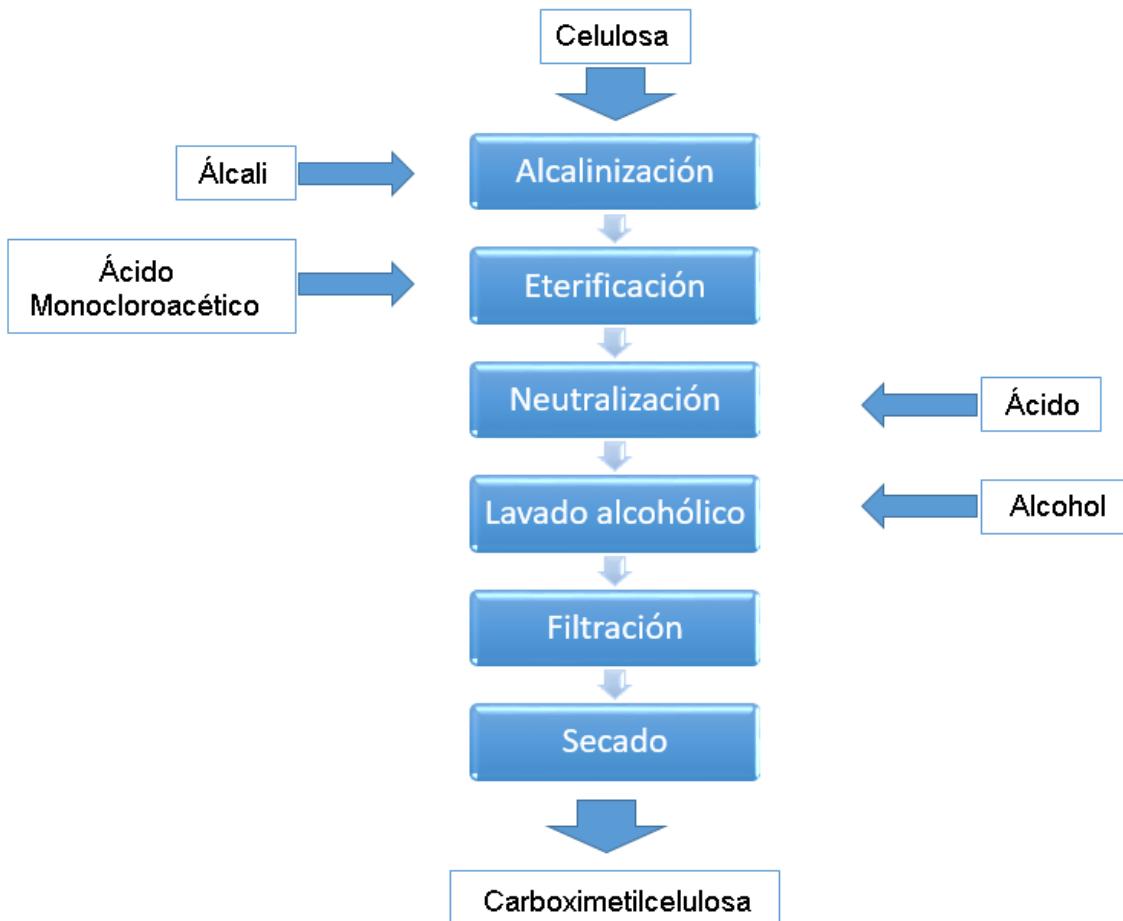
La carboximetilación se realizó haciendo reaccionar la celulosa obtenida del *Megathrysus maximus* con ácido monocloroacético en medio alcohólico y alcalino<sup>119, 120</sup>. El proceso se aplicó de forma comparativa a una celulosa comercial. Se hicieron diferentes reacciones

para cada celulosa mencionada. Las condiciones de reacción y la forma como fueron numeradas se muestran en la Tabla 6.

**Tabla 6. Condiciones de reacción** en la síntesis de la carboximetilcelulosa

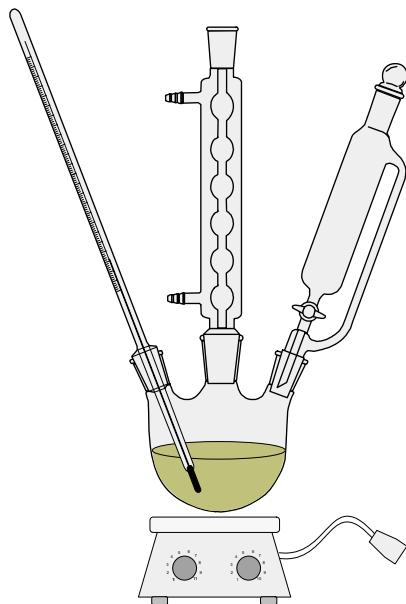
Nº reacción	Fuente de celulosa	Variables	
		Relación másica NaOH:celulosa	Relación volumen de alcohol: celulosa
1	<b>Celulosa Comercial</b>	1,2:1	15:1
2		1,3:1	15:1
3		1,2:1	20:1
4		1,3:1	20:1
5		1,2:1	15:1
6	<b>Celulosa de <i>Megathyrsus maximus</i></b>	1,2:1	15:1
7		1,3:1	15:1
8		1,2:1	20:1
9		1,3:1	20:1
10		1,2:1	15:1

En la Figura 27 se muestra el esquema que se llevó a cabo para obtener carboximetilcelulosa<sup>119, 120</sup>. En una primera etapa, el hidróxido de sodio se mezcló con el alcohol isopropílico (98% v/v). Una vez disuelto y enfriado a temperatura ambiente, se adicionó la celulosa.



**Figura 27. Esquema de obtención de carboximetilcelulosa**

Se realizó la mezcla bajo agitación magnética, por 30 minutos, tratando de homogeneizar la suspensión. Luego se procedió a enfriar a 10° C y se mantuvo en agitación por 1h adicional. En la Figura 28 se muestra el esquema del montaje llevado a cabo para las reacciones.



**Figura 28. Esquema del montaje para la obtención de la CMC**

Posteriormente se añadió el ácido monocloroacético, en 6 dosis de 0,5 g aproximadamente, durante un periodo de 1 h. En ese tiempo la temperatura se elevó hasta alcanzar 55 °C y se mantuvo a esta condición durante 3 h. Transcurrido este lapso, la mezcla se filtró y el sólido retenido se mezcló con etanol (96% v/v). Esta mezcla fue neutralizada con ácido acético. El producto se filtró nuevamente y se hizo otro lavado con etanol para luego dejar reposar la mezcla para facilitar la separación. El proceso de lavado y agitación se realizó dos veces. Finalmente, el producto se lavó con metanol absoluto y se secó en la estufa a 60 °C por 4 h.

Finalizado el proceso de reacción, se cuantificó el % Rendimiento establecido como la masa de producto seco obtenido, respecto a la masa de materias primas sólidas alimentadas (no volátiles alimentados) de acuerdo con la ecuación 2.

$$\text{% Rendimiento} = \frac{\text{masa producto seco}}{\text{masa no volátiles alimentados}} * 100 \quad (\text{Ec. 2})$$

Adicionalmente se determinó la relación de incremento másico, como una medida estimada de la ganancia de masa producto de la sustitución llevada a cabo sobre la celulosa alimentada. Para ello se empleó la ecuación 3.

$$\text{Relación de incremento másico} = \frac{\text{masa producto seco}}{\text{masa celulosa alimentada}} * 100 \quad (\text{Ec. 3})$$

### 3.2.2 Obtención de la 2,3-dicarboxilcelulosa de *Megathyrsus maximus*

La obtención de 2,3-dicarboxilcelulosa se realizó a través de un proceso oxidación de la celulosa, el cual comprendió dos etapas denominadas: oxidación secuencial de peryodato y clorito<sup>27</sup>. Ésta ha sido una técnica selectiva para obtener celulosa aniónica del ácido 2,3-dicarboxílico (2,3 DCC)<sup>26,29</sup>. Adicionalmente, se empleó celulosa de grado comercial como marco de referencia.

El esquema de las etapas que comprende este proceso se muestra en la Figura 29.

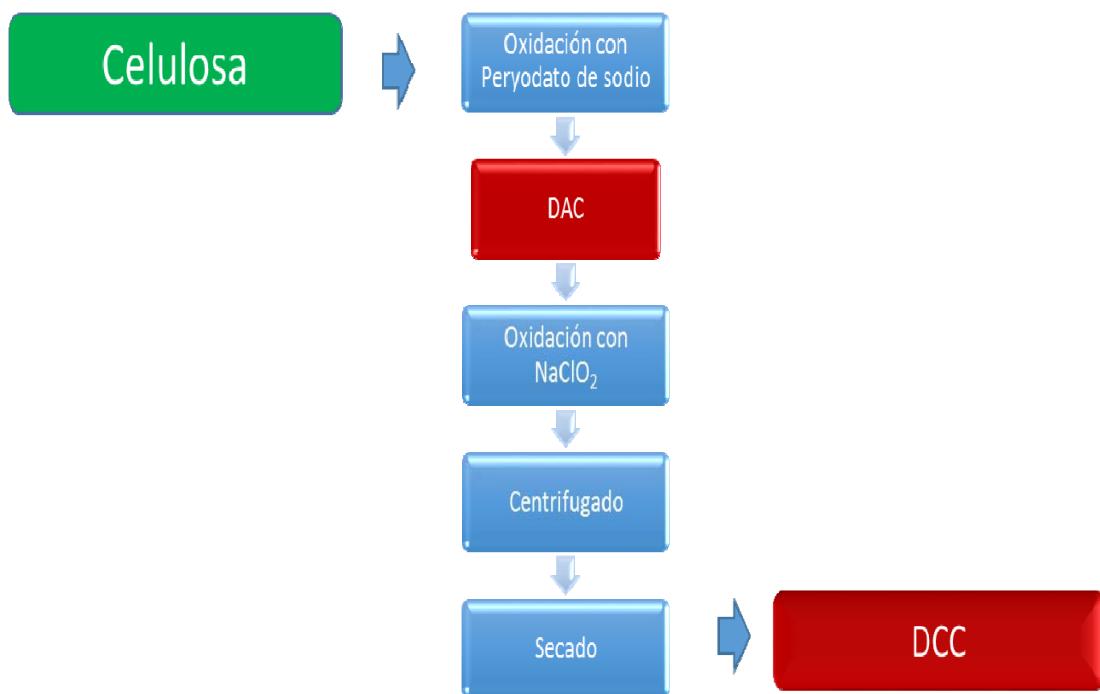
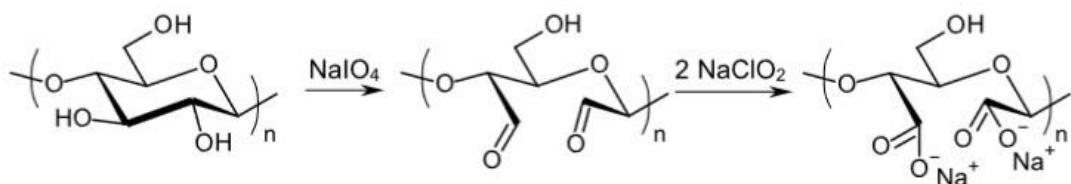


Figura 29. Esquema de obtención de la 2,3-dicarboxilcelulosa (2,3 DCC)

En la primera etapa, el peryodato oxida selectivamente los grupos hidroxilo de la celulosa en los carbonos C2 y C3, y rompe simultáneamente el correspondiente enlace carbono-carbono del anillo de la UAG para formar 2,3-dialdehídocelulosa. Posteriormente, se realizó una segunda oxidación de los grupos aldehído usando clorito de sodio (ver Figura 30).

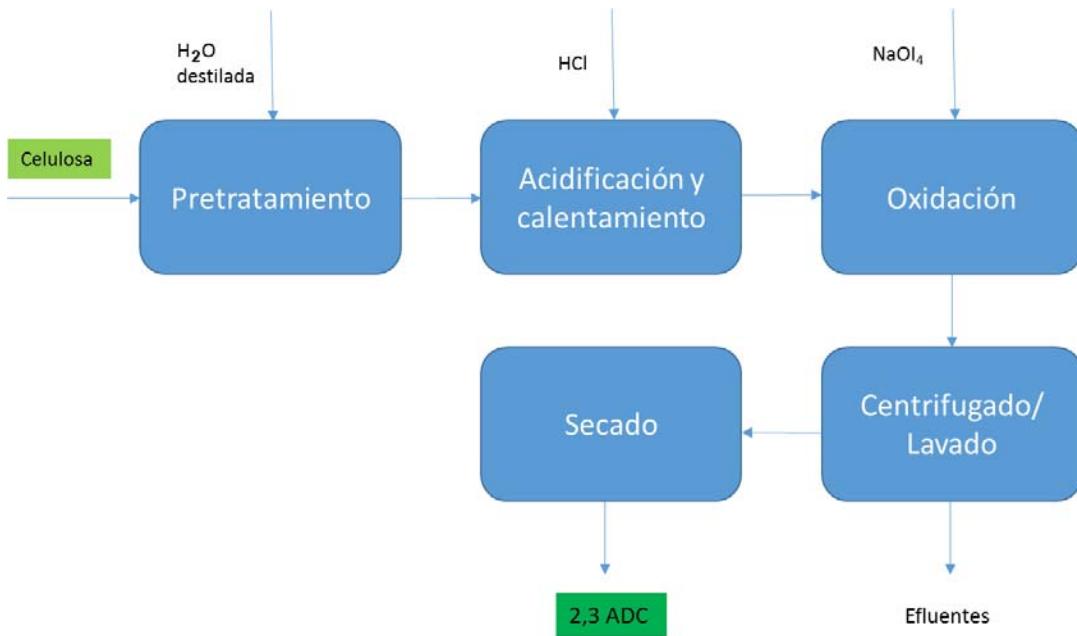


**Figura 30. Síntesis de 2,3 DCC mediante oxidación secuencial peryodato-clorito <sup>112</sup>**

### 3.2.2.1 Proceso de obtención del 2,3 DAC

Se realizó una revisión preliminar de las condiciones de reacción<sup>26,112,121,122</sup> para establecer las que se realizaron finalmente. Las variables tomadas en cuenta fueron temperatura, pH, relación mísica celulosa/NaIO<sub>4</sub> y el tiempo de reacción. Se estableció el límite de temperatura de reacción en 55°C, para evitar la pérdida de eficiencia de la misma por degradación del NaIO<sub>4</sub>. Por otro lado, estudios preliminares mostraron que las variaciones de pH en un rango de 3 a 5 no inciden en la reacción<sup>122</sup>. Se empleó una solución de HCl al 10% m/v para ajustar el pH. El tiempo para la reacción fue de 3 h con una relación mísica celulosa/NaIO<sub>4</sub> de 1:1.

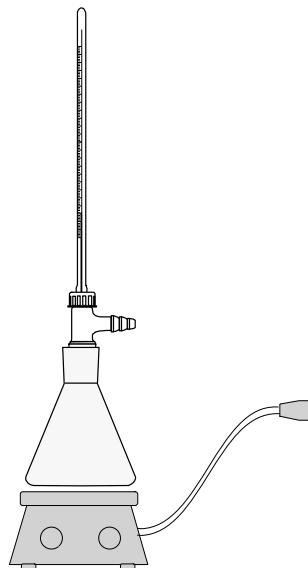
Las etapas llevadas a cabo para el proceso de obtención del 2,3-dialdehidocelulosa comprendieron un pretratamiento, en el cual se mezcló celulosa en agua en relación mísica 1:20 (ver Figura 31). Luego se ajustó el pH al rango entre 3-5 con ácido acético glacial y se calentó a 55°C. En ese momento se adicionó NaIO<sub>4</sub> en la relación mísica establecida y se mantuvo la reacción por 3h. Posteriormente, se enfrió a temperatura ambiente, se centrifugó y se realizaron varios lavados con agua destilada, hasta obtener pH neutro en las aguas de lavado. Finalmente, se secó en horno a 65 °C por 2 h hasta alcanzar peso constante.



**Figura 31. Etapas de obtención del 2,3 DAC.**

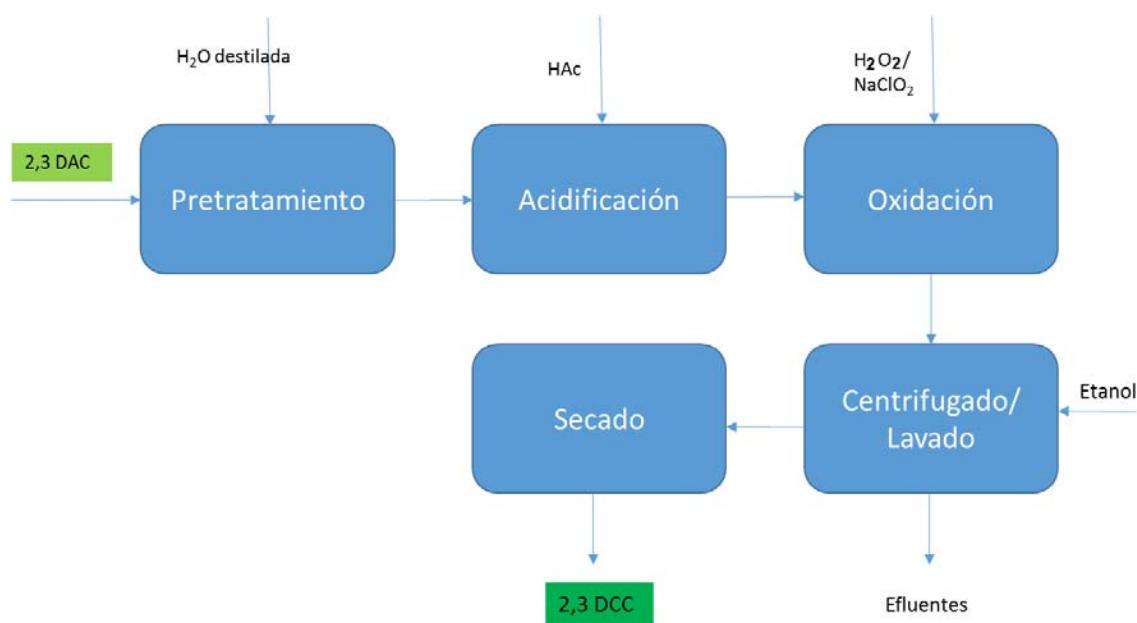
### 3.2.2.2 Proceso de obtención del 2,3 DCC

La síntesis del 2,3 DCC se llevó a cabo en un sistema con agitación a temperatura ambiente y control de la temperatura de reacción como se muestra en la Figura 32.



**Figura 32. Esquema del montaje para la síntesis del 2,3 DCC**

En esta etapa las condiciones de procesos consideradas fueron temperatura, pH, relación mísica celulosa: NaClO<sub>2</sub>, relación mísica celulosa:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y el tiempo de reacción. Se estableció mantener el pH en un rango de 3 a 5 con adición de ácido acético glacial<sup>26,121</sup>. El tiempo para la reacción fue de 24 h. Las relaciones mísicas de celulosa/NaClO<sub>2</sub> y de celulosa:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, fueron de 1:2,5, respectivamente. La concentración del NaClO<sub>2</sub> empleado fue de 25% m/v y del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue de 30% m/v. El proceso llevado a cabo se muestra en la Figura 33.



**Figura 33. Proceso de obtención del 2,3 DCC**

Se observa en la Figura 33 que el proceso de obtención del 2,3 DCC inicia con un pretratamiento, que consiste en la hidratación del 2,3 DAC, seguido de un proceso de acidificación ácido acético, para luego adicionar el NaClO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para iniciar la etapa de la oxidación del 2,3 DAC. Una vez finalizada la reacción, la obtención del 2,3 DCC seco se llevó a cabo por dos procedimientos distintos.

El primer procedimiento consistió en hacer precipitar el producto de oxidación adicionando etanol al 98% a la mezcla de reacción. El precipitado obtenido se separó mediante centrifugación, para así hacer lavados sucesivos hasta pH 6-7. Finalmente, se secó en estufa a 60-65°C por 30 minutos y luego hasta peso constante.

El segundo procedimiento consistió en centrifugar la mezcla de reacción, sin adicionar etanol, para separar la fracción insoluble. Luego, este sedimento se lavó con adiciones sucesivas de etanol al 98%. Finalmente, se secó a 60-65°C por 30 minutos y luego hasta peso constante.

### 3.2.2.3 Rendimiento de la reacción.

Finalizado el proceso de reacción, en ambos procesos de oxidación se cuantificó el rendimiento mísico, determinando la masa de producto seco obtenido respecto a la masa de celulosa alimentada de acuerdo con la ecuación 4.

$$\text{Rendimiento mísico} = \frac{\text{masa de producto seco}}{\text{masa de fuente alimentada}} \times 100 \quad (\text{Ec. 4})$$

## 3.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS SUSTRADOS CELULÓSICOS ANTES Y DESPUÉS DE LAS MODIFICACIONES QUÍMICAS

### 3.3.1 Caracterización de la Celulosa

La caracterización de la celulosa se realizó de forma comparativa con una celulosa comercial y consistió en la determinación de  $\alpha$ -celulosa, cenizas, análisis termogravimétrico, análisis por espectroscopía de FT-IR, microscopía óptica de luz polarizada y microscopía electrónica de barrido.

#### 3.3.1.1 Determinación del contenido de $\alpha$ -celulosa

El contenido de celulosa se determinará basado en la norma TAPPI D203-90, la cual establece la caracterización de los sustratos celulósicos con base al contenido de  $\alpha$ -celulosa,  $\beta$ -celulosa y  $\gamma$ -celulosa<sup>123</sup>.

#### 3.3.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico permite estudiar la estabilidad térmica de los materiales bajo estudio y fue realizado en una termobalanza NETZSCH modelo STA 409 PC (ver Figura

34). Éstos se llevaron a cabo bajo atmósfera de argón con un flujo de 50 mL/min. Se empleó una rampa de calentamiento de 10 °C/minuto desde 30 °C hasta 450 °C.

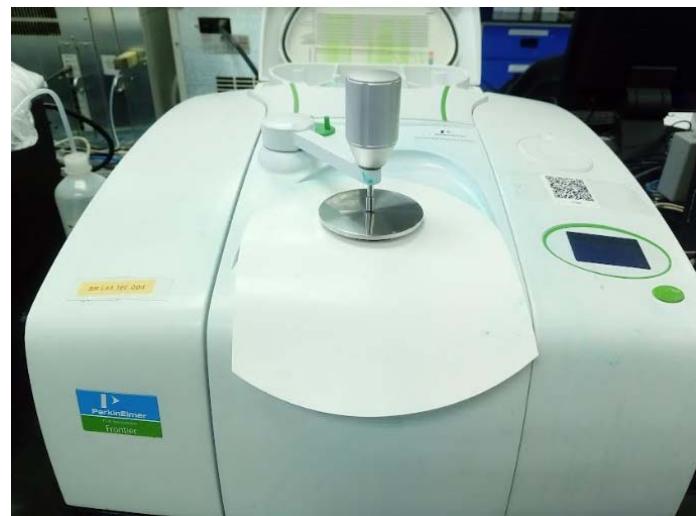


**Figura 34. Termobalanza NETZSCH modelo STA 409 PC**

### 3.3.1.3 Determinación de espectros de infrarrojo

La celulosa obtenida se analizó por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y se comparó con los obtenidos para el algodón (material natural con mayor contenido de celulosa) y celulosa de uso comercial.

Este método se empleó para validar el proceso de refinación realizado al obtener celulosa a partir de *Megathyrsus maximus* y comparar la similitud con la celulosa comercial como punto de referencia. Para ello se tomó aproximadamente 0,1 g de la muestra y se colocó en el platillo dispuesto para el análisis directo por Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier en un FT-IR Spectrometer Frontier, Perkin Elmer, en el intervalo espectral comprendido entre 400 y 4.000  $\text{cm}^{-1}$  (ver Figura 35).



**Figura 35. Espectrofotómetro de FTIR Perkin Elmer**

### 3.3.1.4 Análisis de imágenes por microscopía óptica de luz polarizada

Se empleó un Microscopio MOTIC BA310 POL trinocular, tipo Siedentopf, inclinado 30 °, y giratorio 360 °. Analizador rotatorio 360°, para tomar imágenes con luz polarizada de la celulosa obtenida de *Megathyrsus maximus* y de la celulosa comercial (ver Figura 36). Esto con la finalidad de comparar la morfología de ambos materiales en las escalas usadas.



**Figura 36. Microscopio de Polarización MOTIC BA310 POL trinocular**

### 3.3.1.5 Determinación de Microscopía Electrónica de Barrido

La celulosa obtenida se analizó por Microscopía Electrónica de Barrido en un equipo JEOL JCM-6000 (ver Figura 37). El voltaje empleado fue de 15kV, y se colocaron en el portamuestra cubiertas con una película delgada de oro.



**Figura 37. Equipo JEOL para microscopía electrónica de barrido**

### 3.3.2 Caracterización fisicoquímica de la carboximetilcelulosa.

Las carboximetilcelulosas obtenidas fueron caracterizadas por grado de sustitución, porcentaje de pureza, solubilidad, viscosidad, por análisis termogravimétrico (ver metodología 3.3.1.1) y por espectroscopía de infrarrojo (ver metodología 3.3.1.3)

#### 3.3.2.1 Grado de sustitución (DS)

El grado de sustitución se determinó a través de una titulación por conductimetría, adaptado de lo establecido en la norma ASTM D 1439-03<sup>124</sup>. Para ello se pesó una cantidad de CMC y se secó a 105 °C por 2 h, hasta alcanzar peso constante chequeando cada media hora. De esta muestra seca, se pesó 0,1 g y se añadió 50 mL de agua destilada. La mezcla se agitó hasta disolución completa de la CMC. Luego se agregó 5 mL de una solución acuosa de HCl 0,1 M. Posteriormente, se tituló con NaOH 0,1 M, realizando medición de la

conductividad en cada adición de NaOH. Se hizo la representación gráfica de la conductividad respecto al volumen añadido de NaOH, en la cual, quedaron definidas tres líneas rectas y el volumen entre las dos intersecciones ( $V_2-V_1$ ), fue proporcional a los grupos carboxílicos presentes en la CMC analizada. El grado de sustitución se calculó empleando las ecuaciones 5 y 6:

$$A = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N}{m} \quad (\text{Ec. 5})$$

$$DS = \frac{0,162 \cdot A}{(1 - 0,058 \cdot A)} \quad (\text{Ec. 6})$$

donde:

$V_1, V_2$  = volúmenes añadidos de la solución de NaOH

N = normalidad de la solución de NaOH

m = masa de la muestra de CMC

### 3.3.2.2 Pureza de la carboximetilcelulosa

El grado de pureza de la carboximetilcelulosa obtenida se realizó basado en la norma ASTM D 1439-03. Para ello, se pesó una cantidad de CMC y se secó a 105 °C por 2 h, hasta alcanzar peso constante chequeando cada media hora. Con estos datos se determinó el contenido de humedad de la carboximetilcelulosa<sup>124</sup>.

De la muestra seca se pesó ( $1,0 \pm 0,001$ ) g y en un beacker se añadió 50 mL de etanol (80%) a 60°C manteniéndolo a esa temperatura en baño maría y agitación durante 10 minutos. Una vez detenida la agitación, se dejó sedimentar la muestra sólida y se decantó con cuidado el sobrenadante. Se añadió nuevamente 50 mL de etanol (80%) y se repitió nuevamente el proceso de agitación y decantación. El residuo se lavó en un filtro con etanol (95%) a temperatura ambiente. Se secó a 105°C hasta alcanzar peso constante.

El porcentaje de pureza de la carboximetilcelulosa en base seca se calculó empleando la ecuación 7:

$$\% \text{pureza de la CMC} = \frac{(A \cdot 10000)}{(m \cdot 100 - \alpha)} \quad (\text{Ec. 7})$$

donde:

A = masa del residuo obtenido

B = masa de la muestra pesada de CMC

C = porcentaje de humedad de la CMC

### 3.3.2.3 Solubilidad de las CMC obtenidas

Se determinó la solubilidad completa de las CMC obtenidas del *Megathyrsus maximus* adicionando 0,1 g de la CMC en 5 mL de agua destilada.

### 3.3.2.4 Viscosidad de las CMC obtenidas

La viscosidad de la CMC obtenidas se determinó con un viscosímetro Brookfield basado en lo establecido en la norma ASTM D 1439-03<sup>124</sup>. Para ello, se prepararon soluciones acuosas al 2% y se midieron a 25°C.

## 3.3.3 Caracterización de los productos de oxidación.

Los productos de oxidación (2,3 DAC y 2,3 DCC) fueron caracterizados por determinación del grado de oxidación, contenido de grupos carboxilos, espectroscopía de infrarrojo (ver metodología 3.3.1.3), microscopía óptica y de luz polarizada, microscopía electrónica de barrido (ver metodología 3.3.1.4) y por análisis termogravimétrico (ver metodología 3.3.2.5).

### 3.3.3.1 Grado de oxidación (DO)

El grado de oxidación es la cantidad de enlaces C2-C3 convertidos en dialdehídos, basado en la totalidad de números de enlaces C2-C3. Esta conversión es función de las condiciones de reacción establecidas. Dado que la cantidad de aldehídos afecta las propiedades del material, se vuelve una variable importante para cuantificar que el nivel de oxidación requerido ha sido alcanzado<sup>26</sup>.

El grado de oxidación se determinó a través de la cuantificación del contenido de aldehído, el cual se obtuvo vía titulación del ácido clorhídrico liberado de la reacción de oxidación del 2,3 DAC con hidroxilamina hidroclorada (NH<sub>2</sub>OH.HCl)<sup>125-127</sup>

### 3.3.3.2 Contenido de grupos carboxilos

El contenido de grupos carboxilos se determinó por medio de la adaptación de una metodología basada en una titulación por conductimetría<sup>128</sup>. Para ello se pesó 0,1g en 50 mL de agua destilada y se agitó hasta la dispersión de las fibras de 2,3 DCC. Se ajustó el pH de la dispersión a 2,5–3,0 con ácido clorhídrico (HCl) 0,1M. Posteriormente se tituló con solución de NaOH 0,1 M hasta pH = 10-11. La representación gráfica de la conductividad respecto al volumen de ácido clorhídrico define tres líneas rectas y el volumen entre las dos intersecciones ( $V_2 - V_1$ ), es la medida del álcali requerido para titular los grupos carboxilos del 2,3 DCC presente. El contenido de carboxilo se determinó por la ecuación 8:

$$A = \frac{(V_2 - V_1) \times N}{m} \quad (\text{Ec. 8})$$

donde:

$V_1, V_2$ = volúmenes añadidos de la solución de NaOH

N= normalidad de la solución de NaOH

m = masa de la muestra de 2,3 DCC, según sea el caso

### 3.3.3.3 Análisis de imágenes por Microscopía óptica y Microscopía de luz polarizada

Se empleó un Microscopio de Polarización MOTIC BA310 POL trinocular, tipo Siedentopf, inclinado 30 °, y giratorio 360 °. Analizador rotatorio 360°, para tomar imágenes con luz polarizada de la celulosa obtenida de *Megathyrsus maximus* y de la celulosa comercial. Esto con la finalidad de comparar la morfología de ambos materiales en las escalas usadas. Adicionalmente se empleó un Microscopio Óptico Zeiss. Axiostar Plus para tomar imágenes ópticas en escala de 50x y 100x (ver Figura 38).



**Figura 38. Microscopio óptico Zeiss. Axiostar Plus (izq). Microscopio de polarización MOTIC BA310 POL trinocular (der).**

### **3.4 EVALUACIÓN DE LAS CELULOSAS MODIFICADAS EN LÍQUIDOS**

La evaluación de las celulosas carboxiladas en sistemas líquidos se llevó a cabo para explorar sus propiedades en medio acuoso y en butanol producto de la incorporación de los grupos funcionales logrados además de probar su efectividad en el tratamiento de efluentes industriales, específicamente en los procesos de clarificación de aguas residuales.

#### **3.4.1 Interacción CMC-ion metálico en medio acuoso**

Se evaluó la capacidad de formar enlaces iónicos de las CMC en el mezclado con soluciones de sales metálicas de varios iones<sup>129</sup>. Para ello, se prepararon soluciones acuosas de 0,1 M de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AgNO}_3$  y  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (ver Figura 39). Adicionalmente, se prepararon las soluciones de CMC en agua al 3% m/m. Entonces, se colocó en un tubo de centrífuga 4 mL de la solución acuosa de CMC y luego se adicionaron 4 mL de la solución acuosa de la sal metálica. Se apreció la morfología de los precipitados obtenidos en cada caso. En estas pruebas se emplearon las CMC sintetizadas de celulosa de *Megathyrsus maximus* y de celulosa comercial, en forma comparativa con una muestra de CMC comercial.



**Figura 39. Soluciones acuosas de las sales precipitantes.**

### **3.4.2 Interacción CMC-ion metálico-butanol**

Se evaluó la capacidad de las soluciones acuosas de CMC para interactuar con los metales en un sistema agua-butanol<sup>130</sup>. Se prepararon soluciones 0,1 M de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, AgNO<sub>3</sub> y Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O en 1-butanol y soluciones de CMC al 3% m/m. Se adicionaron 20 mL de las soluciones alcohólicas en capsulas de Petri para cada sal metálica y luego se adicionaron gotas de las soluciones de CMC. En estas pruebas se emplearon las CMC sintetizadas de celulosa de *Megathyrsus maximus* y de celulosa comercial, en forma comparativa con una muestra de CMC comercial.

### **3.4.3 Capacidad absorbente del 2,3 DCC**

Se evaluó la capacidad de retención de agua del 2,3 DCC. Para ello, se pesó 0,1 g de muestra, y luego se adicionó aproximadamente 5 gotas de agua con un gotero, se dejó que ocurriera el proceso de absorción por un tiempo de retención de 5 minutos, se volvió a pesar el 2,3 DCC húmedo, y se registró su peso para calcular la capacidad de absorción de agua que tiene el producto obtenido<sup>131</sup>. Para ello se utilizó la ecuación 9:

$$\text{Abs} = \frac{m_{\text{DCC h}} - m_{\text{DCC seco}}}{m_{\text{DCC seco}}} \quad (\text{Ec. 9})$$

donde:

Abs: absorción de agua, (adim)

mDCC h: masa del DCC húmedo

mDCC seco: masa del DCC seco

### 3.4.4 Evaluación de la CMC en el proceso de clarificación aguas de efluente industrial

Las CMC fueron evaluadas para determinar de forma cualitativa su desempeño para ser usadas en los procesos de clarificación de aguas de efluentes industriales. Este proceso se llevó a cabo con efluentes de una empresa que manufactura formulaciones poliméricas en solución. Los efluentes provinieron de las aguas de lavado de los tanques de producción y del lavado de tambores de almacenaje de sus formulaciones.

Inicialmente se realizó un proceso de filtración por gravedad para retener sólidos suspendidos y sedimentables. Luego el filtrado pasó a ser tratado para su clarificación.

La clarificación se llevó a cabo a temperatura ambiental y consistió en realizar adiciones de dosis determinadas de CMC y de soluciones acuosas de metales polivalentes a las aguas turbias. Durante este proceso se tomaron como variables, la velocidad de agitación, el tiempo, pH y dosis de aditivos<sup>132-134</sup>. La efectividad de clarificación se determinó de forma cualitativa al obtener un sistema conformado por la translucidez del agua clarificada y los flóculos sedimentados.

Una vez finalizado el proceso de clarificación, los flóculos formados y sedimentados fueron separados vía filtración por gravedad con papel de filtro y cuantificados. Una vez obtenidos fueron secados en estufa a 70°C hasta peso constante para determinar la cantidad de lodo seco que se genera posterior al tratamiento aplicado.

## **CAPÍTULO IV: DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

## 4.1 OBTENCIÓN DE CELULOSA DE *MEGATHYRSUS MAXIMUS*

### 4.1.1 Recolección del *Megathyrsus maximus*

En la etapa de recolección de muestras se obtuvieron 2073,2 g/m<sup>2</sup> y 2693,4 g/m<sup>2</sup> de macollas frescas de *Megathyrsus maximus*. El número de macollas y el número de espigas presentes en la muestra, se reportaron en la Tabla 7, de acuerdo a lo descrito en la metodología.

**Tabla 7. Recolección de *Megathyrsus maximus* fresco en un área de 1 m<sup>2</sup>**

Macolla	Número de espigas	Alto de espigas ± 0,1 (m)	Masa Macolla ± 0,1 (g)
1	6	1,7	231,5
2	14	1,7	525,4
3	10	2,2	360,7
4	11	2,0	435,1
5	9	1,8	310,6
6	21	2,0	830,2
<b>Promedios</b>	<b>12</b>	<b>1,9</b>	<b>448,9</b>

Como se observa en la Tabla 7, se obtuvieron 6 macollas en el área demarcada, donde el número de espigas por macollas fue variable, así como la longitud de las mismas, por lo que la masa de *Megathyrsus maximus* por área no es uniforme, sino que se encuentra en un rango de valores. En promedio, el número de espigas por macollas por m<sup>2</sup> fue de 12 ± 4 y la longitud de las mismas fue 1,9 ± 0,2 m.

Para realizar la estimación de la disponibilidad de *Megathyrsus maximus* por área de terreno, se tomó en cuenta la macolla de menor masa (como escenario poco favorable) y la masa promedio de las mismas (como escenario favorable) se obtuvo que se puede recolectar entre 13,9 ton/Ha y 26,9 ton/Ha de MM fresco. Si se considera para la estimación la masa obtenida en la otra área muestreada (20,7 ton/Ha), se puede observar que se encuentra dentro del rango de estimación propuesto. Al comparar otros estudios de recolección de *Megathyrsus maximus* fresco se reportaron entre 14 y 25 ton/Ha, y lograron hasta 40 ton/Ha<sup>35</sup>. Un estudio en Ecuador reportó el rango de estimación, el cual estuvo entre 20,3 a 28,0 ton/Ha de *Megathyrsus maximus* fresco en un tiempo de 40 y 60 días de crecimiento, respectivamente<sup>135</sup>.

Las diferencias observadas pueden ser atribuibles a la calidad del suelo, condiciones climáticas y a las estrategias agrícolas que se emplean al momento de dosificar los nutrientes durante la siembra<sup>136</sup>. Este resultado es muy interesante porque da una idea de las capacidades de recolección con las que se cuenta en los terrenos adyacentes al laboratorio donde se realizó la investigación, en las cuales, hay más de 6 Ha sembradas de *Megathyrsus maximus* y no están siendo aprovechadas actualmente.

#### 4.1.2 Secado del *Megathyrsus maximus* (MM) cortado

Para el siguiente proceso de secado se empleó la macolla de menor masa. A esta se le separó la raíz y el resto de la planta fue cortada en trozos pequeños. De acuerdo como se describió en la metodología, se determinó la pérdida de masa durante el proceso de secado bajo condiciones ambientales. Esta se dividió en tres (3) partes y el aspecto final se puede apreciar en la Figura 40.



**Figura 40. Aspecto posterior al secado ambiental de *Megathyrsus maximus***

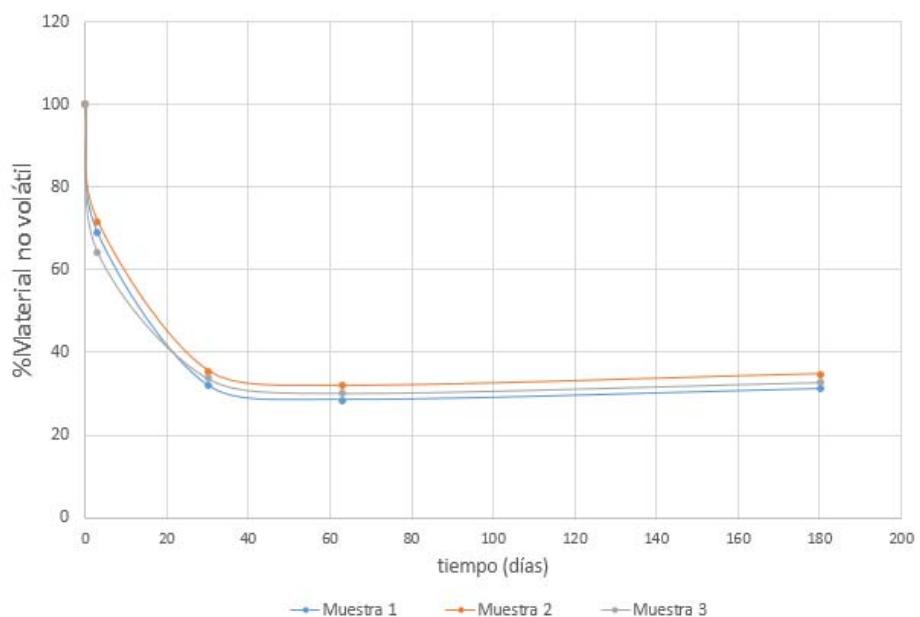
En la Tabla 8 se muestra la variación de masa del MM durante el almacenamiento a temperatura ambiental en el tiempo de estudio. Se inició con una masa inicial total de 230,9 g divida entre las tres muestras. Adicionalmente, se pudo apreciar la pérdida de masa total de la macolla evaluada, alcanzando una pérdida neta de 155 g en 180 días. En promedio, en el lapso de 6 meses, la muestra de *Megathyrsus maximus* fresco tuvo una pérdida porcentual en masa de  $67 \pm 1\%$ . Este porcentaje está representado principalmente por el contenido de agua en el material vegetal.

**Tabla 8. Secado de *Megathyrsus maximus* fresco a temperatura ambiental**

Muestra	Pérdida de masa porcentual por días (%)				
	0	3	30	63	180
1	0,0	31,2	68,1	71,5	68,9
2	0,0	28,3	64,5	68,1	65,3
3	0,0	35,8	66,3	69,8	67,2
Promedios	0,0	32± 3	66± 1	70± 1	67± 1

A modo de comparación, la pérdida de masa durante el secado de *Megathyrsus maximus*, estuvo entre 78,6% y 81,2% medidos en un tiempo de 40 y 60 días de secado, respectivamente<sup>135</sup>.

En este mismo sentido, el comportamiento de los compuestos no volátiles presente en el material vegetal se presenta en la Figura 41, en función de los días transcurridos expuesto a temperatura ambiental.

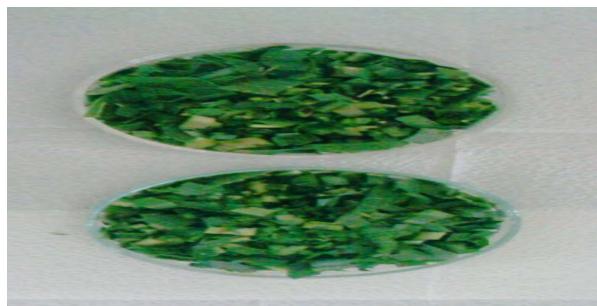


**Figura 41. Variación del contenido de no volátiles del material vegetal a temperatura ambiental**

Cabe destacar que luego de 30 días, el cambio fue poco acentuado. A los 6 meses se notó un ligero aumento de la masa. Considerando que el material vegetal pierde masa hasta que se alcanza un estado de equilibrio con su entorno, entonces, este ligero aumento de la masa del material vegetal a los 6 meses, pudiese ser atribuido a una mayor humedad relativa del ambiente para el momento de la pesada.

Por otra parte, los resultados obtenidos del proceso de secado de las muestras de *Megathyrsus maximus* fresco en una estufa a 60 °C se presentan en la Tabla 9. En la Figura 42 se observan las muestras en trozos pequeños colocadas en capsulas de Petri.

En la Tabla 9 se puede notar que el *Megathyrsus maximus* fresco tuvo una pérdida de masa de  $65 \pm 2$  g al ser sometido a las condiciones establecidas. A 60°C, se logró obtener en 4 h la cantidad de masa que ya había sido alcanzada aproximadamente en un (1) mes a temperatura ambiental.



**Figura 42. Trozos de *Megathyrsus maximus* fresco**

Esto es de mucha importancia a la hora de requerir adelantar el tiempo para el secado, considerando que se necesitará un consumo de energía adicional en el proceso de secado a una temperatura mayor a la ambiental.

**Tabla 9. Secado de *Megathyrsus maximus* en estufa a 60° y 4 h.**

<b>Muestra</b>	<b>Pérdida porcentual de masa (%)</b>		
	<b>Muestra 1</b>	<b>Muestra 2</b>	<b>Promedio</b>
<i>Megathyrsus maximus</i> fresco	63,3	67,4	<b>65,4</b>

El contenido de agua en el *Megathyrsus maximus* fresco ha sido reportado<sup>137,138</sup> en 67,6% y de 71,0%, respectivamente. Esto se corresponde con el hecho que el contenido de agua puede variar con la época del año y las condiciones climáticas presentes al momento que se

haya realizado la recolección. Resalta el hecho que posee un alto contenido de agua. Se proyecta, entonces, que se evaporaran entre 650 y 710 kg de agua por cada tonelada de MM fresco procesado, o lo que es lo mismo se evaporaran entre 9,1 y 17,6 ton de agua por hectárea de terreno cosechado. Por lo que en procesos a gran escala sería necesario considerar estudiar la factibilidad de aprovecharla en los procesos que siguen.

En cuanto a la proyección de biomasa seca de *Megathyrsus maximus* se proyecta entre 4,8 y 9,3 ton/Ha. Estos niveles tienen concordancia con varios estudios entre los que se reportan rangos de 4,8 a 8,7 ton/Ha<sup>139</sup>; 2,0 a 3,9 ton/Ha<sup>140</sup>; 5,8 a 8,7 ton/Ha<sup>141</sup> y 1,3 a 6,2 ton/Ha<sup>142</sup>, este último en Venezuela (Edo. Miranda) en períodos de 40 a 60 días de crecimiento.

#### 4.1.3 Molienda, trituración y tamizado del *Megathyrsus maximus*

La trituración del MM seco tiene como finalidad reducir el tamaño de partícula para aumentar la superficie expuesta buscando facilitar los tratamientos posteriores. Una vez que fue triturado, se tamizó empleando diferentes mallas. La distribución másica obtenida con el triturado y tamizado, por tamaño de partícula, se muestran en la Tabla 10. Se observa que el rango de tamaño de partículas con mayor proporción fue entre 177 y 833  $\mu\text{m}$ .

**Tabla 10.** Tamizado del material vegetal seco, molido y triturado

Muestra	Distribución porcentual másica del tamizado del material vegetal (%m/m $\pm 1$ )				
	$\text{Ø} < 177$ $\mu\text{m}$	$177 < \text{Ø} < 833$ $\mu\text{m}$	$833 < \text{Ø} < 1000$ $\mu\text{m}$	$1000 < \text{Ø} < 1400$ $\mu\text{m}$	$\text{Ø} > 1400$ $\mu\text{m}$
<i>Megathyrsus maximus</i> seco	14	51	15	14	6

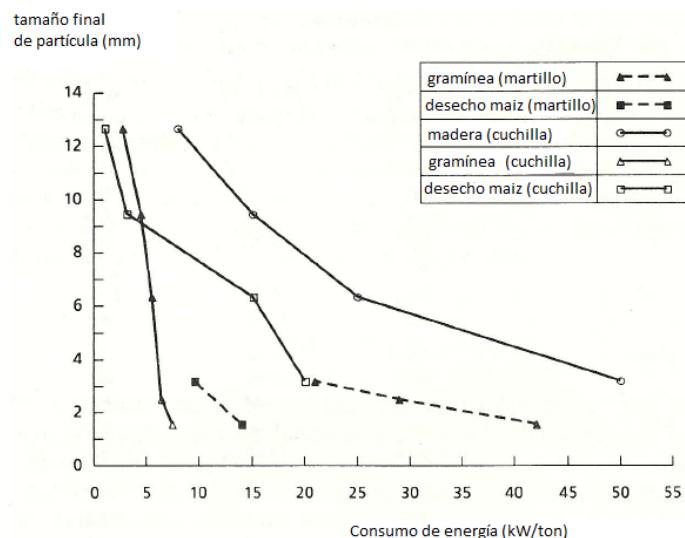
En todo caso, la distribución másica obtenida está asociado al tiempo empleado durante la trituración, de las veces que sea repetida, del equipo empleado y de la energía aplicada. Es posible controlar esta distribución variando el tiempo y la frecuencia. En la Figura 43 se puede apreciar el aspecto general del material vegetal tamizado en cada caso.



**Figura 43. Tamizado de *Megathyrsus maximus* seco, molido y triturado**

Es sabido que la energía requerida para reducir una fuente vegetal a un determinado tamaño de partícula está influenciada principalmente por la biomasa de partida (madera o gramíneas)<sup>143</sup> y el tipo de equipo empleado para tal fin (ver Figura 44).

En ella se aprecia que, dependiendo del tipo de molienda empleada y del tipo de material a pretratar, la reducción del tamaño final de partícula que se desea alcanzar es inversa al consumo de energía que se ha de invertir para lograrlo y su variación no es lineal<sup>143</sup>.



**Figura 44. Reducción de tamaño de partículas a materiales vegetales con distintos equipos de molienda<sup>143</sup>**

Como es de esperar, el consumo de energía para lograr un determinado tamaño de partícula, es mucho mayor cuando se emplea madera como fuente de partida en comparación a cuando se emplea gramíneas, tales como, el *Megathyrsus maximus*. Al igual se requerirá mayor energía o cizallamiento, para incrementar la proporción de tamaños de partículas de uno más grande a otro más pequeño, como los mostrados en la Figura 45.



**Figura 45. Relación de aspecto del *Megathyrsus maximus* seco y molido según al tamaño de mallaje empleado**

#### **4.1.4 Extracción de componentes grasos (deslipidificación)**

La eliminación de la materia grasa se logró al emplear el proceso de extracción vía Soxhlet y bajo reflujo total de acuerdo como fue descrito en la metodología. En el material vegetal se busca cuantificar la cantidad de su contenido lipídico base seca. Este proceso es una extracción sólido-líquido en la cual, el solvente empleado (n-hexano) disuelve las sustancias lipídicas contenidas en el material vegetal. Es sabido que estas sustancias están contenidas en las células y paredes celulares de las hojas, los cuales cubren diversos roles en las plantas, tales como hidrofobicidad (impermeabilización), almacenamiento de energía, transporte de señales, entre otros<sup>58</sup>.

La deslipidificación se realizó por reflujo total y por Soxhlet. El proceso Soxhlet (ver Figura 46) se mantuvo hasta que la coloración del solvente se observó incolora y esto se alcanzó en 4 h aproximadamente.



**Figura 46. Equipo Soxhlet de extracción sólido-líquido**

La extracción bajo reflujo total se mantuvo a la temperatura de ebullición del solvente (69 °C). Es sabido que la fracción de lípidos obtenida de gramíneas está conformada principalmente por galactolípidos y fosfolípidos (86% molar) y en menor grado ácidos grasos libres (3,1%), triglicéridos (8,4%) y esteroles (2,5%). La composición de ácidos grasos reportada fue mayormente de tipo insaturados de 18 átomos de carbono (75,3%)<sup>144</sup>.

En este proceso se realizaron ensayos variando el tiempo de reflujo y el tamaño del material vegetal. Se fijaron tiempos de contacto en 2 y 4 horas. La Tabla 11 muestra el contenido de materia grasa extraída a distintos tamaños de partícula del material vegetal a las 2 y 4 h de extracción.

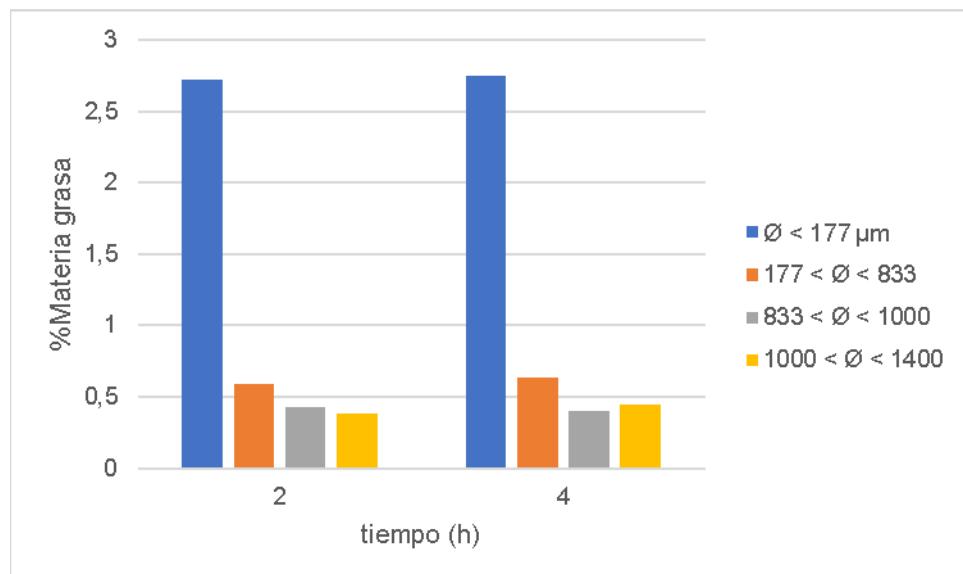
Se puede observar que el proceso de deslipidificación con reflujo total fue favorecido cuando el tamaño de partícula es menor. El contenido de lípidos se extrajo en las dos primeras horas del reflujo (ver Figura 47).

**Tabla 11. Deslipidificación a distintos tamaños de partícula**

Tiempo de reflujo total (h)	Materia grasa extraída porcentual en función del tamaño de partícula (% m/m)		
	$\varnothing < 177 \mu\text{m}$	$177 < \varnothing < 833$	$833 < \varnothing < 1000$
2	2,72	0,59	0,43
4	2,75	0,64	0,40
<b>Soxhlet (4 horas)</b>	1,90	--	--

Nota: La extracción Soxhlet se realizó a una sola fracción.

Los valores obtenidos están alrededor de los reportados para especies de *Megathyrsus maximus* en Colombia, en el que se obtuvo un contenido promedio de 1,64% de lípidos sobre base seca y en especies de México con un contenido de lípidos de 1,6% sobre base seca<sup>145</sup>. Se ha reportado también un rango de obtención de extraíbles en hexano entre 0,51 y 1,72%<sup>146</sup>.



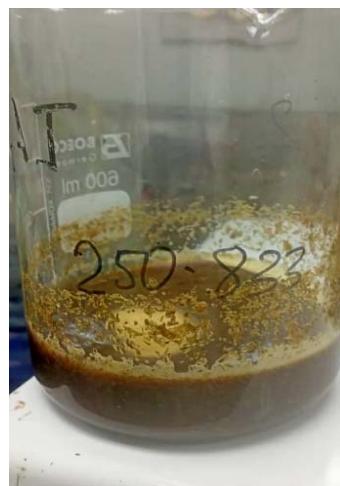
**Figura 47. Materia grasa extraída a muestras de MM según su tamaño**

El mayor contenido de grasas se logró extraer cuando el tamaño de partícula fue de  $\Phi < 177 \mu\text{m}$ . Esto puede ser atribuido a que se aumenta el contacto entre el solvente y el sólido por una mayor ruptura del tejido epidérmico del vegetal, logrando una mayor solubilidad de las grasas presentes en la materia vegetal. Existen estudios que han evaluado la influencia del tamaño de partícula en la eficiencia de extracción de lípidos de las hojas. El tamaño de partícula de hojas de citronella tuvo incidencia en la extracción de los lípidos. Se encontró que esta eficiencia aumentaba a medida que el tamaño de partícula del material seco disminuía. Este fenómeno se atribuyó a que el menor tamaño de partícula proporcionaba una mayor superficie de contacto entre el material y el solvente de extracción<sup>147</sup>.

Posterior a esta etapa, se realizó la recuperación del solvente por destilación al vacío con un rotaevaporador y se obtuvo un porcentaje de recuperación del 88 %.

#### 4.1.5 Deslignificación mediante el método del peróxido alcalino

La etapa final para la obtención de la celulosa consistió en eliminar las hemicelulosas y ligninas a través del proceso sólido-líquido ya descrito, empleando NaOH y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ver Figura 48).



**Figura 48. Proceso de deslignificación con NaOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> del *Megathyrsus maximus***

La suspensión se agitó a 70°C y se dejó reposar por 3 horas a temperatura ambiente. Se realizó la filtración por gravedad empleando tela como medio filtrante (ver Figura 49).



**Figura 49. Filtración/lavado de la deslignificación de *Megathyrsus maximus***

Transcurrido ese tiempo, el crudo de reacción quedó formado por un licor marrón oscuro y una fracción sólida marrón que siguió al proceso de blanqueo con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ver Figura 50).



**Figura 50. Licor negro del proceso de deslignificación de *Megathyrsus maximus***

Durante la adición de  $H_2O_2$  se produce gran cantidad de espuma, promovida por la formación de oxígeno de la reacción, por lo que la adición de  $H_2O_2$  al medio de reacción debió ser progresiva para el control de la espuma (ver Figura 51).



**Figura 51 Blanqueo de *Megathyrsus maximus***

Posteriormente, se realizó la filtración por gravedad sobre filtro de tela, con el cual, no se logró retener tamaños de celulosa muy finos, que atravesaron la misma, observándose la turbidez y sedimentación en la fracción líquida filtrada.

A continuación, la torta de filtrado se sometió nuevamente a reacción con peróxido alcalino, esta vez disminuyendo la concentración de NaOH a 6 % y manteniendo la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 25% m/m para mejorar el blanqueamiento de la celulosa obtenida. Luego de ese tiempo se dejó reposar y se procedió a filtrar. La torta de filtrado permaneció aun de coloración ligeramente amarillenta.

Terminado esta etapa se procedió a filtrar sobre tela. Cada licor fue almacenado para su posterior reutilización. Se realizaron lavados con agua destilada a la torta de filtrado (celulosa) hasta que las aguas de lavado tuvieran pH neutro (ver Figura 52).



**Figura 52. Filtración de la etapa de blanqueo del *Megathyrsus maximus***

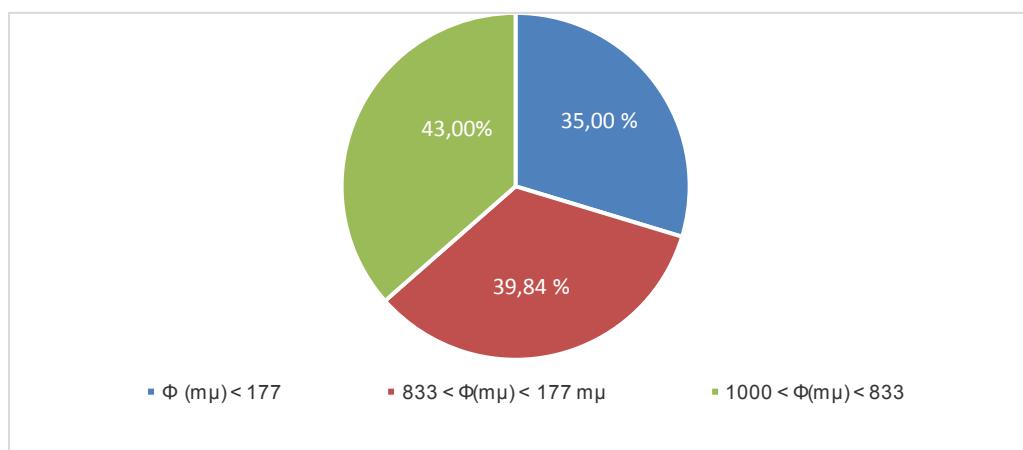
En la Tabla 12 se presenta el rendimiento porcentual (base ceca) de celulosa, según el tamaño de partícula del material vegetal seco de partida. Cabe destacar que se obtuvo un mayor rendimiento en celulosa cuando el tamaño de partícula del material vegetal seco fue de mayor tamaño. Adicionalmente, se muestra que, cuando se procesó el material vegetal con tamaños de partícula entre 833 y 1000  $\mu\text{m}$ , el rendimiento másico de celulosa fue de 43,00 % sobre base seca, valor cercano a lo reportado<sup>137</sup>. Adicionalmente, se pudo observar que, el blanqueamiento de las fibras de celulosa no fue completamente efectivo.

**Tabla 12. Obtención de celulosa a distintos tamaños de partícula del *Megathyrsus maximus* seco**

<b>Muestra</b>	<b>Contenido de Celulosa según el tamaño de partícula (%m/m)</b>		
	$\emptyset < 177 \mu\text{m}$	$177 < \emptyset < 833$	$833 < \emptyset < 1000$
Material seco deslipidificado	35,00	39,84	43,00

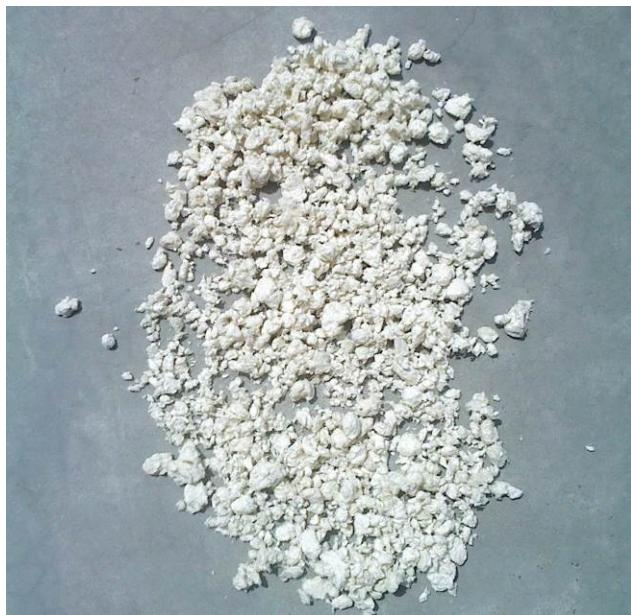
Se observa que el rendimiento mástico de material celulósico cuando se procesó el material vegetal con tamaños de partícula menores a  $177 \mu\text{m}$ , fue de 35,00 %. Esta reducción en la eficiencia del proceso de obtención de celulosa es atribuible al tamaño de partículas de las fibras de celulosas iniciales, las cuales, resultaron ser partículas muy finas, semejante a un talco. Se presume, que esta disminución del rendimiento en este tamaño de partículas este asociado a las pérdidas de celulosa de tamaños muy finos que no fueron retenidos por la malla de filtración, hecho que se evidencia como producto de la sedimentación en el envase recolector del licor de reacción.

En la Figura 53 se muestra la variación de los rendimientos de celulosa encontrados partiendo de los diferentes tamaños de material vegetal deslipidificado.



**Figura 53. Rendimientos del contenido de celulosa según el tamaño de partículas de material vegetal deslipidificado.**

En la Figura 54 se muestra la celulosa obtenida de este proceso. Se aprecia como partículas aglomeradas con aspecto similar al papel. Esta aglomeración ocurre durante el proceso de filtración.



**Figura 54. Celulosa proveniente de *Megathyrsus maximus***

Cabe destacar que la caracterización de la biomasa de *Megathyrsus maximus* seco se resume en 13,2% de humedad, 9,4% de cenizas, 2,8% extraíbles en hexano, 23% lignina, y 39,3% celulosa. No se determinó proteína, sin embargo, ya ha sido reportado para *Megathyrsus maximus*, en varios países, niveles de proteína cruda entre 13,95 y 16,53% en Colombia<sup>148</sup>, 10,20% en Costa Rica<sup>149</sup>, 11,03% y 16,92% en Ecuador<sup>150</sup> y un rango de 19,76% a 16,43% en Venezuela<sup>151</sup> en un período de 21 a 35 días de crecimiento.

Finalmente, y de acuerdo a los resultados obtenidos, la proyección de obtención de celulosa está entre 1,7 y 3,3 ton/Ha sembrada de *Megathyrsus maximus*.

## **4.2 MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LA CELULOSA PARA OBTENER CELULOSA MONO Y DICARBOXILADA.**

### **4.2.1 Síntesis de carboximetilcelulosa de *Megathyrsus maximus***

En los procesos de modificación química de la celulosa se han evaluado cambios en diferentes variables y se ha encontrado que éstas inciden en las características finales del producto de reacción. Tal es el caso, en la obtención de carboximetilcelulosa (CMC) a partir de lodo papelero, el cual, contenía 72,58% de  $\alpha$ -celulosa. Este proceso se llevó en 3 etapas de pretratamiento, basificación y eterificación y se estudiaron diversos parámetros:

temperatura de eterificación, dosis de hidróxido de sodio, temperatura de basificación, tiempo de eterificación y dosis de cloroacetato de sodio<sup>119</sup>.

La síntesis de la CMC a partir de *Megathyrsus maximus* se llevó a cabo tomando en consideración las variables ya descritas en la metodología<sup>119</sup>. Éstas se describieron en el marco metodológico. En las Tabla 13 y 14 se muestran las cantidades de reactivos y solventes empleados en cada una de las reacciones.

**Tabla 13. Reactivos y solventes empleados en la síntesis de la carboximetilcelulosa a partir de celulosa comercial**

Reactivos o solvente	Celulosa comercial				
Número de reacción	1	2	3	4	5
Masa NaOH (g)	2,4203	2,5983	2,4723	2,6098	2,4232
Masa H <sub>2</sub> O (g)	3,6187	3,6024	3,5998	3,5918	3,0098
Volumen isopropanol (mL)	33	33	43	43	33
Masa de celulosa (g)	2,0082	2,0028	2,009	2,0051	2,006
Masa de ácido monocloroacético (g)	2,8601	2,8072	2,8389	2,8341	2,825

Tal como se observa en las Tabla 13 y 14, las primeras 5 reacciones (numeradas de 1 a 5) fueron realizadas a la celulosa comercial y luego, las siguientes 5 (numeradas de 6 a 10), a la celulosa proveniente de *Megathyrsus maximus*.

**Tabla 14. Reactivos y solventes empleados en la síntesis de la carboximetilcelulosa a partir de *Megathyrsus maximus*.**

Reactivos o solvente	Celulosa de <i>Megathyrsus maximus</i>				
Número de reacción	6	7	8	9	10
Masa NaOH (g)	2,3971	2,5917	2,4625	2,6127	2,4009
Masa H <sub>2</sub> O (g)	3,6022	3,6	3,6022	3,6174	3,6024
Volumen isopropanol (mL)	33	33	43	43	33
Masa de celulosa (g)	2,0235	2,0123	2,0119	2,0183	2,0415
Masa de ácido monocloroacético (g)	2,8205	2,8279	2,8332	2,8667	2,815

Se empleó isopropanol como solvente en la etapa de reacción de alcalinización y eterificación (ver Figura 27). Se variaron la relación volumen de alcohol:masa de celulosa (15:1 a 20:1) y la relación masa hidróxido de sodio:masa de celulosa (1,2:1 a 1,3:1) (ver Tablas 13 y 14). Una vez llevada a cabo esta etapa de reacción, los productos obtenidos se

lavaron con etanol (96%) y fueron secados a 60°C, hasta alcanzar peso constante. En la Figura 47 se muestra el aspecto de las carboximetilcelulosas obtenidas identificadas por el número de la reacción realizada de acuerdo a lo organizado en las Tabla 13 y 14.



**Figura 55. Carboximetilcelulosas obtenidas en la síntesis**

La CMC obtenida tendió a aglomerarse durante el proceso de secado por lo que requirió pasar por una etapa de molienda (ver Figura 56).

Se han llevado a cabo reacciones de eterificación a la celulosa proveniente de bagazo de piña para formar un gel a base de CMC<sup>30</sup>. Tal como en este estudio, ellos obtuvieron celulosa en una primera etapa, y luego la funcionalizaron con monocloroacetato de sodio para obtener la CMC, y al final emplearon un proceso de molienda ya que la CMC obtenida estuvo en forma de partículas macroscópicas aglomeradas.



**Figura 56. Carboximetilcelulosa obtenida de *Megathyrsus maximus***

La masa del material no volátil alimentado en la reacción fue comparada con la masa sólida obtenida al finalizar el secado. Se obtuvieron los rendimientos másicos porcentuales y la relación de incremento másico (ver Tabla 15 y 16).

**Tabla 15. Rendimientos de reacción de carboxilación de celulosa comercial**

Parámetro	Celulosa comercial carboxilada				
Número de reacción	1	2	3	4	5
Masas no volátiles alimentados (g)	7,2886	7,4083	7,3202	7,4490	7,2542
Masa producto seco (g)	5,8598	6,0303	5,9342	6,0891	6,0354
Porcentaje de rendimiento (%)	80,4	81,4	81,1	81,7	83,2
Relación de incremento másico	2,92	3,01	2,95	3,04	3,01

**Tabla 16. Rendimientos de reacción de carboxilación de celulosa de *Megathyrsus maximus***

Parámetro	Celulosa carboxilada de <i>Megathyrsus maximus</i>				
Número de reacción	6	7	8	9	10
Masas no volátiles alimentados (g)	7,2411	7,4319	7,3076	7,4977	7,2574
Masa producto seco (g)	6,0046	6,4947	5,9700	6,3559	5,9657
Porcentaje de rendimiento másico (%)	82,9	87,4	81,7	84,8	82,2
Relación de incremento másico	2,97	3,23	2,97	3,15	2,92

De acuerdo con lo mostrado en las Tabla 15 y 16 los porcentajes de rendimientos promedios de la reacción de carboxilación fueron  $81,6 \pm 0,7\%$  y  $83,8 \pm 1,8\%$ , empleando celulosa comercial y celulosa de *Megathyrsus maximus*, respectivamente. Se aprecia un ligero incremento cuando se empleó celulosa de *Megathyrsus maximus* en comparación con la celulosa de referencia.

La reactividad de la celulosa es gobernada por su estructura química y física. La presencia de regiones amorfas en las fibras elementales favorece el acceso de reactivos químicos, por lo tanto, se puede lograr mayor reactividad<sup>52,152</sup>.

De acuerdo con el grado de sustitución (DS) alcanzado, el material celulósico tendrá un incremento másico previsible. Cuando que el DS es 3, la relación de incremento másico esperado es 2,48. En las Tabla 15 y 16, se observa que en todos los casos la relación de incremento másico fue superior al valor esperado. Esto puede ser atribuible a la presencia de impurezas que permanecen después de los procesos de lavados realizados. La determinación de la pureza de las CMC sintetizadas podrá dar indicios de los resultados obtenidos en el análisis de este incremento.

#### 4.2.2 Obtención de 2,3-dicarboxilcelulosa a partir de *Megathyrsus maximus*

##### 4.2.2.1 Obtención del 2,3 DAC

Las reacciones de oxidación se llevaron a cabo, por duplicado, empleando celulosa proveniente de *Megathyrsus maximus* y celulosa comercial como referencia, y se establecieron las condiciones de reacción descritas en el marco metodológico. En la Tabla 17 se muestran las materias primas empleadas en las reacciones llevadas a cabo para la obtención de 2,3 DAC.

**Tabla 17. Reactivos y solventes empleados en la síntesis de 2,3 DAC**

Componente	Tipo de celulosa			
	<i>Megathyrsus maximus</i>		Comercial	
	1	2	3	4
Masa de celulosa (g)	0,2514	0,2565	0,2561	0,2540
Volumen de H <sub>2</sub> O (mL)	25	25	25	25
Masa de NaIO <sub>4</sub> (g)	0,2557	0,2593	0,2590	0,2540

La obtención de 2,3 DAC fue llevada a cabo durante 3 h en un rango de temperatura entre 53 y 55 °C. El pH se mantuvo entre 3-4. Finalizado la reacción fue enfriada a 29 °C y se procedió a centrifugar por 10 minutos a 2500 rpm para retirar el sobrenadante. Esta etapa fue posible gracias a la insolubilidad del 2,3 DAC en agua, la cual se ha atribuido a la formación hemiacetal de los grupos aldehído con los grupos hidroxilo restantes de la celulosa<sup>127</sup>.

Luego se realizaron lavados con agua destilada y sucesivos centrifugados hasta obtener un pH neutro. El 2,3 DAC centrifugado se compactó formando una película en el lateral del tubo, tal como se muestra en la Figura 57.



**Figura 57. Etapa de lavado/centrifugado del 2,3 DAC proveniente de las distintas celulosas (izq: de *megathyrsus maximus*, der: comercial)**

En la Figura 57 se aprecia la diferencia de color del 2,3 DAC proveniente del MM, el cual posee coloración amarilla, lo cual puede ser atribuido a la presencia de ligninas remanente en la muestra de la celulosa empleada en comparación con el comercial, el cual es de color blanco. El proceso de oxidación con  $\text{NaIO}_4$  no se observa mejoras en el blanqueamiento de la celulosa de partida.

Posterior a esta etapa, las muestras se secaron a  $60^{\circ}\text{C}$  por un lapso de 3 h y hasta que se alcanzó peso constante. Los resultados se muestran en la Tabla 18.

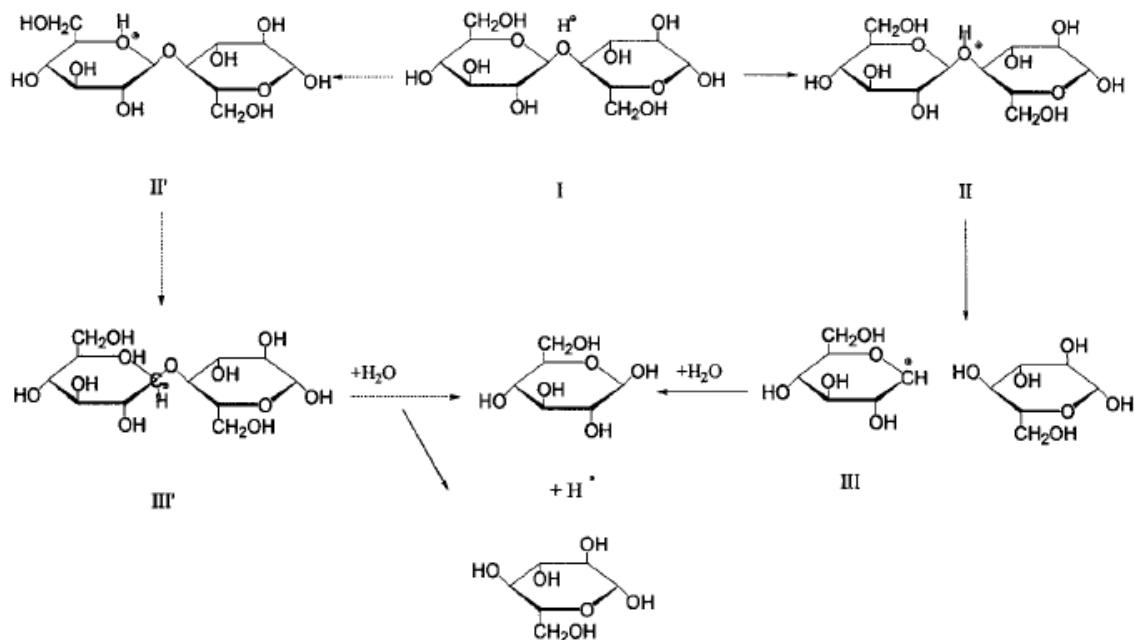
**Tabla 18. Obtención de 2,3 DAC**

Componente	Tipo de celulosa			
	<i>Megathyrsus maximus</i>		Comercial	
	1	2	3	4
Masa de celulosa (g)	0,2514	0,2565	0,2561	0,2540
Masa de 2,3 DAC seco (g)	0,1784	0,1825	0,1987	0,2069
Porcentaje de rendimiento (%)	70,96	71,15	77,59	81,46
Porcentaje de rendimiento promedio (%)	$71,1 \pm 0,1$		$80 \pm 2$	

De acuerdo a lo mostrado en la Tabla 18, se observa que el rendimiento promedio obtenido en el proceso de oxidación de la celulosa proveniente de *Megathyrsus maximus* con NaIO<sub>4</sub> fue de 71,1%. En cambio, el mismo fue de 80 % cuando se empleó celulosa comercial.

Es importante mencionar que cuando una unidad anhidroglucosa (UAG) reacciona para formar el DAC, su masa molar varía de 162 g/mol a 160 g/mol debido a la oxidación de los grupos hidroxilos para convertirse en aldehídos (ver Figura 72). Cuando la conversión del proceso de oxidación es completa, se obtiene 12,5 mmol de aldehído por gramo de 2,3 DAC.

Se entiende que la masa por UAG prácticamente se conserva y la pérdida de masa observada en los rendimientos puede atribuirse a la merma de los productos de la hidrólisis, que puede ocurrir en la celulosa durante la oxidación en medio ácido (ver Figura 58).

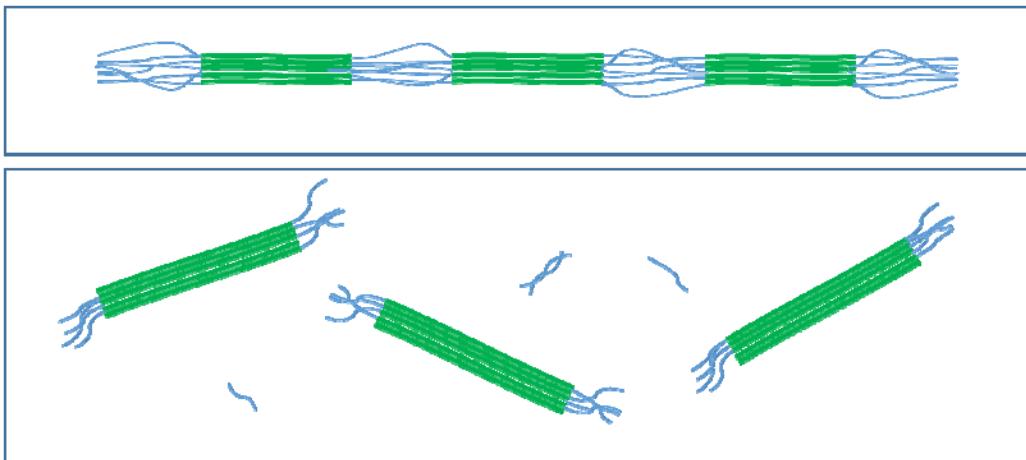


**Figura 58. Mecanismo de hidrólisis ácida de los enlaces glucosídicos  $\beta$ -1-4 presentes en la celulosa<sup>153</sup>.**

El mecanismo visualizado en la Figura 58 propone que la hidrólisis ácida se produce en tres pasos. La reacción comienza con un protón del ácido que interactúa rápidamente con el oxígeno glucosídico que une dos UAG. Entonces tiene lugar la escisión del enlace C-O y la ruptura del ácido conjugado al ion carbonio cíclico. Después de una rápida adición de agua, se liberan la UAG y un protón. La formación del ion carbonio intermedio tiene lugar más rápidamente al final que en el medio de la cadena de la celulosa<sup>153</sup>.

La región cristalina es más difícil de mostrar modificaciones salvo en su superficie, por lo que las reacciones de oxidación ocurren preferentemente en los dominios amorfos de la celulosa, lo que conduce a la disolución de las cadenas de la misma<sup>125</sup>.

Debido a que las regiones cristalina y amorfica se separarán entre sí cuando la región amorfica se disuelve debido a las reacciones de oxidación, el material fue fraccionado y se obtuvieron materiales con mayor índice de cristalinidad y menor masa molar, que pueden llegar a tener tamaños en la escala nanométricas<sup>125</sup> (ver Figura 59).



**Figura 59. Ilustración de los dominios amorfos (azul) y cristalinos (verde) en la celulosa [arriba]. Productos de reacción posterior a la oxidación [abajo]<sup>125</sup>.**

Luego, con el proceso de oxidación se obtienen estructuras nanométricas hidrolizadas, las cuales se disuelven con facilidad en el agua y son retiradas posteriormente en las aguas de lavado, mientras que las estructuras de mayor tamaño van a permanecer insolubles. Las nanocelulosas obtenidas pueden poseer igualmente ambos dominios, tanto amorfos como cristalinos<sup>154</sup>.

De esto se infiere que el índice de cristalinidad (IC) y el grado de polimerización (DP) de la celulosa empleada como materia prima juega un papel de importancia en este tipo de reacciones, debido a que estos parámetros pueden tener incidencia en el rendimiento másico a obtener, tal como se observó en los experimentos realizados.

La diferencia en el índice de cristalinidad de ambas celulosas fue reportada<sup>137</sup> y se encontró que la celulosa comercial posee un IC de 64%, en cuanto que, la celulosa proveniente de *Megathyrsus maximus* tuvo un IC de 61%. En forma similar el rendimiento obtenido al emplear la celulosa comercial fue ligeramente superior que al emplear *Megathyrsus maximus*.

#### 4.2.2.2 Obtención del 2,3 DCC

En la Tabla 19 se muestran los reactivos empleados en las reacciones llevadas a cabo para la obtención de 2,3 DCC a partir de 2,3 DAC obtenido en las reacciones anteriores.

**Tabla 19. Reactivos y solventes empleados en la síntesis de 2,3 DCC**

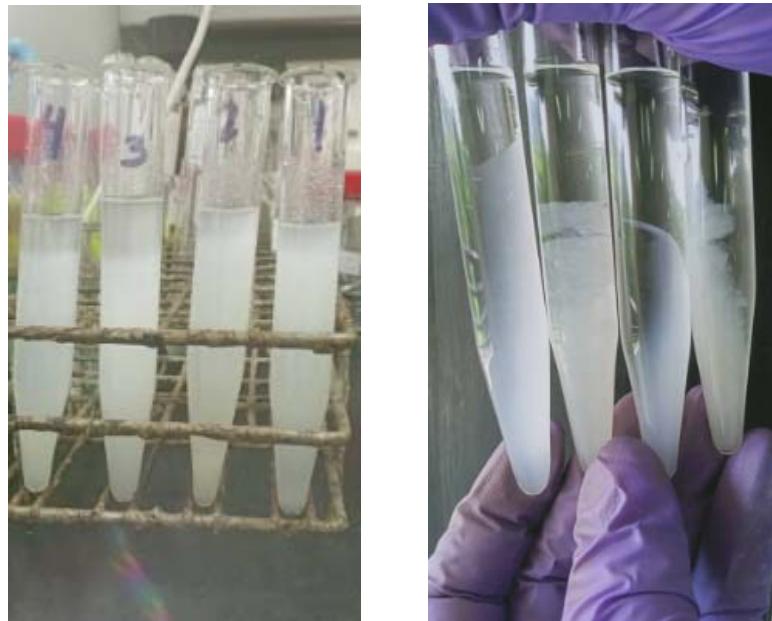
Componente	Tipo de celulosa			
	<i>Megathyrsus maximus</i>		Comercial	
	1	2	3	4
Masa de 2,3 DAC (g)	0,1064	0,1118	0,1131	0,1161
Masa de H <sub>2</sub> O (g)	4,0	4,0	4,0	4,0
Volumen de NaClO <sub>2</sub> (mL)	1,0	1,0	1,0	1,0
Volumen de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	0,8	0,8	0,8	0,8

La primera etapa de reacción fue de 1h con agitación. En esta etapa el 2,3 DAC obtenido estuvo disperso en el medio como se puede observar en la Figura 60.



**Figura 60. 2,3 DAC disperso a 1h de iniciada la reacción.**

Luego se dejó a temperatura ambiental sin agitación por 24h y una vez finalizado este tiempo se procedió a la etapa de separación, a través de un proceso de lavado y centrifugado consecutivo empleando etanol como solvente (ver Figura 61).



**Figura 61. Lavado y centrifugado de 2,3 DCC**

Posteriormente, el 2,3 DCC obtenido fue secado a 60 °C, hasta alcanzar peso constante. Ésto se realizó extendiendo la muestra sobre una capsula de Petri. El producto obtenido en todos los casos formó una película delgada semitraslúcida (ver Figura 62).



**Figura 62. Película seca de 2,3 DCC proveniente de MM.**

Adicionalmente, se encontró que la película obtenida pudo ser desprendida de la capsula de Petri manteniendo su estabilidad estructural (ver Figura 63). La superficie de la película que estuvo en contacto con el vidrio tomo un aspecto brillante en contraste con la superficie que estuvo expuesta al aire, la cual, fue de aspecto mate.



**Figura 63. Película seca de 2,3 DCC proveniente de MM.**

Los rendimientos básicos de las reacciones de oxidación con clorito de sodio se muestran en la Tabla 20.

**Tabla 20. Obtención de 2,3 DCC**

Componente	Tipo de Celulosa			
	<i>Megathyrsus maximus</i>		Comercial	
	1	2	3	4
Masa de 2,3 DAC (g)	0,1064	0,1118	0,1131	0,1161
Masa de 2,3 DCC seco (g)	0,1038	0,1052	0,1096	0,1187
Porcentaje de rendimiento respecto a 2,3 DAC alimentado (%)	97,56	94,10	96,91	102,24
Porcentaje de rendimiento promedio, (%)	95,83		99,58	

Es importante resaltar que cuando ocurre la reacción de oxidación, las UAG del 2,3 DAC incrementan su masa debido a la oxidación de los grupos aldehídos presentes, de 160 g/mol a 190 g/mol, es decir, se espera un incremento porcentual de 17% en cada UAG que ha

reaccionado. Sin embargo, y aunque se procedió a realizar los lavados con especial cuidado, las posibilidades de pérdidas de masa están presentes.

Por otra parte, se puede observar en la Tabla 21 que los rendimientos al obtener 2,3 DAC respecto a la celulosa alimentada fueron inferiores a los rendimientos obtenidos de 2,3 DCC respecto al 2,3 DAC alimentado. Esto puede atribuirse a que la hidrólisis ocurrida en la segunda oxidación (con  $\text{NaClO}_2$ ) fue menor a la ocurrida en la primera (con  $\text{NaIO}_4$ ).

**Tabla 21. Rendimientos de oxidación de celulosa**

<b>Tipo de Celulosa</b>	<b>% Rendimientos MÁSICOS</b>		
	<b>2,3 DAC</b>	<b>2,3 DCC respecto a 2,3 DAC</b>	<b>2,3 DCC respecto a celulosa</b>
<b>MM</b>	71,06	95,83	68,10
<b>Comercial</b>	79,52	99,57	79,18

Con base en los rendimientos obtenidos, la proyección de obtención de 2,3 DCC a partir de la celulosa de *Megathyrsus maximus* se estima en el rango de 0,8 a 1,8 ton/Ha.

## **4.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS SUSTRATOS CELULÓSICOS ANTES Y DESPUÉS DE LAS MODIFICACIONES QUÍMICAS**

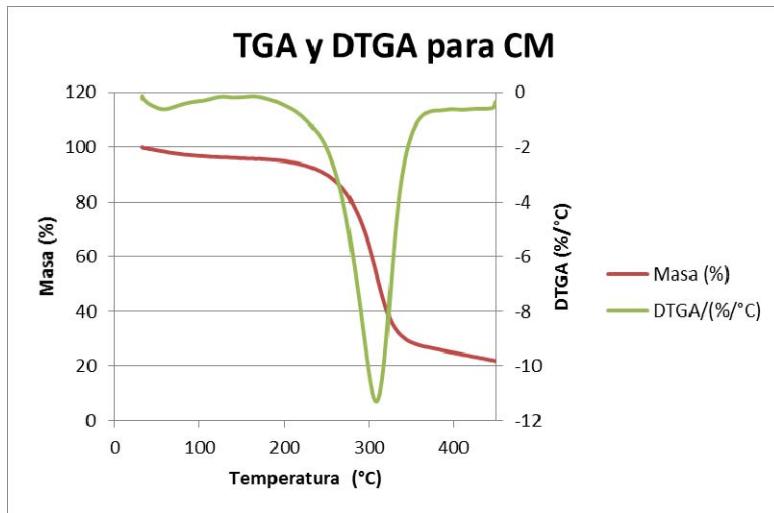
### **4.3.1 Caracterización de la celulosa**

#### **4.3.1.1 Análisis termogravimétrico (TGA)**

El análisis termogravimétrico, permitió determinar la estabilidad de las muestras de celulosa en función del incremento de temperatura, bajo atmósfera inerte. En las Figuras 64 y 65 se presentan las curvas termogravimétricas (TGA) y su correspondiente termograma derivado (DTGA). En ellas se observa la variación de la masa residual porcentual respecto al incremento de la temperatura hasta 450°C.

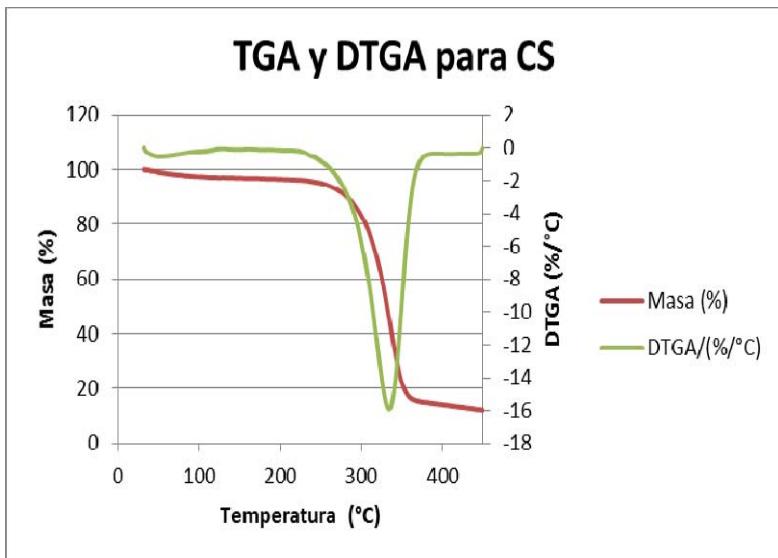
Se ha reportado que la variación de la masa de los materiales lignocelulósicos (celulosa, hemicelulosa y lignina) en un rango aproximadamente entre 80 y 120 °C es atribuible a la

pérdida de masa por humedad<sup>155</sup>. Esto es observable en la curva DTGA en las Figuras 64 y 65, y en la Tabla 22 se muestra los valores de pérdida masa hasta 120°C.



**Figura 64. Termogramas TGA y DTGA de la celulosa proveniente de MM**

Posteriormente inicia el proceso de descomposición de la hemicelulosa que pueda estar presente en las muestras (superior a 190°C). Le sigue la descomposición de la celulosa que se solapa con la descomposición de la lignina<sup>156</sup>.



**Figura 65. Termogramas TGA y DTGA de la celulosa comercial**

La temperatura pico o temperatura promedio de descomposición ( $T_{pico}$ ) está representada por el punto de inflexión en el termograma, y representado por el mínimo alcanzado en la curva DTGA. Cabe destacar que este material está conformado por una distribución de moléculas de diferentes grados de polimerización y bajo diferentes arreglos cristalinos, por lo que se obtendrá un valor promedio. Estos valores se muestran en la Tabla 22.

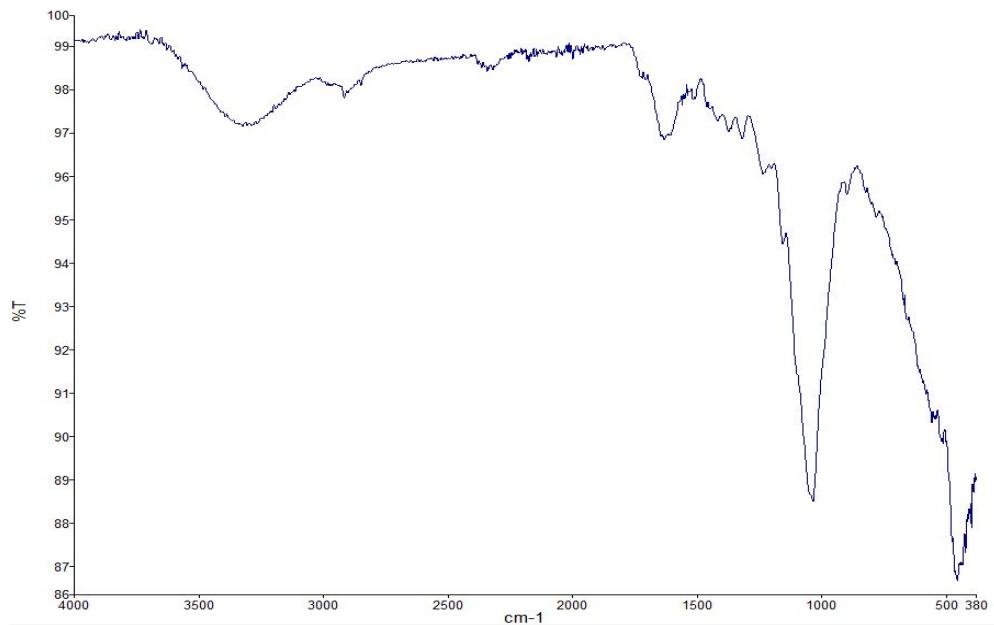
**Tabla 22. Análisis termogravimétrico de las celulosas**

Celulosa	$T_{inicial}$ (°C)	$T_{final}$ (°C)	$T_{pico}$ (°C)	Porcentaje de masa perdida a 120°C (%)	Porcentaje de masa perdida a la $T_{pico}$ (%)
MM	280	334	311	3,60	48,1
CS	305	355	336	2,85	57,5

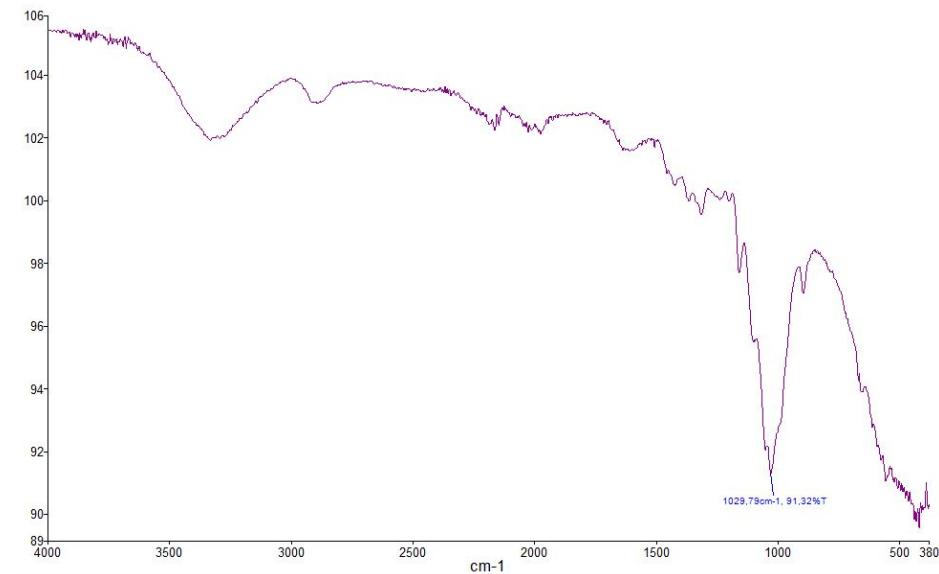
En la Tabla 22 se puede observar que a 120 °C el porcentaje de masa perdido estuvo ligeramente mayor para la celulosa de MM respecto a la celulosa comercial. En el primer caso la pérdida de masa fue de 3,60 % y de la celulosa comercial fue de 2,85%. Esta reducción es atribuible a la eliminación de humedad contenida por la celulosa<sup>155</sup>. La pérdida de masa a la temperatura promedio de descomposición fue mayor para la celulosa comercial, la cual fue de 57,5% respecto a la de la celulosa de MM, la cual fue de 48,1%. Adicionalmente, la  $T_{inicial}$  de la descomposición de la celulosa de MM inició antes que la de celulosa comercial. Esta mayor descomposición se alcanzó a una temperatura mayor en la celulosa comercial en comparación a la obtenida de MM, mostrando la celulosa comercial, comparativamente, una mayor estabilidad térmica. Esto puede estar asociado a diferencias en los grados de polimerización y cristalinidad.

#### 4.3.1.2 Caracterización de la celulosa por FT-IR

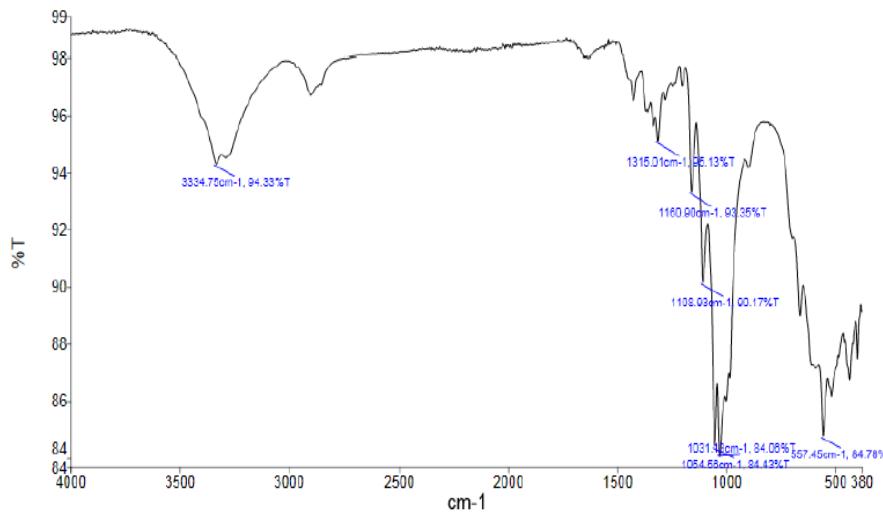
Se analizaron por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) muestras de la biomasa *Megathyrsus maximus*, la celulosa obtenida, celulosa de algodón y celulosa de uso comercial (ver Figuras 66-69).



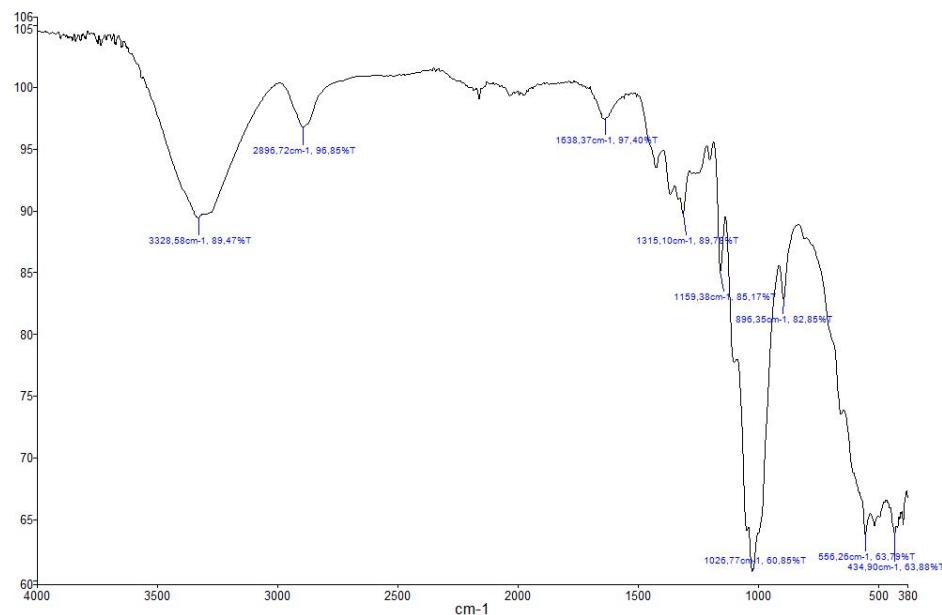
**Figura 66. Espectro FT IR de la biomasa *Megathyrsus maximus***



**Figura 67. Espectro FT IR de celulosa obtenida de *Megathyrsus maximus***



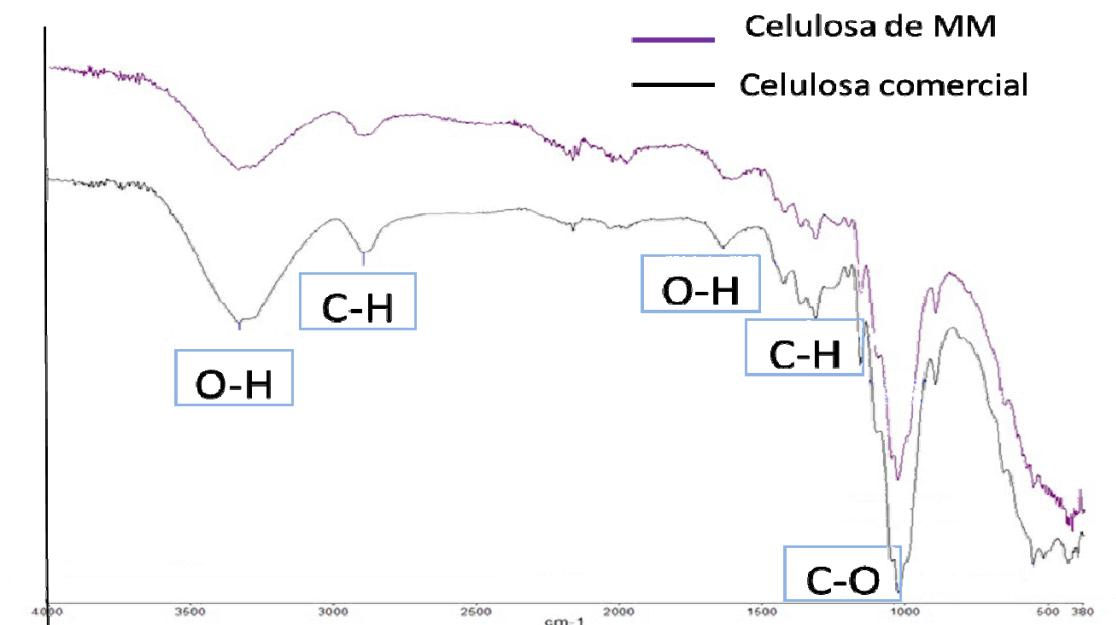
**Figura 68. Espectro FT IR de celulosa de algodón**



**Figura 69. Espectro FT IR de celulosa comercial**

En cada uno de los espectros obtenidos se observan las bandas de absorción características de las muestras analizadas. La banda de absorción a  $3328\text{ cm}^{-1}$ , se atribuye a la vibración de estiramiento que presentan los enlaces de hidrógeno H-O inter e intramoleculares, característicos de los que posee la celulosa<sup>152,157,158</sup>. La banda presente en  $2896\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la presencia de estiramiento de los carbonos con hibridación  $sp^3$  correspondientes a los grupos metilenos ( $CH_2$ ) de la celulosa<sup>158</sup>. La banda de absorción a

1638  $\text{cm}^{-1}$  indica una cierta cantidad de agua adsorbida en la fibra, vista a través de la vibración de flexión del OH<sup>159</sup>. En 1423-1429  $\text{cm}^{-1}$  se aprecia la banda correspondiente a la vibración de flexión de  $\text{CH}_2$ <sup>159</sup>. La banda en 1315  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración balanceo del  $\text{CH}_2$  del carbono C6<sup>160</sup>. La banda en 1159  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración del enlace  $\beta$ -glicosídico COC<sup>159</sup>. Los estiramientos del enlace C-O de grupos éteres aparecen en el rango de 1050 a 1150  $\text{cm}^{-1}$ , los cuales, son propios de la estructura polimérica de la celulosa<sup>161</sup>. La banda intensa en 1026-1031  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye al estiramiento de los enlaces C-O de los alcoholes primarios<sup>162</sup>. En 896  $\text{cm}^{-1}$  a las vibraciones de deformación y estiramiento de los enlaces COC, CCO and CCH<sup>158</sup>. Se observan bandas en 1200 y en 1500  $\text{cm}^{-1}$  en la biomasa de *Megathyrsus maximus*, que desaparece en la celulosa obtenida y que tampoco aparece en la celulosa comercial. Son atribuibles al estiramiento C-O de alcoholes aromáticos propios de la lignina que contiene la biomasa<sup>161</sup>.



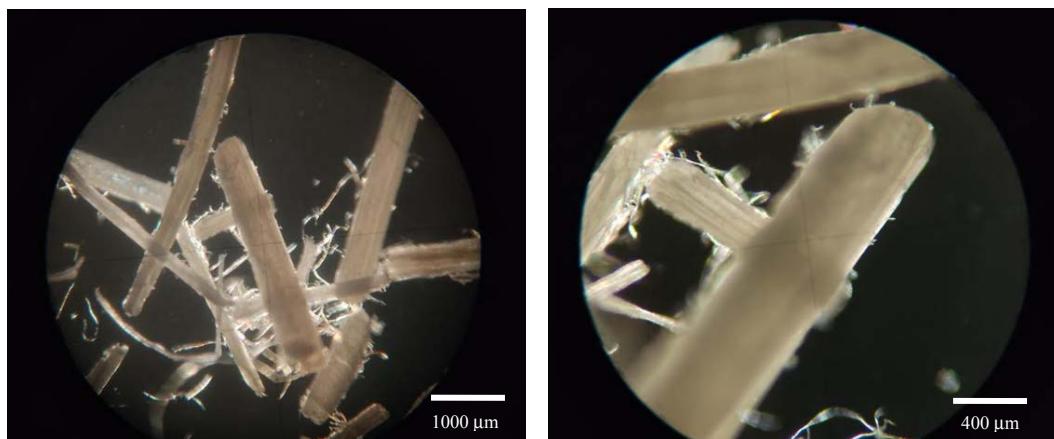
**Figura 70. Comparación de grupos funcionales presentes en la celulosa obtenida de *Megathyrsus maximus* respecto a la celulosa comercial**

En la Figura 70 se aprecia, de forma comparativa, las bandas en los espectros de infrarrojo de la celulosa de *Megathyrsus maximus*, en la cual, se visualiza la similitud con las bandas obtenidas en la celulosa comercial, empleada como comparación. Estos resultados revelan

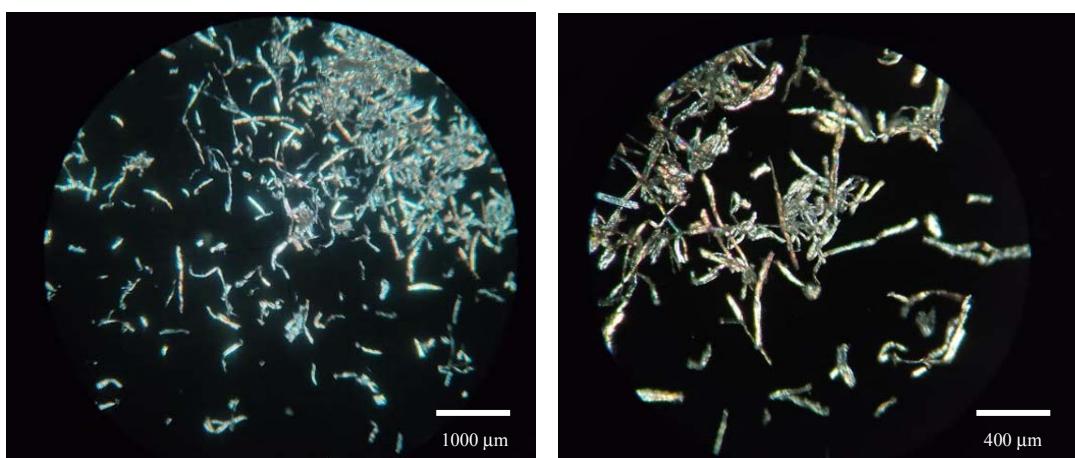
la eficiencia del proceso de refinación empleado para la obtención de celulosa a partir de la biomasa *Megathyrsus maximus*.

#### 4.3.1.3 Microscopía óptica de luz polarizada

Las muestras de celulosa comercial y la obtenida de *Megathyrsus maximus* fueron analizadas por Microscopía óptica de luz polarizada, con una ampliación de 40x y 100x (ver Figuras 71 y 72).



**Figura 71. Imagen de la microscopía óptica de luz polarizada de la celulosa obtenida de *Megathyrsus maximus*. Izq (40x), Der (100x)**



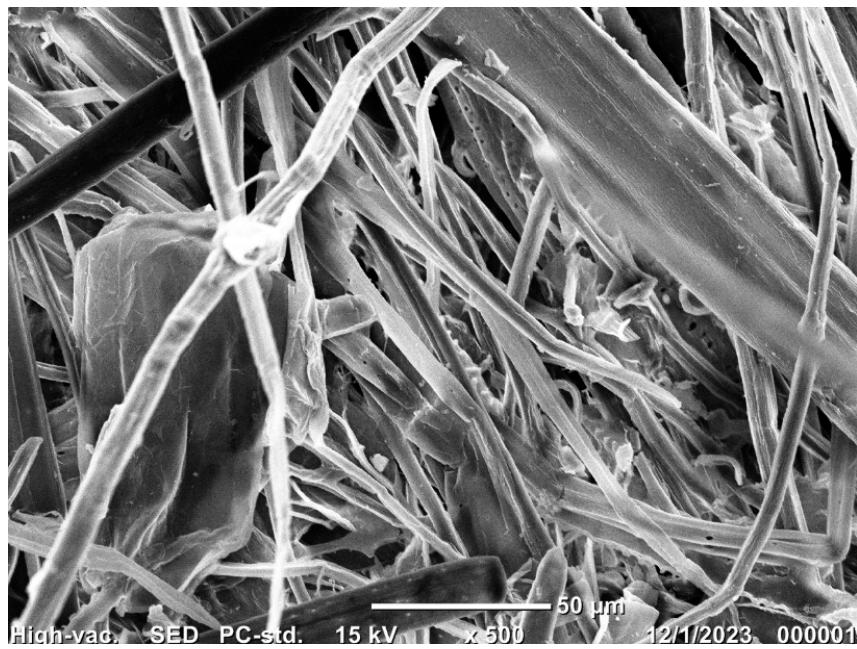
**Figura 72. Imagen de la microscopía óptica de luz polarizada de la celulosa comercial. Izq (40x), Der (100x)**

Cabe destacar que lo observado por esta metodología revela estructuras que posean birrefringencia y esto está asociado a las estructuras cristalinas anisotrópicas presente en la celulosa. En la obtenida de *Megathyrsus maximus* (Figura 71) se observan agregados de fibras de tamaños diversos, estructuradas de forma longitudinal paralela. Las de la celulosa comercial poseen distribución de tamaños uniforme y longitudes menores a la lograda en la celulosa obtenida (Figura 72).

Es sabido que las fibras de celulosa forman estructuras jerárquicas, conformada por cadenas de celulosa distribuidas en dominios cristalinos y amorfos<sup>11</sup>. La estructura cristalina le confiere gran resistencia en las propiedades mecánicas y la región amorfá contribuye con la elasticidad. Además, la región amorfá favorece la reactividad de la celulosa.

#### 4.3.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido

La Figura 73 muestra las microestructuras conformadas por las fibras de celulosa obtenidas de *Megathyrsus maximus*. Se visualiza que están arregladas como filamentos sueltos apilados unos sobre otros en un espacio tridimensional. Ellas exhiben una conformación lineal propia de las microfibras de la celulosa, de espesores variables, mayoritariamente entre 5 y 10  $\mu\text{m}$ . Adicionalmente, en la superficie de algunas se observa agregados fibrilares que muestran canales longitudinales. La celulosa se organiza de forma jerárquica, en la que cada una está conformada por otras fibras de menor espesor estabilizadas por las interacciones de puentes de hidrógeno presentes en la celulosa<sup>11</sup>.



**Figura 73. Microscopía electrónica de barrido de celulosa de *Megathyrsus maximus* (500x)**

La morfología observada en la celulosa comercial muestra fibras con espesores de mayor tamaño que las observadas a la celulosa proveniente de *Megathyrsus maximus*.



**Figura 74. Microscopía electrónica de barrido de celulosa comercial (500x)**

El mayor espesor y mayor cristalinidad observada en las fibras de celulosa comercial puede conferirle mayor estabilidad térmica que las obtenidas de MM, lo cual, está en concordancia con lo obtenido en los termogramas llevados a cabo. Este arreglo está conformado por microfibrillas estabilizadas por innumerables fuerzas de interacción tipo puentes de hidrógeno.

#### 4.3.2 Caracterización de la carboximetilcelulosa

A continuación se presenta los resultados obtenidos de la caracterización de la carboximetilcelulosa, los cuales fueron por espectroscopía de IR, grado de sustitución (DS), porcentaje de pureza, solubilidad en agua, pH y conductividad a soluciones preparadas al 0,5% m/m y viscosidad en muestras preparadas al 5% m/m.

##### 4.3.2.1 Espectroscopía de FT IR CMC

La CMC obtenida a partir de *Megathyrsus maximus* se analizó por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y se comparó con la obtenida empleando celulosa comercial, y una CMC grado técnico de uso comercial (ver Figuras 75, 76 y 77).

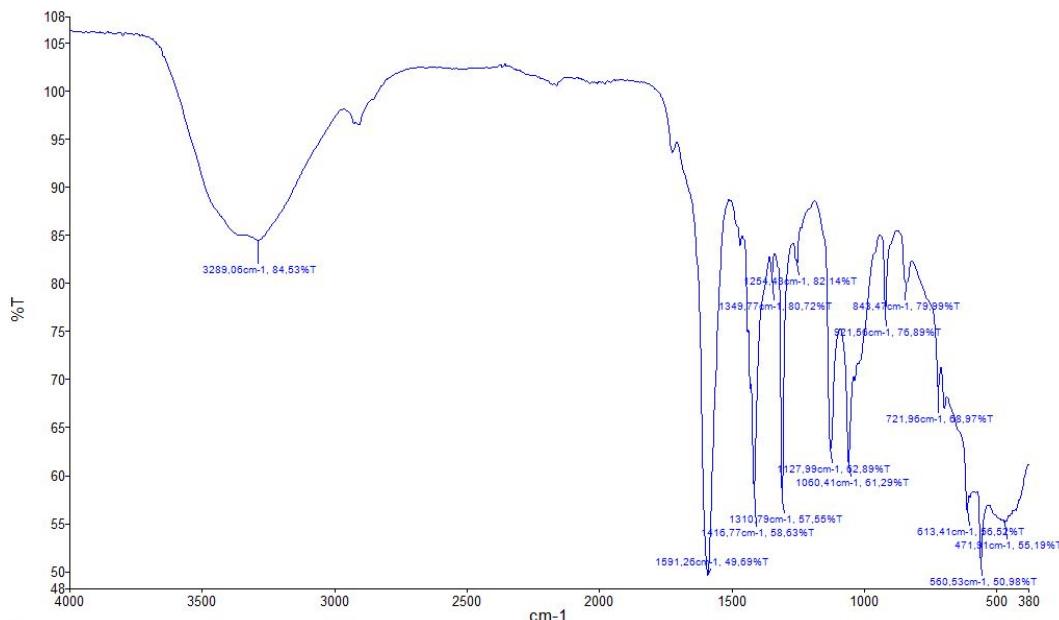
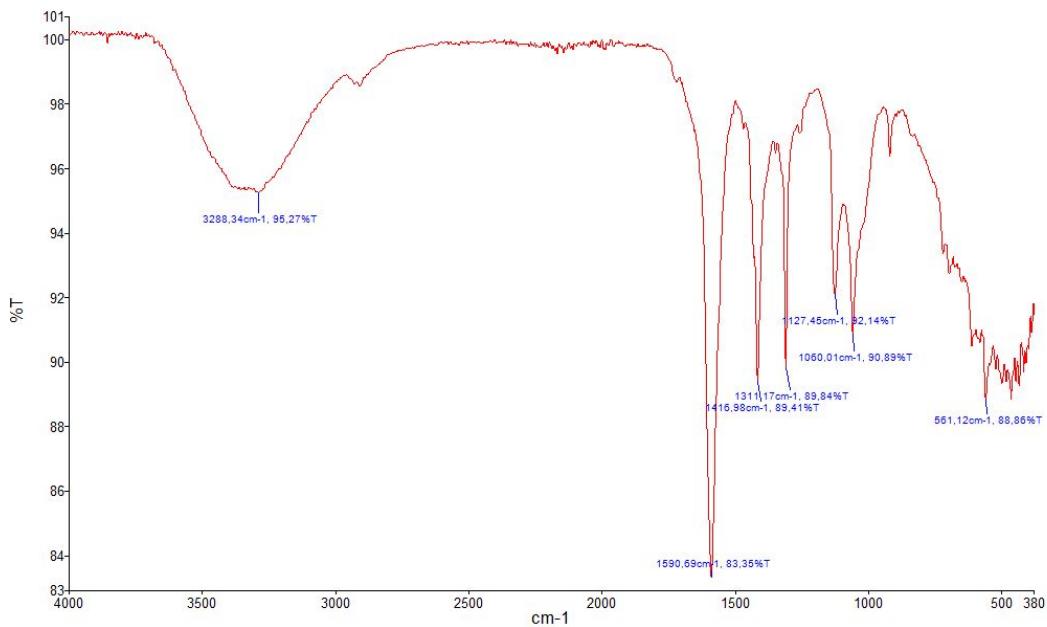
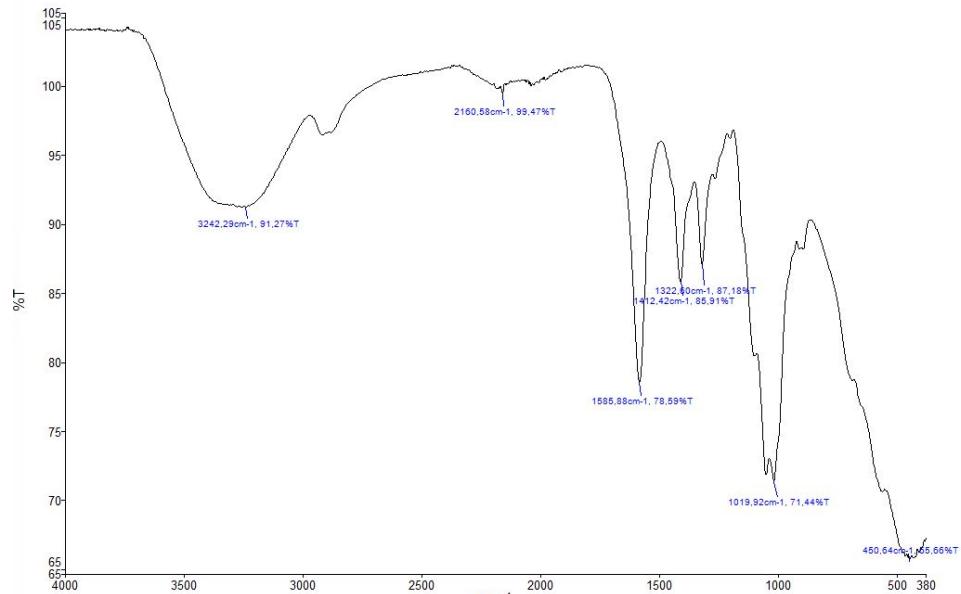


Figura 75. FT IR de Carboximeticelulosa de *Megathyrsus maximus*



**Figura 76. FT IR de Carboximeticelulosa de celulosa comercial**



**Figura 77. FT IR de Carboximeticelulosa comercial de grado técnico**

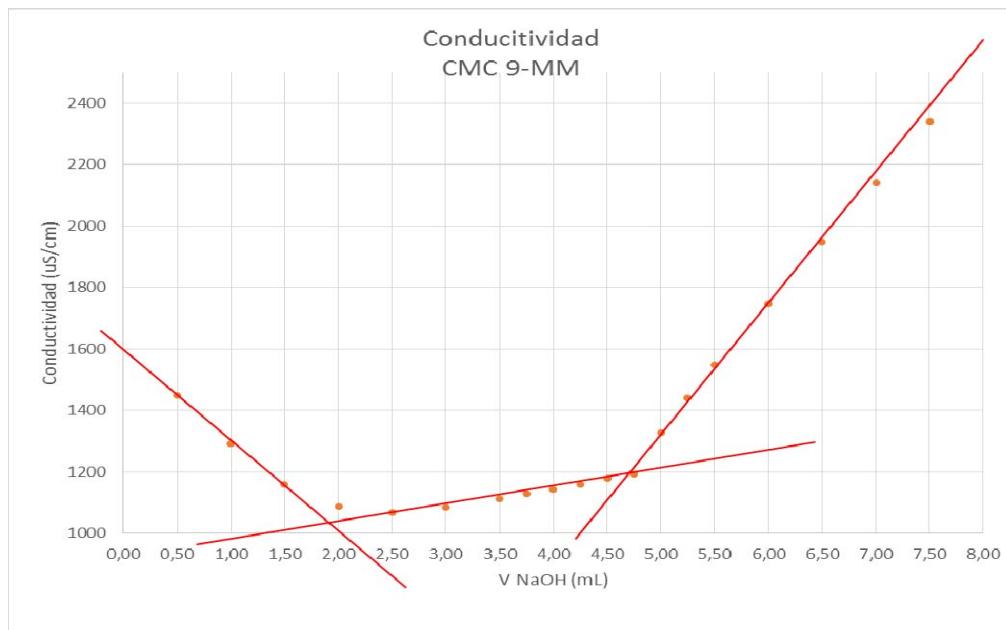
Al comparar cada uno de los espectros obtenidos se pueden observar las bandas de absorciones características y similares entre las muestras de CMC analizadas. La banda de absorción alrededor de  $3288\text{ cm}^{-1}$ , se atribuye a la vibración de estiramiento que presenta el grupo OH presente en la celulosa y en el OH del grupo carboxilo insertado, característicos

de los que posee las CMC<sup>152,157,158</sup>. La banda alrededor de 2900 cm<sup>-1</sup> corresponde a la presencia de estiramiento de los carbonos con hibridación sp<sup>3</sup> correspondientes al grupo metileno (CH<sub>2</sub>) de la CMC<sup>158</sup>. La banda alrededor de 1590 cm<sup>-1</sup> es atribuible al estiramiento del grupo carbonilo C=O, confirmando la presencia del grupo carboxilo esperado<sup>163</sup>. La banda alrededor de 1310 cm<sup>-1</sup> se atribuye a la vibración del CH<sub>2</sub> del carbono C6<sup>160</sup>. La banda en 1159 cm<sup>-1</sup> es atribuible a la vibración del enlace β-glicosídico COC<sup>159</sup>. Los estiramientos del enlace C-O de grupos éteres aparecen en el rango de 1050 a 1150 cm<sup>-1</sup>, los cuales, son propios de la matriz polimérica de la celulosa<sup>161</sup>. La banda intensa en 1026 cm<sup>-1</sup> se atribuye al estiramiento de los enlaces C-O de los alcoholes primarios presentes<sup>162</sup>. En 920 cm<sup>-1</sup> se atribuye a las vibraciones de deformación y estiramiento de los enlaces COC, CCO and CCH<sup>160</sup>.

Las bandas en los espectros de infrarrojo de las muestras de CMC presentan similitud entre si y se corresponde con las características de la CMC comercial empleada como referencia.

#### 4.3.2.2 Grado de sustitución (DS)

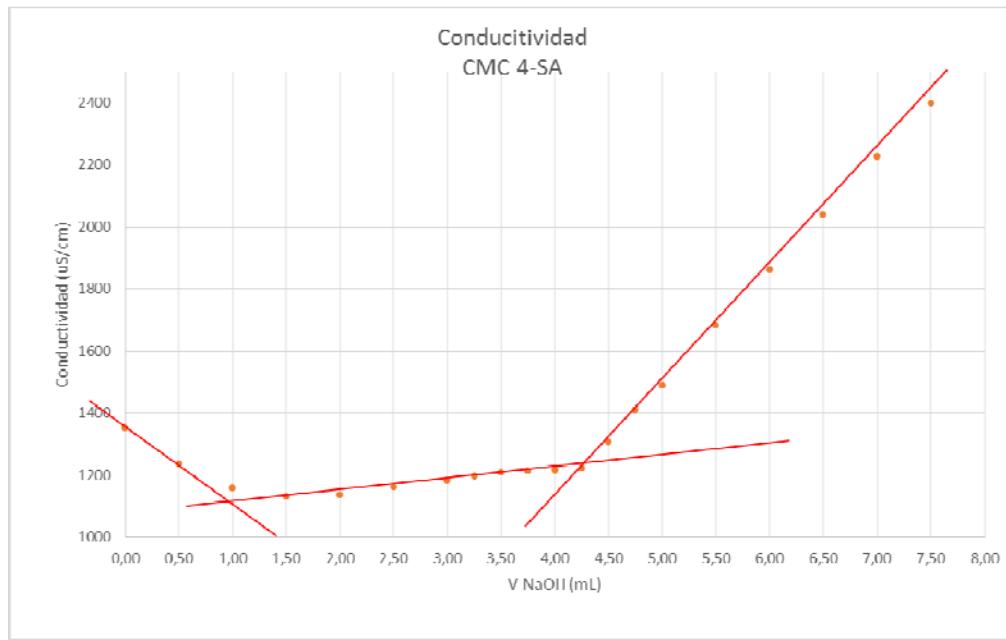
Se determinó el grado de sustitución en cada una de las CMC evaluadas de acuerdo con la metodología descrita. Para ello se titularon soluciones ácidas de las CMC con solución de NaOH y se siguió por conductimetría y potenciometría. En las Figuras 78, 79 y 80 se muestran las gráficas correspondientes a la CMC sintetizada de *Megathyrsus maximus*, sintetizada de celulosa comercial, y la CMC comercial, respectivamente.



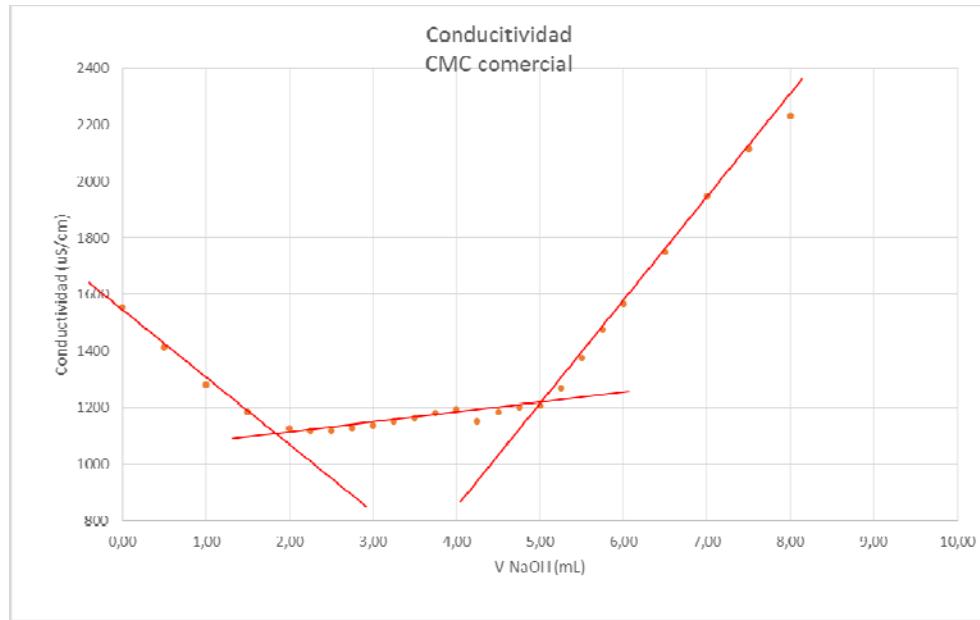
**Figura 78. Titulación conductimétrica de carboximetilcelulosa de *Megathyrsus maximus* (CMC9-MM)**

En las Figuras 78 a 80 se observa el comportamiento típico para este tipo de titulaciones como lo es, la obtención de 3 rectas de pendientes distintas. Cabe destacar que, al inicio de la titulación, en cada adición de NaOH, el ion  $H^+$  es consumido por los iones  $OH^-$  y se incrementa la concentración de iones  $Na^+$ . Considerando que la movilidad iónica del ion  $Na^+$  es muy inferior a la del ion  $H^+$ , el efecto global es que se reduce la conductancia, lo que justifica la reducción de la conductividad observada. Por lo tanto, la recta de la pendiente es negativa. Esta tendencia cambia al momento en el cual se ha consumido todos los iones  $H^+$  libres provenientes del ácido clorhídrico, y se van titulando los iones  $H^+$  propios de la CMC disuelta. En esta etapa se aprecia una meseta con ligero incremento de la conductancia atribuible al aumento de los iones  $Na^+$ . Finalmente, se observa otro cambio brusco de pendiente, de tendencia positiva, atribuible al aumento de la concentración de iones  $OH^-$  una vez que se han titulado los iones  $H^+$  del ácido polimérico (CMC).

Este comportamiento es equivalente en cada una de las titulaciones llevadas a cabo a las soluciones de CMC. El ancho de la meseta observada, la cual, está comprendida entre los cortes de las rectas, es proporcional a la cantidad de grupos carboxilos que posea la CMC por gramo de muestra.



**Figura 79. Titulación conductimétrica de carboximetilcelulosa de celulosa comercial (CMC4-SA)**



**Figura 80. Titulación conductimétrica de carboximetilcelulosa comercial (CMC-LAT)**

Empleando la ecuación descrita en la metodología se obtuvo el grado de sustitución a cada una de las muestras de CMC y los resultados se muestran en la Tabla 23. En este caso el parámetro A representa la cantidad (mmol) de grupos carboxilos por gramo de muestra y el GS representa el grado de sustitución, el cual, es el número de sustituciones promedio logrados por unidad anhidroglucosa en la celulosa empleada como materia prima.

**Tabla 23. Grado de sustitución en las CMC sintetizadas.**

Fuente de Celulosa	Muestra	Masa muestra (g)	Volumen NaOH (mL)		A (mmol/g)	GS
			V1	V2		
Megathyrsus maximus	CMC-9	0,0849	1,90	4,75	3,3	0,67
Comercial	CMC-4	0,0836	1,00	4,25	3,8	0,80
CMC grado técnico	CMC-LAT	0,1083	2,00	5,00	2,9	0,56

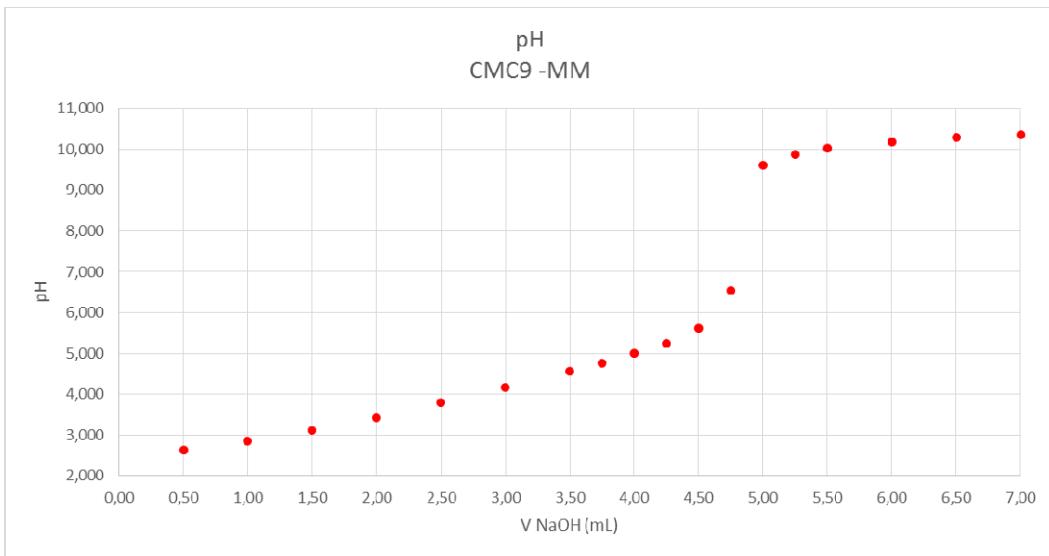
A: milimol de grupos carboxilos por gramos de cmc

GS: grado de sustitución, adimensional

En la Tabla 23, se observa que la CMC que tiene menor número A, número de milimoles de carboxilos por gramo de muestra, corresponde a la CMC comercial. En todo caso, el grado de sustitución de las CMC empleando celulosa proveniente de *Megathyrsus maximus* fue menor que el de la CMC de celulosa comercial. El grado de sustitución de la CMC de grado técnico fue menor que ambas CMC sintetizadas.

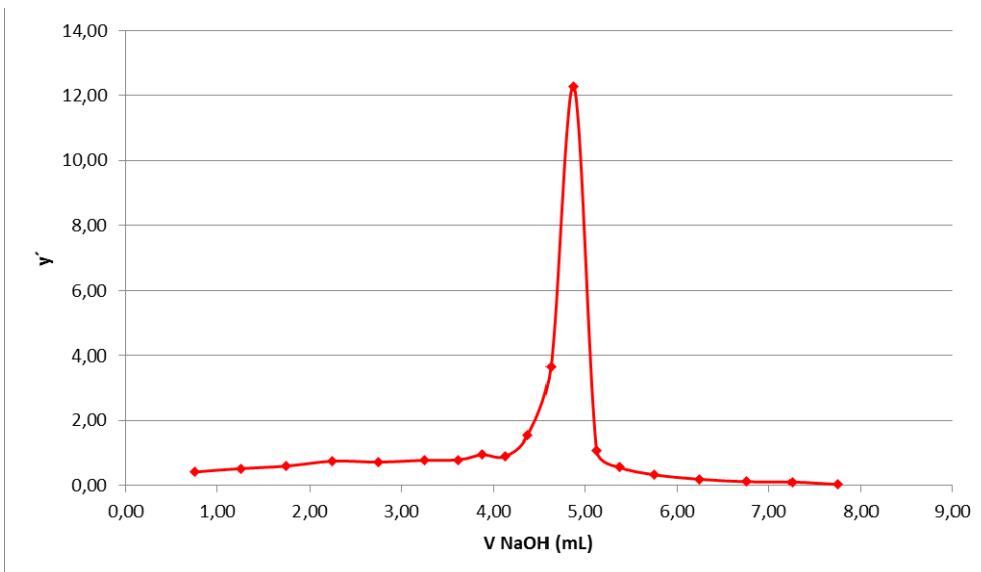
#### 4.3.2.3 Titulación potenciométrica de las CMC

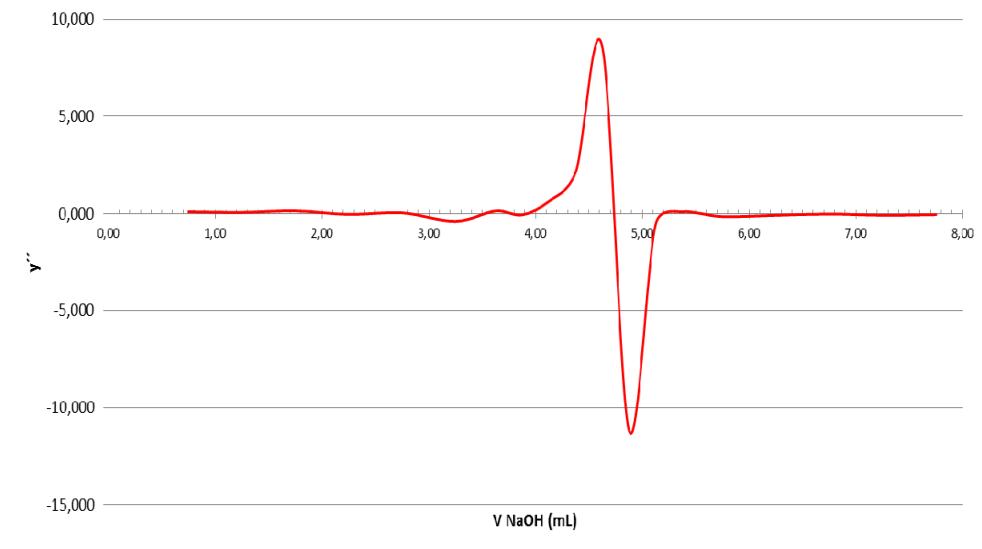
La titulación potenciométrica de cada una de las CMC evaluadas se comportó como una mezcla de ácido fuerte (HCl) y ácido débil (ver desde Figuras 81 hasta la 86). En este caso, las CMC evaluadas responden como ácidos débiles.



**Figura 81. Titulación potenciométrica de carboximetilcelulosa de *Megathyrsus maximus* (CMC9-MM)**

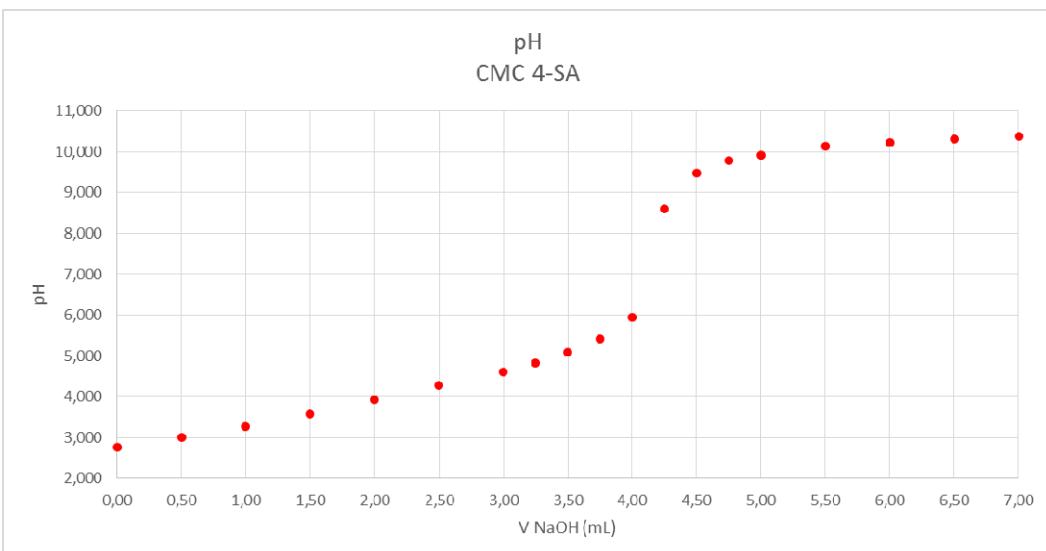
Tal como se aprecia en las Figuras 81, 83 y 85, el pH en el punto de equivalencia es de carácter básico, propio de las titulaciones de ácidos débiles. Este comportamiento se obtuvo en las CMC evaluadas. Las derivadas llevadas a cabo muestran los puntos críticos que corresponden a los cambios bruscos de pH en el punto de equivalencia correspondiente. Esto se aprecia en las Figuras 82, 84 y 86.



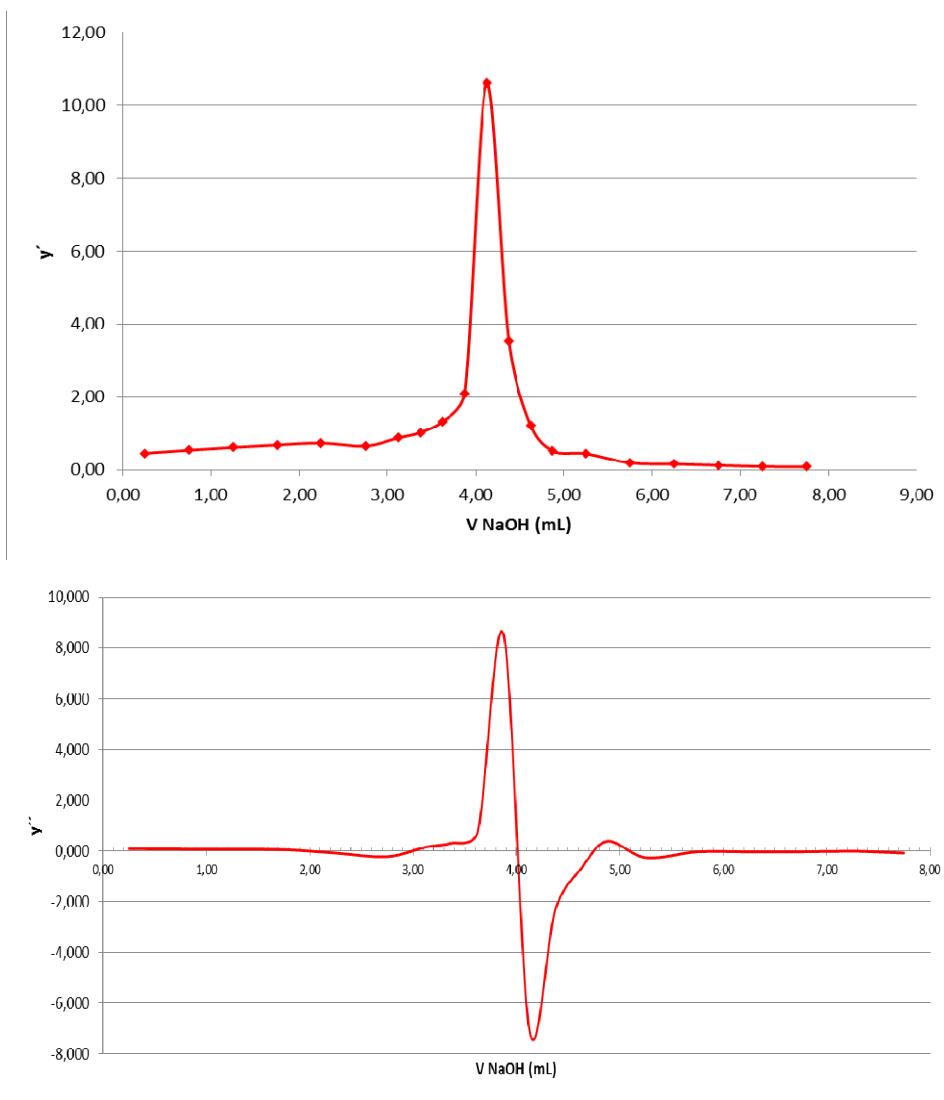


**Figura 82. Derivación numérica de la Titulación potenciométrica de carboximetilcelulosa de *Megathyrsus maximus* (CMC9-MM)**

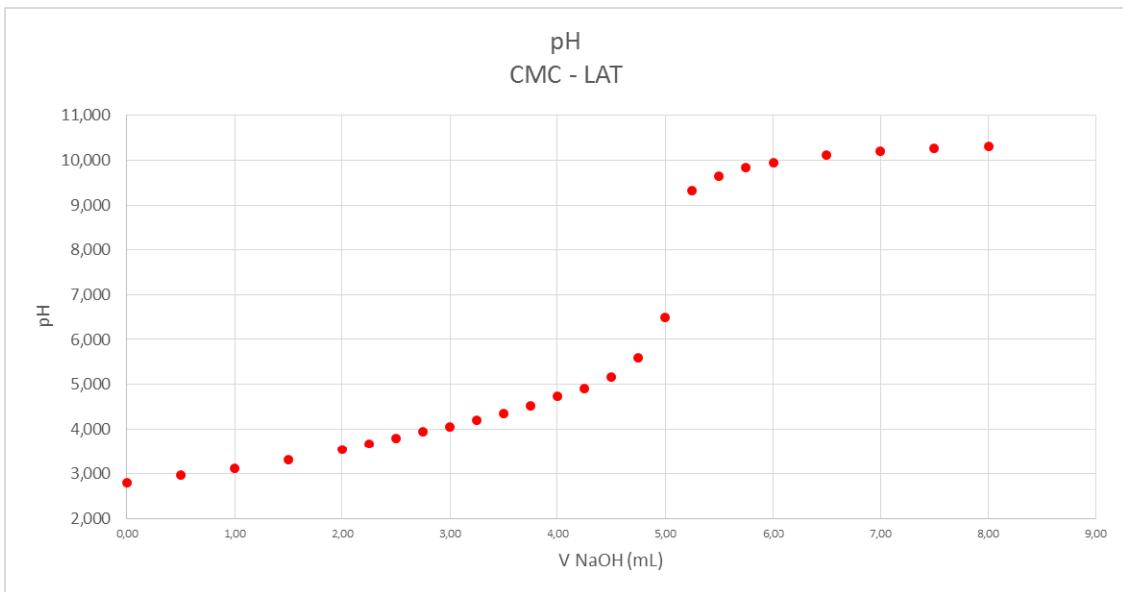
Se aprecia que, en cada muestra, el punto de equivalencia obtenido a través de la determinación del punto de inflexión en las curvas de la titulación potenciométrica (ver Figuras 81, 83 y 85) está correlacionado con el segundo cambio de la pendiente de la titulación conductimétrica (ver Figuras 82, 84 y 86). Ambos cambios se obtuvieron muy cercanos.



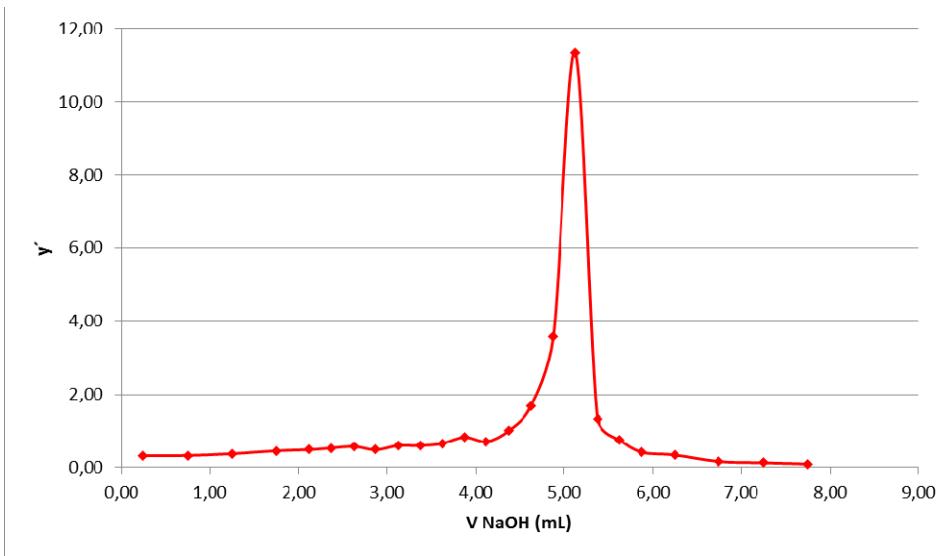
**Figura 83. Titulación potenciométrica de carboximetilcelulosa de celulosa comercial (CMC4-SA)**

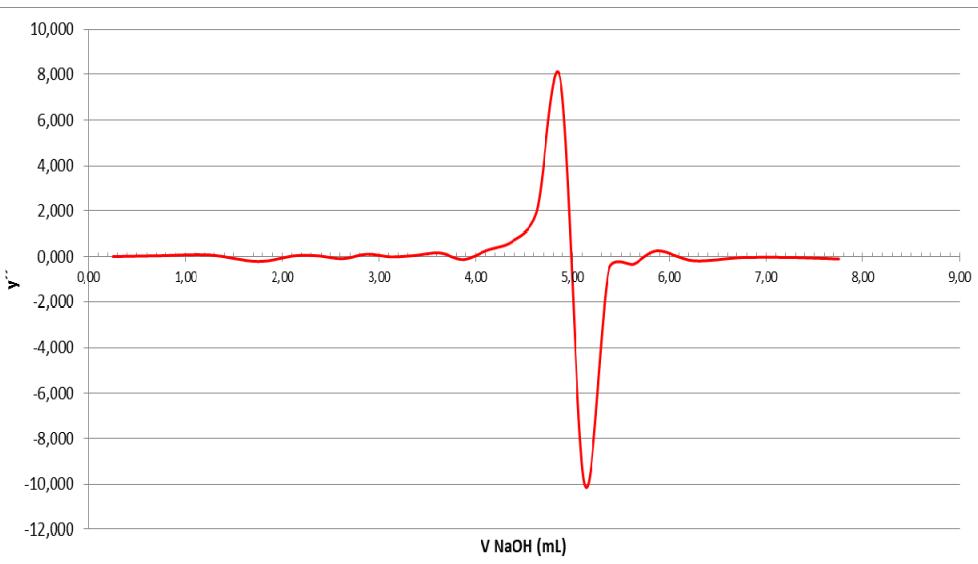


**Figura 84. Derivación numérica de la Titulación potenciométrica de carboximetylcelulosa de celulosa comercial (CMC4-SA)**



**Figura 85. Titulación potenciométrica de carboximetilcelulosa comercial (CMC-LAT)**

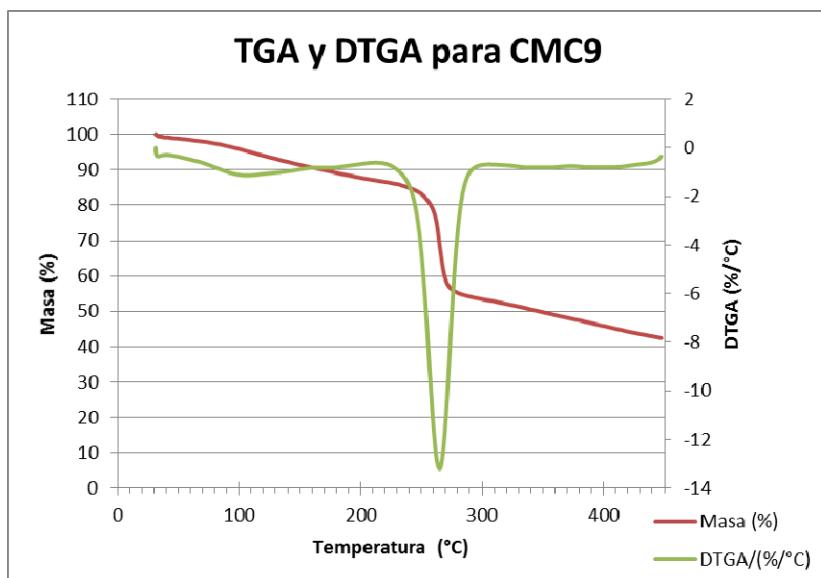




**Figura 86. Derivación numérica de la Titulación potenciométrica de carboximetylcelulosa comercial (CMC-LAT)**

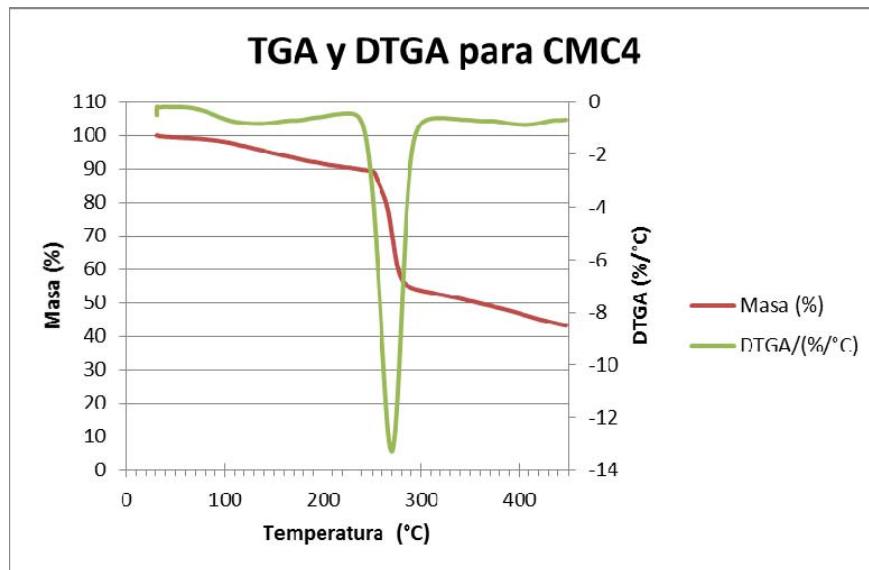
#### 4.3.2.4 Análisis Termogravimétrico

En la Figura 87 y 88 se presentan las curvas TGA y su correspondiente DTGA. En ellas se observa la variación de la masa residual porcentual con incremento de la temperatura hasta un valor máximo de 450°C.



**Figura 87. Termograma TGA y DTGA de la CMC de celulosa proveniente de MM**

Se observa similitud en el comportamiento termogravimétrico de las CMC obtenidas tanto de la celulosa de MM como de la celulosa comercial. Los parámetros de temperatura de inicio de la descomposición y el pico de máxima descomposición son similares en la CMC provenientes de ambas fuentes de celulosa (ver Tabla 24).



**Figura 88. Termogramas TGA y DTGA de la CMC de la celulosa comercial**

El nivel de pérdida de peso hasta 120°C es ligeramente superior respecto al obtenido al analizar la celulosa de partida.

**Tabla 24. Análisis termogravimétrico de las CMC sintetizada**

Celulosa y derivados	T <sub>inicial</sub> (°C)	T <sub>final</sub> (°C)	T <sub>pico</sub> (°C)	Porcentaje de masa perdida a 120°C	Porcentaje de masa perdida a la T <sub>pico</sub>
MM	280	334	311	3,6	48,1
CMC-MM	258	272	267	6,0	35,1
CS	305	355	336	2,9	57,5
CMC-CS	260	280	272	3,2	32,1

Cabe destacar, de acuerdo a lo mostrado en la Tabla 25, que la descomposición en las CMC sintetizadas inicia a una temperatura inferior a la correspondiente a las celulosas de partida y también el intervalo de temperatura de este proceso de descomposición es menos de la mitad que el que requiere las celulosas. Esto muestra que las CMC poseen menor

estabilidad térmica que las celulosas. La reducción de esta estabilidad térmica de las fibras de CMC puede atribuirse a la disminución de la cristalinidad, posterior a su modificación y/o una menor estabilidad de los grupos carboxilos, incrementando los dominios amorfos incidiendo en la intensidad de las fuerzas de interacción presentes.

#### 4.3.2.5 Solubilidad de las CMC

La carboximetilcelulosa con grados de sustitución superiores a 0,4 ya exhiben solubilidad en agua<sup>163</sup>, en contraste, con la celulosa de partida, la cual, es un material insoluble. La Figura 89 muestra que la celulosa una vez que fue sometida al proceso de reacción fue completamente soluble en agua. Con esto se infiere que la sustitución llevada a cabo fue efectiva e indica el nivel de modificación química alcanzado bajo las condiciones de reacción empleadas.

En la Tabla 25 se muestran los valores de pH, la conductividad y la solubilidad en todos los casos estudiados.

**Tabla 25. Propiedades de las celulosas carboxiladas sin purificar**

Propiedad	CMC de la celulosa comercial				
	1	2	3	4	5
Solubilidad en agua	Completa	Completa	Completa	Completa	Completa
pH	8,82	9,32	8,74	9,12	9,24
Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	2960	3010	2980	2970	2950
Propiedad	CMC de la celulosa de <i>Megathyrsus maximus</i>				
	6	7	8	9	10
Solubilidad en agua	Completa	Completa	Completa	Completa*	Completa
pH	8,96	9,69	9,16	9,76	9,34
Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	3010	3090	3050	3110	3030

Las muestras de celulosa de partida se caracterizaron de igual forma y una carboximetilcelulosa grado técnico comercial (ver Tabla 26).

**Tabla 26. Propiedades de las celulosas de partida y una carboximetilcelulosa grado técnico**

Propiedad	Celulosa comercial	Celulosa <i>Megathyrsus maximus</i>	Carboximetilcelulosa comercial grado técnico
Solubilidad en agua	Insoluble	Insoluble	Completa
pH	7,54	7,42	7,76
Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	376	389	678

La muestra de carboximetilcelulosa grado técnico fue soluble completamente en agua, sin dejar partículas suspendidas. Al comparar la Tabla 25 y 26, se observa que hubo diferencias apreciables en el pH y en la conductividad obtenida entre los productos de reacción y la carboximetilcelulosa grado técnico.

Es destacable que la conductividad de las soluciones de CMC sintetizadas fue muy superior a las de las soluciones de CMC comercial de grado técnico, analizadas como referencia. Esto puede ser atribuido a la presencia de sales inorgánicas (impurezas) en las CMC sintetizadas, las cuales, contribuyan a su incremento. Este efecto puede a su vez estar incidiendo en la relación de incremento másico (ver Tabla 16 y Tabla 17), la cual fue superior al valor máximo esperado. Una vez llevado a cabo los procesos de purificación se redujo significativamente la conductividad, el pH y se afectó el rendimiento de carboximetilcelulosa al obtenerla con mayor pureza (Ver Tablas 27 y 28).

**Tabla 27. Propiedades de las CMC antes y después de la purificación**

Propiedad	Celulosa de MM		Celulosa comercial		CMC comercial (grado técnico)
	CMC cruda	CMC purificada	CMC cruda	CMC purificada	
conductividad ( $\text{mS}/\text{cm}$ )	3058	448	2974	330	678
pH	9,38	8,54	9,05	7,98	7,76
solubilidad	solubilidad completa				

**Tabla 28. Rendimiento de las CMC antes y después de la purificación.**

Fuente de celulosa	Porcentaje de rendimientos básicos, %	
	cmc cruda	cmc purificada
MM	83,80	44,14
Comercial	81,56	38,75

El proceso de carboximetilación de las celulosas, tanto de referencia como de *Megathyrsus maximus* dieron productos de reacción que difieren notablemente de la celulosa de partida en cuanto a su solubilidad (ver Figura 89).



**Figura 89. Mezcla acuosa de los materiales celulósicos. Arriba: Celulosas Abajo: Carboximetilcelulosas**

Esta característica mostrada en la Figura 60, evidencia que la modificación química planteada tuvo efectividad en convertir un material completamente insoluble en agua (celulosa) en un material carboxilado completamente soluble (carboximetilcelulosa). Este efecto se observó al emplear ambas celulosas de partida. Las partículas sólidas presentes en algunos de los casos, puede ser atribuido a que el grado de conversión fue logrado de forma parcial. Hay estructuras que no fueron modificadas de forma completa, muy posible

asociado al tamaño de partícula inicial de la celulosa proveniente de *Megathyrsus maximus*. Factores como impedimentos a los sitios reactivos, debido a la macroestructura de la biomasa, pudieron conducir a que las modificaciones logradas ocurrieron a nivel superficial.

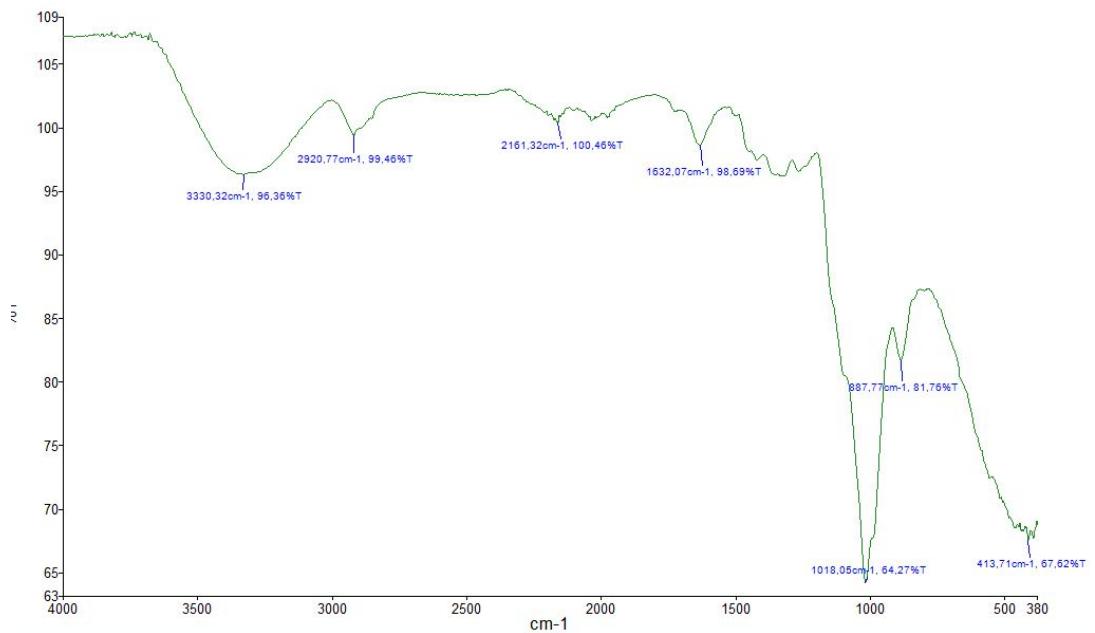
La apreciación cualitativa de la viscosidad de las soluciones acuosas al 5% en CMC exhibieron una acentuada diferencia al emplear CMC de *Megathyrsus maximus* en comparación con las de referencia. La solución con CMC proveniente de *Megathyrsus maximus* fue fluida, mientras que con la CMC de referencia se obtuvo una solución con aspecto de gel. Tomando en cuenta que las propiedades reológicas se asocian con la red tridimensional del material y que, en el caso de CMM-comercial, esta red es capaz de absorber el agua sin romperse, caso contrario a la CMC-MM. se infiere que, las uniones intermoleculares en la red de CMC-comercial es más fuerte. Por otro lado, los resultados obtenidos del grado de sustitución muestran que la CMC comercial posee menor grado de sustitución, es posible que el mayor incremento de la viscosidad de esta muestra es atribuible a un grado de polimerización mayor que las que poseen las CMC sintetizadas.

#### **4.3.3 Caracterización de los productos de oxidación (2,3 DAC y 2,3 DCC)**

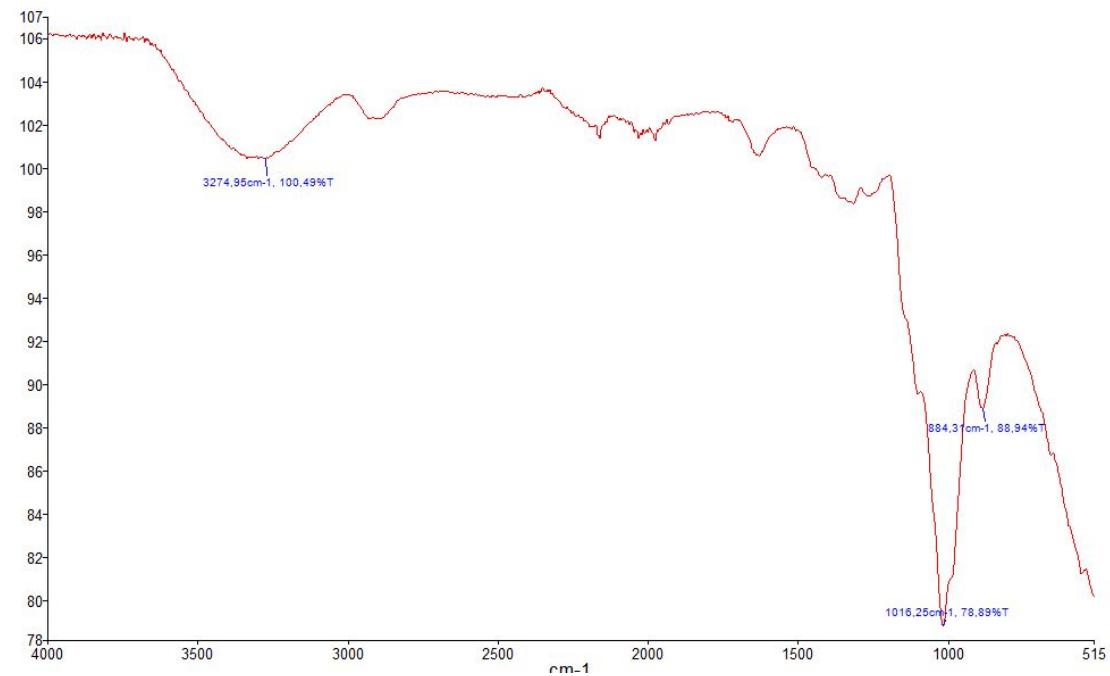
Los productos dicarboxilados obtenidos fueron caracterizados por espectroscopía de IR, grado de oxidación (GO), contenido de carboxilo, microscopía electrónica de barrido y análisis termogravimétrico.

##### **4.3.3.1 Espectroscopía de FT IR 2,3 DAC y 2,3 DCC**

Las 2,3 DAC y 2,3 DCC sintetizadas a partir de *Megathyrsus maximus* y de celulosa comercial fueron analizadas de forma comparativa por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) (ver Figuras 90 a 93).

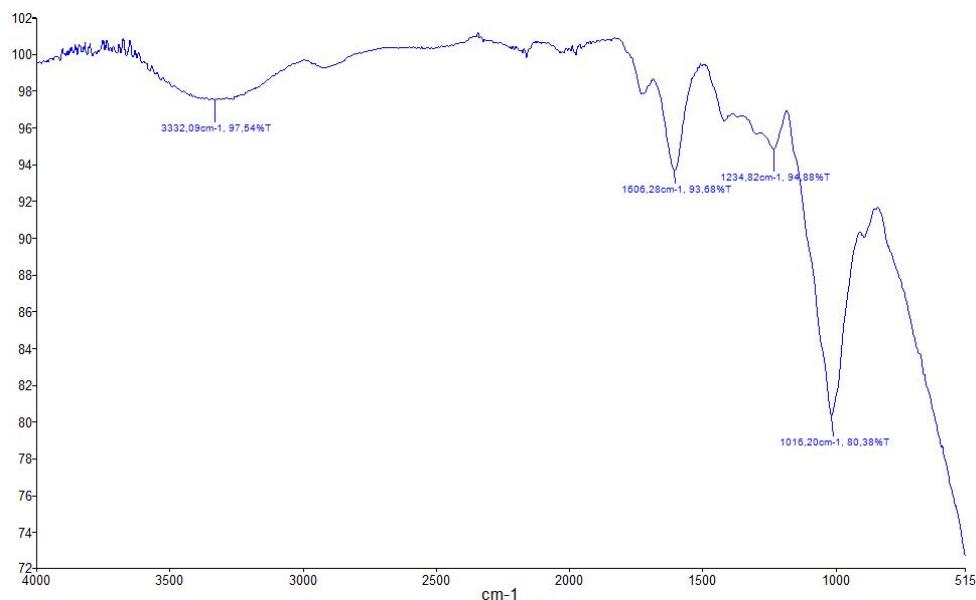


**Figura 90. FT IR de 2,3 Dialdehido de celulosa de *Megathyrsus maximus* (Dac2)**

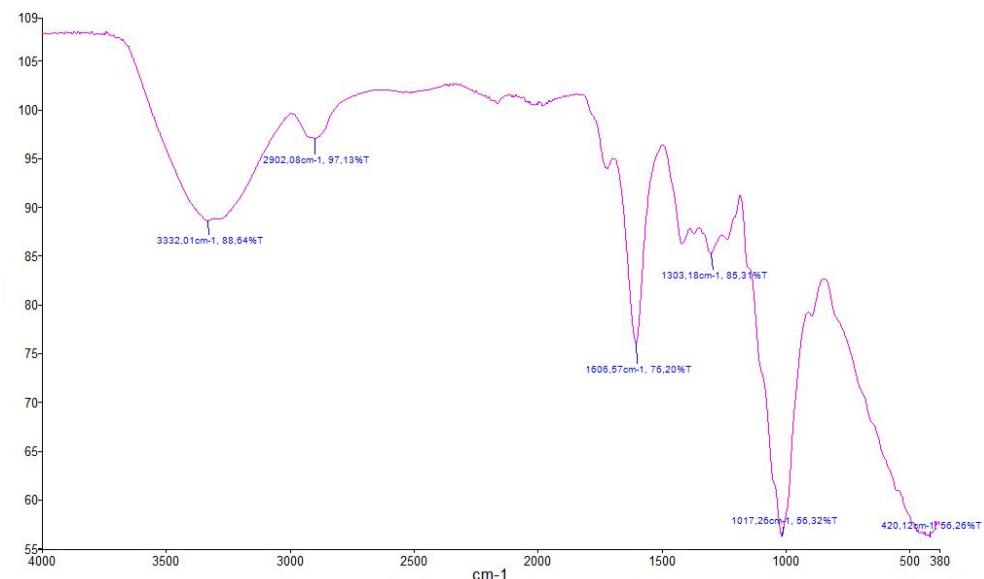


**Figura 91. FT IR de 2,3 Dialdehido de celulosa comercial (Dac4)**

Las bandas de absorción características de la celulosa de dialdehido están alrededor de 1740 y 880  $\text{cm}^{-1}$ . El primero se asigna al estiramiento C=O del aldehído libre<sup>164</sup> y el segundo a la estructura hemiacetal<sup>165,166</sup>. La primera banda se aprecia con baja intensidad, lo que sugiere que el grado de oxidación alcanzado fue bajo. La segunda banda es solapable con las vibraciones atribuidas a las vibraciones de deformación y estiramiento de los enlaces COC, CCO and CCH ya presentes en la celulosa de partida<sup>158</sup>.



**Figura 92. FT IR de 2,3 Ácido dicarboxílico de celulosa de *Megathyrsus maximus* (DCC2-MM)**

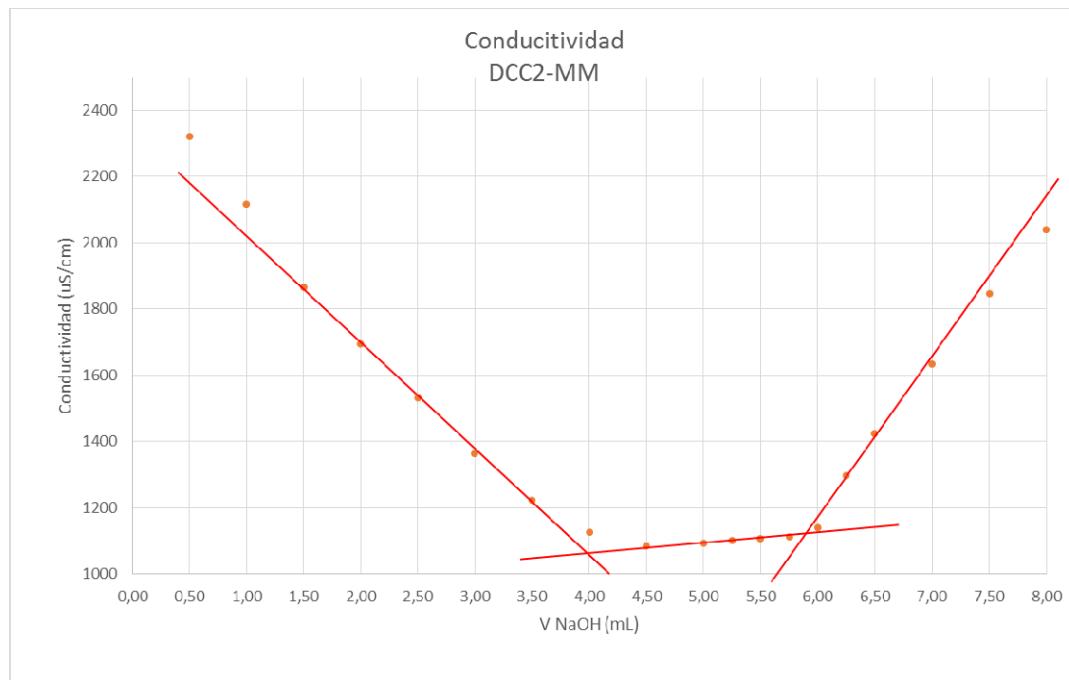


**Figura 93. FT IR de 2,3 Ácido dicarboxílico de celulosa comercial (DCC4-SA)**

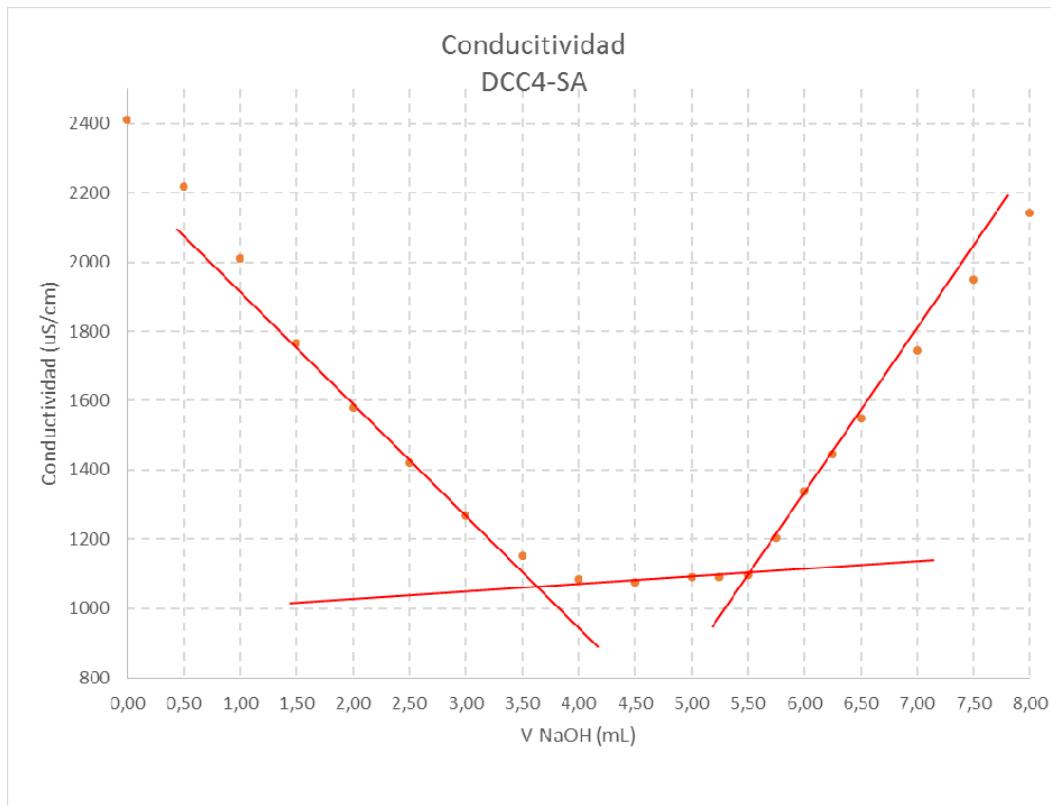
En el caso de los espectros obtenidos de 2,3 DCC, las bandas anchas observados alrededor de  $3.300\text{ cm}^{-1}$  se debe a las vibraciones de estiramiento del enlace H-O presentes, alrededor a  $1300\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de flexión OH<sup>167</sup>, en  $2900$ ,  $1416$  y  $1015\text{ cm}^{-1}$  se asignan a la vibración de estiramiento C-H, a la tijera de  $\text{CH}_2$  y al estiramiento de  $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ , respectivamente<sup>168</sup>. La banda característica para este tipo de moléculas se visualiza alrededor de  $1605\text{ cm}^{-1}$  el cual se atribuye a la vibración del grupo carboxilo<sup>169</sup>.

#### 4.3.3.2 Determinación del contenido de grupo carboxilos

Se determinó el grado de sustitución a las muestras de 2,3 DCC de acuerdo con la metodología descrita. Para ello se titularon soluciones ácidas de las 2,3 DCC con solución de NaOH 0,1M y se siguió por conductimetría y potenciometría. En las Figuras 94 y 95 se muestran las gráficas correspondientes a 2,3 DCC sintetizada de *Megathyrsus maximus* y 2,3 DCC de celulosa comercial, respectivamente.



**Figura 94. Titulación conductimétrica de 2,3 DCC de *Megathyrsus maximus* (DCC2-MM)**



**Figura 95. Titulación conductimétrica de 2,3 DCC de celulosa comercial (DCC4-SA)**

De acuerdo con lo obtenido en los cortes de las curvas de conductividad vs volumen de NaOH añadido, se determinaron el contenido de mmol de carboxilo por gramo de muestra. Los resultados se muestran en la Tabla 29.

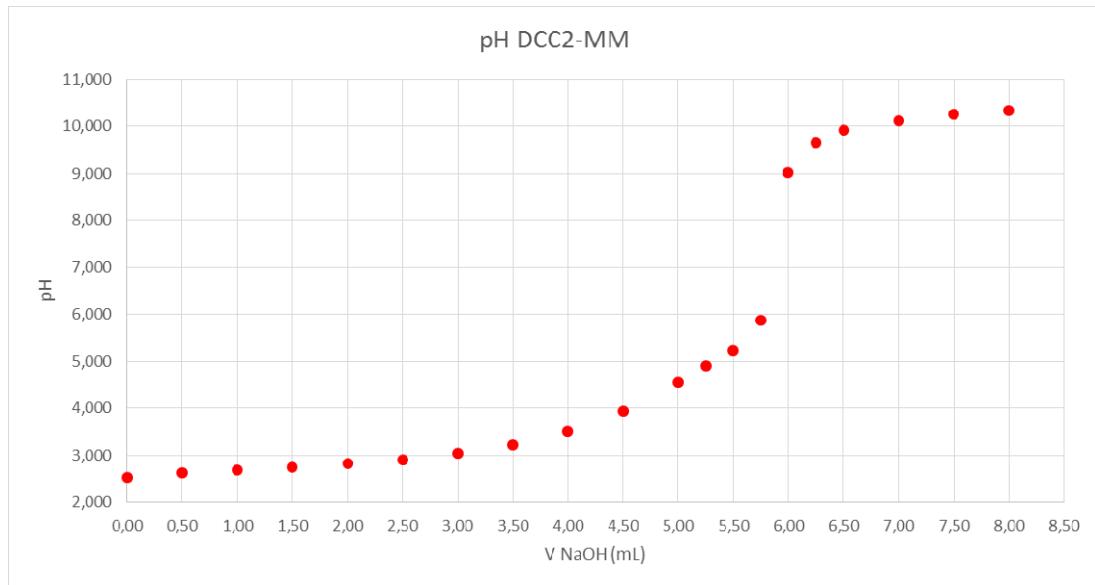
**Tabla 29. Contenido de carboxilo en la 2.3 DCC sintetizada.**

Fuente de Celulosa	Muestra	Masa muestra (g)	Volumen NaOH (mL)		A (mmol/g)
			V1	V2	
<i>Megathyrsus maximus</i>	DCC2-MM	0,0683	4,00	5,80	2,6
	DCC2*-MM	0,0576	4,00	5,50	2,6
Comercial	DCC4-SA	0,0671	3,70	5,50	2,7
	DCC2*-SA	0,0580	3,90	5,40	2,6

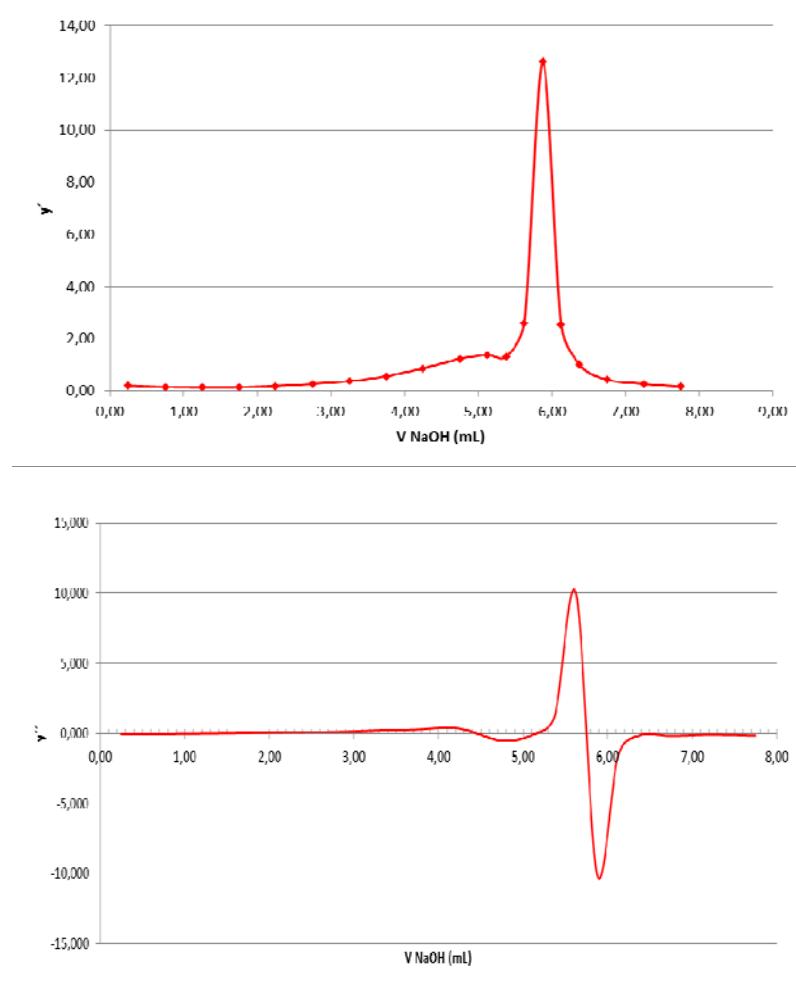
En la Tabla 29 se observa que se obtuvo prácticamente el mismo número de mmoles logrados en las síntesis de 2,3 DCC, independientemente de la fuente de celulosa empleada. Adicionalmente, se observa que el número de mmoles de carboxilo fue menor en todos los casos, si se compara con los obtenidos por la vía de carboximetilación, los cuales estuvieron entre 3,3 y 3,8 mmol/g.

#### 4.3.3.3 Titulación potenciométrica de los 2,3 DCC

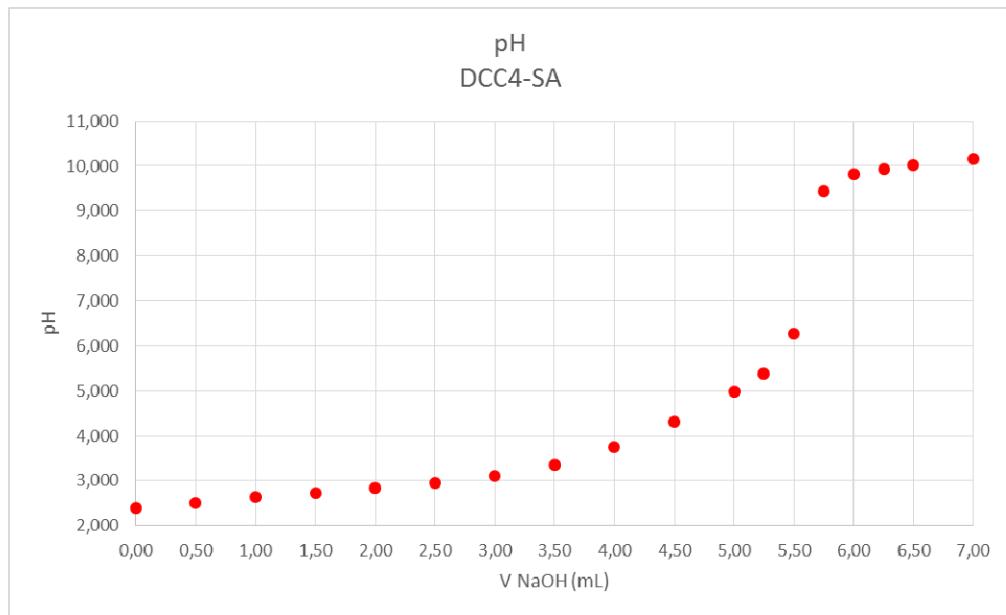
La titulación potenciométrica de cada una de las 2,3 DCC, con solución de NaOH 0,1 M, mostraron el punto de equivalencia. El punto de equivalencia coincidió con el 2do corte de las curvas determinadas por conductimetría (ver Figuras 96 a 99).



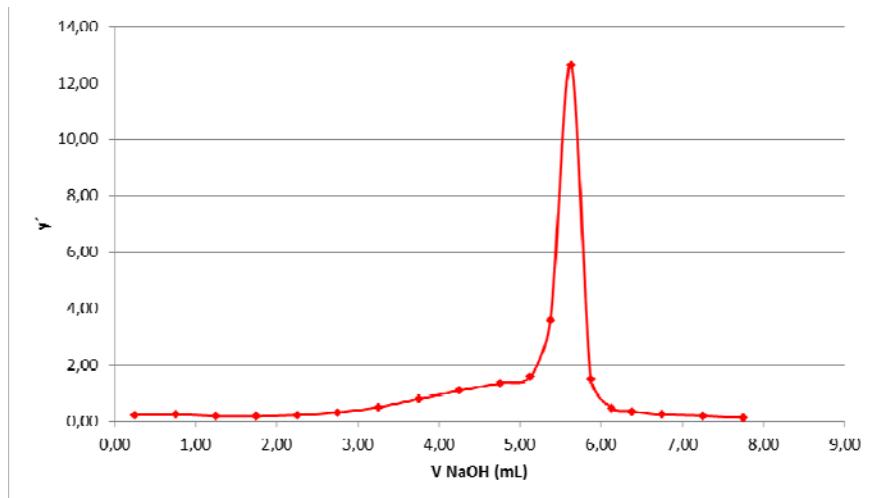
**Figura 96. Titulación potenciométrica de 2,3 DCC de *Megathyrsus maximus* (DCC2-MM)**

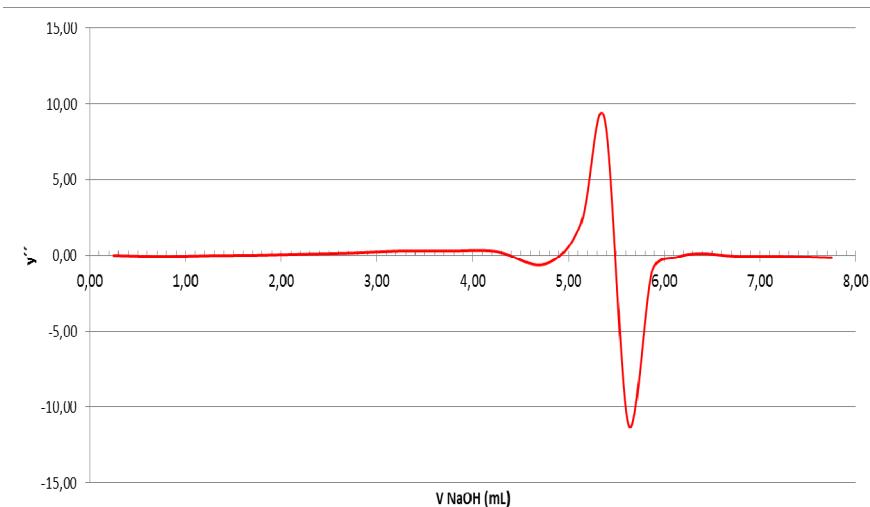


**Figura 97. Derivación numérica de la Titulación potenciométrica de 2,3 DCC de *Megathyrsus maximus* (DCC2-MM)**



**Figura 98. Titulación potenciométrica de 2,3 DCC de celulosa comercial (DCC4-SA)**





**Figura 99. Derivación numérica de la Titulación potenciométrica de 2,3 DCC de celulosa comercial (DCC4-SA)**

Se graficaron la 1era y 2da derivada correspondientes a cada muestra, donde se determinaron los puntos críticos que corresponden a los cambios de pH bruscos en el punto de equivalencia correspondiente. Esto se aprecia en las Figuras 97 y 99.

#### 4.3.3.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

En las Figuras 100 y 101 se muestran los termogramas (TGA) y su correspondiente derivado (DTGA) para el 2,3 DAC y el 2,3 DCC sintetizados a partir de ambas fuentes de celulosa.

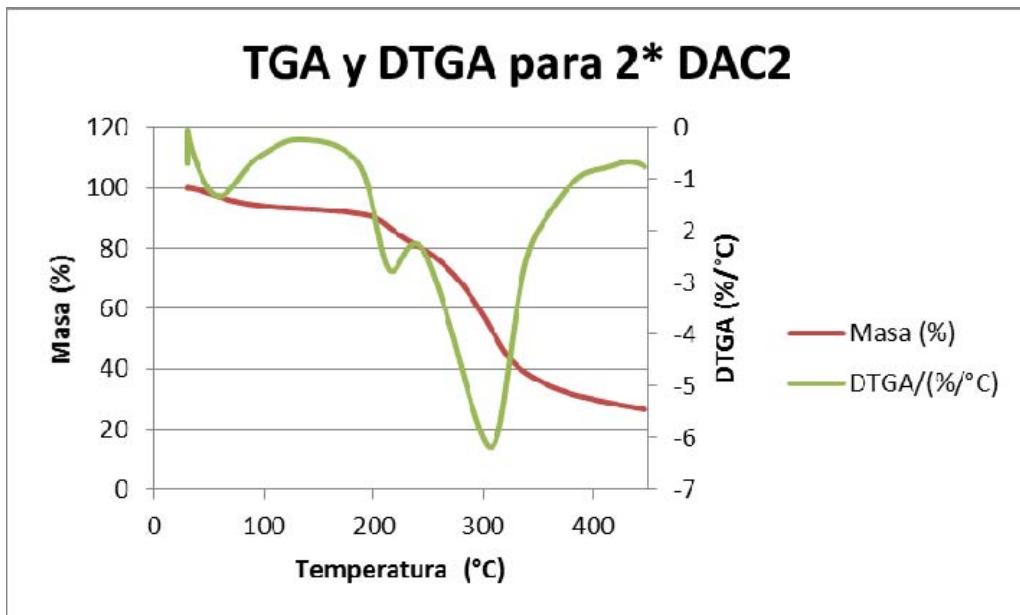


Figura 100. Termogramas TGA y DTGA de la 2.3 DAC de celulosa proveniente de MM

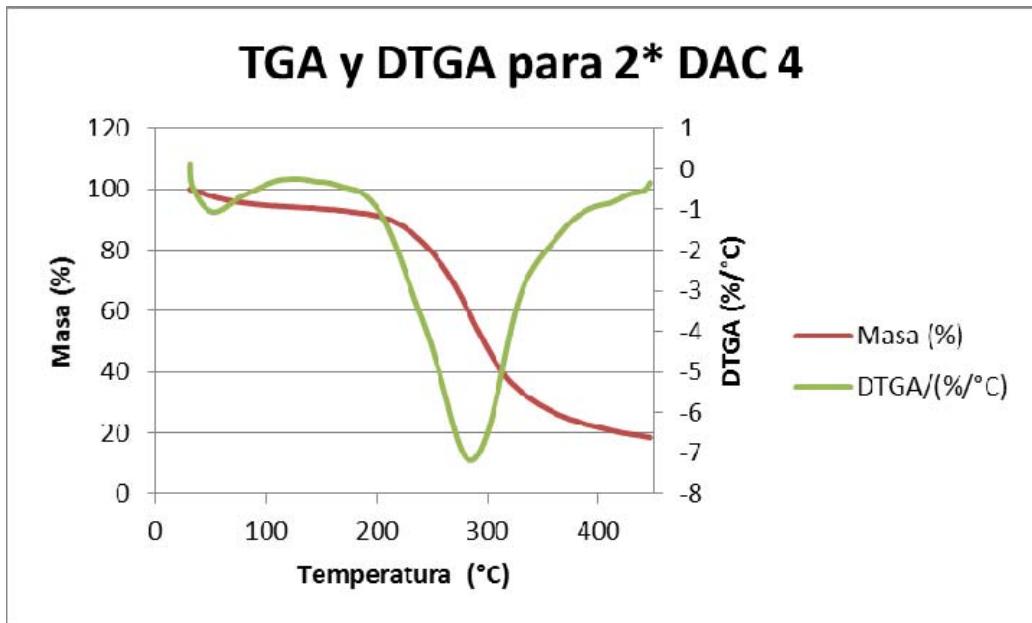


Figura 101. Termogramas TGA y DTGA de la 2,3 DAC de celulosa comercial

La pérdida de masa atribuible a la humedad de las celulosas oxidadas es superior a la que le ocurrió a las celulosas de partida, lo cual, sugiere que el agua está más disponible. Entre las 2,3 DAC y 2,3 DCC no se obtuvo diferencia notable en la humedad perdida.

Resalta el hecho que los TGA de las celulosas oxidadas muestran dos zonas de distintos rangos de temperatura de descomposición térmica, exceptuando la 2,3 DAC de la celulosa comercial, que presenta un solo proceso de descomposición térmica. La Tabla 30 muestra el caso de la 2,3 DCC, de celulosa de MM y de celulosa comercial, esta zona inició a 170°C, y la siguiente región de descomposición inició a 231 y 234 °C, respectivamente.

**Tabla 30. Análisis termogravimétrico de las 2,3 DAC y 2,3 DCC**

Celulosa	$T_{\text{inicial}}$ (°C)		$T_{\text{final}}$ (°C)	$T_{\text{pico}}$ (°C)	Porcentaje de masa perdida a 120°C (%)	Porcentaje de masa perdida a la $T_{\text{pico}}$ (%)	Porcentaje de masa residual a 450°C (%)
MM	280		334	311	3,6	48,1	21,9
CS	305		355	336	2,9	57,5	12,2
2,3 DAC-MM	196 <sup>a</sup>	239 <sup>b</sup>	340	308	6,60	47,3	26,6
2,3 DAC-CS	--	240	332	285	5,82	41,0	18,5
2,3 DCC-MM	170 <sup>a</sup>	231 <sup>b</sup>	270	246	5,32	40,0	36,0
2,3 DCC - CS	170 <sup>a</sup>	234 <sup>b</sup>	280	243	6,14	41,3	34,5

a: primera descomposición

b: segunda descomposición

La temperatura final del proceso de descomposición de las celulosas oxidadas fue distinta entre la 2,3 DAC y la 2,3 DCC, mostrando estabilidades térmicas diferenciantes. La descomposición principal se alcanzó a más baja temperatura para el caso de la 2,3 DCC respecto a la 2,3 DAC de partida, y esta a su vez fue inferior a la correspondiente a la celulosa. Es sabido que sobre las fibras de celulosa estos procesos de oxidación generan reducción en la cristalinidad o incrementos en los dominios amorfos.

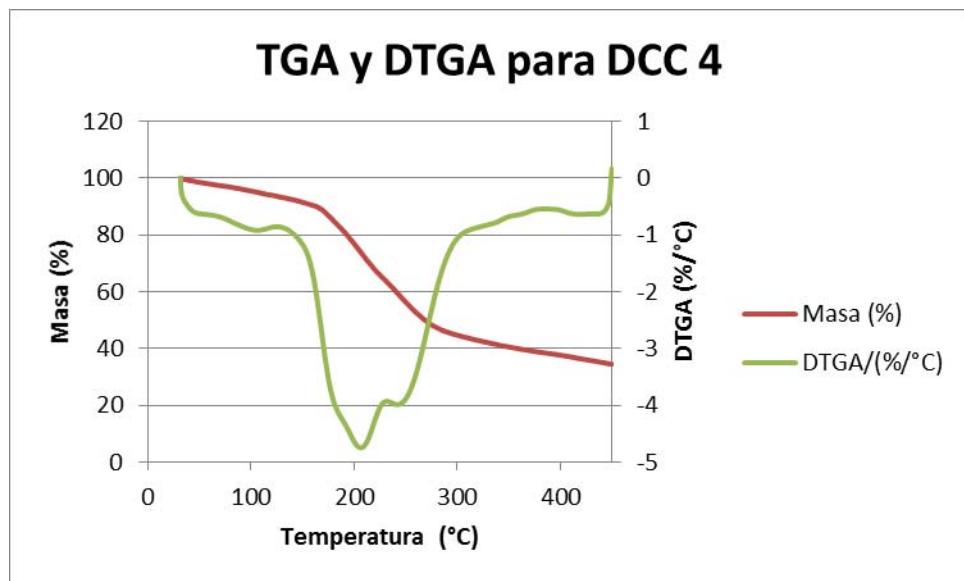


Figura 102. Termogramas TGA y DTGA de la 2.3 DCC de celulosa proveniente de MM

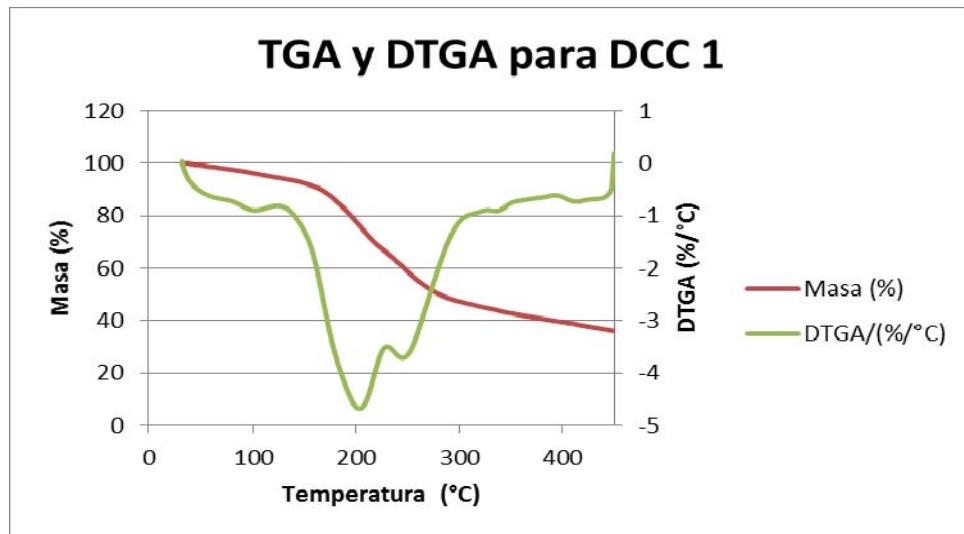


Figura 103. Termogramas TGA y DTGA de la 2,3 DCC de celulosa comercial

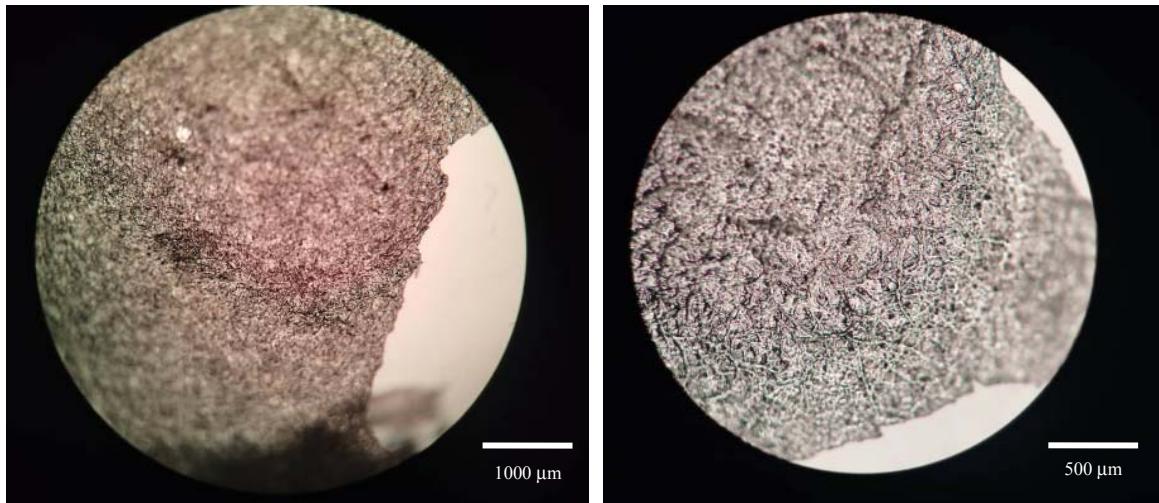
En las curvas correspondientes a 2,3 DCC (ambas celulosas) se observa que hay una región de transición que inicia a 170 °C en la que ocurre alrededor de 25% de masa perdida

durante este proceso, y además se descompone en mayor grado que la siguiente zona que finaliza a 246 y 243 °C, para 2,3 DAC-MM y 2,3 DCC-CS respectivamente.

Se nota, en los termogramas de las celulosas oxidadas, que a medida que va incrementando la temperatura, más allá de la temperatura final del proceso de descomposición principal, el material residual muestra mayor resistencia a la descomposición. Esto puede ser atribuido a la formación de carbonatos, a partir de los grupos carboxilos iniciales.

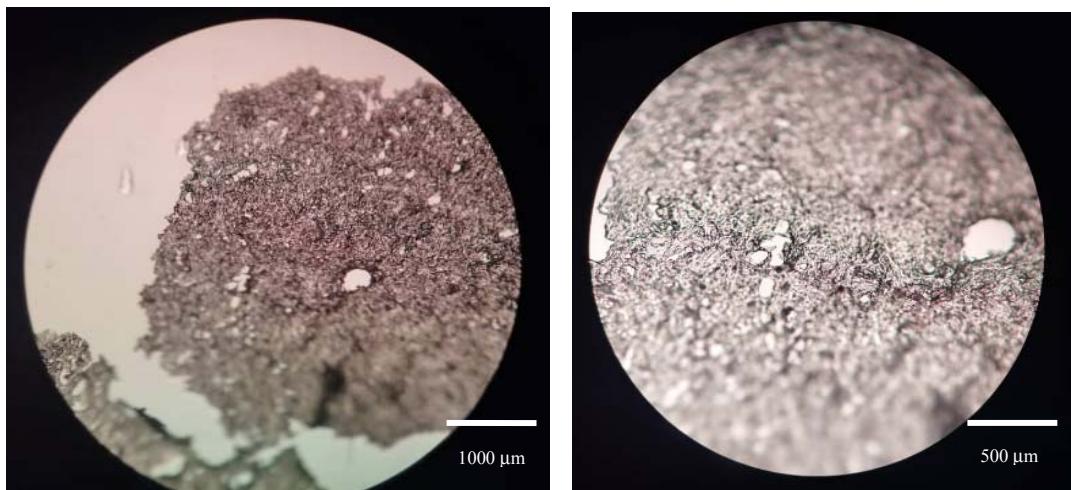
#### 4.3.3.5 Propiedades ópticas de las películas de 2,3 DCC

Las muestras de 2,3 DCC de celulosa comercial y de la obtenida de *Megathyrsus maximus* fueron analizadas por Microscopía óptica con una ampliación de 40x y 100x (ver Figuras 104 a 107) y por Microscopía óptica de luz polarizada a 200x (ver Figuras 108 a 110).



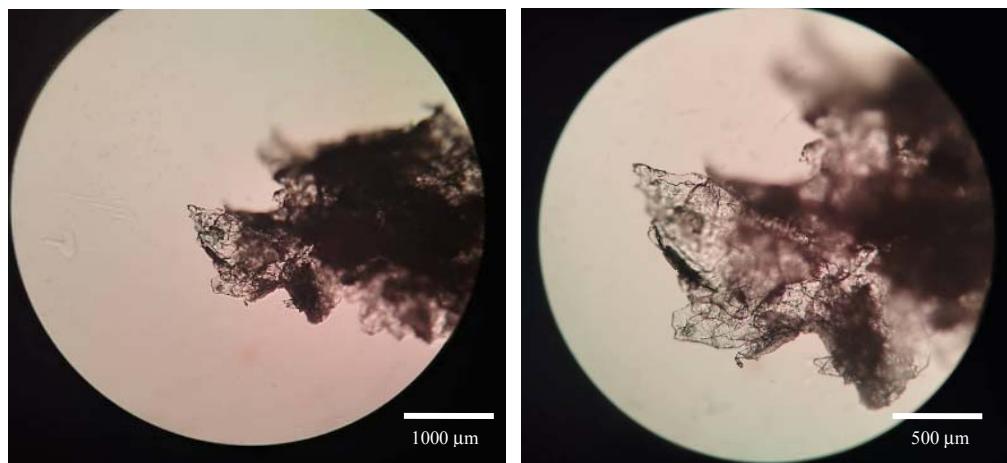
**Figura 104. Imagen por microscopía óptica de 2,3 DCC obtenida de *Megathyrsus maximus* (DCC2-MM) 40x-100x**

La película obtenida de 2,3 DCC es delgada, flexible y semitraslúcida. Lo mostrado en las Figuras 104 y 105 revela a una superficie irregular en toda la extensión de las películas de 2,3 DCC, sintetizada a partir de ambas fuentes de celulosa.



**Figura 105. Imagen por microscopía óptica de muestras de 2,3 DCC de celulosa comercial (DCC4-SA) 40x-100x**

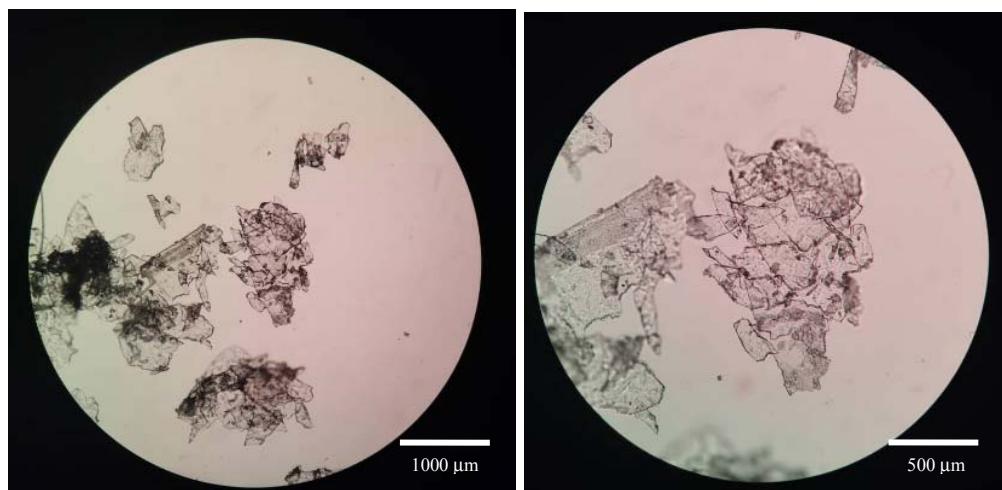
Durante el proceso de secado del 2,3 DCC2\*, se obtuvo un material particulado con características brillantes similar a escarcha, a lo que se denominó “escarcha de celulosa” (ver Figuras 106 y 107) de forma distinta a las películas obtenidas del 2,3 DCC2 y 2,3 DCC4. Esto corrobora que se obtienen dos materiales celulosicos diferentes, que se observa en el TGA.



**Figura 106. Imagen por microscopía óptica de muestras de 2,3 DCC de celulosa obtenida de *Megathyrsus maximus* (DCC2\*-MM) 40x-100x**

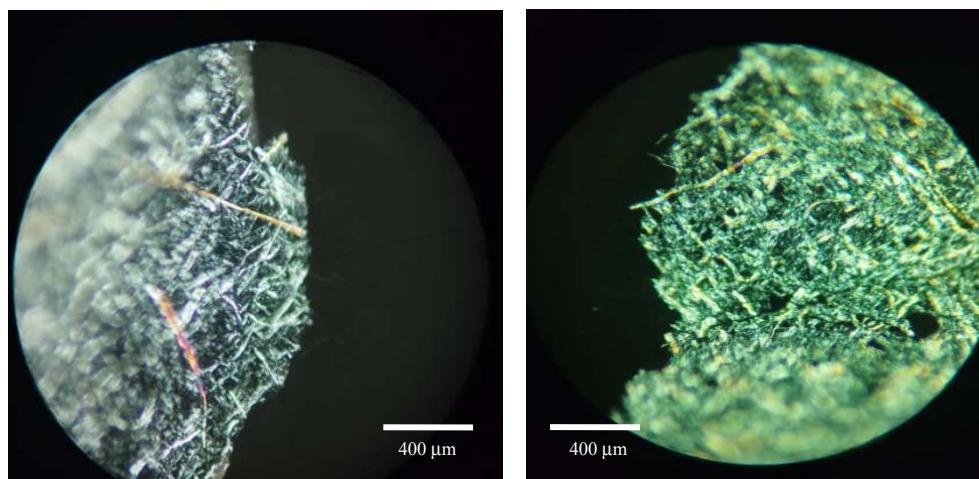
Ahora bien, la película de 2,3 DCC escarchada muestra superficies planas, lisas y más translúcidas (ver Figuras 106 y 107). En ambas figuras se muestra el apilamiento de distintas

capas de contornos lineales. Este apilamiento de caras planas incide en el aspecto brillante observado en las partículas de 2,3 DCC2\* a partir de ambas fuentes de celulosa.



**Figura 107. Imagen por microscopía óptica de 2,3 DCC de celulosa comercial (DCC2\*-SA)**  
**40x-100x**

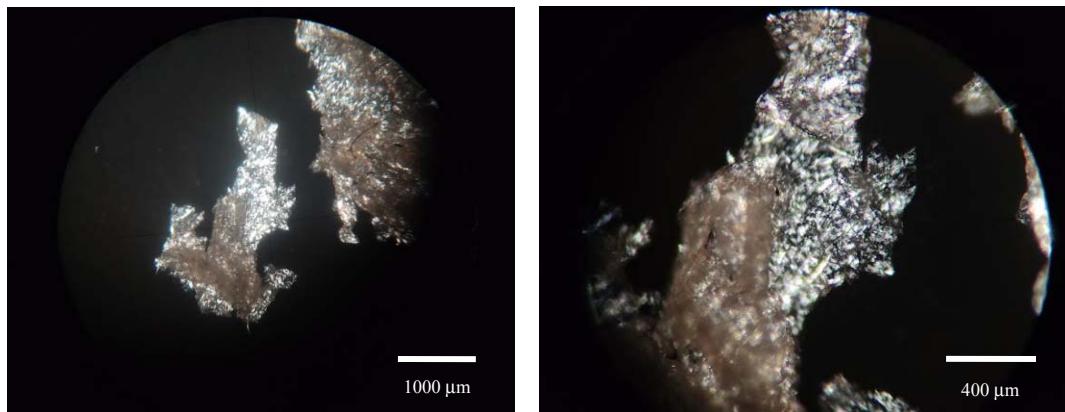
Las imágenes de luz polarizada muestran aquellas estructuras que presentan un arreglo cristalino y la coloración observada es función del ángulo de incidencia del haz de luz (ver Figura 108). En todas ellas se observa que las microfibras de 2,3 DCC presentan birrefringencia, por lo que poseen un ordenamiento cristalino propio de la celulosa de partida.



**Figura 108. Imagen por microscopía óptica de luz polarizada. izq: 2,3 DCC obtenida de *Megathyrsus maximus* (DCC2-MM) y der: 2,3 DCC de celulosa comercial (DCC2-SA).**  
**Ambas a 100x**

Al observar la Figura 108 se aprecia la homogeneidad que muestra la constitución de las fibras que conforman las películas. Se nota que el 2,3 DCC está conformada por un apilamiento al azar de microfibras, las cuales le confirien la estabilidad estructural a la película obtenida.

En las Figuras 109 y 110 se muestran las imágenes con luz polarizada de la escarcha de celulosa.



**Figura 109. Imagen por microscopía óptica de luz polarizada de 2,3 DCC de celulosa comercial (DCC2\*-SA) 40x-100x**



**Figura 110. Imagen por microscopía óptica de luz polarizada de 2,3 DCC obtenida de *Megathyrsus maximus* (DCC2\*-MM) 40x-100x**

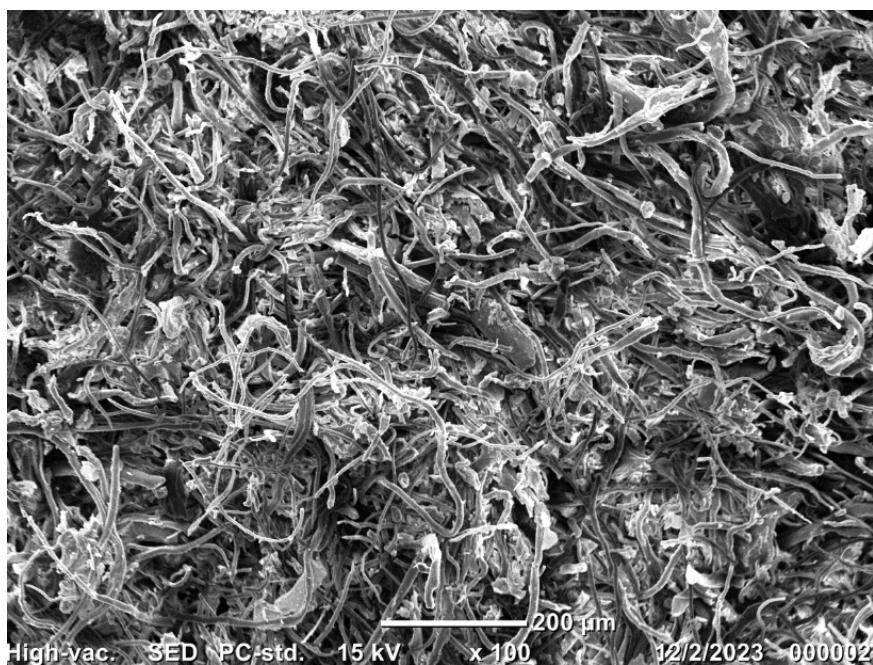
En ambas figuras se observan las partículas con contornos lineales conformadas por partículas discontinuas de apariencia cristalinas de menor tamaño en la 2,3 DCC2\*-SA, en comparación con las 2,3 DCC2\*-MM.

En la 2,3 DCC2\*-MM se muestran las distintas microfibras que conforman las partículas de escarcha de celulosa. Además, se muestra que los tamaños de las microfibras son más reducidos en la película de 2,3 DCC2-SA que en la 2,3 DCC2\_MM.

Este material puede tener uso como abrillantador biodegradable, con potencialidad para emplearse en cosméticos y/o aplicaciones en recubrimientos.

#### 4.3.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido fue realizada a las 2,3 DAC y a las películas de 2,3 DCC. La morfología observada de las microestructuras de 2,3 DAC, proveniente de la celulosa de *Megathyrsus maximus*, conserva la naturaleza fibrilar observada en la celulosa de partida (ver Figuras 111 y 112). De igual forma se encontró para la 2,3 DAC de celulosa comercial (ver Figuras 113 y 114).



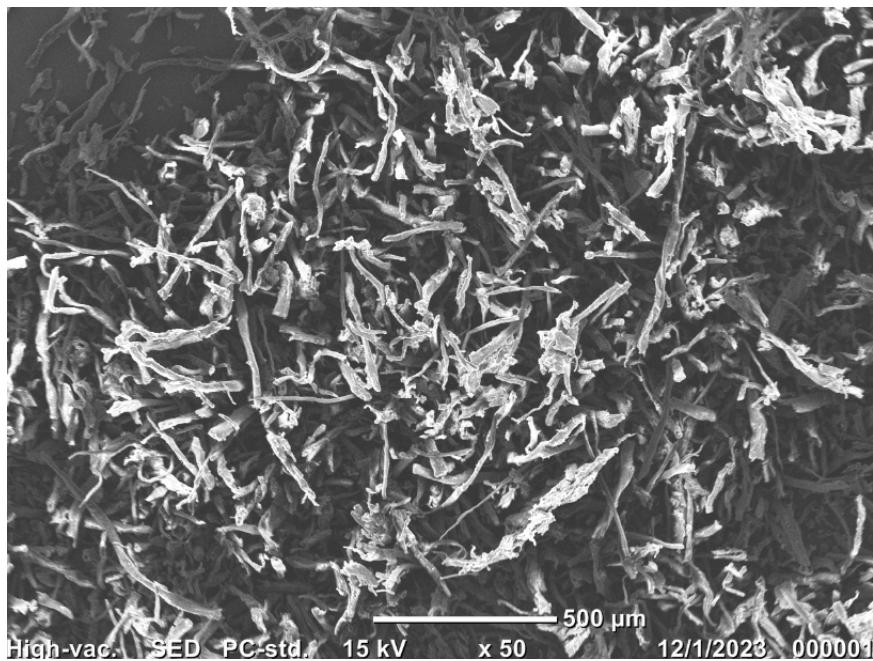
**Figura 111. Microscopía electrónica de barrido de 2,3 DAC de *Megathyrsus maximus* (100x)**

En las Figuras 111 y 112 se aprecian microfibras con trama irregular, de aprox. 6 a 13 micras de diámetro, más cortas que las observadas en la celulosa (ver Figuras 71 y 72), y el aspecto de su superficie presentan irregularidades con apariencia de escamas (ver Figuras

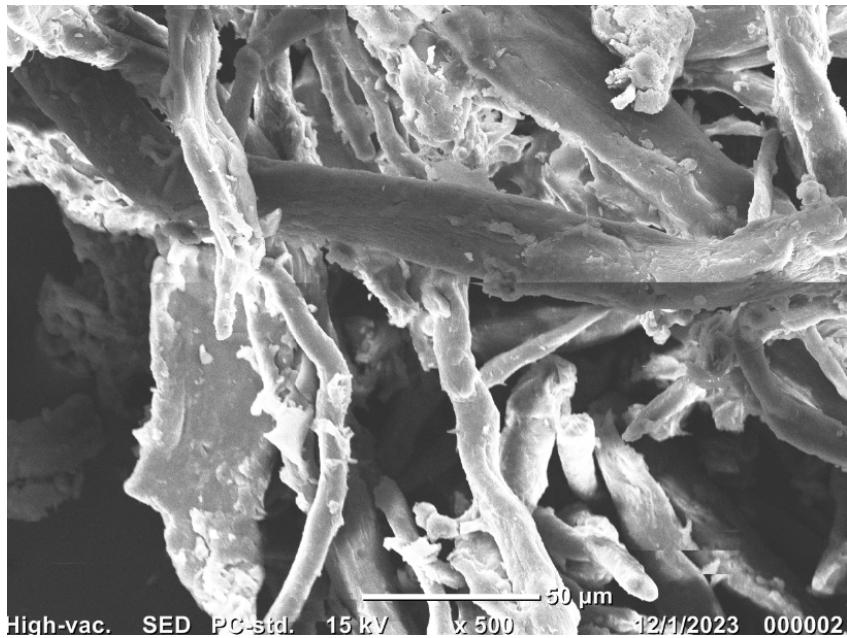
112 y 114). Esto puede atribuirse al incremento de los dominios amorfos en la celulosa y al craqueo de las microfibras como producto de las reacciones de oxidación llevadas a cabo.



**Figura 112. Microscopía electrónica de barrido de 2,3 DAC de *Megathyrsus maximus* (500x)**

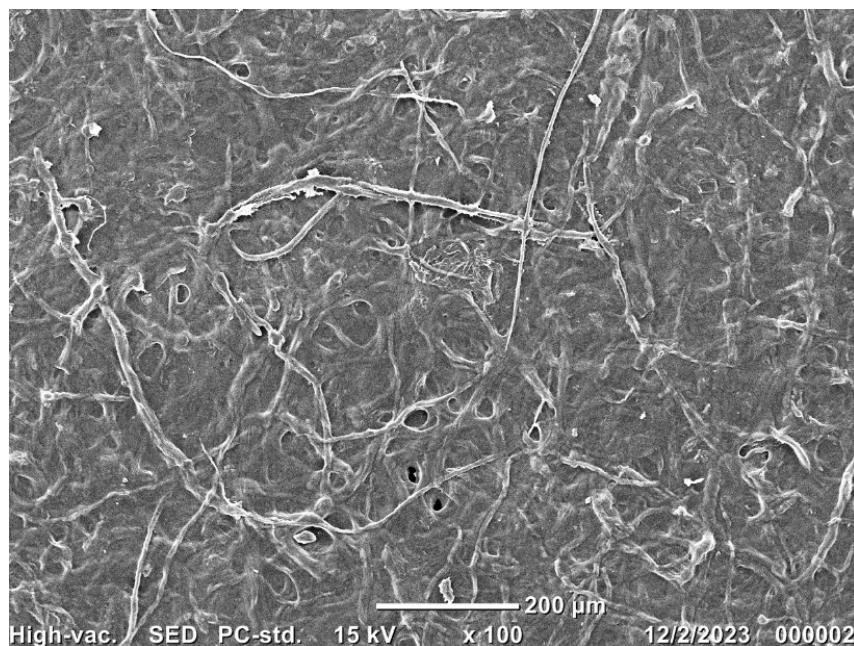


**Figura 113. Microscopía electrónica de barrido de 2,3 DAC de celulosa comercial (50x)**



**Figura 114. Microscopía electrónica de barrido de 2,3 DAC de celulosa comercial (500x)**

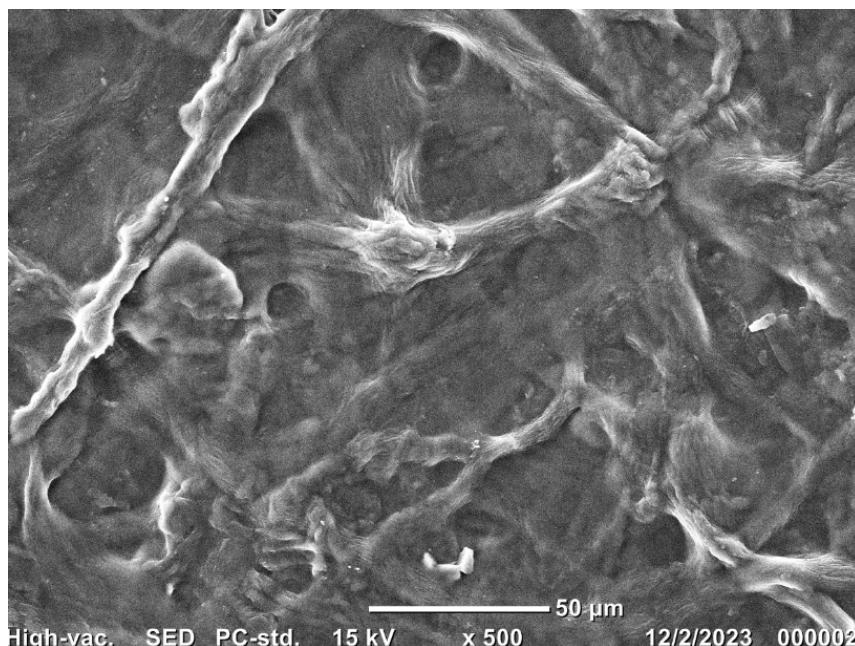
En las Figuras 115 a 118 se muestran las micrografías de las 2,3 DCC de celulosa proveniente de MM y de la celulosa comercial. La oxidación que se llevó a cabo para obtener la 2,3 DAC generó un cambio en la morfología de las microestructuras del material sólido seco.



**Figura 115. Microscopía electrónica de barrido de 2,3 DCC de *Megathyrsus maximus* (100x)**

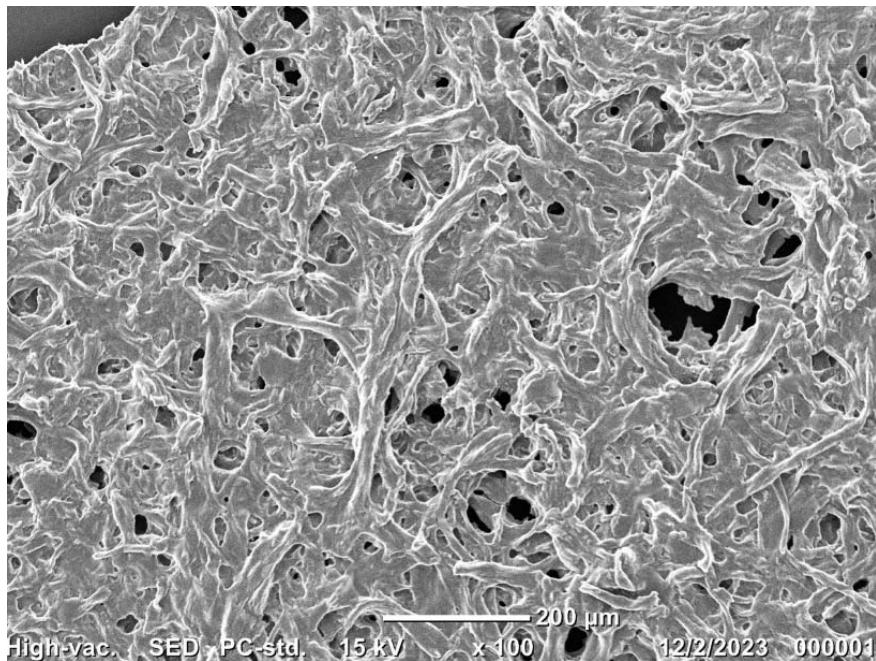
Como consecuencia las morfologías de la 2,3 DCC difiere notablemente del 2,3 DAC de la misma fuente.

En la Figura 116 se aprecian las microfibras con espesores no mayores a 20  $\mu\text{m}$ , dispersas en forma aleatoria, entrecruzadas y formando una matriz plana, continua y rugosa con cavidades o poros de aprox 10 a 14 micras y las microfibras de relieve



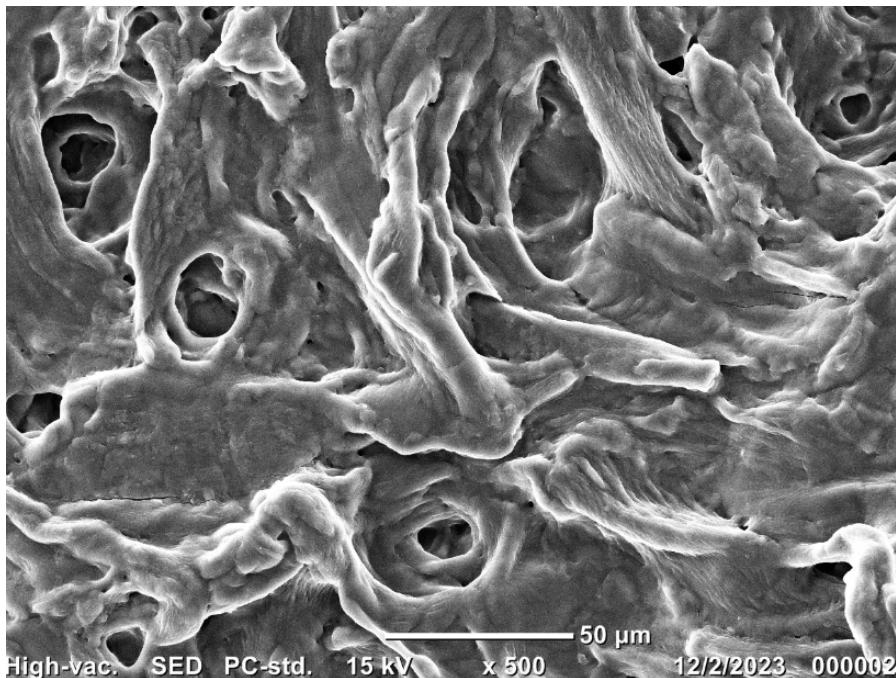
**Figura 116. Microscopía electrónica de barrido de 2,3 DCC de *Megathyrsus maximus* (500x)**

En las micrografías de 2,3 DCC proveniente de la celulosa comercial (ver Figura 118) se aprecian fibras de mayor espesor en comparación con las fibras de la 2,3 DCC proveniente de MM, al igual como se observó en las microestructuras de las 2,3 DAC. Es decir, la oxidación del 2,3 DAC conservó fibras de similar espesor entre las celulosas de ambas fuentes, ya que, las fibras de celulosa comercial mostraron mayores espesores que las de MM.



**Figura 117. Microscopía electrónica de barrido de 2,3 DCC de celulosa comercial (100x)**

La microestructura de la 2,3 DCC de celulosa comercial exhibe poros de tamaños variables y una mayor cantidad de ellos en comparación con la celulosa proveniente de MM (ver Figuras 115 y 117). Se ha encontrado que, en sistemas conformados por fibras embebidas en una matriz continua, la morfología y la porosidad observada está relacionadas con la proporción fibra/matriz<sup>170</sup>, por lo que las diferencias observadas pueden originarse por diferencias en esta proporción en las 2,3 DCC sintetizadas. que esta relación en la 2,3 DCC de celulosa de MM puede que sea distinta de la 2,3 DCC de la celulosa comercial y, por ende, ser un factor al que se le atribuya las diferencias observadas.



**Figura 118. Microscopía electrónica de barrido de 2,3 DCC de celulosa comercial (500x)**

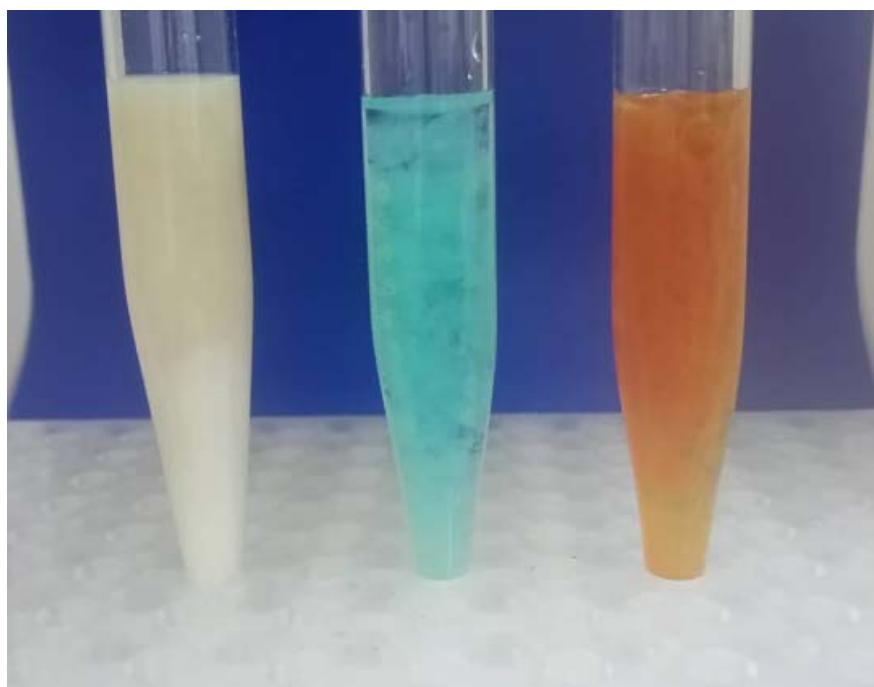
La microestructura de la 2,3 DCC (tanto de la celulosa de MM como de la comercial) se aprecia como una mezcla de materiales, microscópicamente no homogénea y se propone que hay dos fracciones de longitudes muy diferentes, una que actúa como agente de refuerzo (microfibras) y otra que se asemeja a una matriz continua a la resolución electrónica lograda. Se ha reportado que durante la obtención del 2,3 DCC se obtiene estructuras aniónicas de tamaños nanométricos (tanto cristalinas como amorfas) que pueden agregarse bajo fuerzas de interacción tipo puentes de hidrógeno, las cuales pueden ser las responsables de la estructuración continua que se observa. Esto le confiere la estabilidad estructural observada a la película obtenida de 2,3 DCC, empleando ambas fuentes de celulosa (ver Figuras 62 y 63).

Los termogramas obtenidos de las muestras de 2,3 DCC mostraron dos regiones bien diferenciadas de descomposición térmica, las cuales, pueden guardar relación con la propuesta de que el material celulósico está conformado por dos fracciones de celulosas oxidadas de tamaños de fibras y cristalinidad muy distintos.

## 4.4 EVALUACIÓN DE LAS CELULOSAS MODIFICADAS EN SISTEMAS LIQUIDOS

### 4.4.1 Interacción CMC-ion metálico en solución acuosa.

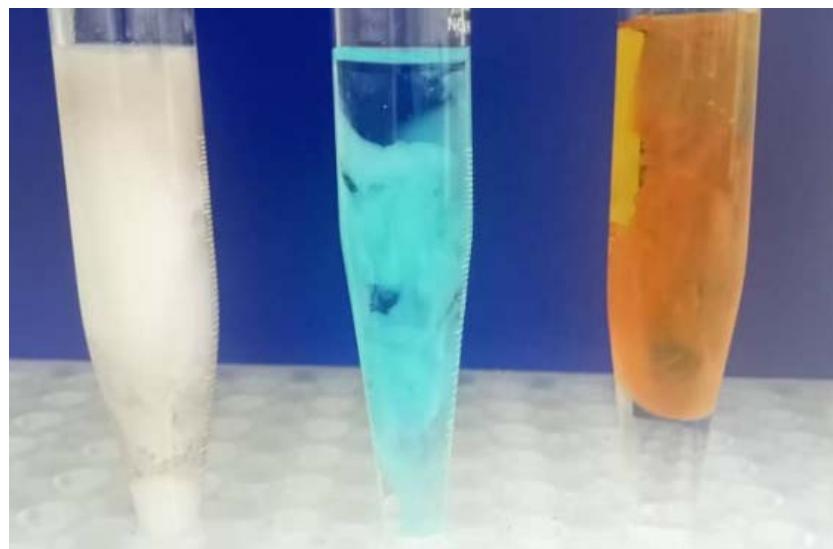
Se prepararon las soluciones de CMC en agua de acuerdo a lo descrito en la metodología. En todos los casos se obtuvieron precipitados suspendidos. En las Figuras 119 a 121 se muestran las conformaciones obtenidos entre la CMC proveniente de *Megathyrsus maximus*, CMC sintetizada de celulosa comercial y con la CMC comercial, respectivamente.



**Figura 119. Agregado CMC-ion metálico de celulosa de *Megathyrsus maximus***

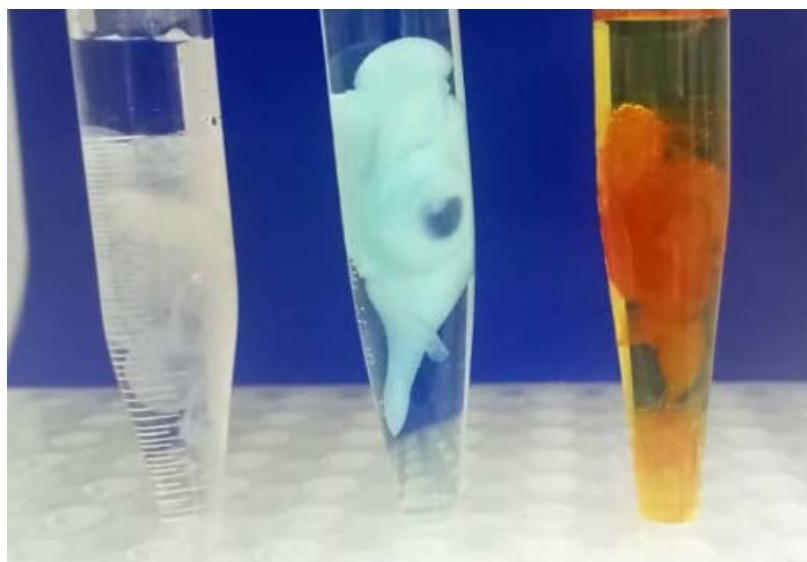
Se aprecia en la Figura 119 una fase insoluble suspendida en el medio acuoso producto de la interacción CMC-ion metálico. Los colores que se observan son característicos de los metales colocados, blanco ( $\text{Ag}^+$ ), azul ( $\text{Cu}^{2+}$ ) y ambar rojizo ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Esta morfología es debida a la red formada entre la CMC y los cationes. Las uniones o enlaces entre los grupos carboxílicos de las cadenas poliméricas y los iones metálicos son de tipo iónica. Además, se aprecia en la Figura 120 y 121 una menor translucidez de la solución acuosa donde está el ion  $\text{Ag}^+$ , en contraste con la translucidez de las soluciones con el ion  $\text{Cu}^{2+}$  divalente y el  $\text{Fe}^{3+}$  trivalente. Esto puede atribuirse a las diferencias en las cargas de los iones

adicionados, que requieren de diferentes cantidades de grupos carboxílicos para neutralizar su carga eléctrica.



**Figura 120. Agregado CMC-ion metálico de celulosa comercial**

El precipitado con la CMC4 es similar a los obtenidos con CMC9. La mayor carga en los iones aumenta el entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas otorgando un aspecto un aspecto distinto en la morfología del agregado suspendido.

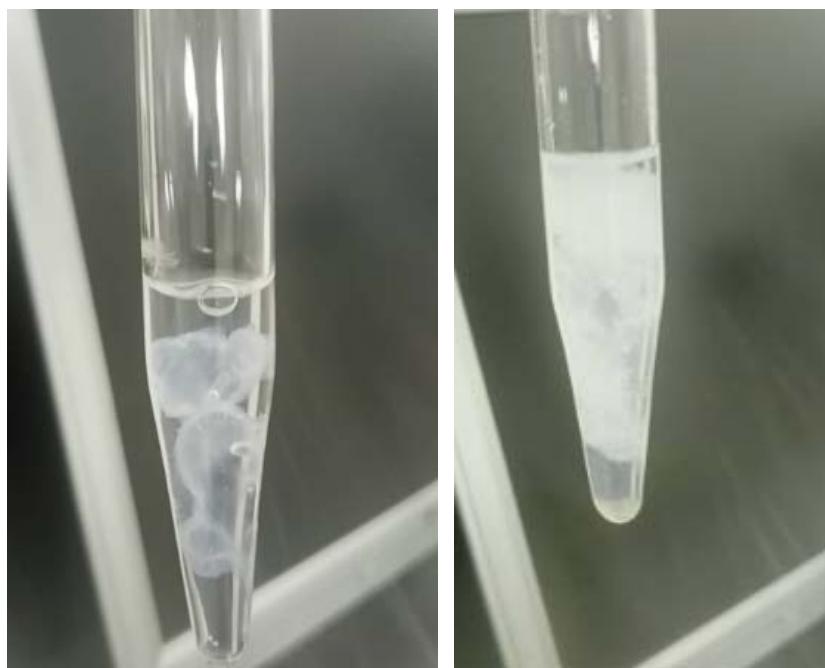


**Figura 121. Agregado CMC-ion metálico de CMC comercial**

Los precipitados obtenidos con la CMC comercial poseen una morfología mas compacta o menos dispersa que los de las CMC4 y CMC9. Esta diferencia es mas notoria cuando precipita con  $\text{Ag}^+$ . Esto puede atribuirse a que la CMC comercial posee un mayor peso molecular que las sintetizadas por lo que la estructura formada tiene mayor densidad.

En la medida que se va incrementando el peso molecular de un polímero, la morfología del precipitado obtenido en solución acuosa va cambiando desde un aspecto finamente disperso a uno más estructurado, como lo observado en las pruebas realizadas. Se estima que el grado de polimerización de orden creciente sería CMC9<CMC4<CMC comercial

Adicionalmente, se empleó tambien  $\text{AlCl}_3$ , como fuente del ion metálico (ver Figura 122).

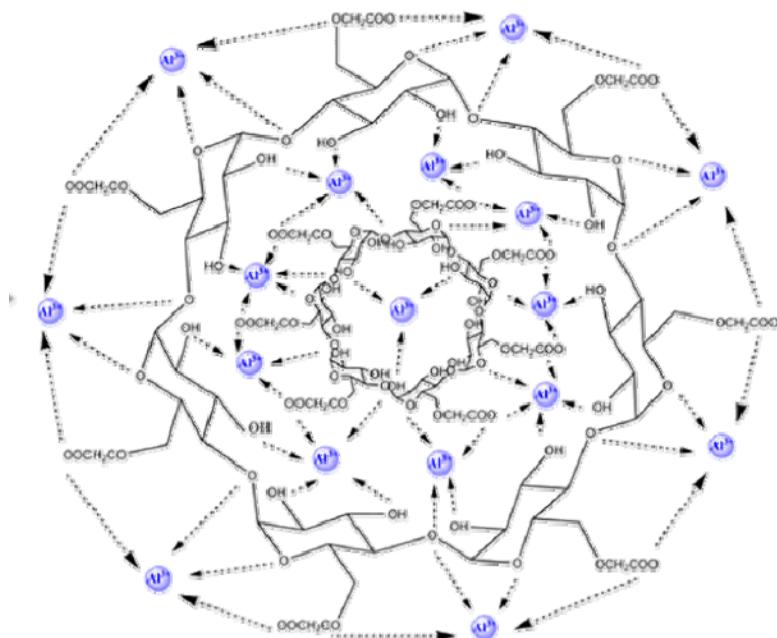


**Figura 122. Agregado CMC- $\text{Al}^{3+}$  . izq: CMC comercial- der: CMC de *Megathyrsus maximus***

Se aprecia la diferencia en la morfología de los precipitados formados al adicionar  $\text{Al}^{3+}$  en las soluciones de CMC comercial y con la proveniente de *Megathyrsus maximus*. Esta observación es muy interesante, ya que, este ion es de amplio uso como coagulante en el tratamiento de aguas y se puede combinar con la CMC, obtenida de *Megathyrsus maximus*, como polímero aniónico para incrementar la eficiencia en los procesos de clarificación de aguas.

Es sabido que la carboximetilcelulosa es soluble en agua gracias a las interacciones efectivas entre las cadenas poliméricas y el agua, basadas en el carácter iónico de sus grupos carboxilos y en la formación de puentes de hidrógeno de los grupos carboxilos y de los grupos OH que poseen las cadenas poliméricas. Además, se ve impedido la formación del entrecruzamiento de las moléculas de celulosas debido a la red de puentes de hidrógeno que modulan su solubilidad.

Los grupos carbóxilos son los responsables principales de la interacción CMC-ion metálico y una vez que se establece, se reduce la hidrofilicidad de la CMC y se potencia el efecto hidrofóbico. Es de esperar que esta hidrofobicidad sea directamente proporcional al grado de unión entre los grupos carboxilicos y el metal. Se ha propuesto que esto se traduciría en la reducción del volumen hidrodinámico del agregado, y su consecuente ovillamiento<sup>171</sup> (ver Figura 123).



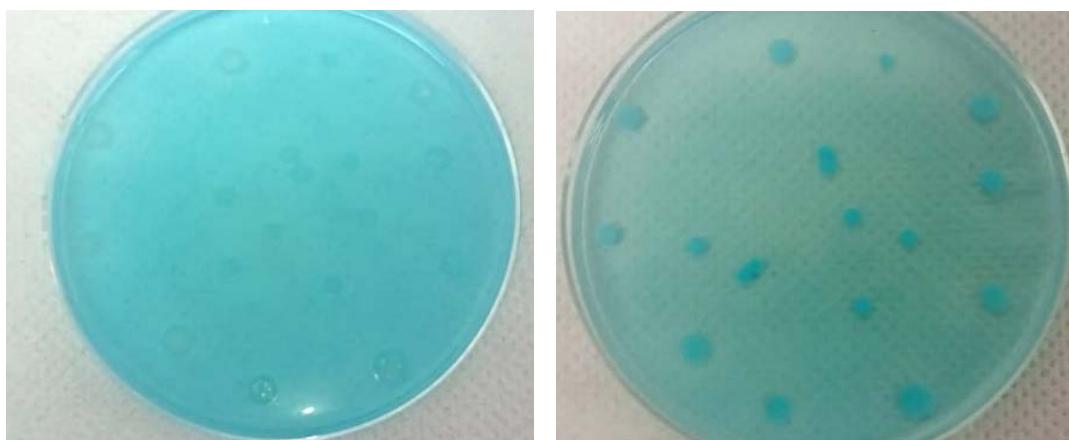
**Figura 123. Modelo de agregación CMC-Al<sup>3+</sup>**

En el modelo se muestra como el centro metálico actúa como núcleo, en el cual se van agregando de forma secuencial el polímero y los iones conformando las capas, las cuales están estabilizadas por varios tipos de interacción, donde predominan los grupos carboxilos y los electrones libres de los oxígenos presentes. Los iones polivalentes ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ),

tienen gran tendencia a establecer multiples interacciones intermoleculares por las cargas del metal. El tamaño molecular de la CMC tendrá incidencia directa en la morfología de las estructuras obtenidas tal como se han observado en las distintas experiencias realizadas.

#### 4.4.2 Interacción CMC-ion metálico-butanol

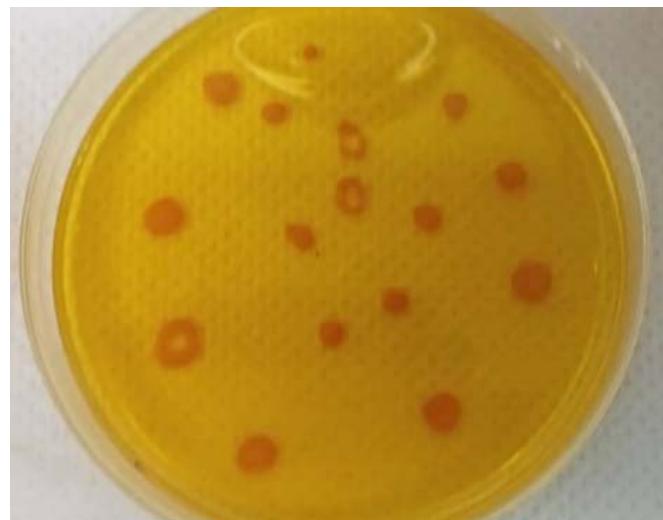
Se prepararon soluciones de las sales metalicas en 1-butanol y se colocaron en capsulas de Petri. Luego se adicionaron gotas de las soluciones acuosas de las CMC. En la Figura 124 se muestra lo ocurrido cuando se adiciona CMC proveniente de *Megathyrsus maximus* sobre la solución alcohólica de  $\text{Cu}^{2+}$ .



**Figura 124. Obtención de capsulas CMC- $\text{Cu}^{2+}$  proveniente de *Megathyrsus maximus***

Se observa en la Figura 124 que al momento de la adición las gotas de solución con carboximetilcelulosa CMC4 se aprecian translúcidas (izquierda). Luego de transcurrir el tiempo las gotas se observan más oscuras, al igual que el butanol se aprecia más translúcido (derecha). En este caso, se estima que los iones  $\text{Cu}^{+2}$  difunden del butanol a la fase acuosa en donde son quelados por la CMC contenida en las gotas.

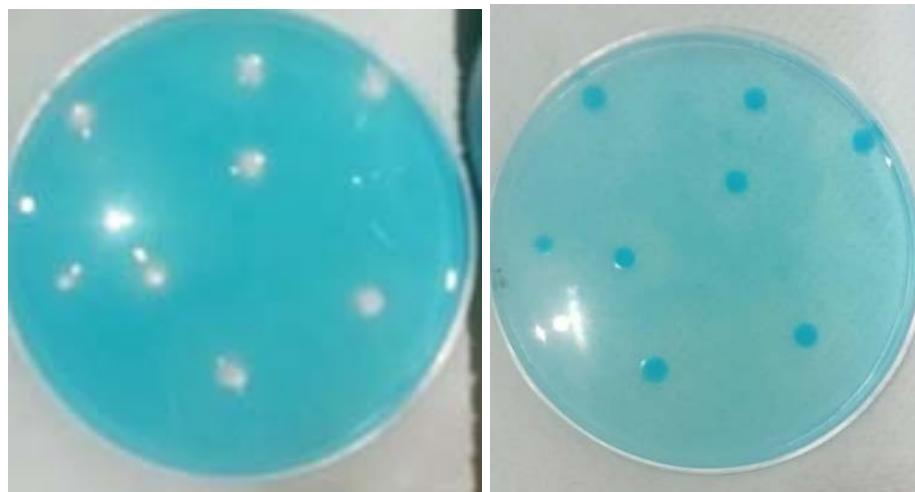
De igual forma, se realizó la experiencia empleando una solución alcohólica con  $\text{Fe}^{3+}$  obteniéndose un comportamiento similar (ver Figura 125)



**Figura 125. Obtención de capsulas CMC-Fe<sup>3+</sup> proveniente de *Megathyrsus maximus***

La forma obtenida de las capsulas con Fe<sup>3+</sup> tendieron a ser más aplanadas que las obtenidas con Cu<sup>2+</sup>. La formación de estas estructuras tipo cápsulas evidencia la propiedad que tiene la CMC obtenida de *Megathyrsus maximus* para atrapar iones diversos en medios alcohólicos de miscibilidad limitada en agua.

Como punto de comparación, se realizó la misma experiencia empleando CMC comercial (ver Figuras 126 y 127).



**Figura 126. Obtención de capsulas CMC-Cu<sup>2+</sup> empleando CMC comercial**



**Figura 127. Secuencia de Obtención de capsulas CMC- $\text{Fe}^{3+}$  con CMC comercial**

En la anterior figura se presenta una secuencia de imágenes que muestra (de izquierda a derecha) el oscurecimiento de las gotas acuosas de CMC comercial colocadas en 1-butanol en la medida que transcurre el tiempo. El proceso de oscurecimiento es atribuible a los iones  $\text{Fe}^{3+}$  difundidos desde el medio alcohólico, con la consecuente clarificación del ambiente alrededor de las gotas.



**Figura 128. Vista transversal de las cápsulas CMC- $\text{Fe}^{3+}$  con CMC comercial**

En las Figura 128 se aprecia mejor la estructura esférica de las capsulas formadas con la CMC comercial, que cuando se emplea CMC de *Megathyrsus maximus*. Posiblemente, esta conformación se asocia al mayor grado de polimerización que posean las cadenas poliméricas. Estas cápsulas son denominadas “perlas de celulosa”, las cuales, están definidas como partículas esféricas con diámetros superiores o iguales a 10  $\mu\text{m}$ , obtenidas desde un medio en solución<sup>172</sup>.

Las cápsulas obtenidas en butanol, fueron separadas del mismo a las 24 h y lavadas con agua estilada. Finalmente, se mantuvieron en agua destilada mostrando estabilidad estructural en las mismas (ver Figura 129).



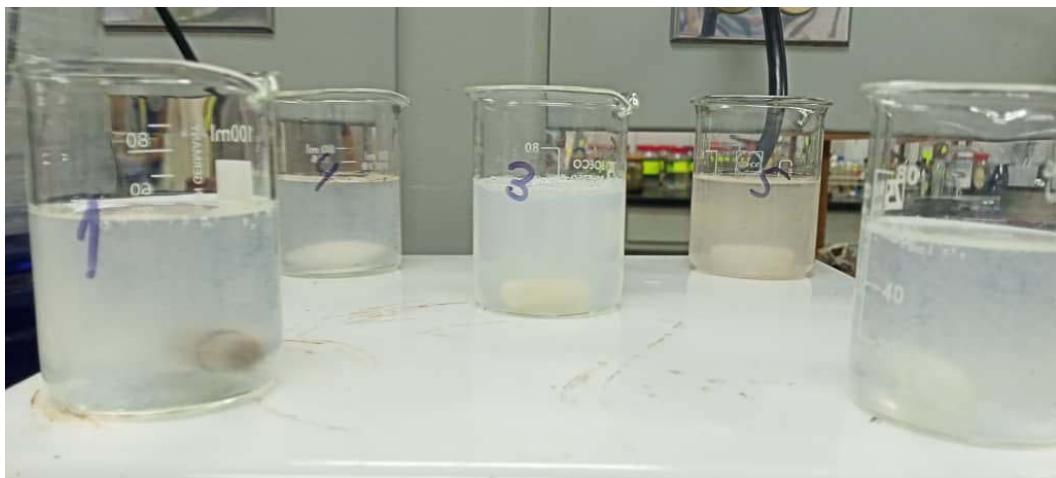
**Figura 129. Cápsulas (perlas de celulosa) CMC-ion metálico en agua. Izq: CMC- $\text{Cu}^{2+}$ , der: CMC- $\text{Fe}^{3+}$**

Se aprecia que las perlas de celulosa pasadas las 24 h redujeron su tamaño, aunque éste no fue medido y la estructura fue estable una vez colocadas en agua. La interacción CMC-ion metálico le confirió buena estabilidad en sistemas acuosos, en el lapso de tiempo observado sin coloración de medio, mostrando la no migración de los iones metálicos una vez que han sido atrapados por la CMC. Las CMC evaluadas fueron efectivas para la captura de metales diversos en medio acuoso.

#### **4.4.3 Evaluación en proceso de clarificación de aguas de efluente industrial**

Las aguas de lavado se caracterizan por tener un aspecto turbio, conformado por partículas (coloides), las cuales, no son clarificadas por filtración. Estos coloides se encuentran estabilizados por una serie de cargas de igual signo sobre su superficie, haciendo que se repelan dos partículas vecinas como se repelen dos polos magnéticos.

Los procesos de clarificación llevados a cabo requirieron la realización de diversas pruebas para llegar a obtener, al final, el agua clarificada de forma efectiva (ver Figura 130).



**Figura 130. Proceso de clarificación de efluente industrial (inicio del proceso).**

Los tratamientos ensayados mostraron velocidades de sedimentación y grados de clarificación diferentes a medida que transcurrió el tiempo (ver Figuras 130 a 132).



**Figura 131. Proceso de clarificación de efluente industrial (tiempo intermedio).**

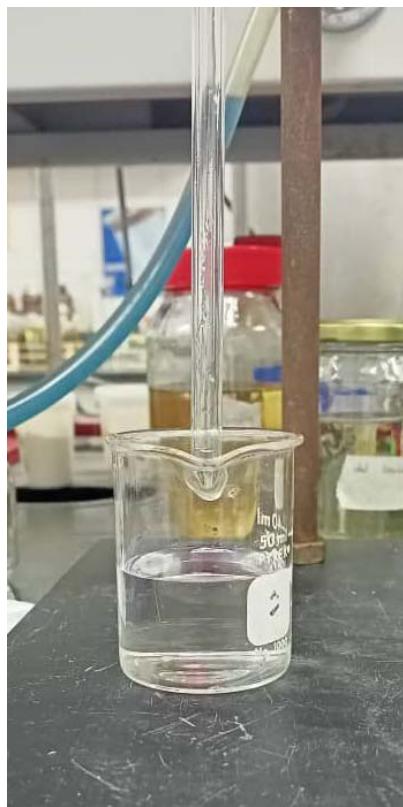
Se atribuye la desestabilización de los coloides, presentes en el agua del efluente, a la adición de la solución del ion metálico, el cual causa la neutralización parcial de las cargas del mismo. Esto hace que se reduzca la repulsión electrostática que los mantiene estabilizados. Al adicionar la CMC, ésta interactúa con los sistemas coloide-ion metálico de forma rápida vía fuerzas electrostáticas a través de los sitios aniónicos presentes en el

polímero, favoreciendo la formación de una red molecular, que progresivamente incrementa su masa (flóculos observados) hasta ser sedimentada por acción de la gravedad.



**Figura 132. Proceso de clarificación de efluente industrial (tiempo final).**

Finalmente, la mezcla se hizo pasar por filtración por gravedad para obtener un agua clarificada de forma efectiva (ver Figura 133).

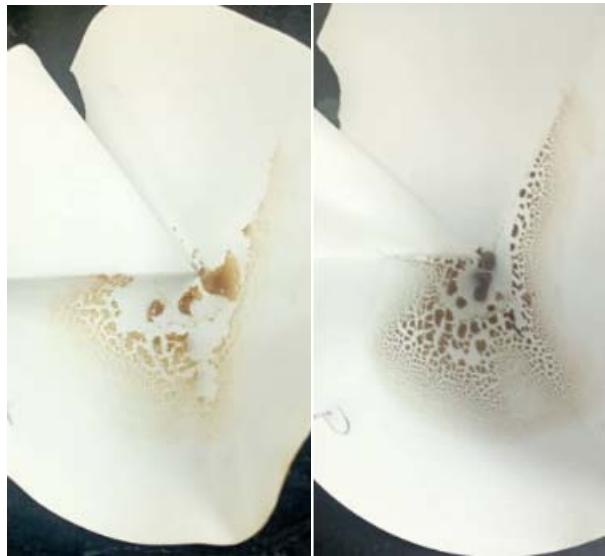


**Figura 133. Agua clarificada por el proceso de filtración.**

En el papel de filtro los agregados fueron retenidos, tal como se observa en la Figura 134. Posteriormente, fueron secados en estufa hasta alcanzar peso constante en un lapso de tiempo de 90 min (ver Figura 135).



**Figura 134. Flóculos húmedos retenidos posterior al proceso de clarificación.  
izq: tanques, der: tambores**



**Figura 135. Flóculos secos retenidos posterior al proceso de clarificación.**  
izq: tanques, der: tambores

La cantidad de flóculo obtenido en las muestras tratadas representó 102 g de flóculo seco por litro de agua de lavado de tanques y 63 g de floculo seco por litro de agua de lavado de los tambores. Al hacer el escalamiento para el tratamiento de 500 L de aguas de lavado, se obtendrían 51 kg de flóculos secos (tanques) y 32 kg, en el caso de los tambores. El escalamiento de esta propuesta de tratamiento estima una reducción de 90% de la cantidad de efluente que actualmente se genera, así como la reducción de forma significativa en el egreso por concepto de disposición final de los desechos.

De esta forma se plantea dar respuesta a una problemática industrial, la cual, está en fase de determinación de los parámetros de calidad del agua clarificada para realizar el escalamiento de la propuesta y puesta a punto para ser implementada, en la que el agua tratada bajo este protocolo fue efectivamente clarificada en comparación con las aguas de lavado de partida (tanques y tambores).



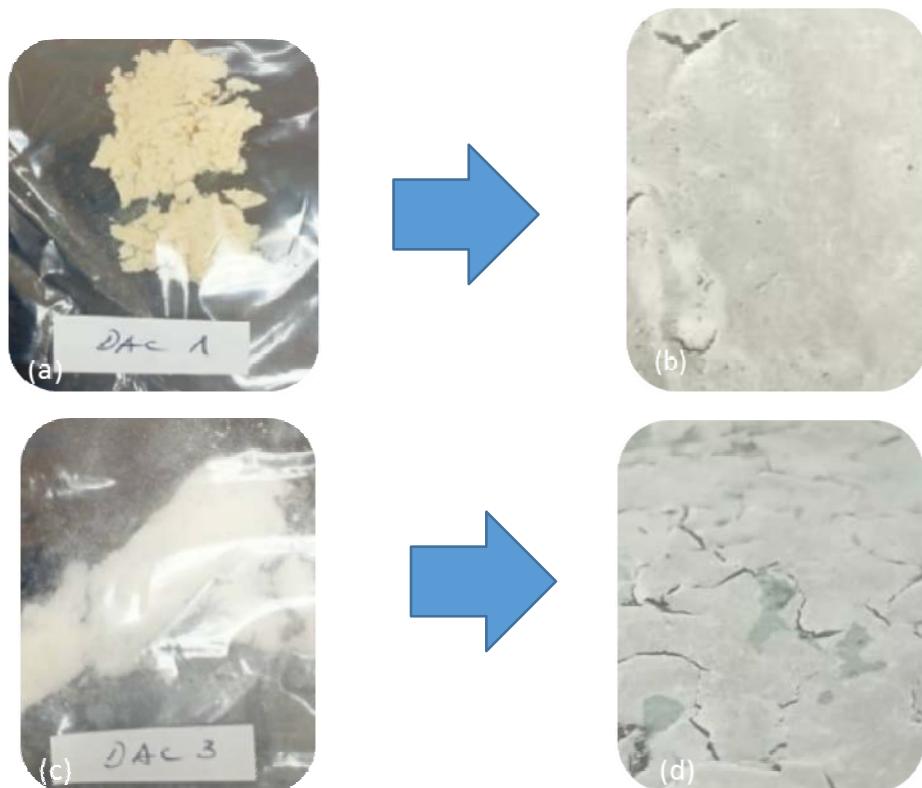
**Figura 135. Agua del efluente industrial antes y después del proceso de clarificación.**

#### **4.4.4 Evaluación de las propiedades de los productos de oxidación 2,3 DCA y 2,3 DCC**

Los productos obtenidos de la oxidación con metaperyodato de sodio (2,3 DAC) fueron insolubles en agua como se mostró en la Figura 81. Esto puede ser atribuido a que no se alcanzó un grado de oxidación suficiente para ser soluble en agua, las características no iónicas de los grupos de tipo aldehídos en los carbonos C2 y C3 de las unidades anhidroglucosas (UAG) mantuvieron la insolubilidad, similar al del material de partida. Las interacciones de puentes de hidrógeno presentes entre las cadenas poliméricas de la celulosa oxidada impidieron que se solubilizaran, pero permiten que la red tridimensional retenga agua (hinchen).

Es conocido que los peryodatos son oxidantes selectivos que reaccionan con los grupos hidroxilo vecinales formando así dos grupos aldehídos. Al mismo tiempo, el enlace carbono-carbono entre los átomos de carbono C2 y C3 se rompe<sup>25</sup>. En esta reacción, cuando se oxida una UAG, se libera un mol de yodato como producto secundario de la reacción que queda en solución.

Posteriormente, a la oxidación secuencial con clorito de sodio, en todos los casos se obtuvieron partículas dispersas en el medio acuoso de reacción. Luego se procedió a realizar varias etapas de lavado (con etanol) y centrifugados consecutivos, para posteriormente secarlas. Se dejaron esparcidas en una capsula de Petri y se obtuvieron películas delgadas, flexibles, y semitraslúcidas (ver Figura 137).



**Figura 137. Películas secas de 2,3 DCC derivadas de MM (superior) y derivadas de celulosa comercial (inferior).**

Se estima que el grado de oxidación no fue lo suficiente para hacer soluble a la matriz celulósica. Se obtuvo 2,3-dicarboxicelulosa oxidada con un nivel de oxidación de casi el 100% y fue completamente soluble en agua, en cambio, con un nivel de oxidación del 70% permanecía insoluble<sup>173</sup>. Adicionalmente, se determinó el contenido de humedad de cada una de las muestras y se presentan en la Tabla 31.

**Tabla 31. Contenido de humedad de 2,3 DAC y 2,3 DCC**

<b>Producto</b>	<b>Megathyrsus maximus</b>		<b>Comercial</b>	
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
2,3 DAC	4,04	4,22	4,59	4,78
2,3 DCC	8,67	7,98	8,39	8,59

Las muestras de 2,3 DCC contienen más humedad adsorbida que las muestras de 2,3 DAC. Esto puede atribuirse a la presencia de los grupos carboxilos en la 2,3 DCC, respecto de los grupos aldehídos que posee el 2,3 DAC, los cuales, al contener más átomos de oxígenos con carácter iónico puedan tener mayores sitios para formar puentes de hidrógeno con el agua.

Por otro parte a las películas secas de 2,3 DCC, previamente pesadas, se le adicionaron gotas de agua para determinar la capacidad de absorción de agua de las muestras de 2,3 DCC (ver Figura 138).



**Figura 138. Películas de DCC hinchadas por absorción de agua.**

Se observó que estas películas tuvieron capacidad para hincharse al contacto con agua, mostrando el potencial que poseen para emplearse como absorbentes. Se determinó la cantidad de agua absorbida por gramo de 2,3 DCC seco y se encontró que pudieron absorber agua entre 35 y 55 veces su peso (ver Tabla 32).

**Tabla 32. Capacidad de retención de agua de la 2,3 DCC**

<b>Agua retenida (g H<sub>2</sub>O/g 2,3 DCC)</b>			
<b>Fuente de celulosa</b>	Menor valor	Mayor valor	Promedio
<b>MM</b>	35	54	45
<b>comercial</b>	41	55	48

Esto puede atribuirse a que las moléculas de 2,3 DCC forman estructuras tipo red donde tienen la capacidad de albergar moléculas de agua y retenerlas allí favorecidas por las interacciones formadas con los puentes de hidrógeno de los grupos carboxilos<sup>174</sup>.

## **CAPÍTULO V: CONCLUSIONES**

La obtención de celulosa a partir de la biomasa *Megathyrsus maximus* fue efectiva empleando procesos físicos como corte, secado, molienda, tamizado y extracción de lípidos vía solventes, bajo procesos de refinación químicos como el deslipidificado y deslignificado (blanqueo) empleando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 25 % m/m e NaOH al 12 % m/m.

El proceso de secado del material pre tratado de *Megathyrsus maximus* a 60 °C durante 4 h fue equivalente al secado en 30 días a temperatura ambiente.

Se evidenció la cristalinidad y la estructura jerárquica de las fibras de celulosa por microscopía óptica de luz polarizada, y la refinación al visualizar estructuras fibrilares desagregadas por microscopía electrónica de barrido, tanto en una celulosa comercial como en la obtenida de *Megathyrsus maximus*.

La espectroscopía de FTIR comprobó la presencia de las principales bandas características en la celulosa obtenida de *Megathyrsus maximus*, equivalente a las que están presentes en la celulosa de algodón y en la celulosa comercial.

La disponibilidad estimada de *Megathyrsus maximus* fresco por área de terreno (área aledaña a FACYT) se encuentra entre 13,9 ton/Ha y 26,9 ton/Ha. Por lo que se estima obtener entre 1,7ton/Ha y 3,3 ton/Ha de celulosa.

En el proceso de secado a escala mayor se estima una extracción de agua entre 9,1 y 16,5 ton/Ha de terreno.

Se obtuvieron carboximetilcelulosas, solubles en agua, a partir de la celulosa de *Megathyrsus maximus* y de celulosa comercial (referencia), empleando para ello ácido monocloroacético en medio alcalino y alcohólico.

Las mediciones de la conductividad de soluciones de CMC permitieron mejorar su pureza. Las soluciones acuosas de CMC sintetizadas no lograron el aspecto de gel comparativo con las CMC de tipo comercial.

La espectroscopía de infrarrojo evidenció la carboxilación lograda sobre las celulosas empleadas, mostrando las bandas características de las CMC.

El grado de sustitución alcanzado en las CMC sintetizadas fue de 0,7 en la celulosa proveniente de *Megathyrsus maximus* y de 0,8 en la celulosa comercial, en cambio, el grado de sustitución de la CMC comercial fue 0,6.

El proceso de carboxilación de la celulosa afecta la estabilidad térmica inicial.

Las soluciones de 5% de las CMC presentan un aspecto fluido, mientras que las de CMC comercial formaron gel.

Las CMC sintetizadas generaron materiales agregados de tipo CMC-ion metálico, mostrando efectividad en la clarificación de aguas de efluentes provenientes de un proceso de lavado de tanques y de tambores actuando como floculantes dejando el agua translúcida. Esto representa una reducción de residuos de 90% lo cual, incidirá de forma significativa en la disposición final de los desechos.

Se obtuvieron perlas de celulosa, estables tipo capsulas al adicionar gotas de CMC en 1-butanol y con estabilidad estructural en sistemas acuosos.

La oxidación de celulosa con  $\text{NaIO}_4$ , para la obtención de 2,3 DAC proveniente de *Megathyrsus maximus*, tuvo un rendimiento másico promedio de 71,1 % mientras que con la celulosa comercial fue de 79,5%.

Los rendimientos másicos promedios de la oxidación de 2,3 DAC con  $\text{NaClO}_2$  para obtener 2,3 DCC fueron superiores a los obtenidos en la oxidación de celulosa para obtener 2,3 DAC, independientemente de la fuente de celulosa. Éstos fueron, respectivamente 95,83% y 99,58%. Los 2,3 DAC obtenidos fueron insolubles en agua, lo cual, facilitó la etapa de lavados y filtrados, de la misma.

Se obtuvieron películas delgadas semitraslúcidas en las reacciones de oxidación secuencial sobre la celulosa proveniente de *Megathyrsus maximus* y celulosa comercial (referencia), empleando para ello metaperyodato de sodio y clorito de sodio, respectivamente.

El contenido de carboxilo en el 2,3 DCC fue de 2,6 mmol/g, independientemente de la fuente de la fuente de celulosa empleada.

Las películas de 2,3 DCC tuvieron estabilidad estructural y capacidad para absorber agua entre 35 y 55 veces su peso inicial seco, lo que las hace interesantes para dirigirlos a aplicaciones como material absorbente o en la elaboración de membranas biodegradables. Se propone que la película de 2,3 DCC está conformada por una matriz de celulosas carboxiladas nanométricas que agregan a las fibras de celulosa de tamaños micrométricos para formar una red tridimensional porosa.

Los termogramas de 2,3 DCC muestran dos transiciones térmicas, mientras que la celulosa solo una.

En el secado de 2,3 DCC se obtuvo un material con propiedades ópticas muy interesantes, como la reflexión de la luz, el cual, se denominó “escarcha de celulosa” con potencial para ser empleado como material abrillantador para superficies.

La microscopía óptica de luz polarizada evidenció la cristalinidad de las fibras que conforman la película de 2,3 DCC obtenidas.

Los materiales carboxilados de celulosa que se obtuvieron en esta investigación, tanto la carboximetilcelulosa, como el 2,3 DAC y el 2,3 DCC son productos que le dan valor a la propuesta de emplear la biomasa *Megathyrsus maximus*, como materia prima para la obtención de sustratos lignocelulósicos y sus derivados.

## REFERENCIAS

- 1.- Spanevello R. A., Suárez A. G. y Sarotti A. M. (2013). Fuentes alternativas de materia prima. *Educ. Quím.*, 24 (núm. extraordinario 1), 124-131. [https://doi.org/10.1016/S0187-893X\(13\)72505-9](https://doi.org/10.1016/S0187-893X(13)72505-9)
- 2.- Anastas, P. and Zimmerman J. (2016). The Molecular Basis of Sustainability. *Chem.* Published by Elsevier Inc., 1, 10–12. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chempr.2016.06.016>
- 3.- Anastas P. and Nicolas Eghbali (2010). Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.*, 39, 301–312. <https://doi.org/10.1039/B918763B>
- 4.- Kaza, S.; Yao, L.C.; Bhada-Tata, P.; Van Woerden, F. (2018). What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050. *Urban Development*; Washington, DC: World Bank. Consultado en <http://hdl.handle.net/10986/30317>.
- 5.- Saval S. (2012). Aprovechamiento de Residuos Agroindustriales: Pasado, Presente y Futuro. *BioTecnología*, 16, 2, 14-46. ISSN 0188-4786.
- 6.- Rosa María Dominguez-Espinosa, R. W.-C. (2002). Residuos agroindustriales como materia prima para la producción de compuestos químicos finos. *Tecnología, Ciencia, Educación*, 17, 2, 77-83. ISSN-e: 2444-2887.
- 7.- Stefanini L. (2017). Preparación de surfactantes a partir de moléculas plataforma derivadas de la biomasa, en presencia de catalizadores heterogéneos. *Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC)*. Tesis de máster. España.
- 8.- Chávez Oña, N. E. (2023). Aprovechamiento de los residuos orgánicos mediante Biorrefinerías. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central del Ecuador. Ecuador.
- 9.- Bhatnagar, R., Gupta, G., & Yadav, S. (2015). A review on composition and properties of banana fibers. *Cellulose*, 60, 65. ISSN 2229-5518
- 10.- Hokkanen, S., Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2016). A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water research*, 91, 156-173. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.008>

- 11.- Heinze T. y Liebert T. (2012). Celluloses and Polyoses/Hemicelluloses. In: Polymer Science: A Comprehensive Reference. Matyjaszewski K and Möller M (eds.) Vol 10, pp. 83–152. Amsterdam: Elsevier BV. ISBN 9780080878621
- 12.- Feng, X.; Xu, Z.; Masliyah, J. (2009). Biodegradable Polymer for Demulsification of Water-in-Bitumen Emulsions. *Energy & Fuel*, 23, 451–456. <https://doi.org/10.1021/ef800825n>
- 13.- Feng, X.; Mussone, P.; Gao, S.; Wang, S.; Wu, S.; Masliyah, J.; Xu, Z. (2010). Mechanistic Study on Demulsification of Water-in-Diluted Bitumen Emulsions by Ethylcellulose. *Langmuir*, 26(5), 3050–3057. <https://doi.org/10.1021/la9029563>
- 14.- Feng, X.; Wang, S.; Hou, J.; Wang, J.; Cepuch, C.; Masliyah, J.; Xu, Z. (2011). Effect of Hydroxyl Content and Molecular Weight of Biodegradable Ethylcellulose on Demulsification of Water-in-Diluted Bitumen Emulsions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 6347–6354. <https://doi.org/10.1021/ie102071q>
- 15.- Hou, J.; Feng, X.; Masliyah, J.; Xu, Z. (2012). Understanding Interfacial Behavior of Ethylcellulose at the Water–Diluted Bitumen Interface. *Energy & Fuels*, 26, 1740–1745. <https://doi.org/10.1021/ef201722y>
- 16.- Dai, S. S.; Ye, L.; Huang, R. H. (2006). A study on the solution behavior of IPBC hydrophobically-modified hydroxyethyl cellulose. *J. Appl. Polym. Sci.* 100, 2824–2831. <https://doi.org/10.1002/app.23743>
- 17.- Saito, T., & Isogai, A. (2005). Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO-mediated system. *Carbohydrate Polymers*, 61(2), 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.04.009>
- 18.- Dias, G. J., Peplow, P. V., & Teixeira, F. (2003). Osseous regeneration in the presence of oxidized cellulose and collagen. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 14, 739–745. <https://doi.org/10.1023/A:1025076002948>
- 19.- Qi, Y., Guo, Y., Liza, A. A., Yang, G., Sipponen, M. H., Guo, J., & Li, H. (2023)..- Nanocellulose: a review on preparation routes and applications in functional materials. *Cellulose*, 30(7), 4115–4147. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05169-w>

- 20.- Nasution, R. B., & Simanungkalit, R. C. (2023). Utilization of Carboxymethyl Cellulose (CMC) from Coconut Coir Waste (*Cocos nucifera*) as a Stabilizer in Red Bean (*Phaseolus vulgaris* L) Vegetable Milk. *Journal of Chemical Natural Resources*, 5(1), 26-34. <https://doi.org/10.32734/jcnar.v5i1.11988>
- 21.- Akter, M., Bhattacharjee, M., Dhar, A. K., Rahman, F. B. A., Haque, S., Rashid, T. U., & Kabir, S. F. (2021). Cellulose-based hydrogels for wastewater treatment: A concise review. *Gels*, 7(1), 30. <https://doi.org/10.3390/gels7010030>
- 22.- Saberi Riseh, R., Gholizadeh Vazvani, M., Hassanisaadi, M., & Skorik, Y. A. (2023). Micro-/nano-carboxymethyl cellulose as a promising biopolymer with prospects in the agriculture sector: a review. *Polymers*, 15(2), 440. <https://doi.org/10.3390/polym15020440>
- 23.- Hollabaugh, C. B., Burt, L. H., & Walsh, A. P. (1945). Carboxymethylcellulose. Uses and applications. *Industrial & Engineering Chemistry*, 37(10), 943-947. <https://doi.org/10.1021/ie50430a015>
- 24.- Domb, A. J., Kost, J., & Wiseman, D. (Eds.). (1998). *Handbook of biodegradable polymers* (Vol. 7). CRC press. ISSN 1058-241X
- 25.- Liimatainen, H., Visanko, M., Sirviö, J. A., Hormi, O. E. O., y Niinimaki, J. (2012). Enhancement of the nanofibrillation of wood cellulose through sequential periodate-chlorite oxidation. *Biomacromolecules*.13(5), 1592–1597. <https://doi.org/10.1021/bm300319m>
- 26.- Höglund, E. (2015). Production of dialdehyde cellulose and periodate regeneration: Towards feasible oxidation processes. Tesis en PhD, Karlstad University, Suecia. Consultado en: <https://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A860429&dswid=3582>
- 27.- Fraile, J. (2020). Diseño y prefactibilidad de un proceso de recuperación de peryodato de sodio en síntesis de celulosa dialdehído. Universidad del Bío-Bío. Chile. Consultado en: <http://repobib.ubiobio.cl/jspui/handle/123456789/3751>
- 28.- Bolívar, D. & Velásquez S. (2013). Producción de alquíl poliglucosa a partir de almidón y sacarosa. Proyecto de Investigación de Ingeniería, Universidad EAFIT (Escuela de Administración, Finanzas e Instituto Tecnológico), Colombia. Consultado en: <https://repository.eafit.edu.co/handle/10784/8332>

- 29.- Suopajarvi T., Liimatainen H., Hormi O., Niinimaki J. (2013). Coagulation-flocculation treatment of municipal wastewater based on anionized nanocelluloses. *Chemical Engineering Journal*. 231 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.010>
- 30.- Antonio R., Ramos C., Garcia R., Sandoval G. y Arellano L. (2014). Gel de carboximetilcelulosa (CMC) a partir del bagazo de piña. *Ciencias de la Ingeniería y Tecnología, Handbook*. ECORFAN., Valle de Santiago, Guanajuato. ISBN 978-607-8324-24-8
- 31.- He, X., Wu, S., Fu, D., & Ni, J. (2009). Preparation of sodium carboxymethyl cellulose from paper sludge. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 84(3), 427-434.
- 32.- Zhang Z. (2013). Chemical functionalization of nanofibrillated cellulose by alkoxy silanes: application to the elaboration of composites and foams. *Tesis Doctoral. Université Sciences et Technologies. Bordeaux I. Consultado en* <https://theses.hal.science/tel-00952026>
- 33.- Bryan, K., y Surrey, W. (2003). Megathyrsus, a new generic name for panicum subgenus megathyrsus. *Austrobaileya*, 6, 571–5743. Consultado en <https://www.jstor.org/stable/41739005>
- 34.- Alvarez Perdomo, G. R.; Vargas Burgos, J. C.; Franco Cedeño, F. J.; Alvarez Perdomo, P. E.; Samaniego Armijos, M. C.; Moreno Montalván, P. A.; Chacón Marcheco, E.; García Martínez, A. R.; Arana Manjarres, R. S. y Ramírez de la Ribera, J. L. (2016). Rendimiento y calidad del pasto *Megathyrsus maximus* fertilizado con residuos líquidos de cerdo. *REDVET. Revista Electrónica de Veterinaria*, 17(6), 1-9. - ISSN 1695-7504
- 35.- Aristegui, M. J. C., Murillo, R. A. L., Coronel, A. L. E., & Garaicoa, D. A. R. (2021). Producción y composición química de *Megathyrsus maximus* cultivares Tanzania y Mombasa bajo condiciones del subtrópico ecuatoriano. *Ciencia Latina Revista Científica Multidisciplinaria*, 5(4), 6427-6443. [https://doi.org/10.37811/cl\\_rcm.v5i4.777](https://doi.org/10.37811/cl_rcm.v5i4.777)
- 36.- Cabrera D., Sobrero M., Chaila S. y Pece M., (2015). Germinación y emergencia de *Megathyrsus* VAR. *maximus*, Planta Daninha, Viçosa-MG, 33, 4, 664. <https://doi.org/10.1590/S0100-83582015000400004>

37.- Guevara E. y Espinoza F. (2012). Nuevos materiales forrajeros para la producción de leche y carne en las sabanas de Venezuela. Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas (INIA) Anzoátegui-Centro Nacional de Investigaciones Agropecuarias (CENIAP), Maracay. 57-144. Consultado en: chrome-extension://efaidnbmnnibpcajpcglclefindmkaj/http://www.avpa.ula.ve/eventos/ii\_simposio\_pastca2006/13.pdf

38.- Ríos J. V., Santiago O. M. A., Barrera-Martínez I., Álvarez V. P., 1 Carrillo L. P., José Amador Honorato S. J. A. (2021). Characterization of mombaza grass as raw material to produce bioethanol. Revista Mexicana Ciencias Agrícolas, 12, 2. <https://doi.org/10.29312/remexca.v12i2.2441>

39.- Figueiredo, J., Ismael, M., Anjo, C., & Duarte, A. (2010). Cellulose and derivatives from wood and fibers as renewable sources of raw materials. Topics in Current Chemistry, 294, 117–128. [https://doi.org/10.1007/128\\_2010\\_88](https://doi.org/10.1007/128_2010_88)

40.- Sun, X., Sun, R., Su, Y. y J. Sun. y M. Wada (2004). Comparative study of crude and purified cellulose from wheat straw. J. Agric. Food Chem., 52: 839-847. <https://doi.org/10.1021/jf0349230>

41.- Zuluaga, R.; Putaux, J. L.; Restrepo, A.; Mondragon, I. y Gañán, P. (2007). Cellulose microfibrils from banana farming residues: isolation and characterization. Cellulose. 14, 6, pp 585–592. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9118-z>

42.- Baker, A., Helbert, W. Sugiyama, J. y M. Miles (1997). High-Resolution Atomic Force Microscopy of Native Valonia Cellulose I Microcrystals. J. Struct. Biol., 119: 129-138. <https://doi.org/10.1006/jsb.1997.3866>

43.- Jung, J., Park, J. y H. Chang (2005). Bacterial cellulose production by *Glyconacetobacter hansenii* in an agitated culture without living non-cellulose producing cells. Enzyme Microb. Tech., 37: 347-354. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.02.019>

44.- Heinze T., El Seoud O.A. y Koschella A. (2018). Production and Characteristics of Cellulose from Different Sources. In: Cellulose Derivatives. Springer Series on Polymer and Composite Materials. Springer, Cham. 1-18. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-73168-1\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-73168-1_1)

- 45.- Pérez, S. y Mazeau, K. (2005). Conformations, structures and morphologies of celluloses. In Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility; Dumitriu, S. Ed.; Marcel Dekker: New York, Vol. 1, p 41. ISBN 1420030825
- 46.- Klemm D., Heublein B., Fink H-P. y Bohn A. (2005). Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew Chem Int Ed*;44:3358–93. A review on the current knowledge in the structure and chemistry of cellulose, and in the development of related materials for a wide range of applications. <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>
- 47.- Morales S. (2015). Hidrólisis ácida de celulosa y biomasa lignocelulósica asistida con líquidos iónicos. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. España. Consultado en <http://hdl.handle.net/10261/132717>
- 48.- León-Fernández, V., Rieumont-Briones, J., Bordallo-López, E., López-Hernández, O. D., y García-Peña, C. M. (2014). Mecanismo de liberación de diclofenaco a partir de un copolímero entérico base celulosa. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 45(1), 096-0101.
- 49.- Nishiyama Y., Langan P. y Chanzy H. (2002). Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose I $\beta$  from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 9074–9082. <https://doi.org/10.1021/ja0257319>
- 50.- Nishiyama Y., Sugiyama J., Chanzy H. y Langan P. (2003). Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose I $\alpha$  from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction. *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 14300–14306. <https://doi.org/10.1021/ja037055w>
- 51.- Tashiro, K. y Kobayashi, M. (1991). Theoretical evaluation of three-dimensional elastic constants of native and regenerated celluloses: role of hydrogen bonds. *Polymer*. 32, 1516-1526. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(91\)90435-L](https://doi.org/10.1016/0032-3861(91)90435-L)
- 52.- Carreño, S., y Murcia, L. (2005). Obtención de acetato de celulosa a partir de residuos celulósicos postconsumo. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia, 8-20.
- 53.- Adam S. Gross, Alexis T. Bell y Jhih-Wei Chu. (2012). Entropy of cellulose dissolution in water and in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolim chloride. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, 8425–8430. <https://doi.org/10.1039/C2CP40417F>



- 64.- Xuejuan Jia, Yingwen Chen, Chong Shi, Yangfan Ye, Peng Wang, Xiaoxiong Zeng, y Tao Wu (2013). Preparation and Characterization of Cellulose Regenerated from Phosphoric Acid. *J. Agric. Food Chem.* 61 (50), pp 12405–12414. <https://doi.org/10.1021/jf4042358>
- 65.- Rinaudo M. y Reguant J. (2000). Polysaccharide derivatives. Natural Polymers and Agrofibres Composites, 15-39.
- 66.- Gabriel L., Tied A. y Heinze T. (2020). Carboxymethylation of polysaccharides – A comparative study cellulose chemistry and technology. *Cellulose Chem. Technol.*, 54 (9-10), 835-844. DOI:[10.35812/cellulosechemtechnol.2020.54.82](https://doi.org/10.35812/cellulosechemtechnol.2020.54.82)
- 67.- Brandt, L. (1986). Cellulose Ethers. *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry* Vol A5. Gerhartz, W. De. VCH, Weneim-NewYork, 461-487.
- 68.- Wang, Y., Pillai, P. K. S., y Nickerson, M. T. (2019). Effect of molecular mass and degree of substitution of carboxymethyl cellulose on the formation electrostatic complexes with lentil protein isolate. *Food Research International*, 126, 108652. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108652>
- 69.- Ullmann's. Enciclopedia Química Industrial, 7ma Edición, 2004.
- 70.- World Trade Organization (2018). Disponible en: [https://www.wto.org/spanish/tratop\\_s/tariffs\\_s/tariff\\_data\\_s.htm](https://www.wto.org/spanish/tratop_s/tariffs_s/tariff_data_s.htm).
- 71.- Kundu, R., Mahada, P., Chhirang, B., y Das, B. (2022). Cellulose hydrogels: Green and sustainable soft biomaterials. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 100252. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100252>
- 72.- Kunze, J., Ebert, A., y Fink, P. (2000). Characterization of cellulose and cellulose ethers by means of  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. *Cellulose Chemistry and Technology*. 34, 21-34.
- 73.- Mark, H. F., Othmer, D. F., Overberger, C. G., y Seaborg, G. T. (1985). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol 5. A Wiley Interscience Publication.

- 74.- Dolz, M., Bugaj, J., Pellicer, J., Hernández, M., y Górecki, M. (1997). Thixotropy of High Viscous Sodium (Carboxymethyl) cellulose Hydrogels. *Journal of Pharmaceutical Science*. 86, 11, 1283-1287. <https://doi.org/10.1021/jf970075+>
- 75.- Just, E. K., y Majewicz, T. G. (1985). Cellulose ethers. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Vol. 3. Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberg, C. G. y Menges, G. John Wiley and Sons. New York, 226-269.
- 76.- Barba, C., Montané D., Rinaudo, M., y Farriol, X. (2002). Synthesis and Characterization of Carboxymethylcelluloses (CMC) From Non-Wood Fibers II. (Rheological behavior of CMC in aqueous solutions). *Cellulose*. 9, 327-335. <https://doi.org/10.1023/A:1021136626028>
- 77.- Spasojevic, L., Majdanac, L., Petrovic, S., y Hrabar, J. (1997). Optimization of carboxymethylcellulose production. *Cellulose Chemistry and Technology*, 31,5-6, 297-308. Consultado en [https://hdl.handle.net/21.15107/rctb\\_technorep\\_127](https://hdl.handle.net/21.15107/rctb_technorep_127)
- 78.- Zhang, J., Li, Dongli., Zhang, X., y Shi, Y. (1993). Solvent effect on carboxymethylation of cellulose. Note. *Journal of Applied Polymer Science*, 49, 741-746. <https://doi.org/10.1002/app.1993.070490420>
- 79.- Baird, G., y Speicher, J. (1968) Carboxymethylcellulose. En: *Water Soluble Resins*. Ed. Davidson, R. New York/London. Capítulo 5. pp. 91-108.
- 80.- Greenway, T. (1994) Water-Soluble Cellulose Derivatives and their Commercial Use. En: *Cellulosic Polymers, Blends and composit es*. Ed. Gilbert, R. Hanser Publishers. Viena/New York. 173-188.
- 81.- Lu, Z., y Zhou, X. (2000). The waterproofing characteristics of polymer sodium carboxymethyl-cellulose. *Cement and Concrete Research*. 30, 227-231. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00233-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00233-1)
- 82.- Taylor, R., and Wolsky, B. (1970). Atlantic Richfield Co. U.S. Patent 3,590,001.
- 83.- Yzquierdo, F., Moan, M., Carreau, P.J., y Tanguy, P. (1999). Nonlinear viscoelastic behavior of paper coating colors. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. 14, 37-47. <https://doi.org/10.3183/npprj-1999-14-01-p037-047>

- 84.- Kök, F., Arica, Y., Gencer, O., Abak, K., y Hasirci, V. (1999). Controlled release of aldicarb from carboxymethylcellulose microspheres: in vitro and field applications. *Pesticide Science.* 55, 1194-1202. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9063\(199912\)55:12<1194::AID-PS79>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9063(199912)55:12<1194::AID-PS79>3.0.CO;2-H)
- 85.- Neeta, J., y Rani, J. (1997). Studies on wood-to-wood bonding adhesives based on natural rubber latex. *Journal of Adhesion Science and Technology.* 11, 225-232. <https://doi.org/10.1163/156856197X00327>
- 86.- Hebeish, A., Kantouch, A., y Soliman, F. (1978). Studies on partial carboxymethylated cotton. VI. Behaviour of partially carboxymethylated cotton towards bleaching, dyeing and easy care finishing. *Cellulose Chemistry and Technology.* 12, 301-315.
- 87.- Barbesta, F., Bousfield, D., y Rigdahl, M. (2001) Modeling of rheological properties of coating colors. *Journal of Rheology.* 45 (1). (pp. 139-160). <https://doi.org/10.1122/1.1332788>
- 88.- Sauber, C.A., and Ruper, L.E. (1976). U.S. Patent 3,954,628. Preparation of sea water muds useful for earth drilling operation.
- 89.- Saito, T., y Isogai, A. (2006). Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* 289(1-3), 219-225. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.04.038>
- 90.- Dias, G. J., Peplow, P. V., y Teixeira, F. (2003). Osseous regeneration in the presence of oxidized cellulose and collagen. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine,* 14, 739-745. <https://doi.org/10.1023/A:1025076002948>
- 91.- Abdul Khalil, H. P. S., Davoudpour, Y., Islam, Md. N., Mustapha, A., Sudesh, K., Dungani, R., Jawaad M. (2014) Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymer,* 99, 649-665. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.069>
- 92.- Coseri, S., Biliuta G., Simionescu B., Stana-Kleinschek. K., Ribitsch V., Harabagiu, V. (2013). Oxidized cellulose - Survey of the most recent achievements. *Carbohydrate Polymers,* 93(1), 207-215. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.03.086>

- 93.- Calvini, P., Gorassini, A., Luciano, G., & Franceschi, E. (2006). FTIR and WAXS analysis of periodate oxycellulose: Evidence for a cluster mechanism of oxidation. *Vibrational Spectroscopy*, 40, 177–183. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2005.08.004>
- 94.- Fras, L., Johansson, L.-S., Stenius, P., Laine, J., Stana-Kleinschek, K., & Ribitsch, V. (2005). Analysis of the oxidation of cellulose fibers by titration and XPS. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 260, 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.01.035>
- 95.- Zimnitski, D. S., Yurkshtovich, T. L., & Bychkovsky, P. M. (2004). Synthesis and characterization of oxidized cellulose. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42, 4785–4791. <https://doi.org/10.1002/pola.20302>
- 96.- Biliuta, G., Fras, L., Strnad, S., Harabagiu, V., & Coseri, S. (2010). Oxidation of cellulose fibers mediated by nonpersistent nitroxyl radicals. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48, 4790–4799. <https://doi.org/10.1002/pola.24270>
- 97.- Kato, Y., Kaminaga, J., Matsuo, R., & Isogai, A. (2004). TEMPO-mediated oxidation of chitin, regenerated chitin and N-acetylated chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 58, 4, 421–426. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.08.011>
- 98.- Coseri, S., Nistor, G., Fras, L., Strnad, S., Harabagiu, V., & Simionescu, B. C. (2009). Mild and selective oxidation of cellulose fibers in the presence of Nhydroxyphthalimide. *Biomacromolecules*, 10, 2294–2299. <https://doi.org/10.1021/bm9004854>
- 99.- Butrim, S. M., Bil'dyukevich, T. D., Butrim, N. S., & Yurkshtovich, T. L. (2007). Structural modification of potato starch by solutions of nitrogen (IV) oxide in CCl<sub>4</sub>. *Chemistry of Natural Compounds*, 43, 302–305. <https://doi.org/10.1007/s10600-007-0110-5>
- 100.- Painter, T. J. (1977). Preparation and periodate oxidation of C-6-oxycellulose: Conformational interpretation of hemiacetal stability. *Carbohydrate Research*, 55, 95–103. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)84446-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)84446-8)

- 101.- Johansson, E. E., & Lind, J. (2005). Free radical mediated cellulose degradation during high consistency ozonation. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 25, 171–186. <https://doi.org/10.1080/02773810500191773>
- 102.- Manhas, M. S., Mohammed, F., & Khan, Z. (2007). A kinetic study of oxidation of  $\beta$ -cyclodextrin by permanganate in aqueous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 295, 165–171. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.08.048>
- 103.- Borisov, I. M., Shirokova, E. N., Mudarisova, R. Kh., Muslukhov, R. R., Zimin Yu, S., Medvedeva, S. A., et al. (2004). Kinetics of oxidation of an arabinogalactan from larch (*Larix sibirica* L.) in an aqueous medium in the presence of hydrogen peroxide. *Russian Chemical Bulletin*, 53, 318–324. <https://doi.org/10.1023/B:RUCB.0000030804.76265.60>
- 104.- Painter, T. J. (1988). Control of depolymerisation during the preparation of reduced dialdehyde cellulose. *Carbohydr. Res.* 179, 259. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(88\)84123-5](https://doi.org/10.1016/0008-6215(88)84123-5)
- 105.- Morooka, T.; Norimoto, N.; Yamada, T. (1989). Periodate oxidation of cellulose by homogeneous reaction. *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, 849. <https://doi.org/10.1002/app.1989.070380508>
- 106.- Liebert, T. (2010). Cellulose solvents—remarkable history, bright future. In *Cellulose solvents: for analysis, shaping and chemical modification*. American Chemical Society. pp. 3-54. <https://doi.org/10.1021/bk-2010-1033.ch001>
- 107.- Pérez, S. y Mazeau, K. (2005). Conformations, structures, and morphologies of celluloses. In *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*; Dumitriu, S. Ed.; Marcel Dekker: New York, Vol. 2 p 41. <https://doi.org/10.1201/9781420030822.ch2>
- 108.- Sirvio, J., Hyvakko, U., Liimatainen, H., Niinimaki, J., y Hormi, O. (2011). Periodate oxidation of cellulose at elevated temperatures using metal salts as cellulose activators. *Carbohydrate Polymers*, 83(3), 1293–1297. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.09.036>
- 109.- Fraile E. (2020). Diseño y prefactibilidad de un proceso de recuperación de peryodato de sodio en síntesis de celulosa dialdehído. Universidad del Bío-Bío. Chile. Consultado en: <http://repobib.ubiobio.cl/jspui/handle/123456789/3751>

- 110.- Dalei, G., Das, S. y Pradhan, M. (2022). Dialdehyde cellulose as a niche material for versatile applications: an overview. *Cellulose* 29, 5429–5461. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04619-1>
- 111.- Suopajarvi T., Liimatainen H., Hormi O., Niinimaki J. (2013). Coagulation-flocculation treatment of municipal wastewater based on anionized nanocelluloses. *Chemical Engineering Journal*. 231 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.010>
- 111.- Kramar, A., Ivanovska, A., & Kostić, M. (2021). Regenerated cellulose fiber functionalization by two-step oxidation using sodium periodate and sodium chlorite—Impact on the structure and sorption properties. *Fibers and Polymers*, 22(8), 2177-2186. <https://doi.org/10.1007/s12221-021-0996-8>
- 112.- Liimatainen, H., Visanko, M., Sirviö, J. A., Hormi, O. E. O., y Niinimaki, J. (2012). Enhancement of the nanofibrillation of wood cellulose through sequential periodate-chlorite oxidation. *Biomacromolecules*. 13(5), 1592–1597. <https://doi.org/10.1021/bm300319m>
- 113.- Minmunin, J., Limpitipanich, P., y Promwungkwa, A. (2015). Delignification of elephant grass for production of cellulosic intermediate. *Energy Procedia*, 79, 220-225. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.11.468>
- 114.- Rodríguez O. Luis M. (2007). Estudio del proceso de obtención de celulosa a partir del MM (*panicum virgatum*), a nivel de planta piloto, utilizando un extractor Soxhlet. TEG. FACYT. Universidad de Carabobo. Venezuela.
- 115.- Carrero, M. (2013). Factores que afectan la transformación de biomasa en bioetanol. *Ingeniería y Sociedad UC*. Vol. 8, No 1 p. 53-60.
- 116.- Castillo, V. y Núñez, M. (2008). Evaluación de la factibilidad técnico-económica de una planta para producir celulosa a partir de la masa foliar del MM y del Jacinto de agua. TEG. Universidad de Carabobo. Venezuela.
- 117.- Moreno, N. (2007). Obtención de acetato de celulosa a partir de la masa foliar del Jacinto de agua (*Eichornia crassipes*) proveniente del Lago de Valencia. TEG. Facultad de Ingeniería. Universidad de Carabobo. Venezuela.

- 118.- Canche G., De los Santos J., y col. (2005). Obtención de Celulosa a Partir de los Desechos Agrícolas del Banano. TEG. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642005000100012>
- 119.- He X., Wu S., Fua D. y Nia J. (2009). Preparation of sodium carboxymethyl cellulose from paper sludge. *J Chem Technol Biotechnol*; 84: 427–434.  
<https://doi.org/10.1002/jctb.2057>
- 120.- Terán E. y Escalera R. (2007). Obtención de carboximetilcelulosa a partir de linter de algodón. *Investigación & Desarrollo*, No. 7, Vol. 1: 100 – 113. Consultado en <https://www.upb.edu/revista-investigacion-desarrollo/index.php?id/article/view/100>
- 121.- Varma, A. J., Kulkarni, M. P. (2002). Oxidation of cellulose under controlled conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 77(1), 25-27.  
[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00073-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00073-3)
- 122.- Zhang, J., Jiang N., Elder, T., Ragauskas, A. (2007). Oxidation and sulfonation of cellulosics. Springer Science Business Media B.V. 15(3), 489–496.  
<https://doi.org/10.1007/s10570-007-9193-1>
- 123.- TAPPI- 203.(1999). Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp.
- 124.- ASTM D 1439-72. (2003). Standard Test Methods for Sodium Carboxymethylcellulose.
- 125.- Yang, H., Alam, M. N., & Van de Ven, T. G. (2013). Highly charged nanocrystalline cellulose and dicarboxylated cellulose from periodate and chlorite oxidized cellulose fibers. *Cellulose*, 20, 1865-1875. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-9966-7>
- 126.- Zhao, H., y Heindel, N. D. (1991). Determination of degree of substitution of formyl groups in polyaldehyde dextran by the hydroxylamine hydrochloride method. *Pharmaceutical research*, 8, 400-402. <https://doi.org/10.1023/A:1015866104055>
- 127.- Kim U-J., Wada M., Kuga S. (2004). Solubilization of dialdehyde cellulose by hot water. *Carbohydrate Polymers*, 56, 7–10. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2003.10.013>
- 128.- Wang, J., Han, X., Wu, W., Wang, X., Ding, L., Wang, Y., Li S., Hu J., Yang W., Zhang C., Jiang, S. (2023). Oxidation of cellulose molecules toward delignified

oxidated hot-pressed wood with improved mechanical properties. International Journal of Biological Macromolecules, 231, 123343. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123343>

129.- Nadagouda M. N. y Varma R. S. (2007). Synthesis of Thermally Stable Carboxymethyl Cellulose/Metal Biodegradable Nanocomposites for Potential Biological Applications Biomacromolecules, 8, 2762-2767. <https://doi.org/10.1021/bm700446p>

130.- Petridis D. y Bourlinos A. B. (2002). Shape fabrication of millimeter-sized metal-containing carboxymethyl cellulose hollow capsules. Chem. Commun. 2788–2789. <https://doi.org/10.1039/B208458A>

131.- Jiang, X., Yang, Z., Peng, Y., Han, B., Li, Z., Li, X., & Liu, W. (2016). Preparation, characterization and feasibility study of dialdehyde carboxymethyl cellulose as a novel crosslinking reagent. Carbohydrate polymers, 137, 632-641.

132.- González L., Martínez J. (2019). Formulación de plan de mejoramiento de tratamiento químico integral del sistema de clarificación de agua adhesivo. Universidad Distrital Francisco José de Caldas. Colombia

133.- Caldera Y, Oñate H., Rodríguez Y, Gutiérrez E. (2011). Eficiencia del sulfato de aluminio durante tratamientos de aguas residuales. Impacto Científico 6 N°2 244-256.

134.- Karnena, M.K., Saritha, V. (2021). Water Treatment by Green Coagulants—Nature at Rescue. In: Vaseashta, A., Maftei, C. (eds) Water Safety, Security and Sustainability. Advanced Sciences and Technologies for Security Applications. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-76008-3\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-030-76008-3_9)

135.- Gómez V., J., Galarza, G., Pérez, J., y Moran, C. (2021). Rendimiento de biomasa del pasto Saboya (*Megathyrsus maximus*) con relación a dos frecuencias de corte. Magazine de las ciencias. Revista de investigación e innovación. Vol. 6, N° 2, PP. 55-63

136.- Cerdas R. y Vallejos E. (2011). Disponibilidad de biomasa del pasto Guinea (*Megathyrsus maximus*) Tanzania con varias fuentes y dósis de nitrógeno en Guanacaste, Costa Rica. InterSedes: Revista de las Sedes Regionales, vol. XII, 23, pp. 32-44. Consultado en <https://revistas.ucr.ac.cr/index.php/intersedes/article/view/975>

137.- González, M., Pereira-Rojas, J., Villanueva, I., Agüero, B., Silva, I., Velasquez, I., Delgado B., Hernández J., Rodriguez G., Labrador H., Barros H., Pereira, J. (2022). Preparation and characterization of cellulose fibers from *Megathyrsus maximus*: Applications in its chemical derivatives. *Carbohydrate Polymers*, 296, 119918. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119918>

138.- Dominguez, A. (2017). Síntesis de una molécula con actividad interfacial partiendo de la celulosa extraída de la masa foliar del *Megathyrsus maximus* (MM). Estudio en diferentes medios de solventes. Obtenido de (Tesis pregrado) Universidad de Carabobo, Venezuela.

139.- Fortes, D., Valenciaga, D., García, C. R., García, M., Cruz, A. M., & Romero, A. (2016). Evaluación de tres variedades de *Megathyrsus maximus* en el período poco lluvioso. *Cuban Journal of Agricultural Science*, 50(1), 131-137.

140.- Milera Rodríguez, M., Alonso Amaro, O., Machado Martínez, H. C., & Machado Castro, R. L. (2017). *Megathyrsus maximus*. Resultados científicos y potencialidades ante el cambio climático en el trópico. *Avances en Investigación Agropecuaria*, 21(3).

141.- Pilco Herrera, L. J. (2017). Comportamiento agronómico y composición química de variedades de Bruchiarias y *Megathyrsus maximus*" (Bachelor's thesis, Ecuador: La Maná: Universidad Técnica de Cotopaxi; Facultad de Ciencias Agropecuarias y Recursos Naturales; Carrera de Ingeniería Agronómica).

142.- Homen, M., Entrena, I., Arriojas, L., & Ramia, M. (2010). Biomasa y valor nutritivo del pasto Guinea *Megathyrsus maximus* (Jacq.) BK Simon & SWL Jacobs. 'Gamelote en diferentes períodos del año en la zona de bosque húmedo tropical, Barlovento, estado Miranda. *Zootecnia Tropical*, 28(2), 255-266.

143.- Cadoche L. y López G. D. (1989) Assessment of size reduction as a preliminary step in the production of ethanol from lignocellulosic wastes. *Biological Wastes*. 30: 153-157. [https://doi.org/10.1016/0269-7483\(89\)90069-4](https://doi.org/10.1016/0269-7483(89)90069-4)

144.- Yang, U. M. y Fujita, H. (1997). Changes in grass lipid fractions and fatty acid composition attributed to hay making. *Japanese Journal of Grassland Science*, 42(4), 289-293. <https://doi.org/10.14941/grass.42.289>

- 145.- Carvajal-Tapia J.I., Barahona-Rosales R., Castro-Montoya J., Arango J. y Vivas-Quila N.J. (2023). Nutritional and biomass evaluation of a *Megathyrsus maximus* collection in a dry tropical climate in Colombia Tropical Grasslands-Forrajes Tropicales Vol. 11(1):11–21. [https://doi.org/10.17138/tgft\(11\)11-21](https://doi.org/10.17138/tgft(11)11-21)
- 146.- Milera Rodríguez, M., Alonso Amaro, O., Machado Martínez, H. C., & Machado Castro, R. L. (2017). *Megathyrsus maximus*. Resultados científicos y potencialidades ante el cambio climático en el trópico. Avances en Investigación Agropecuaria, 21(3).
- 147.- Kumoro, A. C., Wardhani, D. H., Retnowati, D. S., Haryani, K., Yustika, S., & Fajar, T. A. (2021). Extraction of essential oil from ultrasound pre-treated citronella grass (*cymbopogon Nardus*) leaves by hydro-distillation method. Chemical Engineering Transactions, 87, 643-648. <https://doi.org/10.3303/CET2187108>
- 148.- Barragán-Hernández, W. A., y Cajas-Girón PhD, Y. S. (2019). Cambios bromatológicos y estructurales en *Megathyrsus maximus* bajo cuatro arreglos silvopastoriles. Ciencia y Tecnología Agropecuaria, 20(2), 231-258. COLOMBIA
- 149.- López-Herrera, M., Rojas-Bourrillon, A., & Briceño-Arguedas, E. (2019). Sustitución of *Megathyrsus maximus* grass by square guineo and urea in silage mixtures. Agronomía Mesoamericana, 30(1), 179-194. Costa rica
- 150.- Gómez V., J., Galarza, G., Pérez, J., y Moran, C. (2021). Rendimiento de biomasa del pasto Saboya (*Megathyrsus maximus*) con relación a dos frecuencias de corte. Magazine de las ciencias. Revista de investigación e innovación. Vol. 6, N° 2, PP. 55-63
- 151.- Homen, M., Entrena, I., Arriojas, L., & Ramia, M. (2010). Biomasa y valor nutritivo del pasto Guinea *Megathyrsus maximus* (Jacq.) BK Simon & SWL Jacobs. 'Gamelote en diferentes períodos del año en la zona de bosque húmedo tropical, Barlovento, estado Miranda. Zootecnia Tropical, 28(2), 255-266.
- 152.- Oh SY, Yoo D I., Shin Y, Kim H. C., Kim H. Y., Chung Y. S., Park W. H., Youk J. H. (2005a) Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. Carbohydr Res 340:2376–2391. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2005.08.007>

- 153.- Xiang Q., Lee Y., Pettersson P., y Torget R. (2003). Heterogeneous Aspects of Acid Hydrolysis of  $\alpha$ -Cellulose. *Applied Biochemistry and Biotechnology* Vol. 105–108. [https://doi.org/10.1007/978-1-4612-0057-4\\_42](https://doi.org/10.1007/978-1-4612-0057-4_42)
- 154.- Joseph, B., Sagarika, V. K., Sabu, C., Kalarikkal, N., Thomas, S. (2020). Cellulose nanocomposites: Fabrication and biomedical applications. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 5(4), 223-237. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2020.10.001>
- 155.- Reddy, K., Maheswari, C., Dhlamini, M., Mothudi, B., Kommula, V., Zhang, J., Zhang, J., y Rajulu, A. (2018). Extraction and characterization of cellulose single fibers from native african Napier grass. *Carbohydrate Polymers*, 188, 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.110>
- 156.- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., y Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86, 1781-1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>
- 157.- Morán JI, Alvarez VA, Cyras VP, Vázquez A (2008) Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose* 15:149–159. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9145-9>
- 158.- Fan, M., Dai, D., y Huang, B. (2012). Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres. *Fourier transform: materials analysis*, 3, 45-68. ISBN 9535105949
- 159.- Oh SY, Yoo D I., Shin Y, Seo G (2005b) FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. *Carbohydr Res* 340:417–428. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2004.11.027>
- 160.- Poletto M, Ornaghi Júnior HL, Zattera AJ (2014) Native cellulose: Structure, characterization and thermal properties. *Materials (Basel)* 7:6105–6119. <https://doi.org/10.3390/ma7096105>
- 161.- Coates J. (2000). Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry* R.A. Meyers (Ed.). pp. 10815–10837
- 162.- Cichosz S., Masek A. Dems-Rudnicka K. (2022) Original study on mathematical models for analysis of cellulose water content from absorbance/ wavenumber shifts in ATR

FT-IR spectrum. *Scientific Reports* 12(1):19739. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-24097-6>

163.- Joshi G., Naithani S., Varshney V. K., Bisht S., Rana V., Guta P.K. (2015). Synthesis and characterization of carboxymethylcellulose from office wastepaper: A greener approach towards waste management. *WasteManagement*. 38. 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.11.015>

164.- Fan, Q. G., Lewis, D. M., & Tapley, K. N. (2001). Characterization of cellulose aldehyde using Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 1195–1202. <https://doi.org/10.1002/app.1953>

165.- Gal'braikh, L. S., & Rogovin, Z. A. (1971). Derivatives of cellulose. In N. M. Bikales, & L. Segal (Eds.), *Cellulose and cellulose derivatives*. New York: Wiley/Interscience.

166.- Mester, L. (1955). The formation reaction in proving the structure of periodate oxidized polysaccharides. *Journal of the American Chemical Society*. 77, 5452–5453. <https://doi.org/10.1021/ja01625a097>

167.- Yuen SN, Choi SM, Phillips DL, Ma CY (2009) Raman and FTIR spectroscopic study of carboxymethylated nonstarch polysaccharides. *Food Chem*. 114.1091–1098. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.10.053>

168.- Keshk SMAS (2008) Homogenous reactions of cellulose from different natural sources. *Carbohydrate Polymers*. 74. 942–945. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.05.022>

169.- Barbucci, R., Magnani, A., & Consumi, M. (2000) Swelling behavior of carboxymethylcellulose hydrogels in relation to cross-linking, pH, and charge density. *Macromolecules*. 33.7475–7480. <https://doi.org/10.1021/ma0007029>

170.- Yang H., Shen L., Bu H., Li G. (2019). Stable and biocompatible hydrogel composites based on collagen and dialdehyde carboxymethyl cellulose in a biphasic solvent system. *Carbohydrate Polymers*, 222, 114974

- 171.- Li, S. S., Song, Y. L., Yang, H. R., An, Q. D., Xiao, Z. Y., & Zhai, S. R. (2020). Carboxymethyl cellulose-based cryogels for efficient heavy metal capture: Aluminum-mediated assembly process and sorption mechanism. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 3275-3286.
- 172.- Gericke, M., Trygg, J., y Fardim, P. (2013). Functional cellulose beads: preparation, characterization, and applications. *Chemical reviews*, 113(7), 4812-4836. <https://doi.org/10.1021/cr300242j>
- 173.- Maekawa, E., y Koshijima, T. (1984). Properties of 2, 3-dicarboxy cellulose combined with various metallic ions. *Journal of Applied Polymer Science*. 29(7). 2289-2297. <https://doi.org/10.1002/app.1984.070290705>
- 174.- Aoudi, B., Boluk, Y., & El-Din, M. G. (2022). Recent advances and future perspective on nanocellulose-based materials in diverse water treatment applications. *Science of The Total Environment*, 843, 156903. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156903>

## APÉNDICES

### A1. DETERMINACIÓN DEL GRADO DE SUSTITUCIÓN DE LAS CARBOXIMETILCELULOSAS

Tabla A1.1 Titulación potenciométrica y conductimétrica de carboximetilcelulosa de celulosa comercial (CMC4-SA)

V NaOH (mL)	pH	Conductividad (uS/cm)	Conductividad corregida (uS/cm)
0,00	2,764	1352	1352
0,50	2,993	1225	1236
1,00	3,265	1139	1160
1,50	3,574	1101	1131
2,00	3,916	1097	1137
2,50	4,284	1111	1162
3,00	4,612	1124	1185
3,25	4,831	1131	1198
3,50	5,088	1136	1208
3,75	5,422	1137	1215
4,00	5,947	1134	1216
4,25	8,599	1136	1224
4,50	9,480	1210	1309
4,75	9,783	1299	1411
5,00	9,913	1366	1490
5,50	10,137	1530	1683
6,00	10,233	1680	1863
6,50	10,313	1824	2040
7,00	10,375	1975	2226
7,50	10,420	2110	2398
8,00	10,460	2250	2577

Tabla A1.2 Derivación de la Titulación potenciométrica de carboximetilcelulosa de celulosa comercial (CMC4-SA)

V NaOH (mL)	pH	ΔmL	ΔmpH	y1	ΔpH2	y2	Vmedio	Y1 IV	Y2 IV
0,00	2,764								
0,50	2,993	0,50	0,229	0,46	0,043	0,09	0,25	0,46	0,09
1,00	3,265	0,50	0,272	0,54	0,037	0,07	0,75	0,54	0,07
1,50	3,574	0,50	0,309	0,62	0,033	0,07	1,25	0,62	0,07
2,00	3,916	0,50	0,342	0,68	0,026	0,05	1,75	0,68	0,05
2,50	4,284	0,50	0,368	0,74	-0,040	-0,08	2,25	0,74	-0,08
3,00	4,612	0,50	0,328	0,66	-0,109	-0,22	2,75	0,66	-0,22
3,25	4,831	0,25	0,219	0,88	0,038	0,15	3,13	0,88	0,15
3,50	5,088	0,25	0,257	1,03	0,077	0,31	3,38	1,03	0,31
3,75	5,422	0,25	0,334	1,34	0,191	0,76	3,63	1,34	0,76
4,00	5,947	0,25	0,525	2,10	2,127	8,51	3,88	2,10	8,51
4,25	8,599	0,25	2,652	10,61	-1,771	-7,08	4,13	10,61	-7,08
4,50	9,480	0,25	0,881	3,52	-0,578	-2,31	4,38	3,52	-2,31
4,75	9,783	0,25	0,303	1,21	-0,173	-0,69	4,63	1,21	-0,69
5,00	9,913	0,25	0,130	0,52	0,094	0,38	4,88	0,52	0,38
5,50	10,137	0,50	0,224	0,45	-0,128	-0,26	5,25	0,45	-0,26
6,00	10,233	0,50	0,096	0,19	-0,016	-0,03	5,75	0,19	-0,03
6,50	10,313	0,50	0,080	0,16	-0,018	-0,04	6,25	0,16	-0,04
7,00	10,375	0,50	0,062	0,12	-0,017	-0,03	6,75	0,12	-0,03
7,50	10,420	0,50	0,045	0,09	-0,005	-0,01	7,25	0,09	-0,01
8,00	10,460	0,50	0,040	0,08	-0,040	-0,08	7,75	0,08	-0,08

Tabla A1.3 Titulación potenciométrica y conductimétrica de carboximetilcelulosa de celulosa de *Megathyrsus maximus* (CMC9-MM)

V NaOH (mL)	pH	Conductividad (uS/cm)	Conductividad corregida (uS/cm)
0,00			
0,50	2,633	1437	1450
1,00	2,846	1270	1293
1,50	3,113	1130	1161
2,00	3,418	1049	1087
2,50	3,801	1023	1070
3,00	4,169	1030	1086
3,50	4,564	1047	1114
3,75	4,766	1057	1129
4,00	5,006	1067	1145
4,25	5,233	1076	1159
4,50	5,620	1089	1178
4,75	6,539	1098	1193
5,00	9,605	1218	1329
5,25	9,878	1316	1442
5,50	10,022	1408	1549
6,00	10,193	1575	1747
6,50	10,293	1742	1948
7,00	10,355	1900	2142
7,50	10,412	2060	2341
8,00	10,433	2200	2520

Tabla A1.4 Derivación de la Titulación potenciométrica de carboximetilcelulosa de celulosa de *Megathyrsus maximus* (CMC9-MM)

V NaOH (mL)	pH	ΔmL	ΔmpH	y1	ΔpH2	y2	Vmedio	Y1 IV	Y2 IV
0,00	0,000								
0,50	2,633								
1,00	2,846	0,50	0,213	0,43	0,054	0,11	0,75	0,43	0,11
1,50	3,113	0,50	0,267	0,53	0,038	0,08	1,25	0,53	0,08
2,00	3,418	0,50	0,305	0,61	0,078	0,16	1,75	0,61	0,16
2,50	3,801	0,50	0,383	0,77	-0,015	-0,03	2,25	0,77	-0,03
3,00	4,169	0,50	0,368	0,74	0,027	0,05	2,75	0,74	0,05
3,50	4,564	0,50	0,395	0,79	-0,193	-0,39	3,25	0,79	-0,39
3,75	4,766	0,25	0,202	0,81	0,038	0,15	3,63	0,81	0,15
4,00	5,006	0,25	0,240	0,96	-0,013	-0,05	3,88	0,96	-0,05
4,25	5,233	0,25	0,227	0,91	0,160	0,64	4,13	0,91	0,64
4,50	5,620	0,25	0,387	1,55	0,532	2,13	4,38	1,55	2,13
4,75	6,539	0,25	0,919	3,68	2,147	8,59	4,63	3,68	8,59
5,00	9,605	0,25	3,066	12,26	-2,793	-11,17	4,88	12,26	-11,17
5,25	9,878	0,25	0,273	1,09	-0,129	-0,52	5,13	1,09	-0,52
5,50	10,022	0,25	0,144	0,58	0,027	0,11	5,38	0,58	0,11
6,00	10,193	0,50	0,171	0,34	-0,071	-0,14	5,75	0,34	-0,14
6,50	10,293	0,50	0,100	0,20	-0,038	-0,08	6,25	0,20	-0,08
7,00	10,355	0,50	0,062	0,12	-0,005	-0,01	6,75	0,12	-0,01
7,50	10,412	0,50	0,057	0,11	-0,036	-0,07	7,25	0,11	-0,07
8,00	10,433	0,50	0,021	0,04	-0,021	-0,04	7,75	0,04	-0,04

## A2. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE GRUPOS CARBÓXILOS EN EL 2,3 ÁCIDO DICARBOXÍLICO DE CELULOSA

Tabla A2.1 Derivadas de la Titulación potenciométrica y conductimétrica de 2,3 DCC de celulosa de *Megathyrsus maximus* (DCC2-MM).

V NaOH (mL)	pH	Conductividad (uS/cm)	Conductividad corregida (uS/cm)
0,00	2,524	2570	2570
0,50	2,616	2300	2321
1,00	2,687	2080	2118
1,50	2,749	1815	1865
2,00	2,815	1635	1694
2,50	2,904	1465	1532
3,00	3,035	1293	1364
3,50	3,221	1151	1224
4,00	3,505	1051	1127
4,50	3,938	1004	1086
5,00	4,549	1002	1093
5,25	4,893	1005	1101
5,50	5,220	1006	1107
5,75	5,869	1008	1113
6,00	9,024	1029	1141
6,25	9,657	1166	1299
6,50	9,908	1275	1426
7,00	10,122	1449	1633
7,50	10,252	1625	1847
8,00	10,330	1781	2040

Tabla A2.2 Derivación de la Titulación potenciométrica de 2,3 DCC de celulosa de *Megathyrsus maximus* (DCC2-MM).

V NaOH (mL)	pH	ΔmL	ΔmpH	y1	ΔpH2	y2	Vmedio	Y1 IV	Y2 IV
0,00	2,524								
0,50	2,616	0,50	0,092	0,18	-0,021	-0,04	0,25	0,18	-0,04
1,00	2,687	0,50	0,071	0,14	-0,009	-0,02	0,75	0,14	-0,02
1,50	2,749	0,50	0,062	0,12	0,004	0,01	1,25	0,12	0,01
2,00	2,815	0,50	0,066	0,13	0,023	0,05	1,75	0,13	0,05
2,50	2,904	0,50	0,089	0,18	0,042	0,08	2,25	0,18	0,08
3,00	3,035	0,50	0,131	0,26	0,055	0,11	2,75	0,26	0,11
3,50	3,221	0,50	0,186	0,37	0,098	0,20	3,25	0,37	0,20
4,00	3,505	0,50	0,284	0,57	0,149	0,30	3,75	0,57	0,30
4,50	3,938	0,50	0,433	0,87	0,178	0,36	4,25	0,87	0,36
5,00	4,549	0,50	0,611	1,22	-0,267	-0,53	4,75	1,22	-0,53
5,25	4,893	0,25	0,344	1,38	-0,017	-0,07	5,13	1,38	-0,07
5,50	5,220	0,25	0,327	1,31	0,322	1,29	5,38	1,31	1,29
5,75	5,869	0,25	0,649	2,60	2,506	10,02	5,63	2,60	10,02
6,00	9,024	0,25	3,155	12,62	-2,522	-10,09	5,88	12,62	-10,09
6,25	9,657	0,25	0,633	2,53	-0,382	-1,53	6,13	2,53	-1,53
6,50	9,908	0,25	0,251	1,00	-0,037	-0,15	6,38	1,00	-0,15
7,00	10,122	0,50	0,214	0,43	-0,084	-0,17	6,75	0,43	-0,17
7,50	10,252	0,50	0,130	0,26	-0,052	-0,10	7,25	0,26	-0,10
8,00	10,330	0,50	0,078	0,16	-0,078	-0,16	7,75	0,16	-0,16

Tabla A2.3 Titulación potenciométrica y conductimétrica de 2,3 DCC de celulosa comercial (DCC4-SA)

V NaOH (mL)	pH	Conductividad (uS/cm)	Conductividad corregida (uS/cm)
0,00	2,397	2410	2410
0,50	2,517	2200	2220
1,00	2,642	1976	2012
1,50	2,739	1719	1766
2,00	2,836	1525	1580
2,50	2,948	1359	1421
3,00	3,110	1204	1270
3,50	3,359	1082	1151
4,00	3,759	1011	1085
4,50	4,308	995	1076
5,00	4,987	999	1090
5,25	5,385	996	1091
5,50	6,287	997	1097
5,75	9,444	1089	1203
6,00	9,820	1206	1338
6,25	9,941	1297	1444
6,50	10,031	1385	1549
7,00	10,154	1548	1745
7,50	10,256	1717	1951
8,00	10,328	1869	2141

Tabla A2.4 Derivación de la Titulación potenciométrica de 2,3 DCC de celulosa comercial (DCC4-SA).

V NaOH (mL)	pH	ΔmL	ΔmpH	y1	ΔpH2	y2	Vmedio	Y1 IV	Y2 IV
0,00	2,397								
0,50	2,517	0,50	0,120	0,24	0,005	0,01	0,25	0,24	0,01
1,00	2,642	0,50	0,125	0,25	-0,028	-0,06	0,75	0,25	-0,06
1,50	2,739	0,50	0,097	0,19	0,000	0,00	1,25	0,19	0,00
2,00	2,836	0,50	0,097	0,19	0,015	0,03	1,75	0,19	0,03
2,50	2,948	0,50	0,112	0,22	0,050	0,10	2,25	0,22	0,10
3,00	3,110	0,50	0,162	0,32	0,087	0,17	2,75	0,32	0,17
3,50	3,359	0,50	0,249	0,50	0,151	0,30	3,25	0,50	0,30
4,00	3,759	0,50	0,400	0,80	0,149	0,30	3,75	0,80	0,30
4,50	4,308	0,50	0,549	1,10	0,130	0,26	4,25	1,10	0,26
5,00	4,987	0,50	0,679	1,36	-0,281	-0,56	4,75	1,36	-0,56
5,25	5,385	0,25	0,398	1,59	0,504	2,02	5,13	1,59	2,02
5,50	6,287	0,25	0,902	3,61	2,255	9,02	5,38	3,61	9,02
5,75	9,444	0,25	3,157	12,63	-2,781	-11,12	5,63	12,63	-11,12
6,00	9,820	0,25	0,376	1,50	-0,255	-1,02	5,88	1,50	-1,02
6,25	9,941	0,25	0,121	0,48	-0,031	-0,12	6,13	0,48	-0,12
6,50	10,031	0,25	0,090	0,36	0,033	0,13	6,38	0,36	0,13
7,00	10,154	0,50	0,123	0,25	-0,021	-0,04	6,75	0,25	-0,04
7,50	10,256	0,50	0,102	0,20	-0,030	-0,06	7,25	0,20	-0,06
8,00	10,328	0,50	0,072	0,14	-0,072	-0,14	7,75	0,14	-0,14