

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral,  
para obtener el Grado Académico de Doctor en Química.

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE  
CARBAMATO DE CELULOSA COMO ALTERNATIVA  
DE DISOLUCIÓN AL PROCESO DE VISCOSA**

Instituto de Tecnología Celulósica

***Diana Beatriz Lanieri***

Licenciada en Química

**Directora:** Dra. Mirtha G. Maximino

**Co-director:** Dr. Julio A. Deiber

**Jurado evaluador:**

Dra. Miriam C. Strumia

Dra. Mirta I. Aranguren

Dr. Roque J. Minari

**2017**



*A mis sobrinos Tomás, Aarón, Hannah y Florencia.*



# Agradecimientos

Agradezco a mi directora Dra. Mirtha Maximino por darme la posibilidad de realizar este trabajo de investigación de posgrado en el área de derivados de celulosa.

A mi co-director Dr. Julio Deiber, por su confianza, su constante ayuda, guía y conocimientos compartidos durante el desarrollo de la tesis.

Además, agradezco al Instituto de Tecnología Celulósica y su Director, Dr. Miguel Zanuttini, por permitirme la utilización del equipamiento necesario para realizar mi trabajo experimental. A la Facultad de Ingeniería Química y a la Universidad Nacional del Litoral por enriquecer mi formación profesional.

Agradezco enormemente a la Dra. Soledad Peresin por recibirme en Finlandia para realizar parte del trabajo experimental de esta tesis y por brindarme la posibilidad de una experiencia profesional invaluable en el *VTT Technical Research Center*. A Pia Qvintus, jefa del Área de Investigación - Fibras y Materiales Biocombustibles VTT, por su apoyo en los aspectos prácticos relativos al intercambio de personal. A Annaleena Kokko, Jefa de Equipo de Investigación - Productos de fibra de alto rendimiento VTT, y su equipo (Kari, Vuokko, Katja, Minna, Hannes, Tekla, Mari) que amablemente me recibieron y brindaron su ayuda. A Hille Rautkoski y Heikki Pajari por su ayuda en las mediciones reométricas y a Eija Kenttä por su ayuda en las mediciones FTIR-ATR. A Tommi Virtanen, Unto Tapper y Leena-Sisko Johansson por realizar los análisis de RMN <sup>13</sup>C, SEM y XPS respectivamente.

A mis compañeras de trabajo y amigas: Graciela, Claudia y Ana María, por estar siempre a mi lado, dándome ánimo y cariño. Al personal del ITC, Cristina, Verónica, Paulina, Carla, Yamil, Victorio y Federico por su buena predisposición y ayuda en cuestiones relacionadas al área de celulosa.

A mis mejores amigas galvenses, Florencia, Carla, Betiana y Marily que forman parte de mi vida desde hace más de 20 años, y a mis más queridos amigos santafesinos Romina, Alejandro, Virginia y Martín por compartir su amistad y calidad compañía aquí en Santa Fe.

Por último, agradezco a mi familia, mis padres Beatriz y Carlos, y mis hermanos, Alejandro, Alfredo y Daniel, por su apoyo y amor eternos.

Y por supuesto, mi amor, Sergio, por acompañarme en este último año y alentarme siempre a alcanzar mis metas personales y profesionales.

*Diana*

# Resumen

La elaboración y funcionalización química de materiales poliméricos provenientes de fuentes renovables, permite realizar un enfoque viable para el desarrollo sustentable, constituyendo además una alternativa ecológica, tecnológica y económicamente atractiva. En la actualidad el proceso de viscosa sigue siendo la forma de esterificación y disolución de celulosa más utilizada por la industria, a pesar de los serios problemas ambientales causados por el uso de  $CS_2$ . No obstante, la demanda de procesos más ecológicos ha impulsado el desarrollo emergente de métodos alternativos de disolución, los cuales constituyen un foco tecnológico interesante de investigación.

Dentro de este marco se propuso la obtención de carbamato de celulosa como alternativa al proceso de viscosa, mediante una metodología diferente respecto a los procesos convencionales que incluyen tratamientos con amoníaco acuoso o gaseoso, muy altas temperaturas y tiempos prolongados de reacción, entre otros. La preparación de carbamato de celulosa a partir de mezclas de urea y pulpa para disolver de eucalipto activada con álcali fue efectiva a través de calentamiento por microondas. La potencia y la concentración de urea desempeñaron papeles importantes en la derivatización de la celulosa. Los análisis estructurales mediante FTIR, RMN  $^{13}C$  y XPS mostraron los picos característicos de los grupos funcionales que indicarían la generación de carbamato de celulosa. Los análisis térmicos también mostraron la derivatización de la estructura celulósica, encontrándose además mediante las técnicas de RMN  $^{13}C$  y DRX, el mismo tipo de estructura cristalina de la pulpa original pero con una mayor proporción de celulosa desordenada. Finalmente se comprobó la importancia de obtener, aparte de un adecuado grado de sustitución, un buen valor de viscosidad intrínseca en el carbamato de celulosa destinado a la elaboración de algún tipo de producto de celulosa regenerada.

Por otro lado, se aplicaron tratamientos mecánicos y enzimáticos sobre la pulpa para disolver, con el objetivo de mejorar la reactividad y accesibilidad de la misma. Los pretratamientos realizados con refinado mecánico y endoglucanasa permitieron obtener soluciones de viscosa con un 40 % menos de  $CS_2$  y sin la etapa de envejecimiento donde ocurre normalmente la despolimerización requerida de la pulpa de trabajo. Las

soluciones presentaron características similares a la viscosa de referencia, lo que permitiría simplificar el proceso y reducir el impacto negativo sobre el medio ambiente. Asimismo los estudios reológicos en estado estacionario permitieron dilucidar el comportamiento de la solución de viscosa de referencia y de aquellas elaboradas con las pulpas pretratadas. Las soluciones evaluadas en el rango de valores intermedios de concentraciones de celulosa mostraron una respuesta reológica diferente al típico comportamiento Ley de potencia encontrado en la mayoría de las soluciones poliméricas. Las etapas de pretratamiento y envejecimiento sobre la pulpa original mostraron correlaciones con los parámetros estudiados y, por lo tanto, con las propiedades electrocinéticas de las cadenas de xantato de celulosa, las cuales fueron estimadas a partir del conocimiento experimental de los dos parámetros reológicos de Bingham determinados en estas soluciones.

# Índice

Dedicatoria	i
Agradecimientos	iii
Resumen	v
Índice	vii
Abreviaturas	xi

## Capítulos

<b>1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS</b>	
1.1. Introducción	1
1.2. Objetivos generales	3
1.3. Objetivos específicos	3
<b>2. MARCO TEÓRICO</b>	
2.1. Materias primas fibrosas	5
2.1.1. Celulosa	6
2.1.2. Reactividad de la celulosa	10
2.2. Pretratamientos de activación de pulpa para disolver	14
2.3. Métodos de disolución de celulosa	23
2.3.1. Carbamato de celulosa	26
2.3.2. Solución de xantato de celulosa – Viscosa	32
2.4. Productos de celulosa regenerada. Celulosa esférica	38
2.5. Reología y electrocinética. Teoría y modelos	39
2.5.1. Funciones reométricas de corte y parámetros reológicos	40
2.5.2. Viscosimetría capilar para bajas velocidades de corte	41
2.5.3. Modelos reológicos	44
2.5.4. Propiedades electrocinéticas e hidrodinámicas de las cadenas de xantato de celulosa presentes en la solución de viscosa	48
2.5.5. Fluidos viscoelásticos. Ensayos oscilatorios	53

<b>3.</b>	<b>MATERIALES Y MÉTODOS</b>	
<b>3.1.</b>	<b>Materia prima celulósica</b>	<b>57</b>
<b>3.1.1.</b>	<b>Pretratamientos mecánico-enzimáticos</b>	<b>57</b>
	a) Tratamiento de refinado	58
	b) Tratamiento con endoglucanasa	59
<b>3.1.2.</b>	<b>Determinaciones sobre la pulpa</b>	<b>60</b>
	a) Contenido de $\alpha$ , $\beta$ y $\gamma$ celulosa	61
	b) Solubilidad en álcali a 25 °C	61
	c) Viscosidad intrínseca y grado de polimerización de celulosa en CUEN	61
	d) Valor de retención de agua	64
	e) Solubilidad en álcali a -5 °C	65
	f) Reactividad de Fock	65
<b>3.2.</b>	<b>Carbamato de celulosa</b>	<b>66</b>
<b>3.2.1.</b>	<b>Obtención de carbamato de celulosa</b>	<b>68</b>
	a) Ensayos de <i>screening</i>	68
	b) Método Base	69
	c) Diseño de experimentos	70
	d) Otras variantes del método Base	72
<b>3.2.2.</b>	<b>Caracterización de carbamato de celulosa</b>	<b>75</b>
	a) Contenido de nitrógeno por el método Kjeldahl	75
	b) Grado de sustitución de carbamato de celulosa	77
	c) Viscosidad intrínseca de carbamato de celulosa en CUEN	78
	d) Solubilidad de carbamato de celulosa	79
<b>3.3.</b>	<b>Solución de xantato de celulosa – Viscosa</b>	<b>80</b>
<b>3.3.1.</b>	<b>Protocolo estándar de preparación</b>	<b>80</b>
<b>3.3.2.</b>	<b>Análisis de la solución de viscosa</b>	<b>82</b>
	a) Contenido de celulosa	82
	b) Contenido de álcali total	82
	c) Viscosidad intrínseca y grado de polimerización de celulosa regenerada en CUEN	82
	d) Contenido de sulfuro de carbono total	82
	e) Contenido de sulfuro de carbono de subproductos	83

f)	Contenido de sulfuro de carbono de xantato	83
g)	Grado de sustitución de xantato de celulosa	83
<b>3.4.</b>	<b>Celulosa esférica</b>	<b>83</b>
<b>3.5.</b>	<b>Técnicas analíticas instrumentales de caracterización</b>	<b>84</b>
<b>3.5.1.</b>	<b>FTIR-ATR</b>	<b>84</b>
<b>3.5.2.</b>	<b>RMN <sup>13</sup>C</b>	<b>86</b>
<b>3.5.3.</b>	<b>XPS</b>	<b>86</b>
<b>3.5.4.</b>	<b>SEM</b>	<b>87</b>
<b>3.5.5.</b>	<b>DRX</b>	<b>87</b>
<b>3.5.6.</b>	<b>DSC y TGA</b>	<b>88</b>
<b>3.5.7.</b>	<b>Microscopía óptica</b>	<b>89</b>
<b>3.6.</b>	<b>Reometría estacionaria y dinámica</b>	<b>90</b>
<b>3.6.1.</b>	<b>Viscosimetría capilar gravitatoria</b>	<b>90</b>
<b>3.6.2.</b>	<b>Viscosimetría mediante ensayos oscilatorios</b>	<b>92</b>
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
<b>4.1.</b>	<b>Carbamato de celulosa</b>	<b>93</b>
<b>4.1.1.</b>	<b>Pruebas preliminares</b>	<b>93</b>
<b>4.1.2.</b>	<b>Análisis de las variables del método Base mediante diseño de experimentos</b>	<b>107</b>
<b>4.1.3.</b>	<b>Obtención de carbamato de celulosa de acuerdo a las variantes del método Base</b>	<b>114</b>
<b>4.1.4.</b>	<b>Otras alternativas para la obtención de carbamato de celulosa</b>	<b>131</b>
<b>4.1.5.</b>	<b>Estudio de la determinación de viscosidad intrínseca de carbamato de celulosa en CUEN</b>	<b>133</b>
<b>4.1.6.</b>	<b>Pruebas de preparación de celulosa esférica a partir de solución de carbamato de celulosa</b>	<b>135</b>
<b>4.2.</b>	<b>Solución de xantato de celulosa – Viscosa</b>	<b>137</b>
<b>4.2.1.</b>	<b>Pretratamientos mecánico-enzimáticos de la pulpa original</b>	<b>137</b>
a)	Caracterización química	137
b)	Caracterización estructural	141
<b>4.2.2.</b>	<b>Evaluación de las viscosas obtenidas a partir de la pulpa original y las pulpas pretratadas</b>	<b>146</b>

<b>4.2.3.</b>	Estudio reológico de las soluciones de xantato de celulosa	151
	a) Análisis de la viscosa de referencia obtenida a partir de la pulpa original	151
	<i>Fenómeno de deslizamiento aparente en la pared del capilar</i>	151
	<i>Influencia de la temperatura y la concentración de celulosa</i>	154
	b) Análisis de las viscosas obtenidas a partir de las pulpas pretratadas	162
	<i>Propiedades reológicas</i>	162
	<i>Propiedades electrocinéticas</i>	164
<b>5.</b>	CONCLUSIONES	169
	BIBLIOGRAFÍA	171
	ANEXOS	
1)	Determinación de parámetros reológicos	183
2)	Determinación de parámetros electrocinéticos	187
3)	Estudio del sistema urea/álcali celulosa del método Base en un digestor a microondas Milestone Ethos Up	190
4)	Caracterización de carbamato de celulosa preparado por la variante S del método Base	192
5)	Determinación de la extensión de la derivatización de celulosa mediante la relación de picos de absorción en IR	194

# Abreviaturas

## **Pulpas**

**AGU** unidad anhidro glucosa

**AC** álcali celulosa

**C-1, C-2, C-3, C-4, C-5 y C-6** átomos de carbono de la unidad anhidro glucosa ubicados en las posiciones 1, 2, 3, 4, 5 y 6 respectivamente

**CUEN** cuprietilendiamina

**DP** grado de polimerización

**DRX** difracción de rayos X

**DSC** calorimetría diferencial de barrido

**DTG** termogravimetría diferencial

**FTIR-ATR** espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada

**I<sub>c</sub>** índice de cristalinidad

**IR** infrarrojo

**M** masa molar

**NMMO** N-óxido de N-metil morfolina

**P** pulpa original

**PE** pulpa con tratamiento enzimático

**PRE** pulpa con tratamiento combinado mecánico-enzimático

**R<sub>Fock</sub>** reactividad de Fock

**RMN <sup>13</sup>C** espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono 13

**RP** relación de prensado

**RX** rayos X

**S9** solubilidad de celulosa en NaOH 9 % m/m a -5 °C

**S18** solubilidad de celulosa en NaOH 18 % m/m a 25 °C

**SEM** microscopía electrónica de barrido

**TGA** análisis termogravimétrico

**WRV** valor de retención de agua

**XPS** espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

## **Derivados de celulosa**

**C** concentración de celulosa

**CC** carbamato de celulosa

**C<sub>c</sub>** concentración de carbamato de celulosa

**C<sub>x</sub>** concentración de xantato de celulosa

**CS<sub>2 subp</sub>** contenido de sulfuro de carbono de subproductos en viscosa

**CS<sub>2 T</sub>** contenido total de sulfuro de carbono en viscosa

**DS<sub>c</sub>** grado de sustitución de carbamato de celulosa

**DS<sub>x</sub>** grado de sustitución de xantato de celulosa

**N** contenido de nitrógeno

**NaOH<sub>T</sub>** contenido total de álcali en viscosa

**S8** solubilidad de carbamato de celulosa en NaOH 8 % m/v a 0 °C

**S8z** solubilidad de carbamato de celulosa en NaOH 8 %/ ZnO 0,6 % m/v a 0 °C

**[η]** viscosidad intrínseca de celulosa

**[η]<sub>c</sub>** viscosidad intrínseca de carbamato de celulosa

## **Reología**

**A** factor pre-exponencial

**C\*** concentración crítica de celulosa

**C<sub>x</sub>\*** concentración crítica de xantato de celulosa

**E** energía de activación

**g** constante de gravedad

**G'** módulo elástico

**G''** módulo de pérdida

**h** altura efectiva

**h<sub>0</sub>** longitud del reservorio del viscosímetro capilar gravitatorio

**k** consistencia

**K** tiempo de relajación característico

**L** longitud del capilar del viscosímetro capilar gravitatorio

**n** índice potencial

**Q<sub>s</sub>** velocidad de flujo de deslizamiento

**Q** caudal o velocidad de flujo

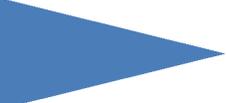
**R<sup>2</sup>** coeficiente de correlación

$R'$  constante universal de los gases  
 $R_0$  radio del reservorio del viscosímetro capilar gravitatorio  
 $R$  radio del capilar del viscosímetro capilar gravitatorio  
 $T$  temperatura absoluta  
 $\tan \delta$  tangente de delta  
 $v_s$  velocidad de deslizamiento  
 $\tau$  tensión de corte  
 $\tau_y$  tensión umbral de corte  
 $\tau_w$  tensión de corte en la pared  
 $\dot{\gamma}$  velocidad de corte  
 $\gamma$  deformación  
 $\gamma_0$  deformación relativa  
 $\gamma_c$  deformación crítica  
 $\delta_c$  espesor de la capa de deslizamiento  
 $\Delta P$  gradiente de presión  
 $\eta$  viscosidad de corte  
 $\eta_0$  viscosidad de corte nula  
 $\eta_\infty$  viscosidad de corte infinita  
 $\eta_p$  viscosidad plástica  
 $\lambda$  tiempo de relajación  
 $\mu$  viscosidad newtoniana  
 $\rho$  densidad  
 $\delta$  ángulo de desfasaje  
 $\omega$  frecuencia angular

## **Electrocinética**

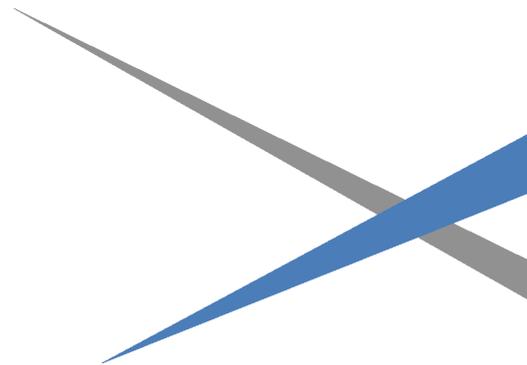
$a_0$  radio promedio de monómero  
 $a_c$  radio compacto  
 $a_H$  radio hidrodinámico de Stokes  
**BGE** solvente  
**DLVO** Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek  
**e** carga elemental  
**f** coeficiente de fricción

$F_A$  fuerza de dispersión atractiva  
 $F_E$  fuerza de repulsión electroestática  
 $F_N$  fuerza neta  
 $F_H$  fuerza de repulsión no-DLVO de hidratación  
 $g_f$  dimensión de fricción fractal  
 $g_p$  dimensión fractal de empaquetamiento de cadena  
 $H$  número de hidratación  
 $I$  fuerza iónica  
 $K_B$  constante de Boltzmann  
 $M_a$  masa molar de unidad anhidro glucosa  
 $M_h$  masa molar de hidrógeno  
 $M_s$  masa molar de sulfuro de carbono  
 $M_x$  masa molar promedio de xantato de celulosa  
 $N_A$  número de Avogadro  
 $L_H$  longitud de la lámina de agua estructural alrededor de la partícula hidratada  
 $\Delta G$  energía libre por unidad de área superficial  
 $Pe$  número de Peclet  
 $r$  distancia de equilibrio entre centros de pares de partículas  
 $v_c$  volumen específico de celulosa  
 $v_s$  volumen específico de sulfuro de carbono  
 $v_w$  volumen específico del solvente  
 $v_x$  volumen específico de xantato de celulosa  
 $Z$  carga efectiva  
 $\sigma$  hidratación promedio  
 $\varepsilon$  permitividad eléctrica  
 $\zeta$  potencial (zeta) electrocinético  
 $\eta_s$  viscosidad del solvente  
 $\kappa$  parámetro de Debye-Huckel  
 $\varphi$  fracción volumétrica  
 $\varphi^*$  fracción volumétrica crítica  
 $\varphi_m$  fracción volumétrica máxima



## Capítulo 1

# INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS





## 1.1. Introducción

Actualmente el interés en la producción y funcionalización de polímeros naturales, en particular ésteres de celulosa, es cada vez mayor debido en parte a su fácil biodegradabilidad y conformidad con los principios de la química “verde”. En pocas palabras se puede decir que la química “verde” y la correspondiente ingeniería “verde” apunta a la mejora del proceso productivo contribuyendo a: (i) la ecología, mediante la prevención en la generación de residuos, (ii) la seguridad, a través del uso de disolventes no tóxicos, inflamables y/o contaminantes, y (iii) la eficiencia económica, por medio del uso racional de energía y reactivos, reducción del número de etapas intermedias, entre otras. La química “verde” también apoya la elaboración de productos finales biodegradables, principalmente obtenidos a partir de materias primas de fuentes naturales renovables [El Seoud & Heinze 2005].

La producción de celulosa se centra principalmente en la industria de pulpa y papel. Sin embargo, una rama importante de la misma implica la fabricación de derivados de celulosa. Por ejemplo el acetato y nitrato de celulosa que se utilizan en la fabricación de plásticos y explosivos respectivamente. Por otro lado, la obtención de productos moldeados a partir de la disolución química de la celulosa y posterior regeneración de la misma, también constituye una fracción significativa de producción a nivel industrial. Los principales productos de celulosa regenerada son el rayón y el celofán que se utilizan en la industria textil y de *packaging* respectivamente. Ambos constituyen el segmento en volumen más importante del procesamiento técnico-químico de celulosa a través del clásico proceso de viscosa que consiste en la preparación de solución de xantato de celulosa [Klemm et al. 2005]. No obstante, un aspecto significativo a considerar, son las grandes cantidades de CS<sub>2</sub> que se utilizan en la producción convencional de viscosa, lo que ocasiona una importante polución a nivel atmosférico e hídrico.

Las actividades de investigación y desarrollo referidas a la tecnología del carbamato de celulosa (CC) incrementaron mucho durante las últimas décadas, debido a que existe una necesidad emergente por el desarrollo de métodos más amigables con el medio ambiente que sustituyan al tradicional proceso de viscosa. Por lo tanto, profundizar la investigación en la obtención de CC constituye un desafío novedoso, debido a que el mismo podría ir desplazando lentamente al proceso de viscosa. Este

método alternativo posee ventajas, siendo la principal de ellas, el menor impacto ambiental debido al uso de urea como reactivo de esterificación. Otra ventaja que se puede mencionar es la similitud de las etapas de los procesos de producción, que posibilitaría la utilización del equipamiento industrial de viscosa para producir CC. Se trataría entonces, no sólo aportar mayor conocimiento científico respecto a los métodos de obtención de carbamato de celulosa, sino también presentar la posibilidad de nuevos desarrollos tecnológicos referidos a derivados de celulosa, los cuales tienen alto valor agregado y no se producen en Argentina.

La celulosa es uno de los materiales orgánicos más abundantes y disponibles a nivel mundial. No obstante, el uso de este biopolímero en diferentes campos está restringido por limitaciones derivadas de su estructura. La alta cristalinidad y las fuertes uniones puente de hidrógeno inter e intra moleculares dificultan su capacidad de procesamiento y funcionalización química. Además dado que el punto de fusión de la celulosa es superior a la temperatura de degradación, su disolución es la única vía para la fabricación de productos moldeados. Como consecuencia, se han sugerido tratamientos previos, solos o en combinación, para aumentar la accesibilidad y reactividad de la celulosa. Entre los más utilizados se encuentran los tratamientos químicos, mecánicos y enzimáticos, con los cuales se logra aumentar la superficie activa de la celulosa mediante el incremento del número de grupos hidroxilos disponibles.

Dentro de este contexto, uno de los objetivos de esta tesis doctoral fue la obtención de carbamato de celulosa como alternativa al proceso de viscosa. Para ello se realizó una importante búsqueda y actualización bibliográfica, y se llevaron a cabo numerosas pruebas en el laboratorio con el objetivo de obtener un derivado celulósico que responda a las propiedades mínimas requeridas para preparar productos de celulosa regenerada. Se estudiaron rutas de obtención de CC a través del calentamiento por microondas, que no incluyen el uso de amoníaco acuoso o gaseoso, muy altas temperaturas y tiempos prolongados de reacción. Se analizó el efecto de las distintas condiciones experimentales, de modo de alcanzar un mayor entendimiento de la relación estructura-propiedad de los derivados celulósicos resultantes. Además se realizó un diseño de experimentos y se identificaron los parámetros experimentales significativos que tienen incidencia sobre el nivel de derivatización.

Por otro lado, se realizaron pretratamientos mecánico-enzimáticos sobre una pulpa para disolver de eucalipto con el objetivo de lograr una materia prima con un grado de polimerización (DP) ajustado y mejores propiedades de accesibilidad y reactividad. A partir de estas materias primas, se prepararon soluciones de viscosa utilizando menor dosaje de  $\text{CS}_2$  y/o eliminando la etapa de envejecimiento (despolimerización de celulosa) presente en el proceso. A continuación, se evaluaron comparativamente respecto a una solución de referencia (preparada con pulpa sin pretratamiento) mediante la determinación de propiedades fisicoquímicas relevantes. Además se realizó un estudio detallado de la respuesta de flujo de las soluciones a través de la función viscosidad de corte evaluada en un viscosímetro capilar gravitatorio. Mediante un modelo electrocinético e hidrodinámico, se estimaron propiedades tales como hidratación, número efectivo de carga, radio hidrodinámico, potencial zeta, entre otros, de las cadenas de xantato de celulosa presentes en las distintas soluciones de viscosa. De esta manera se logró caracterizar la microestructura del tipo suspensión encontrada en estas soluciones cuando la concentración de celulosa es aproximadamente menor o igual a 6 %.

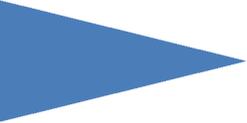
## 1.2. Objetivos generales

- ✓ Obtener y caracterizar carbamato de celulosa como alternativa de disolución de celulosa de menor impacto ambiental.
- ✓ Evaluar la utilización de pulpas con tratamiento mecánico-enzimático en la preparación de viscosa como posible mejoramiento técnico y medioambiental del proceso.

## 1.3. Objetivos específicos

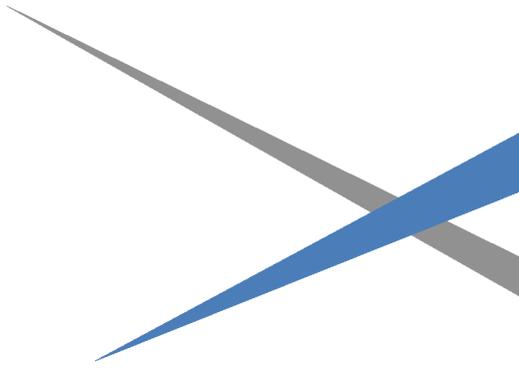
- ✓ Estudiar un método de obtención a escala laboratorio de carbamato de celulosa, mediante calentamiento por microondas de una pulpa para disolver de eucalipto activada con álcali e impregnada con urea.
- ✓ Determinar las variables significativas del método de obtención que influyen sobre las características finales del carbamato de celulosa producido.
- ✓ Analizar las propiedades de disolución de carbamato de celulosa en álcali acuoso diluido.

- ✓ Aplicar pretratamiento enzimático y mecánico-enzimático a la pulpa para disolver de eucalipto, para mejorar las propiedades de accesibilidad y reactividad de la misma.
- ✓ Evaluar comparativamente, respecto a una solución de referencia, soluciones de viscosa preparadas con las pulpas pretratadas utilizando menor dosaje de CS<sub>2</sub> y/o eliminando la etapa de envejecimiento.
- ✓ Realizar un estudio reológico y electrocinético de las distintas soluciones de viscosa, y obtener información referida a las características microestructurales de las soluciones.



## Capítulo 2

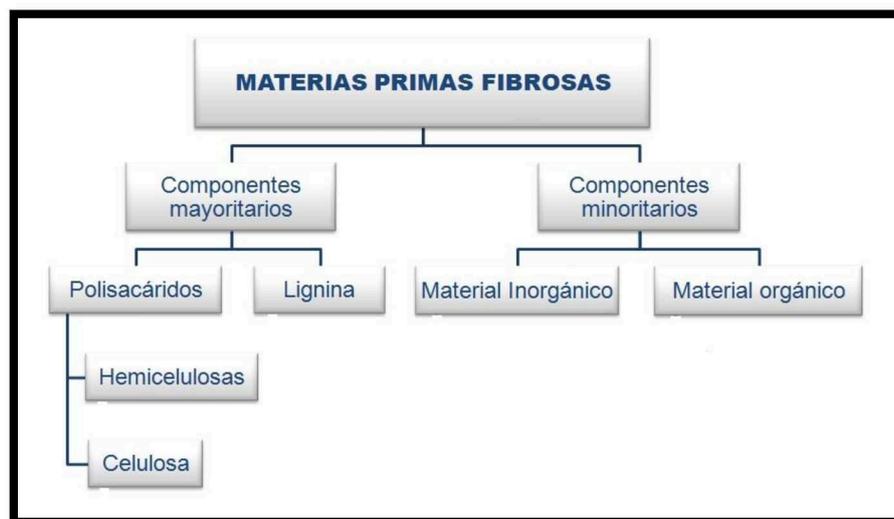
# MARCO TEÓRICO





## 2.1. Materias primas fibrosas

La composición química de los materiales lignocelulósicos es compleja, variando sensiblemente entre las especies, dentro de la misma especie e incluso dentro de la misma pared celular [Fengel & Wegener 1984]. En general este recurso natural se constituye de dos tipos de componentes, tal como se ilustra en la **Figura 2.1**.



**Figura 2.1** Composición química general de las materias primas fibrosas.

Los componentes mayoritarios se dividen en dos categorías: (i) los polisacáridos **Celulosa** y **Hemicelulosas**. Estas últimas constituyen polímeros de cinco azúcares diferentes (glucosa, manosa, galactosa, xilosa y arabinosa) de baja masa molar y presentan grupos laterales (ácidos urónicos o acetilos) y/o ramificaciones, lo que las hace más accesibles a los reactivos. Se degradan y disuelven más fácilmente que la celulosa durante los tratamientos de obtención de pulpas celulósicas; y (ii) **Lignina**, compuesta de unidades fenilpropano y cuya estructura es completamente irregular, con muchas posibles uniones que la llevan a ser una macromolécula tridimensional. La función de esta sustancia dentro de la pared celular de las fibras es doble, por un lado cementa y mantiene juntas a las fibras y por otro lado da rigidez y las protege del ataque químico y físico.

Las materias primas fibrosas poseen además componentes minoritarios (10 % o menos) de naturaleza química muy diferente, que le otorgan el color y olor

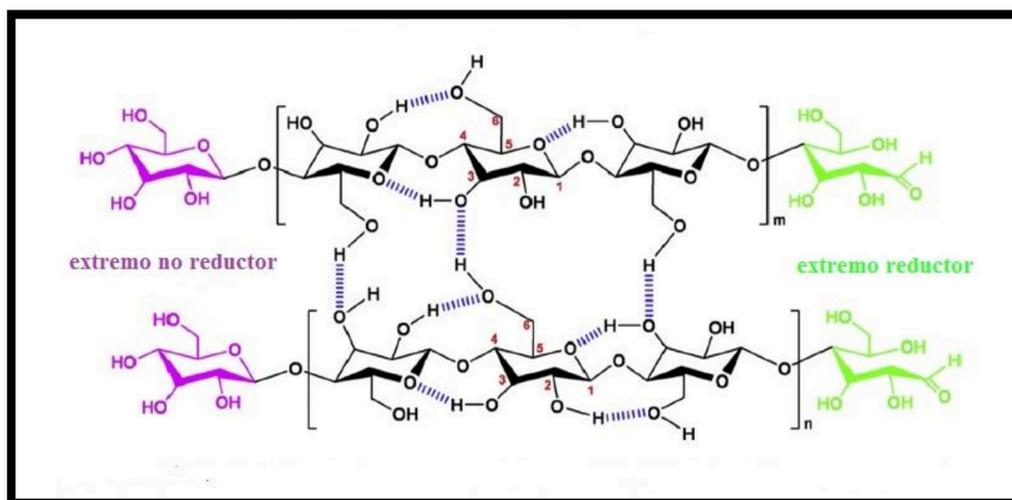
característicos y en algunos casos resistencia a la putrefacción del material. Se hace una clasificación simple de ellos dividiéndolos también en dos categorías: (i) **Material inorgánico**, que se obtiene como cenizas por incineración entre 575 y 850 °C. Sus componentes principales son calcio, potasio, magnesio, manganeso y sodio; y (ii) **Material orgánico**, el cual es soluble en agua y/o solventes orgánicos, y se denomina “extractivos”, donde se incluyen terpenos, grasas, ceras y constituyentes fenólicos.

### 2.1.1. Celulosa

La celulosa es uno de los biopolímeros más abundantes de la naturaleza, materia prima renovable que se produce anualmente y se obtiene fundamentalmente de los árboles y el algodón. Posee excelentes propiedades térmicas y mecánicas, biodegradabilidad y biocompatibilidad que la convierten en la base de muchos productos de interés industrial, tanto por su abundancia como por su aprovechamiento tecnológico [Klemm et al. 2005].

#### a) Estructura molecular

Es un homopolímero lineal constituido por unidades D-glucosa con estructura de anillo piranósico (**Figura 2.2**), unidas entre sí por enlaces  $\beta - 1,4$  glicosídicos.

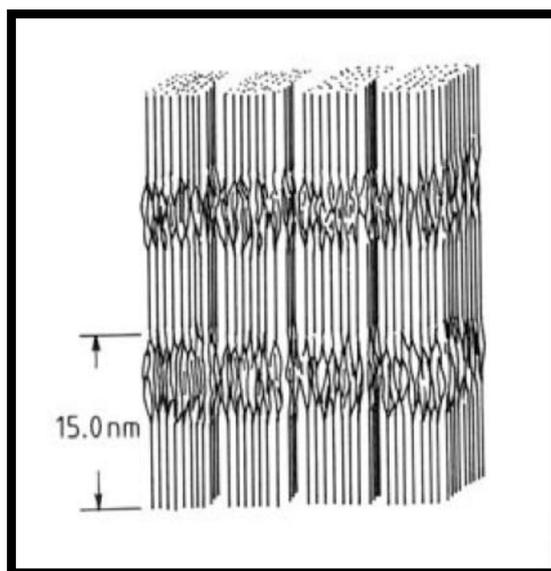


**Figura 2.2** Representación estereoquímica de la estructura molecular y de los enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares de la celulosa cristalina [Lin & Dufresne 2014].

Cada cadena de celulosa posee un extremo reductor con un grupo aldehído potencial debido al fenómeno de mutarrotación y otro extremo no reductor que posee un grupo alcohol. La unidad D-glucosa del extremo reductor tiene un átomo de carbono anomérico libre, con lo cual la función hemiacetal cíclico está en equilibrio con una función aldehído dando lugar a propiedades reductoras.

La unidad anhidroglucosa (AGU), es decir, el monómero que constituye el polímero de celulosa, posee tres grupos hidroxilos, los cuales participan en las diferentes reacciones de derivatización. Los mismos se encuentran en los átomos de carbono C-2, C-3 y C-6. La posición C-6 (alcohol primario) está favorecida sobre los restantes (alcoholes secundarios) en reacciones homogéneas y heterogéneas por razones estéricas. Además la sustitución en dicha posición es termodinámicamente más estable que en las posiciones secundarias de los C-2 y C-3.

Debido a las posiciones ecuatoriales de los grupos hidroxilos en la cadena de celulosa, éstos sobresalen lateralmente a lo largo de la molécula extendida. Este posicionamiento los hace fácilmente disponibles para el enlace de hidrógeno con los átomos de oxígeno. Este enlace tiene una fuerte tendencia a agregar cadenas y formar entidades estructurales altamente ordenadas. Puesto que las cadenas son generalmente más largas que las regiones cristalinas, se supone que existen varias zonas cristalinas con áreas de desorden (amorfos) en medio de ellas (**Figura 2.3**).

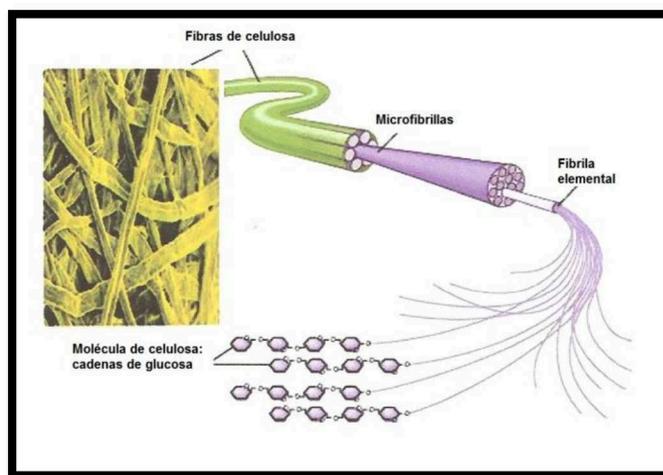


**Figura 2.3** Representación de las regiones cristalinas y desordenadas de la celulosa [Krässig et al. 2012].

La gran cantidad de enlaces de hidrógeno entre las cadenas de celulosa de las regiones cristalinas, otorgan a las fibras buena resistencia a la tracción e insolubilidad en la mayoría de los solventes comunes.

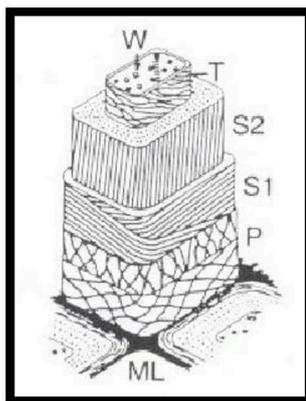
### b) Morfología fibrilar

La celulosa dentro de la pared celular de las fibras se organiza en fibrilas elementales (**Figura 2.4**), que poseen un diámetro aproximado de 1,5-3,5 nm y están constituidas por aproximadamente 40 moléculas apareadas lateralmente. Estas a la vez, se unen para formar entidades mayores llamadas microfibrillas con una dimensión lateral de 10-30 nm y por lo tanto detectables mediante microscopía electrónica.



**Figura 2.4** Estructura fibrilar de la celulosa [Egal 2006].

Dentro de la pared celular, las microfibrillas se orientan de diferente modo confiriendo características anisotrópicas a la fibra (**Figura 2.5**). Así, las microfibrillas de la pared secundaria media (S2) están dispuestas casi paralelas al eje longitudinal de la fibra, mientras que en la pared secundaria exterior (S1) las mismas se orientan con un ángulo aproximado de 60° respecto al eje.



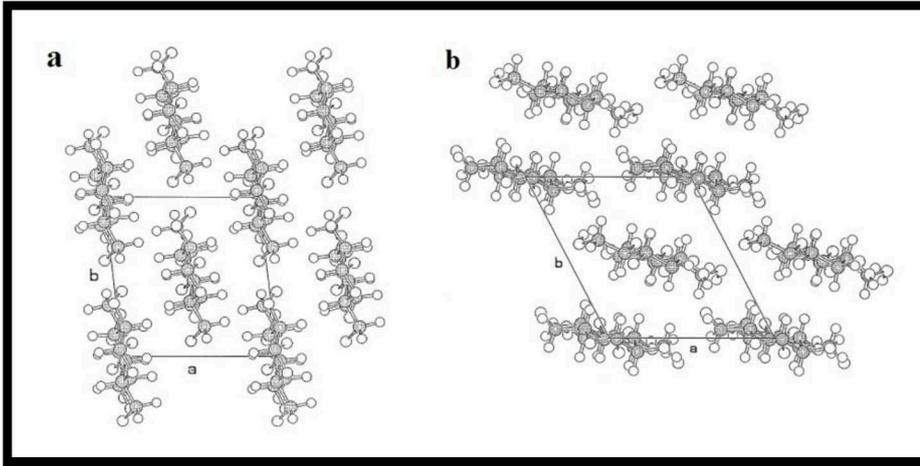
**Figura 2.5** Esquema de la arquitectura morfológica de fibra de madera picea delignificada [Egal 2006]. ML: lamela media, P: pared primaria, S1: pared secundaria exterior, S2: pared secundaria media, T: pared terciaria y W: pared de verruga.

### c) Estructura cristalina

Los grupos hidroxilos presentes en la macromolécula de celulosa son propensos a formar enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares (**Figura 2.2**), que pueden dar lugar a diversas disposiciones cristalinas. Se han determinado cuatro polimorfos principales de celulosa y se nombran en la bibliografía como celulosa I, II, III y IV.

La celulosa I existe principalmente en la naturaleza y se divide en dos grandes subgrupos:  $I_{\alpha}$  y  $I_{\beta}$ . La celulosa  $I_{\alpha}$  es la forma dominante presente en la celulosa de bacterias y algas, mientras que la celulosa  $I_{\beta}$  es producida principalmente por las plantas superiores, como algodón y árboles. La estructura cristalina de celulosa I (**Figura 2.6a**) determinada por difracción de rayos X (DRX), se describe mediante una celda unitaria monoclinica la cual contiene dos cadenas de celulosa en una orientación paralela [Zugenmaier 2001].

Cuando las fibras de celulosa I son hinchadas con ácidos fuertes, bases o agentes quelantes, se rompen las fuertes uniones puente de hidrógeno intra e intermoleculares. Luego, cuando el agente de hinchamiento se remueve, la celulosa se reorganiza en nuevas estructuras. La estructura formada predominante es conocida como celulosa II (**Figura 2.6b**), la cual presenta una estructura cristalina monoclinica pero en un arreglo antiparalelo [Zugenmaier 2001].



**Figura 2.6** Celda cristalina para (a) celulosa I $\beta$  y (b) celulosa II [Zugenmaier 2001].

La celulosa II es menos accesible que la celulosa I debido a que las capas de celulosa en la primera, se mantienen unidas principalmente por uniones puente de hidrógeno, mientras que en la otra se establecen interacciones de Van der Waals mucho más débiles. La longitud de enlace promedio es de 2,72 Å en celulosa II y 2,80 Å en celulosa I. Por lo tanto, el empaquetado de la cadena es más fuerte en celulosa II contribuyendo aún más a su baja accesibilidad.

El tratamiento de celulosa con amoníaco líquido da otro polimorfo: celulosa III, el cual se puede dividir en celulosa III<sub>I</sub> y III<sub>II</sub> obtenidas a partir de celulosa I y II respectivamente. Finalmente el calentamiento de la celulosa III produce la estructura cristalina de la celulosa IV, termodinámicamente estable. Y así como para la celulosa III, los dos alomorfos IV<sub>I</sub> y IV<sub>II</sub> se originan a partir de celulosa I y II respectivamente [Zugenmaier 2001].

### 2.1.2. Reactividad de la celulosa

Aunque las posibilidades de reacción de la celulosa están determinadas por su constitución química molecular, la influencia de la organización física es muy grande, incluso más que la constitución molecular. Semejante a todos los carbohidratos, la molécula de celulosa puede sufrir reacciones en sus grupos hidroxilos, uniones glicosídicas, así como en el grupo final aldehído. Las distintas interacciones físicas y químicas de celulosa pueden conducir a:

a) Hinchamiento y disolución de celulosa

Los grupos funcionales mayoritarios de la celulosa son grupos hidroxilos que tienen una fuerte afinidad por los solventes y las soluciones polares. Los grupos localizados en las regiones desordenadas o amorfas son altamente accesibles y reaccionan fácilmente, mientras que aquellos que se encuentran en las regiones cristalinas, con cerrado empaque y fuertes uniones intercadenas, pueden ser completamente inaccesibles.

La interacción de celulosa con compuestos polares puede conducir a **hinchamiento** (*swelling*), formación de un derivado de celulosa o solubilización dependiendo de la estructura y reactividad del compuesto polar y si penetra o no a las regiones cristalinas. El *swelling* puede ser intercrystalino o intracrystalino. En el primer caso el reactivo de hinchamiento entra solamente a las regiones amorfas de las microfibrillas de celulosa y entre ellas; en cambio el *swelling* intracrystalino involucra la penetración e hinchamiento de tanto las regiones accesibles como las cristalinas. La interacción con agua es un ejemplo de *swelling* intercrystalino, mientras que el *swelling* intracrystalino puede alcanzarse con soluciones concentradas de bases o ácidos fuertes y también con algunas sales. En los casos que se produce una gradual disolución de celulosa, se habla de *swelling* intracrystalino ilimitado. Por otro lado, si el agente de *swelling* se combina en proporciones estequiométricas, formando un compuesto de adición con celda cristalina definida, se denomina *swelling* intracrystalino limitado. El caso más común es utilizar una solución de NaOH al 14-20 % donde se forma el compuesto conocido como álcali celulosa (AC).

Por otro lado la **disolución** de celulosa se logra utilizando solventes específicos, que suelen ser complejos metálicos de bases orgánicas como la cuprietilendiamina (CUEN) y la etilendiamina de cadmio. Estos solventes se utilizan para los estudios de las propiedades poliméricas de celulosa, como es la determinación de la viscosidad intrínseca por viscosimetría capilar [Marx-Figini & Schulz 1962, Brown & Wikstrom 1965].

b) Reacciones de adición y sustitución

Las reacciones de adición y sustitución son de mucha importancia para la preparación de derivados de celulosa. Varias modificaciones y derivados de celulosa se

producen en grandes cantidades y se usan para la producción industrial de fibras textiles, films, plásticos, adhesivos, lacas, explosivos, agentes dispersantes, entre otros.

Dentro de los compuestos de **adición** el más importante es el AC, que se usa principalmente en dos formas: a) para mejorar las características de fibras e hilos de algodón por el proceso de mercerización y b) como etapa intermedia en la formación de xantato de celulosa (viscosa), a partir del cual se producen celofán y rayón.

Las reacciones de **sustitución** comprenden principalmente esterificaciones y eterificaciones. Los ésteres más importantes son: xantato, nitrato, acetato y carbamato de celulosa, mientras que los éteres son: metilcelulosa, etilcelulosa, carboximetilcelulosa e hidroxietilcelulosa.

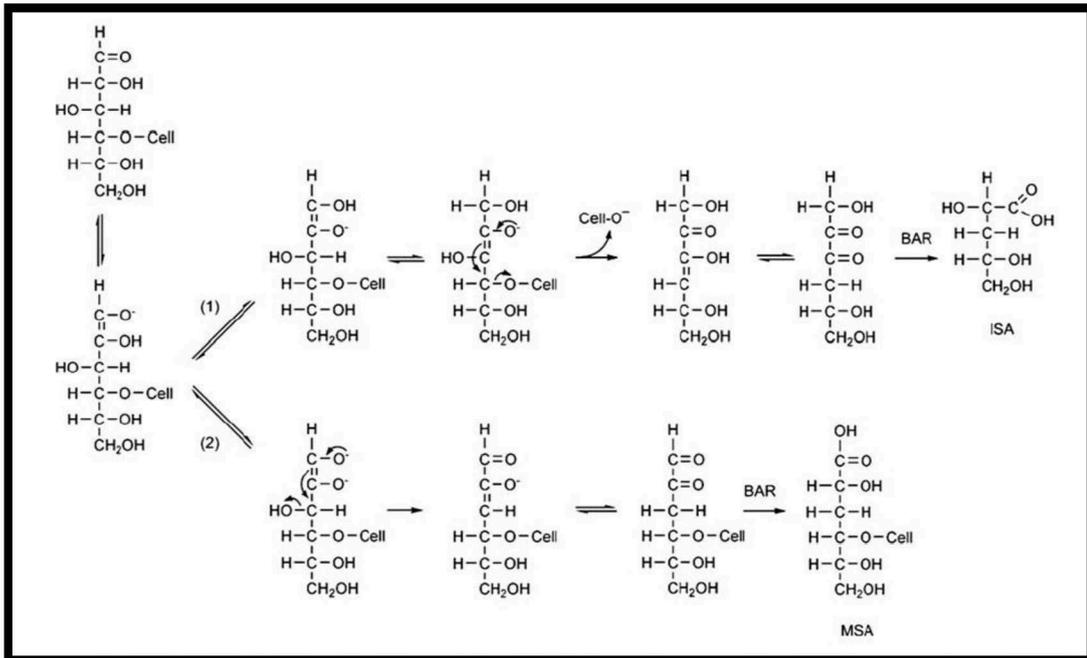
### c) Reacciones de degradación

En algunos casos la degradación de celulosa es útil y deseable como es el caso del envejecimiento del AC, que conduce a una disminución del DP de la celulosa y a la vez proporciona un medio importante para controlar las propiedades del producto final. Sin embargo en el campo de celulosa y papel, debe mantenerse al mínimo la degradación, para obtener mayores rendimientos y retener al máximo las propiedades mecánicas y físicas de las fibras.

Las reacciones más importantes responsables de la pérdida de carbohidratos y reducción de la longitud de cadena de celulosa en medio alcalino son el **peeling**, la **hidrólisis** y la **oxidación** [Knill & Kennedy 2003].

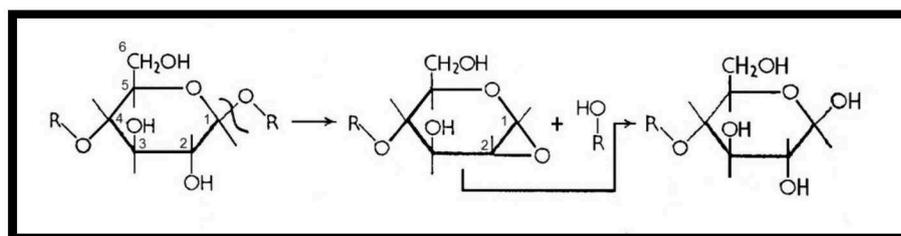
El **peeling** se inicia en el grupo final reductor (aldehído) del C-1 del monómero terminal de la cadena (**Figura 2.7**), la isomerización de este monómero promueve una serie de pasos que termina por desplazar el H del C-3 con desprendimiento del monómero final. Como resultado de estas reacciones queda la cadena de celulosa con un monómero menos y con un nuevo grupo terminal reductor. A partir del nuevo grupo final aldehído formado, la reacción puede reanudarse y continuar indefinidamente hasta que se produzca una reacción espontánea de frenado (**stopping**). Esta reacción suele iniciarse por el mismo mecanismo de **peeling** pero continúa con el desplazamiento del OH del C-3. Este mecanismo de **stopping** tiene problemas para producirse ya que implica el pasaje de un ion a una solución del mismo tipo, pero sin embargo ocurre en alguna

medida y es la responsable de la estabilización de la cadena, frenando la reacción de *peeling*. Al no existir un grupo final aldehído, la reacción de *peeling* no puede reiniciarse.



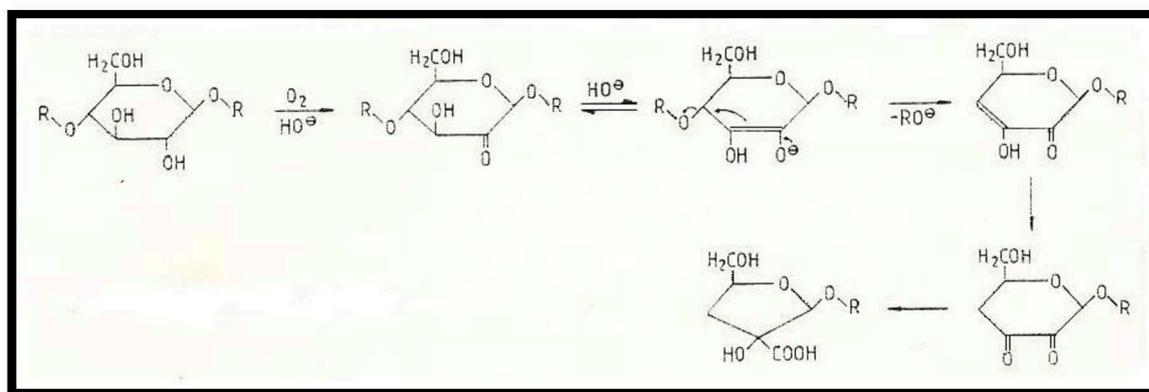
**Figura 2.7** Reacciones de celulosa: (1) *peeling* y (2) *stopping*, y principales productos de degradación en medio alcalino: ISA ácido isosacarínico y MSA ácido metasacarínico. BAR: reordenamiento ácido bencílico [Mozdyniewicz et al. 2013].

La **hidrólisis** de los enlaces  $\beta$  –glicosídicos ocurre por eliminación de un grupo  $\beta$  –alcoxi después de la ionización del OH del C-2 y formación de un 1,2-epóxido (**Figura 2.8**). La apertura del epóxido conduce a la formación de un nuevo grupo final reductor, desde el cual puede iniciarse la reacción de *peeling* (*peeling* secundario). Si se tiene en cuenta que la hidrólisis puede atacar simultáneamente cualquiera de los enlaces  $\beta$  –1,4 se entiende la elevada pérdida de rendimiento en carbohidratos durante el tratamiento de celulosa en medios alcalinos fuertes.



**Figura 2.8** Reacción de hidrólisis alcalina en celulosa.

La **oxidación** sobre los polisacáridos es una reacción muy común en los tratamientos alcalinos (**Figura 2.9**). En principio, el oxígeno ambiental puede ser reducido a agua por medio de un mecanismo de transferencia electrónica de varias etapas, en la cual se forman radicales libres como intermediarios de reacción. La reacción más importante inducida por estos radicales de oxígeno es la formación de un grupo carbonilo en el C-2 de la unidad monomérica de celulosa, que conduce a la ruptura de la unión glicosídica por eliminación  $\beta$ -alcoxi. Además puede ocurrir la oxidación (mediante una reacción similar) en los C-3 y C-6 que puede conducir también a la escisión de la cadena de celulosa.



**Figura 2.9** Reacción de oxidación de celulosa en medio alcalino.

## 2.2. Pretratamientos de activación de pulpa para disolver

La pulpa para disolver, de elevado contenido de celulosa, se obtiene usualmente mediante un proceso de pulpado químico que consiste en la liberación de fibras por disolución del material cementante (lignina) y sin aporte de energía mecánica durante el proceso. Los recursos fibrosos comúnmente utilizados son las maderas, que pueden ser coníferas o *softwoods* de fibra larga (Ej: pino), latifoliadas o *hardwoods* de fibra corta (Ej: eucalipto), y recursos no madereros como por ejemplo el linters de algodón.

Para el caso de las maderas se emplean los siguientes pulpados químicos: (i) *Kraft* con prehidrólisis, donde la cocción de la madera se lleva a cabo en dos etapas, primero una hidrólisis ácida y luego un tratamiento con una solución acuosa de NaOH + Na<sub>2</sub>S. Se forma la especie reactiva SH<sup>-</sup> que facilita la remoción de lignina debido a que es un nucleófilo más fuerte que el OH<sup>-</sup>, y (ii) sulfito ácido, que es un tratamiento con

$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  que da lugar a la formación de la especie reactiva  $\text{HSO}_3^-$ . La introducción de grupos ácidos sulfónicos hidrofílicos en el polímero hidrófobo de lignina provoca la disolución de la misma. Por otro lado, las pulpas de linters de algodón se obtienen mediante un tratamiento químico suave, llamado pulpado a la soda, donde la especie reactiva es el nucleófilo  $\text{OH}^-$ .

Las pulpas celulósicas obtenidas por tratamientos químicos están en alguna medida coloreadas, dependiendo del tipo de materia prima a partir de la cual se obtienen y del proceso de pulpado aplicado. Dicho color varía desde el marrón oscuro al blanco grisáceo. La celulosa pura es blanca, pero la celulosa comercial contiene impurezas (restos de lignina y/o extractivos) que generalmente no son eliminadas en su totalidad en los procesos de pulpado y por ende, colorean las pastas. Por lo tanto para blanquear una pulpa, estas sustancias deben ser alteradas químicamente en su estado sólido para disminuir sus características de absorción o ser oxidadas, reducidas o hidrolizadas para hacerlas solubles y eliminarlas de la pulpa. Generalmente la purificación de pulpas con destino a la producción de pulpas para disolver, se realiza mediante una cocción en medio alcalino y un blanqueo en varias etapas [Turbak 2003]. En este caso los objetivos son algo diferentes a los requeridos con fines papeleros. Concretamente no interesa la integridad de las fibras celulósicas sino el grado de purificación y la eliminación de los componentes restantes. El blanqueo en este caso es en cierta medida una continuación del proceso de cocción y consiste en la eliminación de la lignina residual por oxidación y solubilización posterior. Por lo tanto las pulpas para disolver son de alta pureza, debido a que presentan alto contenido de celulosa (90-98 %), bajo contenido de hemicelulosas, muy poca lignina residual, bajo contenido de extractivos y cenizas, alto *brightness* (blancura) y una distribución de masa molar bastante uniforme [Kvarnlöf 2007].

Convencionalmente estas pulpas se caracterizan mediante la determinación de  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  celulosa, solubilidad en álcali al 18 % y 10 %, contenido de cenizas, extractivos y metales, viscosidad intrínseca, grado de polimerización, accesibilidad y reactividad.

La separación de la celulosa de la pulpa en las fracciones  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  celulosa es un procedimiento empírico que ha sido ampliamente utilizado para evaluar las características de las pulpas. En general,  $\alpha$  celulosa es la fracción no degradada de alto DP,  $\beta$  indica la celulosa soluble de bajo DP y  $\gamma$  está constituida principalmente por

hemicelulosas. En general las pulpas que no fueron suficientemente cocidas y extraídas con álcali en su proceso de producción tendrán valores superiores de hemicelulosas (y celulosa). Por otro lado las pulpas que fueron muy blanqueadas tendrán mayores valores de  $\beta$  celulosa. En la mayoría de los procesos de celulosa,  $\beta$  y  $\gamma$  suelen ser removidos debido a que constituyen materiales de cadena corta indeseables que limitan el rendimiento y deterioran la calidad de los productos finales [Strunk et al. 2012].

La solubilidad de una pulpa en álcali a 25 °C provee información de la degradación de la celulosa y de la pérdida o retención de hemicelulosas durante los procesos de pulpado y blanqueo. Una característica interesante de la celulosa es que se hincha menos en álcali al 18 % que en álcali al 10 %. En general, una solución de NaOH al 10 % posee el máximo poder de disolución y disuelve celulosa degradada y hemicelulosas, mientras que el álcali al 18 % sólo disuelve la fracción de hemicelulosas. Esta diferencia en hinchamiento y en la disolución resultante permite a la industria determinar cuanta celulosa degradada de bajo DP y hemicelulosas están presentes en la pulpa que comercializa [Turbak 2003].

La celulosa nativa posee una masa molar excepcionalmente alta (DP >10000), sin embargo la mayoría de las pulpas comerciales tienen niveles de DP en el rango de 1200-1500 o inferiores. Por debajo de 1200 es bueno para fabricar acetato de celulosa, mientras que para derivados en los cuales se requiere que tengan alta viscosidad, se emplean pulpas con DP cercano a 1500 [Turbak 2003].

Tanto la accesibilidad como la reactividad de la celulosa han sido temas de gran interés en los últimos años. Como se mencionó anteriormente, la accesibilidad dentro de las fibras de celulosa está limitada por la estructura compacta y mayormente cristalina de la celulosa [Fengel & Wegener 1984]. Como consecuencia, el reto más complejo en la producción de celulosa regenerada es lograr la disolución completa de la estructura celulósica, sin embargo, esto no puede llevarse a cabo con disolventes simples y comunes. Por esta razón, es importante aumentar la accesibilidad y la reactividad de la celulosa con el fin de obtener productos homogéneos.

Se ha propuesto que la accesibilidad de la celulosa depende principalmente del número, tamaño y superficie específica de los poros presentes en las fibrillas, del tipo de disolvente o reactivo, y de la estructura celulósica la cual determinará que grupos hidroxilos son accesibles o no. Por lo tanto, para aumentar la accesibilidad de celulosa,

los poros deberían ser abiertos mediante la alteración de los agregados de fibrillas en las regiones altamente cristalinas [El Seoud & Heinze 2005].

La reactividad es usualmente considerada el parámetro de calidad más significativo de una pulpa para disolver. El método de reactividad de Fock [Kvarnlöf 2007] resulta muy satisfactorio para determinar si una pulpa es apta para su utilización en la obtención de viscosa. El mismo consiste en el tratamiento de la pulpa con solución de NaOH 9 % y exceso de CS<sub>2</sub>, donde se obtiene xantato de celulosa que luego se descompone por tratamiento con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Los resultados se expresan como rendimiento de celulosa regenerada, que correspondería al porcentaje de celulosa que reaccionó con el CS<sub>2</sub>.

Varios métodos han sido desarrollados para medir la accesibilidad y reactividad de celulosa: sorción de yodo, valor de retención de agua [Cheng et al. 2010], coeficiente de hinchamiento con agua, valor de taponamiento de filtro de viscosa [Treiber et al. 1962] y el método de Fock [Kvarnlöf 2007]. Aunque los resultados absolutos dependen del método empleado, las conclusiones generales obtenidas a partir de las diferentes técnicas coinciden cualitativamente [El Seoud & Heinze 2005]. Se debe notar, sin embargo, que la etapa de activación está influenciada por la estructura de la celulosa y viceversa, es decir, la estructura de celulosa está influenciada por el tipo de tratamiento de activación que se utilice. Por lo tanto, no es posible hablar de un esquema de activación "universal" que proceda de la misma forma para las diferentes celulosas, cuando se someten a tratamientos de activación distintos [El Seoud & Heinze 2005 y citas allí].

Como se mencionó anteriormente, las fibras celulósicas presentan poros, los cuales se pueden abrir por adsorción de vapores, por ejemplo, de etanol, ácido acético y agua. Por otro lado, se pueden reducir mediante tratamiento alcalino o secado. Éste último promueve el llamado proceso de cornificación de las fibras (pérdida irreversible de la capacidad de absorción de agua e hinchamiento) que afecta negativamente a las reacciones de derivatización de celulosa y posteriores disoluciones. La deshidratación del polímero, probablemente induce la formación de nuevos enlaces de hidrógeno, especialmente en las cadenas ubicadas en las áreas superficiales menos ordenadas de las fibrillas.

Por lo tanto el objetivo principal de los pretratamientos de activación consiste en aumentar la difusión de los reactivos en la supraestructura de la celulosa, haciendo que las regiones cristalinas y superficies sean más accesibles. Esto se logra por medio de una penetración inter e intracristalina del agente de activación dentro de la celulosa, que interrumpa los enlaces de hidrógeno entre las cadenas poliméricas [El Seoud & Heinze 2005 y citas allí].

Existen diversos procedimientos de activación, por ejemplo la utilización de amoníaco líquido [Ekman et al. 1984, Turunen et al. 1985], tratamientos hidrotérmicos [Keunecke et al. 1999], impregnación asistida con CO<sub>2</sub> supercrítico [Yin et al. 2007, Zhang et al. 2013] y radiación de electrones [Fisher et al. 2003]. Por ejemplo, Iller et al. [2007] estudiaron las propiedades de derivados de celulosa preparados a partir de pulpas modificadas mediante radiación con haz de electrones. En el caso de la formación de los ésteres acetato y carbamato de celulosa, la radiación causó un incremento en la facilidad de formación del éster. Por otro lado, también permitió obtener un grado de polimerización promedio adecuado para que el CC sea soluble en álcali diluido.

A pesar de la diversidad de métodos mencionados anteriormente, el tratamiento alcalino de mercerización es el que se utiliza más ampliamente. Este tratamiento químico produce un aumento del contenido de  $\alpha$  celulosa, debido a la extracción de las hemicelulosas y otro material residual, no celulósico, por ejemplo, cera. Por lo tanto, este procedimiento de activación se ha utilizado con muestras de celulosa que poseen alto índice de cristalinidad ( $I_c$ ) y DP, en particular linters de algodón.

Por otro lado, la activación de pulpas para disolver mediante tratamientos previos, solos o en combinación, ofrece la posibilidad de mejorar la accesibilidad y en consecuencia la reactividad de estas pulpas. Esto podría permitir una reducción en la cantidad de CS<sub>2</sub> requerida en el proceso de viscosa. Asimismo, el descenso del DP a valores semejantes a los que se alcanzan en la etapa de envejecimiento, permitiría considerar la eliminación de la misma, simplificando así el proceso. Entre los más utilizados, se encuentran los tratamientos químicos, mecánicos y enzimáticos:

### a) Tratamientos químicos

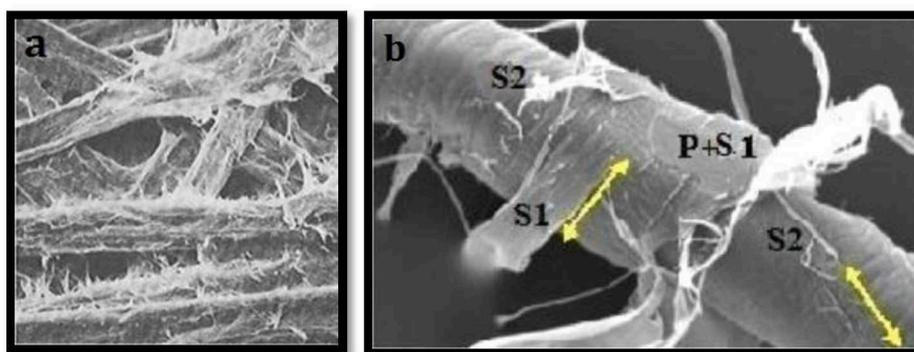
El propósito principal del tratamiento químico de hinchamiento (*swelling*) es aumentar la accesibilidad de las fibras de celulosa con diferentes disolventes. Cuando las fibras se hinchan, varios enlaces del tipo puente de hidrógeno se rompen debido a la alta tensión provocada por el hinchamiento. Como resultado, la estructura de la celulosa se vuelve menos ordenada, lo que conduce a un aumento de la superficie activa, es decir, un incremento en el número de grupos hidroxilos disponibles y, por lo tanto, aumentándose así la accesibilidad y reactividad de la celulosa.

Se han realizado diversos estudios acerca de los efectos de los tratamientos químicos en la activación de la estructura celulósica, en los mismos se incluye el uso de hidróxido de sodio como un disolvente de hinchamiento previo al proceso de viscosa [Strunk et al. 2012] o al proceso de carbamato [Łaszkiwicz & Domasik 1989, Nada et al. 2000], la combinación de hidróxido de sodio y urea [Ershova et al. 2012], entre otros. En general se utilizan soluciones de álcali concentrado (18 %) a temperatura ambiente o ligeramente superior. Mediante este tratamiento de mercerización se produce un descenso en el grado de polimerización promedio de la pulpa atribuido a la degradación oxidativa e hidrólisis alcalina envuelta en la disolución y absorción de aire [Sixta 2001].

### b) Tratamientos mecánicos

El tratamiento mecánico de las fibras de celulosa se utiliza en la industria papelera porque mejora la unión fibra-fibra (*bonding*) e incrementa la resistencia de las pulpas para papel [Smook 1990]. Asimismo el refino conduce a un aumento en el área superficial reactiva de las fibras, mejorando la accesibilidad de la celulosa. Por consiguiente, se ha propuesto su uso en combinación o no con otros tratamientos [Köpcke 2008, Tian et al. 2014, Miao et al. 2015]. Jones et al. [2013] informaron que el refino mecánico mediante molino PFI (*Paper and Fiber Research Institute*) o refinador Valley mejora la hidrólisis enzimática de pulpas *kraft* de *hardwood*. Estos autores encontraron que el incremento en la conversión de azúcares durante la hidrólisis enzimática de pulpa previamente refinada, puede permitir una disminución de la carga enzimática, el tiempo de procesamiento enzimático o la gravedad del pretratamiento en el proceso.

El refino de pulpa es uno de los tratamientos mecánicos más utilizados, que consiste en la acción mecánica ejercida sobre las fibras celulósicas en el cruce de barras metálicas de equipos denominados genéricamente refinadores. Las fuerzas que se ejercen sobre las fibras (cizallamiento axial, compresión radial y esfuerzos de tracción) producen deformaciones que rompen determinadas uniones y causan, a nivel de la fibra individual, importantes efectos. Con este tratamiento se evidencian los siguientes efectos principales sobre las fibras: (i) fibrilación interna: delaminación de la pared celular con aumento de la conformabilidad fibrosa; lo cual constituye uno de los efectos más importantes del refino; (ii) fibrilación externa: separación parcial de la pared externa, pero sin liberarse de la estructura de la fibra (**Figura 2.10**); (iii) producción de finos: remoción de partes de la pared celular (fragmentos de P y S1) creando pequeñas partículas que quedan en suspensión; y (iv) corte de fibras.



**Figura 2.10** (a) Pulpa química de bajo rendimiento refinada [Smook 1990], (b) imagen SEM de las capas de pared celular [Gharehkhani et al. 2015].

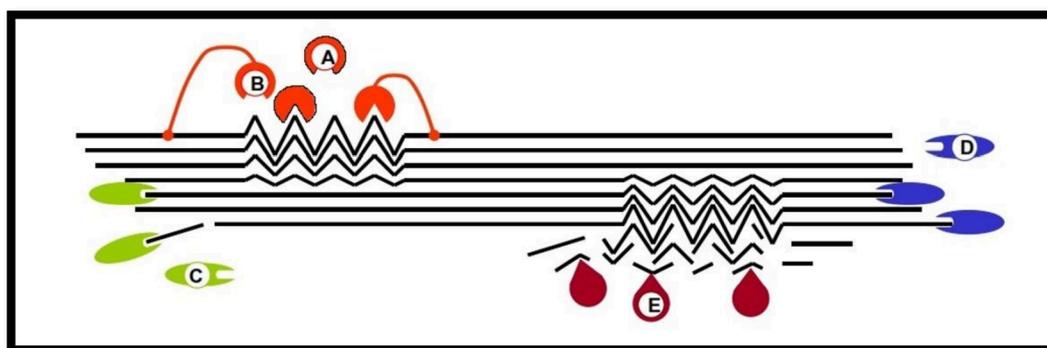
### c) Tratamientos enzimáticos

Los tratamientos enzimáticos han adquirido mucho interés durante los últimos años debido a que las enzimas son altamente específicas y ambientalmente inofensivas. Además estos tratamientos ofrecen la posibilidad de incrementar tanto la reactividad como simplificar el proceso de viscosa mediante una mercerización más efectiva de la pulpa sin la sucesiva etapa de envejecimiento [Kvarnlöf et al. 2006, Kvarnlöf et al. 2008]. Se han empleado diferentes tipos de enzimas con el objetivo de mejorar las propiedades de diferentes tipos de pulpas celulósicas. Los resultados muestran que la solubilidad en álcali se incrementa mientras que la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  de las pulpas disminuye

[Rahkamo et al. 1998, Cao & Tan 2006]. También se evidenció el aumento notable de la reactividad después de la aplicación de estos pretratamientos [Henriksson et al. 2005, Kvarnlöf et al. 2006, Miao et al. 2014].

Las enzimas tienen amplias aplicaciones industriales. Se han utilizado en los sectores alimenticios y farmacéuticos entre otros. También se han aplicado en la industria de pulpa y papel [Oksanen et al. 1997, Taleb & Maximino 2007], y se utilizan actualmente para varias aplicaciones, incluyendo destintado y como agentes de blanqueo [Bajpai 1999].

Las celulasas son enzimas que hidrolizan los enlaces  $\beta$ -1,4 glicosídicos de la cadena de celulosa. Hay tres grupos principales de celulasas: (i) endoglucanasas, (ii) exoglucanasas (o celobiohidrolasas) y (iii) glucosidasas, tal como se ilustra en la **Figura 2.11**.



**Figura 2.11** Tipos de celulasas: (A) endoglucanasas sin dominio de unión a celulosa; (B) endoglucanasas con dominio de unión a celulosa; (C) y (D) celobiohidrolasas y (E) glucosidasas [Köpcke 2008].

Estas enzimas pueden actuar solas o en conjunto sobre la cadena de celulosa. Cuando actúan juntas, se genera a menudo un fenómeno sinérgico que resulta en una degradación eficiente de la estructura celulósica. Las endoglucanasas son enzimas que escinden al azar los sitios amorfos de la celulosa creando cadenas más cortas (oligosacáridos) y, por lo tanto, nuevos extremos de cadena. Las exoglucanasas atacan los extremos reductores y no reductores de las cadenas de celulosa, generando principalmente glucosa o unidades de celobiosa. Las glucosidasas actúan sobre la celobiosa generando unidades de glucosa [Rabinovich et al. 2002].

Se ha sugerido que hay tres parámetros principales que afectan el grado de hidrólisis enzimática: la cristalinidad, el área superficial específica, y el grado de polimerización de la celulosa [Eremeeva et al. 2001].

Una alta accesibilidad es un prerequisite esencial para reacciones de sustitución homogénea de celulosa. En este último tiempo se ha investigado la posibilidad de incrementar la accesibilidad y en consecuencia, la reactividad del material celulósico mediante tratamiento enzimático con endoglucanasas monocomponente comerciales.

Rahkamo et al. [1996] aplicaron celulasas individuales purificadas de *Trichoderma reesei* (endoglucanasas I y II y celobiohidrolasas I y II), a una pulpa para disolver de *hardwood* pretratada mecánicamente. Encontraron más efectiva la endoglucanasa II para reducir la viscosidad intrínseca y mejorar la solubilidad de la pulpa en álcali, y a la vez detectaron una clara correlación entre ambas propiedades. En un trabajo posterior, obtuvieron una disolución del 32 % de la pulpa para disolver, luego de un doble tratamiento con NaOH 9 % a -5 °C [Rahkamo et al. 1998].

Henriksson et al. [2005] trataron una pulpa para disolver de *softwood* con una endoglucanasa comercial. Determinaron la reactividad mediante el método de Fock y encontraron que la misma se incrementaba considerablemente con bajas cantidades de enzima siendo la pérdida de rendimiento y el descenso de la viscosidad intrínseca moderados.

Engström et al. [2006] estudiaron pretratamientos químicos (hidrólisis ácida) y enzimáticos (con endoglucanasa monocomponente Novozyme 476) para incrementar la accesibilidad de materiales celulósicos para el proceso de viscosa. Con menos de 20 minutos de tratamiento y moderada carga de enzima se incrementó la reactividad de la pulpa para disolver, determinada por el método de Fock. Concluyeron, a partir de la comparación con los resultados del tratamiento hidrolítico ácido, que el efecto de activación no parece estar correlacionado solamente con la disminución de la viscosidad intrínseca.

Kvarnlöf et al. [2006] estudiaron la aplicación de distintas preparaciones de celulasas comerciales para la activación de la celulosa previo al proceso de viscosa. Con dos preparaciones de endoglucanasas puras obtuvieron una considerable mayor reactividad comparada con la pulpa de referencia, con mínima pérdida de rendimiento

después del tratamiento enzimático. Del mismo modo, Ibarra et al. [2010] investigaron tres tipos de endoglucanasas comerciales, con y sin dominio de unión de celulosa en cuanto a su habilidad de aumentar la accesibilidad y reactividad de pulpas para disolver de *hardwood* y *softwood* para su aplicación en producción de viscosa.

### 2.3. Métodos de disolución de celulosa

La celulosa es difícil de procesar debido principalmente a su estructura supramolecular que la hace insoluble en la mayoría de los solventes comunes. Industrialmente se utilizan dos tipos principales de tecnologías [Fink et al. 2014]: (1) en donde se aplican cambios en la estructura molecular mediante derivatización para posteriormente disolver el derivado celulósico en solventes simples como por ejemplo NaOH acuoso (Proceso de viscosa) y (2) por mecanismos de disolución directa en solventes específicos como por ejemplo el N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO) (Proceso *Lyocell*). Este último se focaliza en el uso de solventes que no modifican la celulosa químicamente mediante enlaces covalentes sino que solo interactúan con las cadenas de celulosa mediante interacciones físicas del tipo enlaces puente de hidrógeno por ejemplo.

Además se encuentran disponibles otras tecnologías que aún no poseen aplicación industrial pero constituyen posibles alternativas de disolución. El proceso de *Carbacel* como alternativa de viscosa, y para el caso de *Lyocell* el uso de solventes alternativos como LiCl/N,N-dimetilacetamida (DMAc), dimetilsulfóxido (DMSO), NaOH 7-9 % con o sin agregado de urea y/o tiourea (*Bioce/sol*), y líquidos iónicos como el cloruro de 1-butil-3-metilimidazol (BMIMCl), o acetato de 1-etil-3-metilimidazol (EMIMAc).

Con una producción anual mundial de alrededor de 3,5 millones de toneladas [Bywater 2011], el proceso de viscosa aún domina los métodos industriales de disolución de celulosa. En el mismo se utilizan pulpas con grados de polimerización relativamente altos, que requieren una etapa de envejecimiento para reducirlo al nivel requerido de trabajo. Durante el proceso, la pulpa se trata con sulfuro de carbono para obtener un intermediario metaestable, el xantato de celulosa. Éste se solubiliza en NaOH diluido formando así la solución de viscosa. Los productos moldeados se obtienen en

baños ácidos donde se desprende el sustituyente y se regenera la celulosa de alta pureza. En contraparte, este proceso tiene el grave inconveniente de causar polución debido al uso de  $\text{CS}_2$  y compuestos de metales pesados [Klemm et al. 2005, Fink et al. 2014]. A partir de 1970 debido al considerable incremento de costos para el control de la contaminación, se comenzaron a examinar nuevas alternativas de disolución [Bredereck & Hermanutz 2005]. Un método de derivatización alternativo que no utiliza compuestos con azufre pero que aplica la tecnología de viscosa, es el proceso de carbamato (*Carbace*). Este utiliza urea en lugar del  $\text{CS}_2$  tóxico para formar carbamato de celulosa, que luego se procesa en forma similar a la viscosa [Kotek 2007, Rose & Palkovits 2011].

Por otro lado, el desarrollo más avanzado aplicado industrialmente, tuvo lugar en la década del '80 con el proceso conocido como *Lyocell*, basado en el uso de NMMO. Debido al fuerte dipolo N-O, este reactivo en combinación con agua puede disolver celulosa directamente, sin activación o derivatización previa por lo que muchas etapas de proceso se suprimen. Sin embargo, esta tecnología innovadora también produce cantidades considerables de subproductos y requiere efectiva recuperación del solvente que es muy costoso y por lo tanto no ha podido reemplazar completamente al proceso de viscosa [Klemm et al. 2005].

Isogai & Atalla [1998] investigaron la disolución de una gran variedad de muestras de celulosa de diferentes orígenes en álcali acuoso a baja temperatura. Informaron sobre la mejora de la disolución después de enfriar a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  la mezcla de celulosa en NaOH 8,5 %. Con este procedimiento, las soluciones producidas a partir de celulosa microcristalina fueron estables a temperatura ambiente. Supusieron que la masa molar es el punto clave para explicar la solubilidad, siendo más difícil la disolución de masas molares superiores. Sin embargo, a pesar de los enormes esfuerzos para comprender la disolución de celulosa en NaOH-agua y el tratamiento de estas soluciones, este proceso no llegó a una etapa industrial. Una de las razones es la inestabilidad de la solución que impedía el uso de esta ruta para la preparación de productos de celulosa regenerada. Se investigó si la adición de ciertos compuestos aumentarían la estabilidad (es decir, la prevención de la gelificación) y si mejorarían la calidad de la solución. En este contexto, se encontró que la adición de pequeñas cantidades de ZnO a una solución de NaOH aumentaba la capacidad de hinchamiento y

disolución de la celulosa [Dos Santos 2013 y citas allí]. Se desarrolló un proceso llamado *Biocelsol* para la producción de fibras, donde la celulosa se trata enzimáticamente y se disuelve en NaOH con la adición de ZnO [Vehviläinen et al. 2008]. Las condiciones utilizadas por estos autores fueron 6 % de concentración de celulosa, 7,8 % de NaOH y 0,84 % de ZnO. Liu et al. [2011] investigaron la influencia del ZnO en las propiedades de soluciones diluidas y semi-diluidas de celulosa-NaOH 8 % a varias temperaturas y concentraciones de aditivo. Concluyeron que el ZnO actúa como estabilizador frente a la gelificación debido a que el mismo capturaría las moléculas de agua libre formando hidratos, los cuales impedirían la agregación de cadenas. Yang et al. [2011] también sugirieron el agregado de 0,5 % de ZnO a la mezcla de solventes de NaOH 7%/urea 12 %. En estas condiciones lograron una máxima disolución de celulosa y atribuyeron la mejora de solubilidad a la supuesta formación de enlaces puente de hidrógeno entre la celulosa y los hidratos  $Zn(OH)_4^{2-}$ , comparándola con otros sistemas de disolución, tales como celulosa-NaOH y celulosa-NaOH-urea.

Otras rutas recientemente discutidas en cuanto a disolución y moldeo de celulosa sin derivatización se basan en el uso de hidróxido de sodio acuoso a baja temperatura en combinación con urea o tiourea como aditivo (**Figura 2.12**). Zhang y sus colaboradores [Zhang et al. 2001, 2002, Zhou et al. 2002, Cai & Zhang 2005, 2006] fueron uno de los primeros grupos en investigar los solventes acuosos de celulosa tales como NaOH/urea, NaOH/tiourea y LiOH/urea previamente enfriados en un rango de -5 °C a -12 °C. Estas soluciones son bastante inestables y sensibles a la temperatura, concentración de polímero, y tiempo de almacenamiento, gelificando fácilmente [Liebert 2010]. Sin embargo, comparándolos con los sistemas tradicionales de disolución de celulosa, estos sistemas de solventes son económicos y menos tóxicos; y usando esta sencilla tecnología se pudieron preparar soluciones con 4-8 % de celulosa que fueron lo suficientemente estables como para permitir la formación de fibras y membranas [Ruan et al. 2004, Cai et al. 2007, Luo & Zhang 2013].



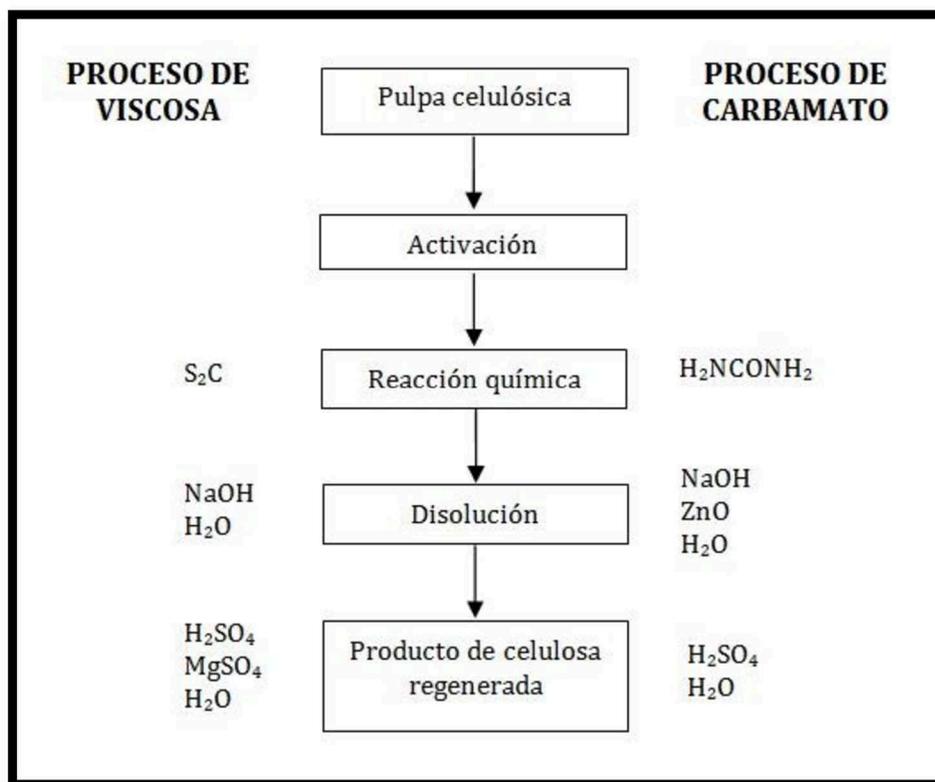
**Figura 2.12** Aditivos en solventes alcalinos acuosos para celulosa: urea y tiourea.

El procedimiento para disolver celulosa en sistemas acuosos de NaOH/urea, se basa en un método en donde el disolvente se pre-enfría por debajo del punto de congelación del agua antes de añadir la celulosa y se mantiene fría hasta la disolución completa del polímero [Cai & Zhang 2005]. Recientemente, varios estudios han sugerido que el mecanismo de disolución de la celulosa en este caso, se basa en hidratos de NaOH, que a bajas temperaturas son capaces de formar enlaces de hidrógeno con la cadena de celulosa. Además se ha propuesto que las moléculas de urea en estos sistemas, tienden a rodear el complejo de inclusión celulosa/NaOH/H<sub>2</sub>O, apantallando las otras moléculas de celulosa y de este modo evitan la agregación de la misma [Egal et al. 2008, Cai et al. 2008, Olsson & Westman 2013].

Los líquidos iónicos son una nueva clase de solventes “verdes” de celulosa. La mayoría de estos líquidos hidrofílicos de sales orgánicas poseen puntos de fusión por debajo de los 100 °C, buena estabilidad térmica y química, baja toxicidad y no son volátiles. La habilidad de los mismos para disolver la celulosa varía con el tamaño y polarización de los aniones presentes y también con la naturaleza del catión [Feng & Chen 2008, Cuissinat et al. 2008, Olsson & Westman 2013]. El catión más utilizado es el imidazolio con diferentes sustituyentes de cadena alquilo. El mecanismo de disolución de celulosa en este caso se ha argumentado sobre la base de interacciones puente de hidrógeno. Varios estudios han confirmado que el anión del líquido iónico penetra en la estructura de la celulosa y la desintegra por competencia para establecer enlaces de hidrógeno [Remsing et al. 2006, Zhang et al. 2010].

### 2.3.1. Carbamato de celulosa

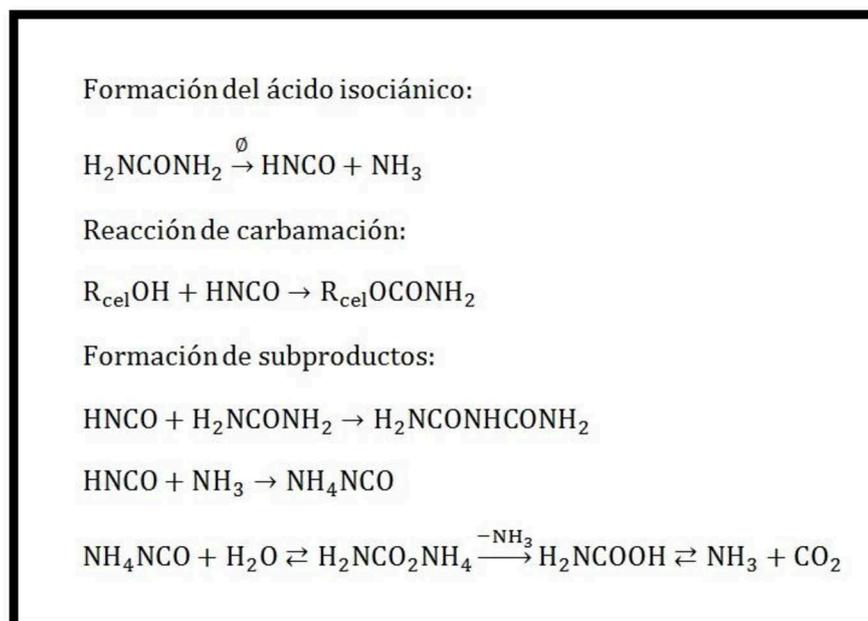
Las preocupaciones medioambientales referidas al tradicional proceso de viscosa, están impulsando múltiples esfuerzos por encontrar nuevos métodos para la producción de productos de celulosa regenerada, aplicando procesos eficientes y redituables económicamente. Una alternativa al mismo es el llamado proceso de carbamato (**Figura 2.13**), considerado de bajo impacto ambiental, en el cual se utiliza urea para obtener el derivado carbamato de celulosa soluble en álcali.



**Figura 2.13** Diagrama esquemático y comparativo de los procesos de viscosa y carbamato. En ambos procesos se indican las sustancias químicas involucradas en cada etapa.

El carbamato de celulosa es un éster de celulosa y ácido carbámico, convencionalmente preparado a partir de la reacción de celulosa y urea a temperaturas superiores a 135 °C (**Figura 2.14**). Segal & Eggerton [1961] estudiaron esta reacción de esterificación, y evidenciaron la derivatización de celulosa a partir del cambio en el espectro de absorción IR, del contenido de nitrógeno no afectado por tratamiento con agua hirviendo, cambio en las propiedades de teñido y modificación en la retención de humedad.

Durante la esterificación el grupo hidroxilo primario, presente en la posición C-6 de la AGU, reacciona preferentemente con el ácido isocianico (HNCO) formado previamente a partir de la descomposición térmica de la urea. No obstante se dan también algunas sustituciones de los grupos hidroxilos secundarios en las posiciones C-2 y C-3. El grado de sustitución de celulosa es relativamente bajo y varía de 0,15 a 0,25, valores que se corresponden a un contenido de nitrógeno entre 1,2 y 2 % [Kotek 2007].



**Figura 2.14** Reacciones químicas involucradas en la obtención de carbamato de celulosa.

La urea constituye un reactivo relativamente económico para ser utilizado en la preparación de carbamatos, debido a que la misma se descompone en HNCO y NH<sub>3</sub> cuando se calienta por encima de 135 °C [Schaber et al. 2004]. Sin embargo, como se muestra en la **Figura 2.14**, el ácido también participa de algunas reacciones secundarias dando lugar a subproductos no tóxicos solubles en agua. Debido a que el carbamato de celulosa es un sólido estable insoluble en agua, los subproductos se pueden separar fácilmente mediante extracción con agua [Kotek 2007].

Por otro lado la interferencia del agua durante la reacción química [Loth 2005] podría evitarse si la esterificación se efectuara en ausencia de la misma. En consecuencia muchos autores optaron por sustituir el agua presente mediante un *carrier* orgánico [Keunecke et al. 1998, 1999] o bien secaron en estufa la pulpa pretratada e impregnada con urea antes de llevar a cabo la reacción química [Łaszkiwicz & Domasik 1989, Loth 2005, Guo et al. 2009].

El CC al igual que en el proceso de viscosa, se puede disolver en álcali diluido (7-9 %) [Kotek 2007]. Sin embargo, para obtener soluciones de buena calidad, con concentraciones de 5-10 % CC, se deben utilizar pulpas preactivadas que reaccionen adecuadamente con el HNCO. Por consiguiente, diferentes pretratamientos de pulpa con soluciones acuosas de álcali [Nada et al. 2000, Loth et al. 2005], álcali y urea [Łaszkiwicz & Domasik 1989], o amoníaco y urea [Ekman et al. 1984] han sido

utilizadas para preparar este derivado. Es importante mencionar además que a temperatura ambiente los grupos carbamato tienden a hidrolizarse fácilmente en condiciones alcalinas [Fu et al. 2014c]. Por lo tanto, las soluciones de carbamato de celulosa deben mantenerse refrigeradas [Kotek 2007].

En la bibliografía se encuentran diversas formas de preparación de CC. Ekman et al. [1984] y Turunen et al. [1985] propusieron un método en el cual la celulosa se trata con urea en una solución de amoníaco. En este caso el  $\text{NH}_3$  provoca cambios estructurales en la celulosa, facilitando la distribución de la urea en la matriz celulósica. Luego de la impregnación, el amoníaco líquido se evapora y la mezcla de celulosa y urea se lleva a reaccionar a una temperatura de 130 °C. Finalmente el CC obtenido se lava con agua caliente removiendo subproductos y urea excedente. Al mismo tiempo Turunen et al. [1985] utilizaron estas muestras de CC obtenidas para estudiar algunos aspectos respecto al *spinning* de las soluciones de CC en la obtención de fibras.

En las patentes de Keuncke et al. [1998, 1999], los autores proponen un método de obtención a partir de pulpa activada con tratamiento químico (álcali o amoníaco), hidrotérmico o enzimático. Primero la pulpa activada se mezcla con una solución acuosa de urea y a continuación el agua presente se reemplaza por un *carrier* orgánico inerte (tolueno o xileno). Luego la reacción se lleva a cabo bajo presión y por último se elimina el *carrier*, separando mediante lavado con agua el CC formado de la urea en exceso.

Nada et al. [2000] informaron un método de preparación de CC mediante el tratamiento bajo reflujo de linters de algodón con NaOH, seguido de filtración y lavado. A continuación el derivado celulósico se produjo por calentamiento de la pulpa tratada en presencia de urea a valores de temperatura y tiempo específicos. Luego de la reacción, la muestra se lavó con agua caliente seguida de metanol y finalmente se secó.

Valta & Sivonen [2010] presentaron una patente para obtener CC sin amoníaco, solventes orgánicos u otros agentes auxiliares. El método consiste en mezclar pulpa, previamente molida, con urea líquida y con hidróxido de sodio o peróxido de hidrógeno. La mezcla se somete a un tratamiento mecánico intenso a elevada consistencia y finalmente se completa la reacción química por calentamiento a temperaturas mayores a 130 °C.

Hong et al. [2013] realizaron un estudio de la preparación de carbamato de celulosa a partir de fibras de bamboo. Luego de un pretratamiento de la pulpa con álcali y envejecimiento, impregnaron la misma con urea y a continuación llevaron a cabo la

reacción en presencia de N,N-dimetilformamida e NaOH a una temperatura entre 130 y 150 °C.

Yin & Shen [2007], Yin et al. [2007] y Zhang et al. [2013] presentaron un método para aumentar el contenido de nitrógeno en la obtención del CC utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico como solvente de la urea. De este modo la urea se impregna adecuadamente en la pulpa antes de llevar a cabo la reacción de esterificación a elevada temperatura, lavando finalmente con agua caliente el CC producido.

Hasta aquí se expusieron métodos que utilizan el calentamiento tradicional en estufa para llevar a cabo la esterificación de la celulosa. Sin embargo, la radiación de microondas, como una forma no convencional de energía, ha sido ampliamente utilizada en la química sintética durante la última década.

La energía de microondas puede penetrar fácilmente dentro de las partículas, las cuales pueden calentarse simultáneamente reduciendo así los problemas de transferencia de calor. Además presenta una serie de ventajas sobre los métodos convencionales de calentamiento, tales como mejor control del calentamiento, rapidez, altas velocidades de reacción y altos rendimientos de producto [Jones et al. 2002, Kappe 2004].

Recientemente, el desarrollo de reacciones de celulosa asistidas por microondas tales como disolución, derivatización, calentamiento, secado y descomposición ha tenido un gran crecimiento. Diversas investigaciones han demostrado que por ejemplo la disolución de la celulosa en NMMO [Dogan & Hilmioglu 2009] puede ser llevada a cabo de manera eficiente reduciendo el tiempo del proceso de 2,5 hs a 15 minutos aproximadamente. Por otro lado, Hou et al. [2008] informaron mejoras en las propiedades físicas (resistencia a la tracción y desgarro) de tejidos de celulosa tratadas con este tipo de irradiación. Además, el uso de este tipo de energía calórica en modificaciones químicas, tales como esterificación, acetilación y copolimerización por injerto provee tiempos de reacción más cortos en comparación con los métodos convencionales [Li et al. 2009, Crépy et al. 2009].

Loth [2005] propuso en su patente un método para producir CC a partir de celulosa calentada en presencia de álcali y urea disuelta o fundida, mediante radiación de microondas a temperaturas entre 100-180 °C durante 5-30 minutos. Además utilizó 1-metil-2-pirrolidona o polietilenglicol como solventes de la urea. Estos disolventes

someten la urea a un estado activable por microondas para asegurar una distribución uniforme de la energía térmica en la mezcla de reacción.

Guo et al. [2009, 2010, 2011] también propusieron un método alternativo de obtención de CC, libre de solventes y catalizadores, mediante calentamiento con microondas. La pulpa se mezcla con una solución de urea al 30 % manteniendo en agitación por 24 hs, luego se filtra y se seca al vacío. Se obtiene una mezcla de celulosa/urea la cual se lleva a reaccionar en un horno a microondas a 255 W por 5 minutos. Finalmente el CC sintetizado se lava con agua y se seca al vacío. Asimismo Gan et al. [2014] también utilizaron este tipo de calentamiento no convencional para preparar CC a partir de fibras de kenaf. En su metodología la pulpa molida se mezcla con una solución de urea y se agita por 30 minutos a temperatura ambiente. Luego se seca al vacío y se lleva a reaccionar al horno microondas a 380 W entre 10-30 minutos. Finalizado el tiempo la masa se sumerge en un baño helado para cortar la reacción, se lava con agua deionizada, se centrifuga y se seca al vacío.

Además de las diversas formas de obtención de CC reportadas en la bibliografía, muchos autores han logrado preparar productos de celulosa regenerada a partir de soluciones de CC en álcali diluido.

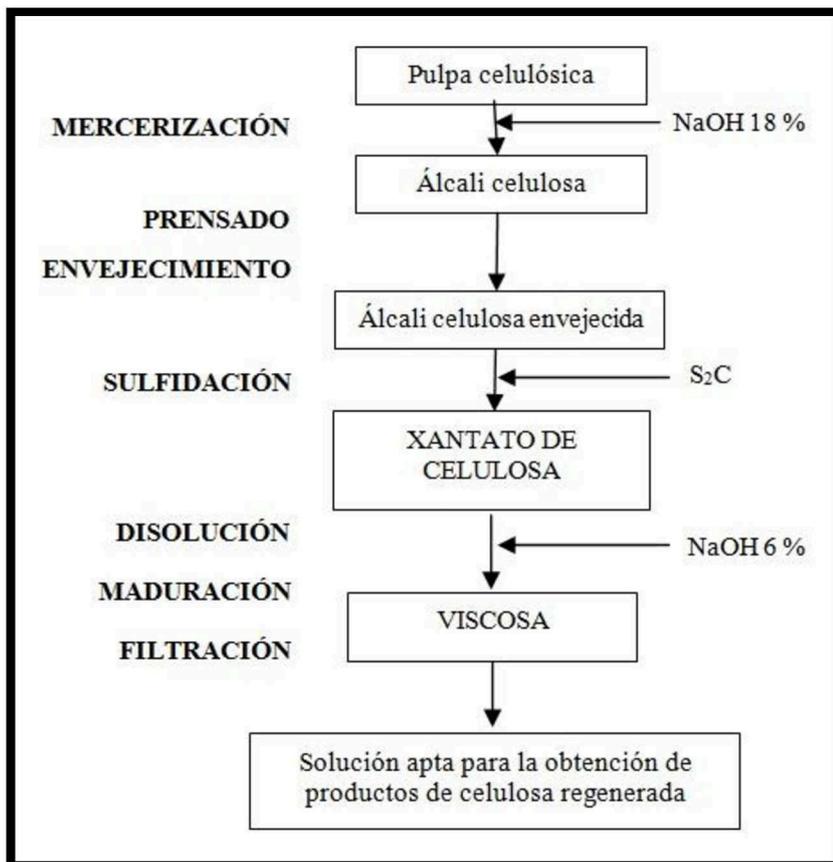
Loth et al. [2005] propusieron en su patente la preparación de productos moldeados de celulosa (fibras, films, esponjas y esferas) a partir de CC obtenido de una mezcla, realizada en amasadora, de urea y pulpa preactivada con álcali. La mezcla seca se convierte en CC a una temperatura de 130-140 °C. A continuación el CC, sin lavado adicional, se disuelve en álcali diluido y la solución obtenida se filtra y desairea para posteriormente preparar los productos moldeados.

Pinnow et al. [2008] obtuvieron y analizaron aerogeles preparados a partir de CC. Optimizaron dos métodos de gelación de soluciones de CC formando material celulósico altamente poroso. Ellos prepararon CC mediante una técnica de amasadora, en la cual primeramente activan la pulpa con álcali y a continuación amasan la pulpa activada en un exceso de urea a una temperatura de 130 °C. Finalmente el CC se lava exhaustivamente y se seca.

Recientemente Fu et al. [2014a, 2014b] prepararon filamentos y membranas de celulosa regenerada a partir de carbamato de celulosa disuelto en solución acuosa de NaOH/ZnO, utilizando el método de preparación de CC descrito por Guo et al. [2009, 2010].

### 2.3.2. Solución de xantato de celulosa - VISCOSA

El proceso de viscosa está compuesto de varias etapas, no obstante, la versatilidad del mismo permite la introducción de cambios en los parámetros de operación, lo cual resulta en una gran variedad de productos finales [Kotek 2007]. En la **Figura 2.15** se muestra un esquema del proceso; allí la celulosa se convierte mediante una serie de pasos en una solución apta para ser usada posteriormente en la obtención de productos de celulosa regenerada.



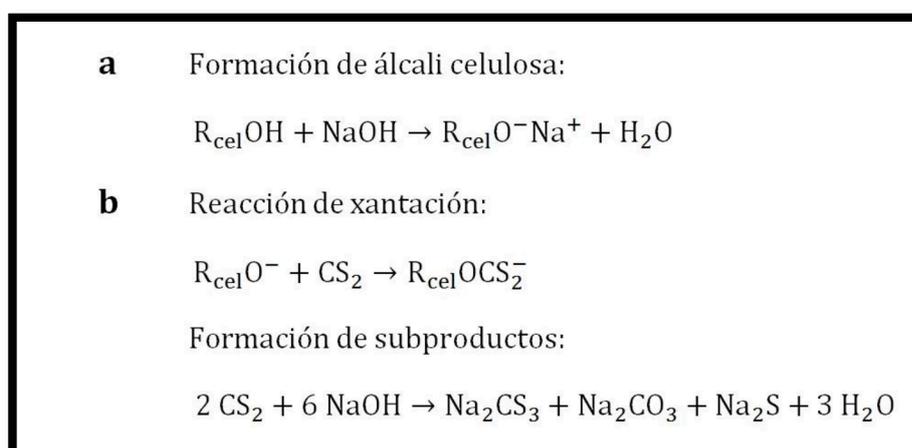
**Figura 2.15** Diagrama esquemático del proceso de viscosa.

#### Mergerización

En la práctica comercial, la pulpa se hincha en una solución acuosa de hidróxido de sodio con una concentración aproximada de 18 %, a temperatura ambiente o ligeramente superior. Debido a que el hinchamiento de la celulosa depende de la temperatura, la cantidad de NaOH a utilizar depende estrechamente de esta propiedad.

El objetivo principal del tratamiento con álcali concentrado es modificar la estructura interfibrilar mediante la separación de fibras, de modo de aumentar la accesibilidad de la pulpa celulósica. De esta manera la celulosa se transforma en álcali celulosa, según la reacción visualizada en la **Figura 2.16a**.

Cuando la pulpa se merceriza se observa un descenso inicial en el grado de polimerización promedio. Esto se ha atribuido a la degradación oxidativa envuelta en la disolución y absorción de aire [Sixta 2001]. Después de esta pérdida inicial de DP, la cual consume el oxígeno disponible, la degradación procede por hidrólisis alcalina. Este mecanismo involucra la formación de material de cadena corta, por lo que generalmente se procura realizar la mercerización el menor tiempo posible.



**Figura 2.16** Reacciones químicas involucradas en las etapas de (a) mercerización y (b) sulfidación del proceso de viscosa.

### Prensado

A continuación la masa de celulosa hinchada se prensa hasta una masa de AC aproximadamente 2,5-4,5 veces mayor que el de la pulpa original. Como el prensado tiende a comprimir el AC, el mismo luego debe ser disgregado para obtener las fibras lo más separadas posibles y ofrecer así una superficie más uniforme al aire y al CS<sub>2</sub>.

### Envejecimiento

La viscosidad intrínseca, que determina el grado de polimerización de la viscosa, es un parámetro importante de este proceso. Las propiedades finales del producto de

celulosa regenerada son dependientes del DP promedio de la celulosa. El control de esta variable se logra por envejecimiento del AC bajo condiciones de tiempo y temperatura que ofrezcan la medida apropiada de despolimerización de acuerdo al producto final deseado. La composición del AC y la naturaleza de la pulpa también influyen en la extensión del envejecimiento [Kotek, 2007].

Hay al menos dos reacciones químicas que resultan en la reducción de la longitud de cadena: la hidrólisis y la oxidación. En esta etapa la despolimerización ocurre preferentemente por oxidación. Este proceso exotérmico puede ser acelerado a elevada temperatura mediante catalizadores metálicos adecuados, como ser el Fe, Mn y Co y por oxidantes como el persulfato, perclorato y peróxido. De esta forma, el tiempo requerido para el envejecimiento se puede reducir de más de 24 horas a tan solo 1 o 2 horas. Otra forma para lograr una rápida despolimerización es irradiar la celulosa con un haz de electrones acelerados [Fisher et al. 2003]. En este caso, el tiempo requerido es del orden de segundos. Esta tecnología ha sido investigada como una posibilidad de eliminar la etapa de envejecimiento del AC en el proceso de viscosa, pero industrialmente no se ha adoptado debido a que plantea requisitos muy especiales [Kotek 2007].

### Sulfidación

El derivado soluble, xantato de celulosa, se forma mediante una reacción heterogénea entre el AC sólido y  $CS_2$  líquido. La reacción es rápida y comienza en la superficie del AC procediendo luego lentamente dentro de la estructura celulósica. Las reacciones básicas se ilustran en la **Figura 2.16b**.

Para celulosa, el grado de sustitución (DS) se define como el número de moles de grupo sustituyente por cada mol de unidad anhidro glucosa. Cada AGU posee tres grupos hidroxilos libres, por lo tanto el DS máximo es 3. En celulosa recién derivatizada como xantato, el DS rara vez supera la unidad y está usualmente alrededor de 0,7, sin embargo esto es suficiente para la producción de viscosa, ya que en la misma se pretende generalmente un valor aproximado de 0,5. Bajo condiciones especiales (alta alcalinidad y grandes cantidades de  $CS_2$ ), es posible lograr un DS igual a 3, sin embargo, las altas concentraciones y la posterior formación de subproductos no es deseable ni económicamente favorable [Kotek 2007].

Usualmente el tiempo y la temperatura de reacción se usan para controlar la extensión de la xantación. La velocidad de sulfidación depende además de la composición del AC, de la cantidad de CS<sub>2</sub> añadido y de la presión de vapor de CS<sub>2</sub> formado durante el proceso.

Durante la sulfidación, los grupos xantatos formados no se distribuyen uniformemente en la cadena de celulosa, debido a que pueden existir AGUs con más de un grupo xantato y otras directamente no sustituidas. El CS<sub>2</sub> también reacciona con el álcali libre formando subproductos de azufre como ser el tritiocarbonato de sodio y el sulfuro de sodio (**Figura 2.16b**), que son responsables de la coloración naranja que adquiere la solución de viscosa. La creciente formación de subproductos luego de que el CS<sub>2</sub> agregado se consume, resultan en parte, de la inestabilidad del xantato de celulosa en un ambiente alcalino. A elevada temperatura, la xantación se acelera pero la formación de subproductos y la descomposición del xantato son afectadas de la misma manera [Kotek 2007].

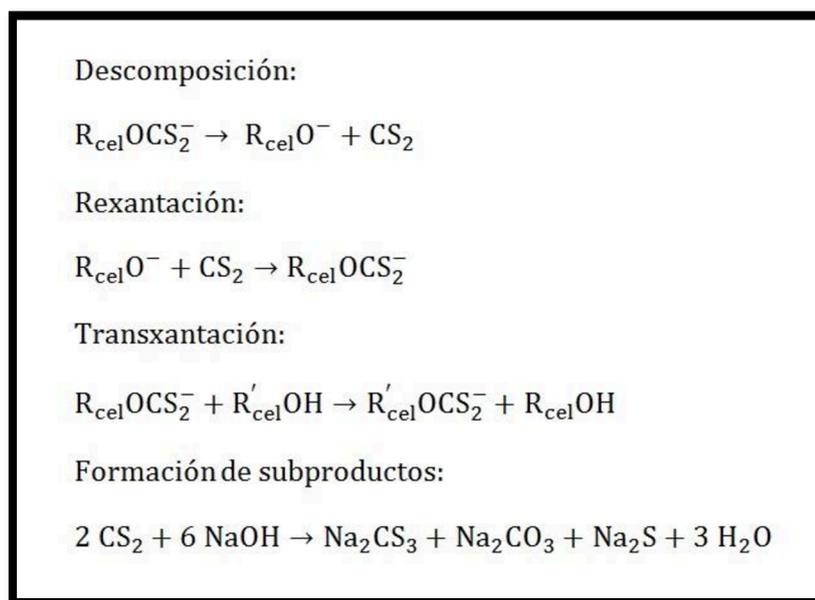
### Disolución

La masa de xantato de celulosa se disuelve en una solución diluida de NaOH (~6 %). Durante esta etapa, continúan las reacciones de xantación y formación de subproductos. Es preferible que la etapa de disolución-agitación se realice a baja temperatura (~6 – 8 °C), para minimizar la descomposición de xantato y la formación de subproductos. Se obtiene una solución viscosa, de color naranja, cuyo contenido de celulosa y álcali, dependerá del uso final deseado. En esta etapa las variables que se controlan son tiempo, temperatura y cantidad de álcali de disolución, de modo de obtener soluciones de viscosa con un porcentaje determinado de celulosa [Kotek 2007].

### Maduración

Durante esta etapa ocurren cambios físicos y químicos en la viscosa. La sulfidación continúa y la sustitución se vuelve más uniforme a la vez que el grado de sustitución disminuye. La viscosidad también cambia, primero decrece, a medida que mejora la uniformidad de la solución, y luego crece, lentamente al principio y luego rápidamente, a medida que el xantato de celulosa se descompone y eventualmente forma geles [Kotek 2007].

Las reacciones involucradas en la maduración han sido estudiadas por varios grupos de investigadores. En general, se considera un número de reacciones que resulta de los cambios en la distribución y forma del azufre en la viscosa. Las mismas se muestran en la **Figura 2.17**.



**Figura 2.17** Reacciones químicas involucradas en la etapa de maduración del proceso de viscosa.

Bajo condiciones normales de maduración de viscosa, a medida que el  $\text{CS}_2$  se libera del xantato de celulosa, éste se consume en reacciones secundarias, formando subproductos y resustituyendo la celulosa. La extensión de estas reacciones es afectada por la composición de la viscosa y las condiciones de tiempo y temperatura durante la maduración. Además de la rexantación, puede ocurrir también una transesterificación de la celulosa en la que los grupos xantato se redistribuyen sin involucrar  $\text{CS}_2$  libre [Kotek 2007]. Todos los tipos de reacciones al azar que se dan durante esta etapa conducen a tener una solución de viscosa inestable que continuamente va modificando su grado de sustitución y su distribución dentro de la cadena celulósica. En este contexto, Schwaighofer et al. [2011] trabajaron con muestras de viscosas que fueron estabilizadas mediante reacciones de alilación de los grupos xantato y posterior acetilación de los grupos hidroxilos libres dentro de la unidad de glucosa. Mediante espectroscopía de RMN  $^1\text{H}$  estudiaron el grado de sustitución, la distribución de los

grupos xantato en la AGU y los cambios en la misma durante la maduración. Estos autores informaron que los grupos xantato en C-2 y C-3 se degradan primero, mientras que los xantatos en C-6 se descomponen a una velocidad más lenta. Fink et al. [2014] también estudiaron la distribución de los grupos xantato en soluciones de viscosa mediante reacciones de estabilización del xantato de celulosa con dietilcloroacetamida y con bromuro de bencilo. Los mismos encontraron una sustitución preferida en C-6 a lo largo de todo el intervalo de  $DS_x$  estudiado y una sustitución reducida en los grupos hidroxilos secundarios en C-2 y C-3.

La distribución de los grupos xantato se da entre los carbonos C-2, C-3 y C-6 de la AGU y su ubicación dependerá de la estabilidad termodinámica y reactividad cinética del grupo en las distintas posiciones. El OH del C-6 es el único que se encuentra estéricamente favorecido debido a que posee una elevada movilidad y accesibilidad por ser un grupo alcohol primario, por lo tanto será el primero en sustituirse resultando en un elevado grado de sustitución del grupo xantato en esa posición al comienzo de la xantación. Por otro lado, la xantación en los grupos alcohol secundarios (C-2 y C-3) está cinética y termodinámicamente desfavorecida, ambos por razones electrónicas debido a la aglomeración estérica en las cadenas de celulosa. Por eso, los grupos hidroxilos del C-2 y C-3 son rápidamente hidrolizados durante la maduración, lo que conduce a un descenso del grado de sustitución en esas posiciones y un relativo incremento en la sustitución del C-6. Un segundo proceso que promueve una alta sustitución en el C-6 es la transesterificación, en la cual preferentemente los grupos xantato del C-2 se trasladan al C-6 [Kotek 2007 y citas allí].

### Filtración

Las características de filtrabilidad y contenido de gel son propiedades de gran importancia en la producción de viscosa. Las soluciones contienen inherentemente diferentes cantidades de partículas que tienen influencia sobre la procesabilidad de la viscosa, y podrían tener además consecuencias negativas en los posteriores productos de celulosa regenerada. Estas partículas se consideran impurezas y se clasifican en cuatro grandes grupos: (i) cuerpos gelatinosos no fibrosos, (ii) fibras muy hinchadas parcialmente desintegradas y fragmentos de fibra aún no disueltos, (iii) fibras intactas y (iv) sílice y sales metálicas [Hembree 1956].

Industrialmente la solución se filtra en una serie de pasos para eliminar las partículas no disueltas y contaminantes. El objetivo principal consiste en la eliminación de las partículas que podrían por ejemplo, obstruir las boquillas del *spinning* y causar así defectos en la producción de filamentos [Kotek 2007].

En general, las operaciones rutinarias de control industrial en la elaboración de viscosa consisten en la determinación de alcalinidad total, contenido de celulosa, viscosidad aparente e índice de derivatización. Comercialmente las soluciones de viscosa poseen aproximadamente un 6-10 % de celulosa y un 5-8 % de álcali total [Krässig et al. 2012]. Asimismo la viscosidad de la pulpa tiene que ser en cierto grado reducida durante el proceso, debido a que si la viscosidad final es muy alta la viscosa se hace improcesable. Por ejemplo para la manufactura de fibras o *films*, el rango típico de viscosidad de las soluciones se encuentra entre 3-20 Pa s [Fisher et al. 2003].

#### **2.4. Productos de celulosa regenerada. Celulosa esférica**

La celulosa esférica junto con las esponjas y membranas celulósicas son representativas de una amplia gama de productos innovadores basados en celulosa. Las ventajas de estos materiales son la porosidad, elasticidad, hidrofiliidad, posibilidades de modificación tanto química como morfológica, además son biodegradables, biocompatibles y provenientes de materia prima renovable. Las perlas de celulosa tienen múltiples aplicaciones como soportes en los procesos de separación y concentración cromatográficos [De Oliveira & Glasser 1996], adsorción de metales pesados [Tsao & Chen 1978], soporte de principios activos en medicamentos de liberación controlada [Wolf 1997], inmovilización de enzimas y otros agentes biológicos [Tsao & Chen 1977], entre otras.

En forma general, existen dos procedimientos para la preparación de celulosa esférica: (1) transición sol-gel térmico, en el cual se agita una solución de celulosa en un medio para dispersar pequeñas gotitas de la solución, utilizando separación de fases entre la solución y el medio de dispersión, y coagulando las gotas para formar las perlas de celulosa; y (2) coagulación y regeneración directa en un baño ácido a través de métodos mecánicos, por ejemplo mediante pulverización a alta presión a través de boquillas o por goteo de la solución de celulosa utilizando una bomba jeringa. La

diferencia entre ambos métodos de preparación radica en el tamaño de partícula obtenido, por dispersión se pueden formar partículas de diámetros que oscilan desde los micrones a milímetros, mientras que por goteo las dimensiones son en milímetros [Trygg et al. 2013].

En este trabajo se realizó una prueba preliminar de elaboración de celulosa esférica a partir de solución de carbamato de celulosa, como alternativa al uso de viscosa. Se prepararon partículas con tamaños mayores al milímetro utilizando la técnica por goteo. En la misma, las propiedades de las partículas obtenidas dependerán de parámetros tales como temperatura, composición y velocidad de agitación del baño de coagulación, caudal y concentración de la solución de celulosa, altura de caída de la gota, entre otros [Gericke et al. 2013].

## 2.5. Reología y electrocinética. Teoría y modelos

Las propiedades microestructurales de las soluciones de celulosa tales como la masa molar promedio, el tamaño de partícula hidratada (cadena y solvente asociado), la distribución de masa molar, el grado de sustitución y la distribución de grupos sustituidos a lo largo de la cadena, se deben estimar y correlacionar con ciertas propiedades reológicas, las cuales en este caso están principalmente asociadas con la fluencia de las soluciones en ciertos rangos de velocidades de corte bien establecidos [Barnes et al. 1991]. Es interesante observar que para el caso de derivados celulósicos iónicos y/o polares, el valor de pH y el contenido de electrolitos evaluados mediante la fuerza iónica tienen una fuerte influencia en la conformación de la cadena disuelta en la solución. Por consiguiente la caracterización reológica, por ejemplo, a través de la evaluación de la viscosidad aparente en función de la velocidad de corte es crucial para entender la respuesta pseudoplástica, plástica y/o viscoelástica de las soluciones de celulosa que posteriormente entran en la etapa de procesamiento para obtener productos finales.

Las soluciones de macromoléculas y coloides en general, fluidos poliméricos, sólidos fundidos y suspensiones de partículas, presentan respuestas no lineales entre la tensión y la velocidad de deformación, cuando son sometidos a flujos relativamente simples. Estos fluidos generalmente se denominan no-newtonianos y son el objeto de

estudio de la reología. En efecto, el proceso de caracterización es abordado primeramente mediante un análisis reométrico experimental y luego se selecciona un modelo o ecuación constitutiva que describa apropiadamente la relación entre las tensiones y las deformaciones, en particular la velocidad de corte.

### 2.5.1. Funciones reométricas de corte y parámetros reológicos

En este trabajo los ensayos experimentales (en estado estacionario) fueron realizados en celdas reométricas capilares que operan a bajo flujo de corte. En este sentido el flujo de corte es importante en reología debido a varias razones: (i) muchos flujos de interés práctico pueden aproximarse a un flujo de corte, (ii) las funciones reométricas reportadas en la literatura con mayor frecuencia se definen para el flujo de corte y (iii) el flujo de corte simplifica las ecuaciones reológicas tensoriales de forma significativa.

A partir del flujo de corte en estado estacionario, donde la velocidad de corte no varía con el tiempo, se define la viscosidad de corte  $\eta(\dot{\gamma})$  como

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.1)$$

donde  $\tau$  es la tensión de corte y  $\dot{\gamma}$  la velocidad de corte.

Cuando la viscosidad de corte exhibe una relación lineal entre  $\tau$  y  $\dot{\gamma}$ , lo cual significa que la viscosidad es constante con respecto a estas variables, se obtiene lo que se conoce como la Ley de Newton de la viscosidad. Esta ley describe bien el comportamiento de líquidos homogéneos de baja masa molar, tales como agua, aceites orgánicos e inorgánicos, así como el comportamiento de soluciones electrolíticas, poliméricas, emulsiones y suspensiones muy diluidas. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, muchos materiales desde el punto de vista de la reología, no cumplen esta condición y por lo tanto, se encuadran dentro de los fluidos no-newtonianos. En tal sentido estos fluidos se pueden clasificar en dos grandes grupos a partir de la forma en que varía la función  $\eta(\dot{\gamma})$ . Los fluidos cuya viscosidad disminuye al incrementar la velocidad de corte se denominan pseudoplásticos, y aquellos donde la viscosidad crece con la velocidad de corte se denominan dilatantes. El comportamiento pseudoplástico

aparece en la mayoría de los casos, principalmente en los materiales poliméricos y en las suspensiones coloidales relativamente concentradas.

La relación entre la viscosidad y la temperatura de un líquido puede representarse de forma aproximada mediante la ecuación de Arrhenius,

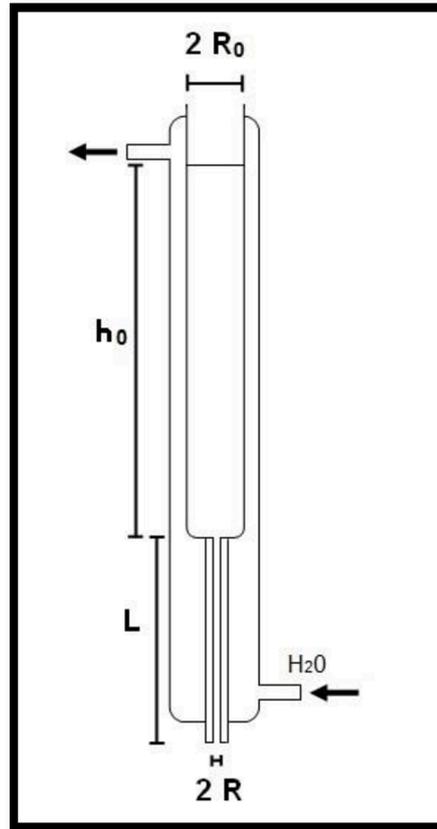
$$\eta = Ae^{E/R'T} \quad (2.2)$$

donde A es el factor pre-exponencial que indica la frecuencia de las colisiones y E es la energía de activación, ambas son constantes que dependen del líquido en cuestión; R' es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta.

La viscosidad es una manifestación del movimiento molecular dentro del fluido. Las moléculas de regiones con alta velocidad global chocan con las moléculas que se mueven con una velocidad global menor, y viceversa. Estos choques permiten transportar cantidad de movimiento de una región de fluido a otra. Por lo tanto, debido a que los movimientos moleculares aleatorios se ven afectados por la temperatura del medio, la viscosidad resulta ser también una función de la misma.

### 2.5.2. Viscosimetría capilar para bajas velocidades de corte

La reometría capilar permite, en general, calcular la viscosidad de corte  $\eta$  en función de la velocidad de corte  $\dot{\gamma}$ , a partir de los datos experimentales del gradiente de presión y caudal en el tubo capilar. Si la muestra fluye debido a su propio peso desde un depósito directamente conectado al capilar se obtiene una variación continua de la presión de entrada. En este caso, el gradiente de presión  $\Delta P$  y el caudal Q se calculan a partir de los datos de la altura del fluido en el depósito en función del tiempo. Las hipótesis y validaciones pertinentes a esta metodología experimental se presentaron en Berli & Deiber [2004] y citas allí. En la **Figura 2.18** se muestra una representación simple del dispositivo capilar diseñado y utilizado en este trabajo. El mismo permite obtener la función reométrica  $\eta(\dot{\gamma})$  en un amplio rango de velocidades de corte y calcular, a partir de esta función, los diferentes parámetros reológicos de distintos modelos teóricos.



**Figura 2.18** Esquema del viscosímetro capilar gravitatorio.

El viscosímetro capilar gravitatorio consta de un reservorio cilíndrico de longitud  $h_0$  y radio  $R_0$  el cual alimenta la muestra al capilar de longitud  $L$  y radio  $R$ . El reservorio posee una escala graduada en centímetros que permite registrar con un cronómetro el tiempo en el cual el menisco de líquido atraviesa cada graduación. El dispositivo tiene además una camisa de termostatación que permite mantener la temperatura constante. Cuando el fluido se encuentra a temperatura constante, se inicia el flujo a través del capilar retirando el tapón ubicado en la parte inferior del capilar. Una vez establecido el estado estacionario se comienza a registrar el tiempo que tarda el menisco de líquido atravesar cada graduación de altura efectiva  $h$ . De esta manera se pueden obtener los datos experimentales  $h(t)$ .

La tensión y velocidad de corte reométricos se pueden deducir rigurosamente en términos de la altura de fluido. Para el dispositivo presentado en la **Figura 2.18**, la caída de presión generalizada es  $\Delta P = \rho g H(t)$ , donde  $H(t) = h(t) + L$  y se define como la altura de fluido generalizada.

A partir de los balances de materia y cantidad de movimiento en el dispositivo, se deducen expresiones para la velocidad de flujo o caudal  $Q$ , la tensión de corte  $\tau$  y la velocidad de corte  $\dot{\gamma}$  en la pared del capilar de acuerdo a,

$$Q = -\pi R_0^2 \frac{dh}{dt} \quad (2.3)$$

$$\tau = \frac{\rho g (h+L)R}{2L} \quad (2.4)$$

$$\dot{\gamma} = -\frac{R_0^2}{R^3} \frac{dh}{dt} \left[ 3 + \frac{(h+L) d^2h/dt^2}{(dh/dt)^2} \right] \quad (2.5)$$

donde  $\rho$  es la densidad del fluido,  $g$  es la constante de gravedad y  $h$  la altura efectiva en función del tiempo. Para este caso, se desprecia la fricción en el reservorio respecto de la fricción dentro del capilar debido a que  $R \ll R_0$  [Berli & Deiber 2004].

#### Fenómeno de deslizamiento aparente en la pared del capilar

En los sistemas fluido-dinámicos generalmente se considera que el fluido adhiere totalmente a las fronteras sólidas del viscosímetro. No obstante la condición de contorno de no deslizamiento del fluido sobre las paredes, puede no ser necesariamente válida bajo ciertas condiciones físicas. En estos casos se genera un problema complejo porque se requiere estimar experimentalmente la velocidad de deslizamiento del fluido, la cual ocurre a partir de un valor crítico de la tensión de corte sobre el sólido como se ilustró en la literatura para viscosímetros con diferentes celdas reométricas [Ramamurthy 1986, Mourniac et al. 1992, Barnes 1995].

Varios investigadores han proporcionado análisis teóricos que sugieren que la exclusión estérica o electrostática de las macromoléculas de la región de la pared del capilar puede ser parcialmente responsable del fenómeno de deslizamiento aparente [Cohen & Metzner 1985 y citas allí]. Ellos argumentaron que tales efectos de exclusión pueden conducir, a lo sumo, a una capa de deslizamiento de disolvente de un espesor que es, probablemente, no más grande que el diámetro hidrodinámico de las moléculas de polímero en solución. También se ha sugerido que el flujo de deslizamiento aparente es una consecuencia de la migración inducida por el flujo de macromoléculas en campos de tensión no homogéneos [Agarwal et al. 1994].

El fenómeno de deslizamiento aparente puede ser examinado de acuerdo a la hipótesis de capa deslizante delgada [Mooney 1931]. El análisis del deslizamiento aparente en tubos circulares lleva a las siguientes expresiones:

$$\frac{4Q}{\pi R^3} = \frac{4}{\tau_w^3} \int_0^{\tau_w} \dot{\gamma} \tau^2 d\tau + \frac{4V_s}{R} \quad (2.6)$$

$$Q_s = \pi R^2 V_s \quad (2.7)$$

donde  $Q_s$  es la contribución del flujo de deslizamiento a la velocidad de flujo total  $Q$ ,  $V_s$  es la velocidad de deslizamiento efectiva en la pared,  $R$  es el radio del capilar,  $\tau_w$  es la tensión de corte en la pared, y  $\tau$  y  $\dot{\gamma}$  son la tensión de corte y velocidad de corte genéricos respectivamente.

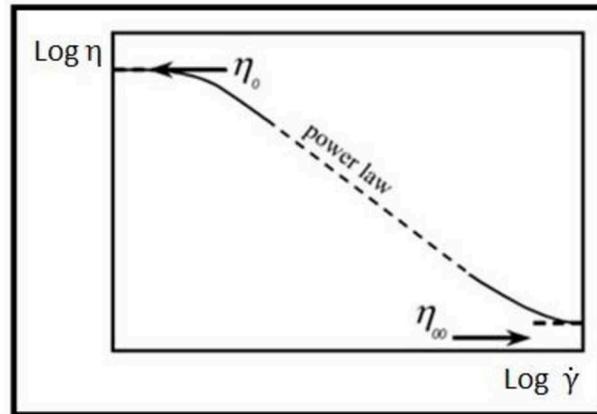
En la **Ec. 2.6** se supone una distribución lineal de la tensión de corte (como en un flujo de tubo laminar completamente desarrollado) y un espesor de la capa de deslizamiento  $\delta_c$ , de tal manera que  $\delta_c/R \ll 1$ . Diferenciando la **Ec. 2.6** con respecto a  $1/R$ , a un valor constante de tensión de corte en la pared, se tiene

$$\frac{\partial(4Q/\pi R^3)}{\partial(1/R)} = 4V_s \quad (2.8)$$

La gráfica de  $4Q/\pi R^3$  en función de  $1/R$  consiste en una línea recta cuya pendiente es igual a  $4V_s$ . Los datos de  $V_s$  así obtenidos, se pueden utilizar para describir el verdadero comportamiento de  $\tau(\dot{\gamma})$  sin efectos de deslizamiento. No obstante la aplicación del análisis anterior puede introducir errores sustanciales, que en algunos casos alcanzan el orden de la desviación estándar asociada a la medición de  $V_s$ , debido a que la derivada se calcula a partir de los datos experimentales de caudal. Por lo tanto es necesario que las medidas de  $Q$  en función de  $1/R$  a valores constantes de  $\tau$  se obtengan con alta precisión.

### 2.5.3. Modelos reológicos

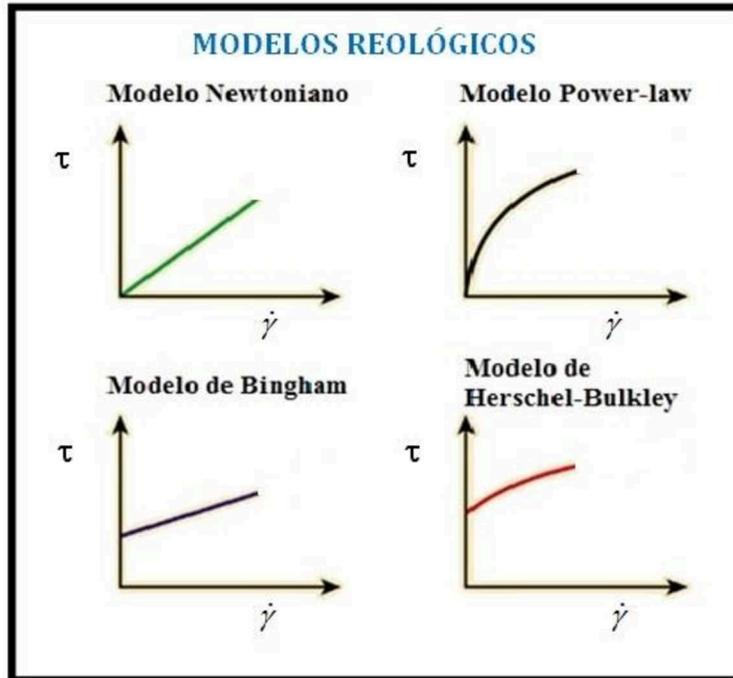
A velocidades de corte suficientemente pequeñas, la viscosidad es constante (con un valor  $\eta_0$ ), pero a un cierto punto la misma comienza a decrecer ingresando usualmente a una región lineal en una gráfica logarítmica (**Figura 2.19**). Este decrecimiento en la viscosidad con la velocidad de corte se denomina *shear thinning* (comportamiento pseudoplástico) y debe distinguirse del decrecimiento de la viscosidad con el tiempo de corte lo cual se llama tixotropía.



**Figura 2.19** Diagrama teórico de las partes que forman la curva de flujo [Barnes 2000].

Luego cuando la velocidad de corte se hace mayor se observa un aplanamiento de la curva donde, si existen datos para esa zona de altas velocidades de corte, se establece entonces una segunda región de viscosidad constante (con un valor  $\eta_{\infty}$ ). Por lo tanto en la curva de flujo se tienen dos viscosidades newtonianas límites,  $\eta_0$  y  $\eta_{\infty}$  separadas por la región Ley de potencia (*power law*).

Las curvas de flujo se pueden representar utilizando ecuaciones simples que relacionen la viscosidad y la velocidad de corte con un número pequeño de parámetros. Los modelos reológicos consisten en una relación matemática que permite caracterizar la naturaleza reológica de un fluido, estableciendo la relación entre la deformación dada a una velocidad de corte específica. En la **Figura 2.20** se visualizan cuatro de los modelos reológicos frecuentemente utilizados.



**Figura 2.20** Dependencia de la tensión de corte en función de la velocidad de corte para cuatro de los modelos reológicos frecuentemente utilizados.

a) Modelo newtoniano

Este modelo es el más sencillo y establece una relación directa y lineal entre la tensión de corte y la velocidad de corte según

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \tag{2.9}$$

Al sustituir esta ecuación constitutiva en la ecuación de viscosidad (Ec. 2.1), se obtiene que la viscosidad de corte  $\eta$  es una constante igual a la viscosidad newtoniana  $\mu$ .

b) Modelos seudoplásticos. Modelo de Bingham

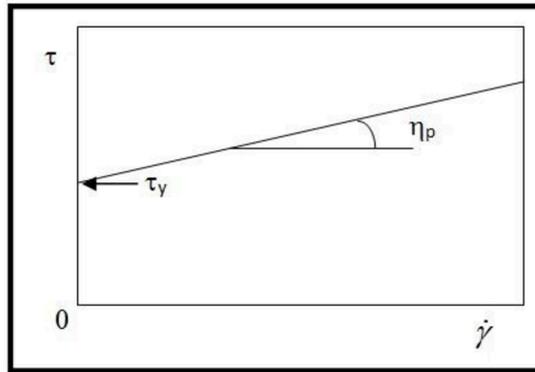
El modelo de Cross es una ecuación que describe toda la curva de flujo (**Figura 2.19**) y se expresa como  $\frac{\eta_0 - \eta}{\eta - \eta_\infty} = (K\dot{\gamma})^m$ , donde  $\eta_0$  y  $\eta_\infty$  son las viscosidades de corte nula e infinita, K es el tiempo de relajamiento característico de la macromolécula en solución semidiluida y m es adimensional.

Para el caso particular en que  $\eta \ll \eta_0$  se obtiene el modelo de Sisko  $\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0}{(K\dot{\gamma})^m}$  con  $m = 1 - n$ . Finalmente si  $n = 0$  el resultado es el modelo de Bingham. Las expresiones matemáticas para la viscosidad y tensión de corte son,

$$\eta = \eta_p + \frac{\tau_y}{\dot{\gamma}} \quad (2.10)$$

$$\tau = \tau_y + \eta_p \dot{\gamma} \quad (2.11)$$

donde los parámetros de Bingham son la tensión umbral de corte (*yield value*)  $\tau_y$  dado por  $\eta_0/K$  y la viscosidad plástica  $\eta_p$  equivalente a  $\eta_\infty$ . La viscosidad de corte resultante tiene en este caso un comportamiento pseudoplástico extremo, indicando la existencia de una microestructura discreta del tipo “suspensión” diferente a la que se encuentra en la mayoría de las soluciones macromoleculares. En general se requiere investigar este modelo a valores bajos de  $\dot{\gamma}$  para poder describir cualitativamente el cambio ideal de  $\tau < \tau_y$  (sin flujo) a  $\tau > \tau_y$  (con flujo). La **Figura 2.21** muestra la representación gráfica de los resultados que normalmente se obtienen.



**Figura 2.21** Tensión de corte en función de la velocidad de corte de acuerdo al modelo de Bingham.

Un fluido de Bingham no comienza a fluir hasta que la tensión de corte aplicada exceda el valor de tensión umbral de corte  $\tau_y$ . A partir de este punto el cambio en la tensión de corte es proporcional a la velocidad de corte y la constante de proporcionalidad es la viscosidad plástica  $\eta_p$ .

c) Modelo Ley de potencia (*power law*)

En muchas situaciones,  $\eta_0 \gg \eta_\infty$ ,  $K\dot{\gamma} \gg 1$ , y  $\eta_\infty$  es pequeño. Entonces la ecuación de Cross (con un simple cambio de las variables  $K$  y  $m$ ) se reduce al conocido modelo Ley de potencia. Este es un modelo de dos parámetros, según el cual la viscosidad disminuye a medida que la velocidad de corte aumenta. Las expresiones matemáticas para la viscosidad y tensión de corte son,

$$\eta = k\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.12)$$

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (2.13)$$

donde los parámetros son la consistencia  $k$  y el índice potencial  $n$ .

d) Modelo de Herschel–Bulkley

Este modelo semi-empírico resulta de la combinación de aspectos teóricos y prácticos de los modelos de Bingham y Ley de potencia. La tensión de corte se describe como  $\tau = \tau_y + k\dot{\gamma}^n$ , donde los parámetros  $n$  y  $k$  permiten introducir fenómenos pseudoplásticos en forma similar al modelo Ley de potencia.

Los valores de  $\eta_p$  de la **Ec. 2.10**, son útiles para inferir la microestructura de las soluciones. Consecuentemente a medida que las soluciones de viscosa muestren respuesta de flujo plástica, para concentraciones de xantato de celulosa  $C_x$  inferiores a la concentración crítica de superposición de cadenas (*overlap concentration*)  $C_x^*$ , es decir para  $C_x < C_x^*$ , la viscosidad asintótica  $\eta_p$  se puede modelar con la siguiente expresión [Metzner 1985],

$$\eta_p = \eta_s / \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_m}\right)^2 \quad (2.14)$$

donde  $\varphi_m \approx 0,63$  es la máxima fracción volumétrica permitida para el estado de suspensión, y  $\varphi$  es la fracción volumétrica del soluto calculada con el radio hidrodinámico de Stokes  $a_H$  de las cadenas de xantato de celulosa hidratadas. Por lo tanto varias propiedades electrocinéticas de estas cadenas son requeridas para proveer un cierre entre reología y microestructura de las soluciones de viscosa.

#### **2.5.4. Propiedades electrocinéticas e hidrodinámicas de las cadenas de xantato de celulosa presentes en la solución de viscosa**

El xantato de celulosa disuelto en soluciones de álcali produce cadenas de polielectrolito cargadas eléctricamente con un número determinado de carga negativa. Estas cadenas tienen varias propiedades electrocinéticas e hidrodinámicas globales que pueden ser estimadas a partir de los datos experimentales, por ejemplo de la función viscosidad de corte. Para este propósito se siguió en parte el trabajo previo discutido en Deiber et al. [2014, 2015] donde se caracterizaron cadenas de polianfolitos a través de

datos experimentales de movilidades electroforéticas. En esta tesis este marco de referencia se extendió para caracterizar cadenas de polielectrolitos de xantato de celulosa usando la función viscosidad de corte como dato experimental relevante. Por lo tanto las propiedades electrocinéticas e hidrodinámicas de estas cadenas se obtuvieron como se describe a continuación.

El estado electroestático de las cadenas de xantato de celulosa se puede definir, como primera aproximación, a través del número de carga efectiva  $Z \approx -DP DS_x$ . Por lo tanto estas cadenas de celulosa se comportan como polielectrolitos desde el punto de vista electrocinético y pueden ser descriptos en un marco de referencia similar a aquel de cadenas de polianfolitos débiles a pH diferentes del punto isoeléctrico. También debido a la elevada fuerza iónica  $I$  ( $\sim 2 - 3$  mol/l) encontrada en las soluciones de viscosa, un importante apantallamiento de las fuerzas electroestáticas repulsivas inter e intracadenas es esperado. Esta situación reduce significativamente el potencial (zeta) electrocinético  $\zeta$  de las partículas hidratadas, las cuales en este caso se suponen esféricas debido a los altos valores de hidratación y carga efectiva negativa, presentando un tamaño bastante alto de radio hidrodinámico de Stokes  $a_H$  compuesto de cadenas e hidratación asociada.

Las propiedades del solvente (BGE) tales como viscosidad  $\eta_s$ , permitividad eléctrica  $\epsilon$  y pH se estiman a una dada temperatura absoluta  $T$ . Asimismo para cálculos adicionales, la masa molar promedio del xantato de celulosa es  $M_x \approx 18 + DP(M_a - DS_x M_h) + DP DS_x M_s$  donde  $M_a = 162$  g/mol,  $M_s = 76$  g/mol y  $M_h = 1$  g/mol son las masas molares de una AGU,  $CS_2$  e hidrógeno respectivamente. Aquí se incluye la masa molar de una molécula de agua provista por ambos extremos de cadena, y además las masas de los hidrógenos sustituidos por los grupos xantato son descontados. Siempre que el potencial zeta de las partículas hidratadas de xantato de celulosa sea bajo (usualmente menor a 25 mV), se puede expresar este potencial como  $\zeta = e Z / \{4\pi \epsilon a_H (1 + \kappa a_H)\}$  asumiendo una partícula hidratada del tipo esférica donde  $a_H \approx (3M_x \phi / 4\pi C_x N_A)^{1/3}$  es el radio hidrodinámico de Stokes,  $e$  es la carga elemental,  $\kappa = (2 I e^2 N_A 10^3 / \epsilon k_B T)^{1/2}$  es el parámetro de Debye-Huckel,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $N_A$  es la constante de Avogadro.

También se puede definir el radio promedio del monómero en la cadena de xantato de celulosa a través de  $a_0 = (3/4\pi N_A)^{1/3} [(M_a - DS_x M_h) v_c + DS_x M_s v_s +$

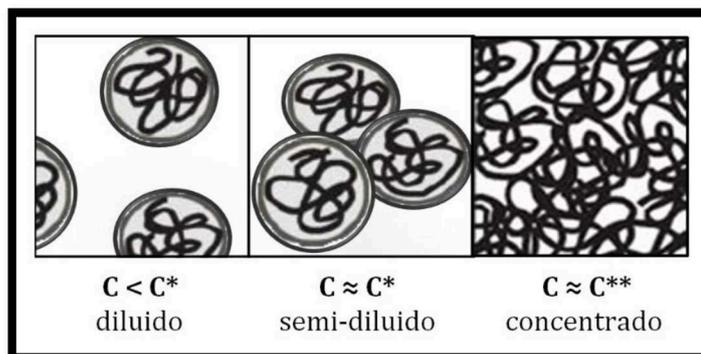
$18 v_w/DP]^{1/3}$  donde  $v_c \approx 0,667 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $v_s \approx 0,794 \text{ cm}^3/\text{g}$  y  $v_w \approx 1 \text{ cm}^3/\text{g}$  son los volúmenes específicos de la celulosa, el  $\text{CS}_2$  y el BGE, respectivamente, como primera aproximación. También el radio compacto del xantato de celulosa es  $a_c = (3 M_x v_x / 4\pi N_A)^{1/3}$  donde  $v_x \approx 0,685 \text{ cm}^3/\text{g}$  es el volumen específico de la cadena de xantato de celulosa. La hidratación promedio de las cadenas de xantato de celulosa se expresa  $\sigma = [(a_H/a_c)^3 - 1](v_x/v_w)$  (masa de agua/masa de cadena de xantato de celulosa). Alternativamente se puede definir el número de hidratación  $H = M_x \sigma / 18$  (número promedio de moléculas de agua por cadena de xantato de celulosa). Aquí  $H$  es igual al número de moléculas de agua capturadas principalmente por los grupos hidroxilos y xantato de la cadena de celulosa sumado al número de moléculas de agua ocluidas o liberadas por las diferentes conformaciones de cadena [Deiber et al. 2014, 2015]. El coeficiente de fricción entre cadenas y el solvente se define como  $f = 6\pi \eta_s a_0 DP^{g_f}$  donde se utiliza el modelo de fricción fractal de cadena hidratada [Deiber et al. 2014 y citas allí]. Para partículas esféricas una estimación de la dimensión de fricción fractal  $g_f$  se puede definir como  $g_f \approx 1/g_p$  donde  $g_p = \log DP / \log(a_H/a_0)$  es la dimensión fractal de empaquetamiento de cadena hidratada [Deiber et al. 2015]. Estos parámetros son dependientes de la fuerza iónica, por lo tanto este valor para cada solución de viscosa debe ser reportado y considerado.

La solución de viscosa posee una concentración significativa de subproductos, por lo tanto en el cálculo de la fuerza iónica se debería considerar la concentración de los mismos sumado al NaOH presente. El tritio carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CS}_3$ ) y el sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) son los subproductos mayoritarios [Tunc et al. 1969, Rahman 1971], por lo tanto para el cálculo, se toma en cuenta la concentración molar de los iones provenientes de estos compuestos y del álcali según,

$$I \approx \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i \approx \frac{1}{2} \left( z_{\text{OH}^-}^2 C_{\text{OH}^-} + z_{\text{Na}^+}^2 C_{\text{Na}^+} + z_{\text{CS}_3^{-2}}^2 C_{\text{CS}_3^{-2}} + z_{\text{S}^{-2}}^2 (1 - \chi) C_{\text{S}^{-2}} \right) \quad (2.15)$$

donde  $C_i$  es la concentración molar de los iones  $i = \text{OH}^-, \text{Na}^+, \text{CS}_3^{-2}, \text{S}^{-2}$  (mol/l) con números de carga  $z_i = -1, +1, -2, -2$  respectivamente. En la ecuación  $\chi$  es arbitrario porque  $z_{\text{CS}_3^{-2}}^2 = z_{\text{S}^{-2}}^2$  y  $(C_{\text{CS}_3^{-2}} + C_{\text{S}^{-2}})$  es la concentración molar del azufre de subproductos determinado experimentalmente vía el método volumétrico utilizado aquí [Barthélemy & Williams 1945].

En el procesamiento de soluciones a partir de materiales poliméricos, es importante conocer la dependencia de las propiedades estáticas y dinámicas con la concentración de las macromoléculas en solución. En particular, se busca comprender las condiciones en las que la solución cambia su comportamiento cuando pasa de una concentración diluida a una semi-diluida hasta finalmente llegar a un régimen concentrado (**Figura 2.22**).



**Figura 2.22** Representación gráfica de concentración crítica de superposición de cadenas  $C^*$  presente en una solución de macromoléculas.

Para ello se define el término de concentración crítica de superposición de cadenas  $C^*$  (*overlap concentration*). La misma marca la transición desde una solución diluida a una solución semi-diluida, en donde las cadenas de polímero comienzan a interactuar por medio del solapamiento de los extremos de sus respectivos dominios. Esta transición está acompañada por grandes cambios en las propiedades de flujo de la solución polimérica. A concentraciones superiores a  $C^*$  el comportamiento del flujo está dominado por las interacciones intermoleculares de las cadenas de polímero mientras que por debajo de  $C^*$  las interacciones del disolvente con el polímero determinan principalmente las propiedades de flujo. No obstante, casi todas las aplicaciones técnicas de soluciones poliméricas requieren concentraciones iguales o superiores a  $C^*$ .

En este contexto de trabajo se define la fracción volumétrica crítica como  $\varphi^* \approx (g_p/3) a_0^3 DP/a_H^3$  y la concentración crítica de xantato de celulosa como  $C_x^* \approx \varphi^*/v_x$ , esta última indica que para  $C_x \rightarrow C_x^*$  se espera el comienzo de la formación de una red por parte de las cadenas de xantato de celulosa en la solución de viscosa. Aquí el volumen ocupado (*pervaded volume*) de la cadena es aquel de la partícula hidratada,

definido como  $4\pi a_H^3/3$ . Por lo tanto en el caso ideal donde  $g_p \rightarrow 3$  da  $\varphi^* \rightarrow a_0^3 DP/a_H^3$  donde el volumen de cadena es igual a DP veces el volumen promedio de monómero.

En el **Anexo 3** se muestra el procedimiento utilizado en este trabajo para la evaluación numérica de las propiedades electrocinéticas e hidrodinámicas de las cadenas de xantato de celulosa presentes en la solución de viscosa.

A partir de la determinación de estas propiedades, se puede estimar la propensión a la agregación de las cadenas de xantato de celulosa a una dada concentración  $C_x$ . En este sentido, se requieren tres tipos de fuerzas básicas de interacción de partículas hidratadas para controlar la estabilidad de las soluciones de viscosa. Las fuerzas de repulsión electrostática ( $F_E$ ) y de dispersión atractiva ( $F_A$ ) pueden ser estimadas de la teoría de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO). Las mismas están expresadas en términos de la distancia de equilibrio  $r \approx 2a_H/\varphi^{1/3}$  entre centros de pares de partículas [Russel et al. 1989, Deiber et al. 2014] según

$$F_E \approx 32\pi \varepsilon(k_B T/e)^2 \kappa a_H \tanh^2(e \zeta/4 k_B T) \exp[-\kappa (r - 2 a_H)] \quad (2.16)$$

$$F_A \approx -(A_H/6)[4a_H^2 r/(r^2 - 4a_H^2)^2 + 4a_H^2/r^3 - 8a_H^2/(r^2 - 4a_H^2)r] \quad (2.17)$$

donde  $A_H$  es la constante de Hamaker de alrededor de  $10^{-20}$  J (aquí los efectos de relajación se desprecian). Estas dos fuerzas DLVO son relevantes para distancias entre pares de partículas en el rango de 1-5 nm.

Hipótesis adicionales relacionadas a estas ecuaciones se describen en Israelavilich [1995] y citas allí, donde se provee la siguiente expresión de la fuerza de repulsión no-DLVO de hidratación ( $F_H$ ) para interfaces hidrofílicas,

$$F_H \approx \pi a_H \Delta G \exp[-(r - 2a_H)/L_H] \quad (2.18)$$

Esta fuerza es relevante a cortas distancias entre pares de partículas. Aquí  $L_H \approx 1$  nm es la lámina de agua estructural alrededor de la partícula hidratada,  $\Delta G$  es la energía libre por unidad de área superficial asociada con el intercambio de moléculas de agua entre el BGE y las láminas de agua estructural sobre las partículas. Para los cálculos numéricos que involucran a  $F_H$  se espera que el valor de energía libre esté típicamente en el rango de  $2 < \Delta G < 32$  mJ/m<sup>2</sup>. Como una primera aproximación la estabilidad de las soluciones de viscosa puede obtenerse a medida que la fuerza neta  $F_N = F_E + F_H + F_A$  sea predominantemente repulsiva ( $F_N > 0$ ) para la distancia de equilibrio  $r$  entre

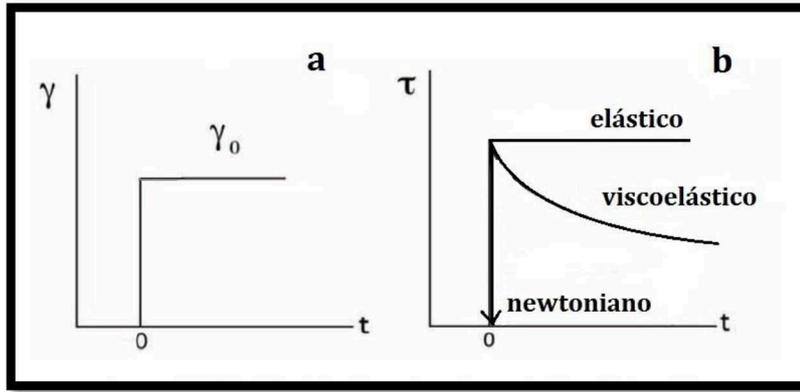
pares de partículas. Además se consideran despreciables las fuerzas de interacción hidrodinámica siendo el número de Peclet  $Pe \approx 6\pi \eta_s a_H^3 \dot{\gamma}/k_B T \ll 1$  [Russel 1980, Mewis 1996].

### 2.5.5. Fluidos viscoelásticos. Ensayos oscilatorios

El término viscoelasticidad engloba el comportamiento de muchos fluidos que pueden exhibir elasticidad y flujo cuando son sometidos a un cizallamiento. La mayor parte de las pastas y emulsiones concentradas, así como los geles, suelen mostrar viscoelasticidad.

Los fluidos viscoelásticos presentan dos tipos de respuestas combinadas, una es de naturaleza elástica que transforma una fracción de la energía de deformación aplicada en energía potencial, de forma tal que cuando la deformación cesa el fluido devuelve totalmente esta energía almacenada. La otra respuesta es de naturaleza viscosa e involucra la disipación de la fracción restante de la energía de deformación aplicada convirtiéndola en calor.

Típicamente la reometría de relajación de tensión se usa para evaluar la viscoelasticidad de los fluidos no-newtonianos. La misma consiste en someter un fluido a una deformación relativa constante de magnitud  $\gamma_0$  y registrar la tensión resultante a través del tiempo (**Figura 2.23a**). La respuesta típica de los materiales elásticos, viscoelásticos y newtonianos se esquematiza en la **Figura 2.23b**. El sólido elástico es capaz de almacenar energía para mantener la deformación y, como resultado, no fluye (no relaja) bajo la acción de la deformación  $\gamma_0$ . El otro comportamiento extremo es el del líquido newtoniano que se relaja completamente y fluye [Ferry 1970, Barnes et al. 1991].



**Figura 2.23** (a) Deformación relativa ( $\gamma_0$ ) aplicada en un ensayo de relajación de tensión; y (b) respuesta de la tensión de diferentes tipos de materiales en función del tiempo.

Con este ensayo se obtiene el módulo de relajación del material  $G(t)$  que se expresa  $G(t, \gamma_0) = \tau(t, \gamma_0) / \gamma_0$ . Este módulo es sólo función del tiempo cuando la deformación aplicada está por debajo de la deformación crítica  $\gamma_c$ . En este caso la respuesta del material se encuentra en el régimen viscoelástico lineal y se obtiene  $G(t) = \tau(t) / \gamma_0$ . Por otro lado, si los valores de deformación son superiores a  $\gamma_c$ , la respuesta del material se encuadra en la viscoelasticidad no lineal y la interpretación del reograma es sustancialmente más complicada.

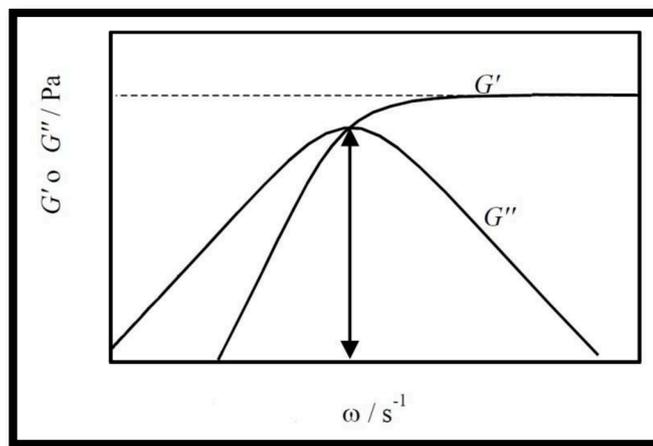
### Experimentos oscilatorios

Un experimento oscilatorio consiste en someter un fluido a una deformación sinusoidal de amplitud infinitesimal a una frecuencia de oscilación fija. La deformación se expresa en forma matemática como  $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$  donde  $\gamma_0$  es la amplitud de la onda de deformación y  $\omega$  es la frecuencia angular. La tensión resultante también es sinusoidal, pero está desfasada respecto a la deformación de acuerdo a  $\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta)$  donde  $\tau_0$  es la amplitud de la onda de tensión y  $\delta$  es el ángulo de desfase, el cual es  $0^\circ$  para los sólidos elásticos y  $90^\circ$  para los líquidos newtonianos. Un fluido viscoelástico exhibe un ángulo de fase entre  $0^\circ$  y  $90^\circ$ .

Este tipo de comportamiento puede ser descrito mediante un módulo de elasticidad  $G = G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)$  donde la señal en fase  $G'(\omega)$ , se denomina módulo elástico o energía almacenada por ciclo, y se calcula como  $G' = (\tau_0 / \gamma_0) \cos \delta$ . La señal fuera de fase  $G''(\omega)$ , se denomina módulo de pérdida o energía disipada por ciclo, y se expresa  $G'' = (\tau_0 / \gamma_0) \sin \delta$ . Además se puede definir la

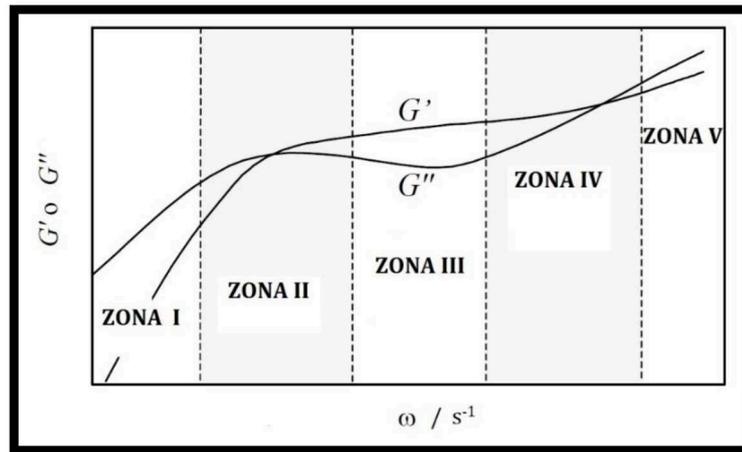
relación entre ambos módulos  $\tan \delta = G''/G'$ , la cual se denomina “tangente de delta” involucrando el ángulo de desfase  $\sigma$  entre las respuestas elástica y disipativa de la deformación oscilatoria impuesta a diferentes valores de la frecuencia angular  $\omega$  [Gupta 2000].

El modelo de Maxwell permite representar la respuesta de un material viscoelástico ideal cuando el mismo se somete a un ensayo oscilatorio. En este caso ambos módulos se definen de acuerdo a  $G' = G(\omega\lambda)^2 / \{1 + (\omega\lambda)^2\}$  y  $G'' = \eta\omega / \{1 + (\omega\lambda)^2\}$  donde  $\lambda = \eta/G$  es el tiempo de relajación. Las dependencias de ambos módulos respecto a la frecuencia angular se muestran en la **Figura 2.24** [Barnes 2000].



**Figura 2.24** Dependencia de los módulos elástico y de pérdida de un material viscoelástico ideal sometido a un ensayo oscilatorio [Barnes 2000].

Como se puede observar en la **Figura 2.24**, a bajas frecuencias  $G''$  es mayor que  $G'$  lo que implica que el material se comporta como un líquido. Al aumentar la frecuencia esta tendencia se invierte y  $G'$  pasa a ser mayor que  $G''$ , entonces el material se comporta como un sólido. La frecuencia en la cual  $G'$  y  $G''$  se interceptan da lugar al tiempo característico o tiempo de respuesta del material. No obstante, el comportamiento de un material real ante el mismo ensayo oscilatorio suele obtenerse a partir de espectrometría mecánica, donde a partir de una serie de módulos y tiempos de relajación  $\{G_\alpha; \lambda_\alpha\}$  propios del material, se obtienen las dependencias de ambos módulos ilustradas en la **Figura 2.25**.



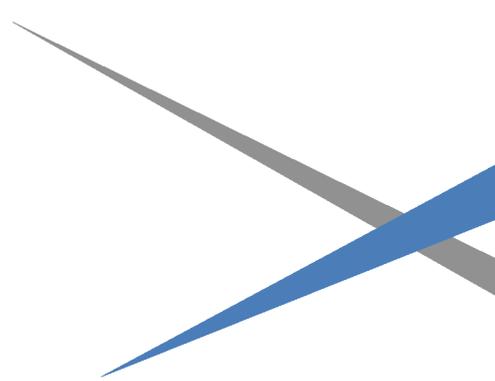
**Figura 2.25** Respuesta típica de los módulos elástico y de pérdida de un material viscoelástico sometido a un ensayo oscilatorio [Barnes 2000].

En este caso se observa que el material pasa por múltiples transiciones. Inicialmente se tiene la ZONA I conocida como la zona de flujo donde  $G''$  predomina, y tal como se expresó anteriormente esto indica un comportamiento viscoso, es decir, el material fluye. Todos los materiales, incluso los sólidos, exhiben esta zona pero en algunos casos la frecuencia necesaria para ponerla de manifiesto es tan pequeña que la mayoría de los instrumentos de medición no pueden determinarla. En esta zona  $G''$  aumenta linealmente con la frecuencia mientras que  $G'$  lo hace al cuadrado de la frecuencia. En la ZONA II, que es la zona de transición al flujo, se encuentra el punto de intersección entre ambos módulos que marca el comienzo del comportamiento viscoso, la inversa de esta frecuencia de cruce corresponde al tiempo de respuesta del material  $\lambda$ . La ZONA III, o zona elastomérica, indica la “meseta” exhibida por  $G'$ , que puede considerarse esencialmente constante en ese rango de frecuencia. El comportamiento elástico predomina y el material se comporta como un sólido. La ZONA IV corresponde a la zona de transición vítrea,  $G''$  comienza a aumentar rápidamente y se produce otra intercepción entre los módulos, lo cual representa un segundo tiempo característico del material. Finalmente, la ZONA V corresponde a la región cristalina donde  $G''$  predomina. En una experiencia típica usualmente se pueden observar sólo dos zonas de las mencionadas anteriormente, dependiendo del tiempo de respuesta del material.



## Capítulo 3

# MATERIALES Y MÉTODOS





### 3.1. Materia prima celulósica

Se trabajó con pulpa para disolver de eucalipto Solucell®, denominada pulpa original (P). Esta materia prima fue provista por la empresa Bahia Specialty Cellulose (Brasil), obtenida mediante un proceso *kraft* con prehidrólisis. Las planchas secas se cortaron manualmente y se humectaron en agua durante 24 hs. Luego se colocaron en el desintegrador estándar British (**Figura 3.1**) durante 3 minutos a una consistencia de 2 % (2 g pulpa seca/100 g suspensión). A continuación la suspensión fibrosa obtenida se filtró y centrifugó en una bolsa de tela. Finalmente se desmenuzó y embolsó en doble bolsa plástica conservándose refrigerada hasta su utilización.



**Figura 3.1** Desintegrador estándar British de baja consistencia.

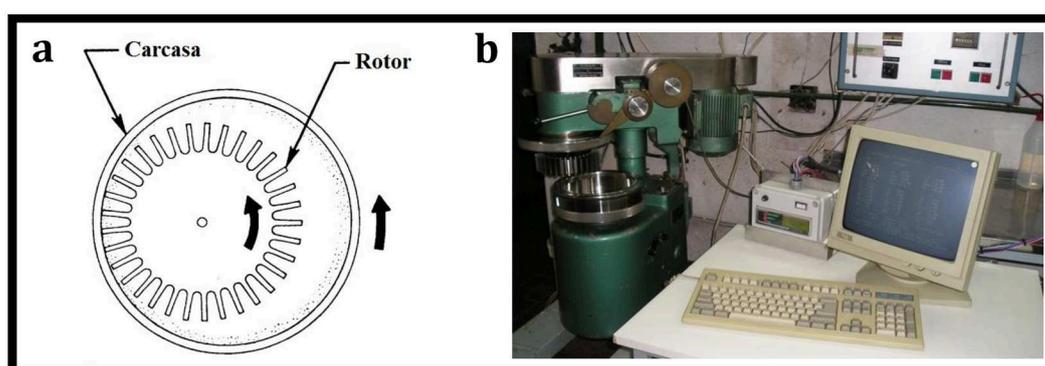
#### 3.1.1. Pretratamientos mecánico-enzimáticos

Se realizaron dos tipos de pretratamientos sobre la pulpa inicial de trabajo. El tratamiento enzimático con endoglucanasa se aplicó sobre la pulpa original y sobre la misma pulpa previamente refinada en molino PFI. De este modo se obtuvieron dos tipos de pulpa pretratada: con tratamiento enzimático solo (PE) y con tratamiento combinado mecánico-enzimático (PRE).

a) Tratamiento de refinó

El tratamiento de la pulpa en el molino de laboratorio PFI consiste en tomar una suspensión fibrosa a una consistencia determinada y someterla a la acción mecánica aplicada entre dos superficies paralelas: rotor y carcasa (**Figura 3.2a**), bajo carga constante, moviéndose diferencialmente una respecto a la otra. Esta acción se logra haciendo que ambos componentes giren en la misma dirección, bajo carga constante, a diferentes velocidades periféricas. El número de revoluciones PFI a las que gira el rotor determina el grado de refinó de la pulpa. En este caso, se considera que las fibras son sometidas a la acción de dos tipos de fuerzas en el cruzamiento de barras del refinador: compresión radial y cizallamiento axial.

Para este tratamiento, según la norma TAPPI 248 sp-00 "*Laboratory beating of pulp (PFI mill method)*", se utilizó el equipo que se muestra en la **Figura 3.2b**.



**Figura 3.2** (a) Componentes principales del molino PFI y (b) refinador de laboratorio PFI.

Las condiciones de refinó seleccionadas para la pulpa original fueron 6000 revoluciones PFI y 1 pesa como carga aplicada.

*Procedimiento*

Se pesaron 30 g secos de pulpa y se agregó agua hasta completar una masa de 300 g (10 % de consistencia). Se distribuyó la pulpa en las paredes interiores de la carcasa formando un colchón y se cerró el equipo ubicando el rotor dentro de la misma. Finalizado el tratamiento, se retiró solamente la pulpa que quedó en las paredes de la carcasa y se desecharon los restos de pulpa presentes en las barras del rotor y en el centro de la carcasa, ya que se considera que dicha pulpa no tuvo tratamiento mecánico.

### b) Tratamiento con endoglucanasa

Se utilizó la enzima Maximyze 2530 de Buckman Latin America (Brasil). La actividad enzimática es de endoglucanasa monocomponente, es decir escinde al azar los sitios amorfos de la celulosa creando cadenas más cortas (oligosacáridos) y, por lo tanto, nuevos extremos de cadena [Rabinovich et al. 2002].

La puesta a punto del tratamiento enzimático se efectuó anteriormente por el grupo de trabajo [Olmos et al. 2014a, Olmos 2016], donde se establecieron las condiciones óptimas de trabajo para lograr características adecuadas en la pulpa, tales como alta reactividad química y un DP ajustado.

#### *Condiciones y equipamiento*

El tratamiento enzimático se realizó en un reactor *batch* de acero inoxidable de mezcla homogénea a alta consistencia con calefacción indirecta (**Figura 3.3**). La regulación de la temperatura se realizó mediante un cabezal termostático de inmersión Braun Thermomix 1420 ( $\pm 0,05$  °C), que además de fijar y regular la temperatura, recircula el agua de calefacción a través de la doble camisa del equipo.



**Figura 3.3** Vista general del reactor *batch* de acero inoxidable y del cabezal termostático Braun Thermomix 1420.

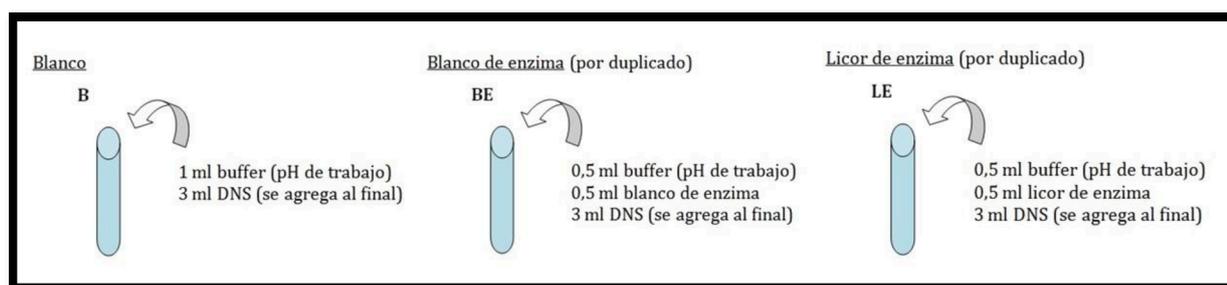
Las condiciones de hidrólisis seleccionadas para la pulpa original y la pulpa previamente refinada fueron: dosaje de enzima 9 %, temperatura 45 °C, pH 7, tiempo 3 hs y consistencia de la suspensión 5 %.

#### *Procedimiento*

La pulpa se colocó en el reactor, se llevó a la consistencia fijada agregando agua y se ajustó el pH utilizando solución diluida de NaOH o de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Una vez alcanzada la temperatura, se agregó la cantidad correspondiente de enzima teniendo en cuenta la consistencia y el dosaje seleccionado.

Una vez finalizado el tiempo del tratamiento, en un kitasato provisto de un filtro de vidrio poroso se recogió el licor residual para medir el pH y determinar los azúcares reductores por el método del ácido dinitrosalicílico (DNS) [Ghose 1987]. La pulpa se colocó en un recipiente con agua en ebullición y se mantuvo durante 10 minutos para inactivar la enzima. Luego se lavó con abundante cantidad de agua, se centrifugó en una bolsa de tela y se desmenuzó manualmente. La pulpa tratada enzimáticamente se almacenó en doble bolsa plástica y se conservó refrigerada hasta su utilización.

Para la determinación de los azúcares reductores en el licor residual proveniente de la hidrólisis, se prepararon tubos de 25 ml de capacidad: uno para el “Blanco”, otro para el “Blanco de enzima” y dos para el “Licor de enzima”. En cada uno de los tubos se agregaron los componentes descritos en la **Figura 3.4**. A continuación se llevaron a ebullición por 5 minutos para el desarrollo de color. Luego se adicionaron 20 ml de agua destilada y se acondicionaron a 30 °C. Finalmente se midió la absorbancia a 540 nm en un espectrofotómetro UV/Vis de doble haz, Shimadzu UV-1601PC.



**Figura 3.4** Preparación de los tubos para la determinación de azúcares reductores por el método del ácido dinitrosalicílico (DNS) [Ghose 1987].

### 3.1.2. Determinaciones sobre la pulpa

Se aplicaron las siguientes técnicas analíticas para caracterizar las tres pulpas de trabajo: la pulpa original (P), la pulpa con tratamiento enzimático (PE) y la pulpa con tratamiento combinado mecánico-enzimático (PRE).

a) Contenido de  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  celulosa

Mediante este análisis se determina el contenido de las distintas fracciones de celulosa presentes en la pulpa. Por definición  $\alpha$  celulosa es la fracción no degradada de alto grado de polimerización, resistente a la extracción consecutiva con NaOH 17,5 % m/m y 9,45 % m/m.  $\beta$  es la fracción de celulosa soluble de bajo grado de polimerización, la cual puede ser reprecipitada por acidificación, y  $\gamma$  es la remanente en la solución constituida principalmente por hemicelulosas. La determinación se realizó según la norma TAPPI 203 cm-99 “*Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp*”, en donde los contenidos de  $\alpha$  y  $\gamma$  celulosa se determinaron por volumetría mediante oxidación con dicromato de potasio, y el contenido de  $\beta$  se calculó por diferencia.

b) Solubilidad en álcali a 25 °C

La solubilidad de una pulpa en álcali a 25 °C provee información de la degradación de la celulosa y de la pérdida o retención de hemicelulosas durante los procesos de pulpado y blanqueo. La determinación de la solubilidad en NaOH 18 % m/m (S18) se realizó según la norma TAPPI 235 cm-00 “*Alkali solubility of pulp at 25 °C*”, en donde los carbohidratos disueltos se cuantificaron por volumetría mediante oxidación con dicromato de potasio.

c) Viscosidad intrínseca y grado de polimerización de celulosa en CUEN

La viscosidad intrínseca  $[\eta]$  es una medida de la capacidad del polímero de incrementar la viscosidad del solvente en ausencia de efectos intermoleculares. Tiene las dimensiones de la recíproca de la concentración y es una medida del tamaño de la macromolécula en solución. Por definición,  $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$  donde C es la concentración de soluto y  $\eta_{sp}$  es la viscosidad específica.

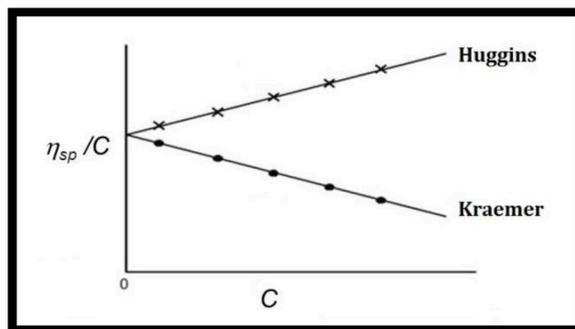
Experimentalmente se determina midiendo la viscosidad reducida  $\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C}$  para varias concentraciones. Luego la recta de ajuste de los datos de  $\eta_{red}$  versus C se extrapola a concentración cero y se obtiene la ordenada la origen, la cual corresponde a la viscosidad intrínseca. Para llevar a cabo esta extrapolación se utilizan ecuaciones semiempíricas, entre las cuales se puede mencionar la ecuación de Kraemer

$$\ln(\eta_{rel})/C = [\eta] - k_K[\eta]^2C \quad (3.1)$$

y la ecuación de Huggins,

$$\eta_{\text{red}} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C \quad (3.2)$$

donde  $\eta_{\text{rel}} = \eta/\eta_s$  es la viscosidad relativa de la muestra a la viscosidad del solvente  $\eta_s$ , y tanto  $k_K$  como  $k_H$  son constantes que se deben determinar a partir del ajuste de los datos experimentales junto con la viscosidad intrínseca como se muestra en la **Figura 3.5**.



**Figura 3.5** Determinación de la viscosidad intrínseca a partir del ajuste de los datos experimentales de viscosidad reducida versus concentración utilizando las ecuaciones de Huggins y Kraemer.

Además  $k_K$  y  $k_H$  deben satisfacer la condición  $k_K + k_H \approx 0,5$ . Frecuentemente se supone que las medidas de viscosidad en el régimen diluido ( $C < 10^{-2}$  g/ml) se describen apropiadamente mediante estas ecuaciones, excepto en el caso de macromoléculas de masas molares muy grandes.

También se puede utilizar la ecuación de Schulz-Blaschke,

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}/C}{1 + K_{SB} \cdot \eta_{sp}} \quad (3.3)$$

donde  $K_{SB} = 0,29$  para celulosa disuelta en cuprietilendiamina (CUEN) [Marx 1955, Klemm et al. 1998a].

A partir del dato de viscosidad intrínseca se puede obtener el grado de polimerización mediante la ecuación general de Staudinger-Kuhn-Marx-Howink,

$$[\eta] = K_S * DP^\alpha \quad (3.4)$$

donde  $K_S$  y  $\alpha$  son constantes que caracterizan la interacción hidrodinámica polímero-solvente, siendo ambas dependientes del polímero, el solvente y el rango de polimerización, tal como muestra la **Tabla 3.1** para el caso de celulosa disuelta en CUEN.

**Tabla 3.1** Constantes de la ecuación general de Staudinger-Kuhn-Marx-Howink para celulosa y cuprietilendiamina 0,5 mol/l [Marx-Figini & Schulz 1962].

Rango DP	Rango $[\eta]$ ml/g	$K_S$	$\alpha$
< 950	< 420	0,42	1,0
> 950	> 420	2,29	0,76

Según Marx-Figini & Schulz [1962], para usar las constantes de la **Tabla 3.1** se deben mantener las siguientes condiciones experimentales: i) gradiente de velocidad  $G \approx 300 \text{ s}^{-1}$  (se utiliza un viscosímetro estandarizado de diámetro capilar de 0,35 mm), (ii) temperatura 20 °C y iii) el rango de concentraciones aplicable debe arrojar valores de viscosidad específica entre 0,3-0,6.

En este trabajo la determinación de  $[\eta]$  y el cálculo del DP -promedio viscosimétrico- de las muestras de celulosa pura (pulpa y celulosa regenerada) se llevaron a cabo mediante la técnica de Marx-Figini & Schulz [1962] donde se utilizan las constantes  $K_{SB}$ ,  $K_S$  y  $\alpha$ , y se aplican las condiciones experimentales detalladas anteriormente. Es requisito de la técnica que la concentración de la solución sea diluida para aproximar las densidades del solvente y la solución, y mantener la temperatura constante durante las mediciones. En la **Figura 3.6** se muestran el baño termostático Schott CT52 y un viscosímetro capilar de vidrio IVA tipo Ostwald, utilizados para la determinación de viscosidad.

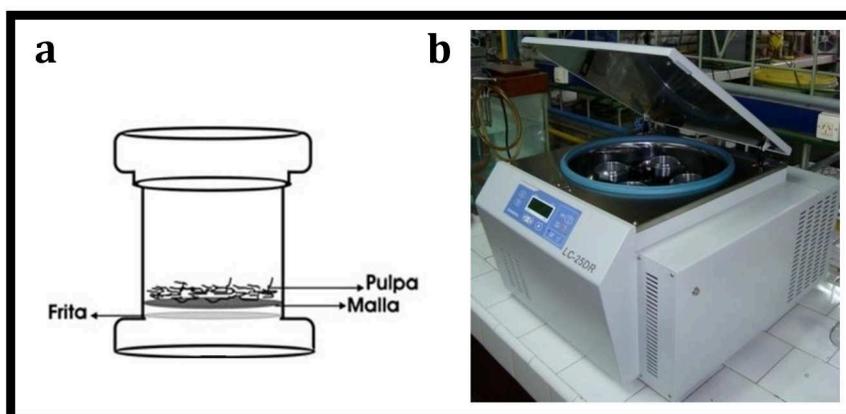


**Figura 3.6** Baño termostático Schott CT52 y viscosímetro capilar de vidrio IVA.

d) Valor de retención de agua

El valor de retención de agua (WRV) es una medida empírica de la capacidad de las fibras para retener agua. Este parámetro es sensible a los cambios en la estructura de la pared celular de la fibra (fibrilación interna, incremento del número y tamaño de los poros, delaminación de la pared, etc.) que se obtienen cuando una pulpa se refina.

El WRV es la relación de la masa de agua retenida en una muestra de pulpa húmeda luego de la centrifugación bajo condiciones específicas, con respecto a la masa de la misma muestra seca. Para la determinación, según la norma SCAN-C 62:00 “*Water Retention Value*”, se utilizó el dispositivo de ensayo esquematizado en la **Figura 3.7a** y una centrífuga Luguimac LC-25DR (**Figura 3.7b**), con sistema de refrigeración, a  $3000 \pm 50$  gy  $23 \pm 3$  °C durante 15 minutos  $\pm$  30 segundos.



**Figura 3.7** (a) Esquema del dispositivo de ensayo utilizado en las determinaciones de WRV y (b) centrífuga Luguimac LC-25DR.

e) Solubilidad en álcali a -5 °C

Esta técnica permite determinar el material soluble de una pulpa en NaOH 9 % m/m a -5 °C y evaluar la incidencia de los pretratamientos mecánico-enzimáticos en la accesibilidad.

*Procedimiento*

Se disolvió una muestra de pulpa al 3 % de consistencia, bajo agitación vigorosa (800 rpm) durante 10 minutos, a -5 °C utilizando un baño de etilenglicol 50 % en un criotermostato Cole-Parmer (**Figura 3.20a**). La solución se centrifugó a 3000 rpm durante 10 minutos. La parte disuelta se descartó y la parte no disuelta se lavó con NaOH 9 % m/m y se centrifugó nuevamente a la misma velocidad durante 5 minutos. El sobrenadante se descartó nuevamente y la parte no disuelta se lavó con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 % m/m y luego con agua destilada hasta neutralidad en un filtro de vidrio poroso previamente tarado. El filtro de vidrio poroso con la muestra se llevó a estufa a 105 °C hasta pesada constante. La solubilidad se calculó según

$$S9 (\%) = \left(1 - \frac{C_1}{C}\right) * 100 \quad (3.5)$$

donde C es la masa seca de muestra y C<sub>1</sub> es la masa seca de la celulosa no disuelta [Rahkamo et al. 1996].

f) Reactividad de Fock

La reactividad es uno de los parámetros de calidad más significativo de una pulpa para disolver. Se utilizó el método de Fock [Kvarnlöf 2007], el cual consiste en tratar la pulpa con exceso de NaOH 9 % m/v y sulfuro de carbono. Los resultados se expresan como rendimiento de celulosa regenerada a partir del xantato de celulosa formado.

*Procedimiento*

En un envase plástico con tapa se colocaron 0,5 g secos de pulpa y se agregaron 50 ml de NaOH 9 % m/v y 1 ml de CS<sub>2</sub>. El contenido se agitó durante 3 hs con agitador magnético. La muestra se trasvasó cuantitativamente a un envase apto para centrifugación a alta velocidad, y se le agregó agua destilada hasta llegar a una masa total de 100 g. El envase se agitó y luego se centrifugó 10 minutos a 3000 rpm. Se tomaron 10 ml del líquido sobrenadante y se colocaron en un vaso de precipitado de

vidrio. Luego se neutralizó adicionando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20 % m/v y se dejó reaccionar bajo campana entre 15 y 20 hs, tiempo en el cual se regeneró la celulosa y se evaporó el  $\text{CS}_2$ .

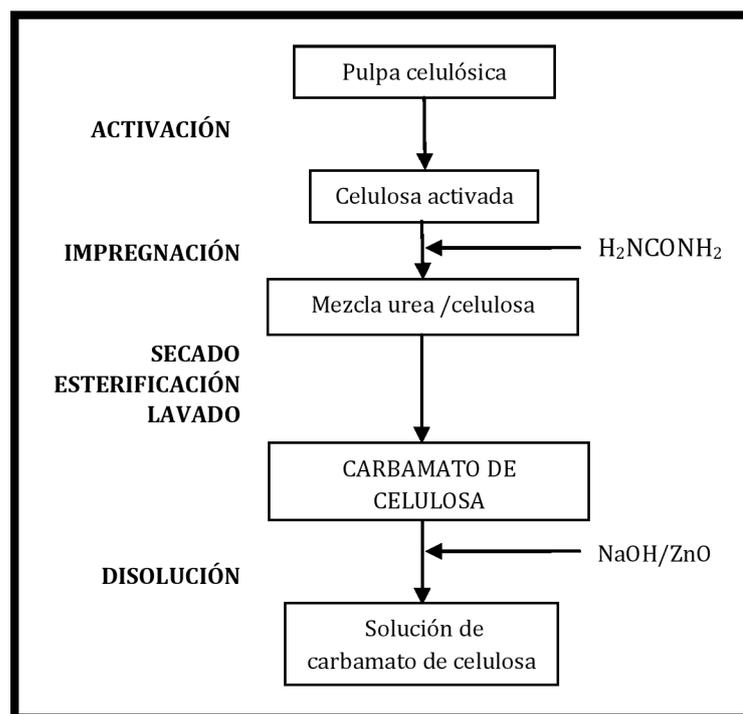
La mezcla se trasvasó cuantitativamente a un balón de 250 ml con boca esmerilada y se agregaron 20 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  68 % m/v. Se agitó durante 1 hora con agitador magnético. Luego se agregó 10 ml de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  1/6 M y se mantuvo en ebullición durante 1 hora a reflujo, bajo campana, para completar la reacción de oxidación de los azúcares reductores. Finalizada la oxidación, se enfrió a temperatura ambiente y se trasvasó cuantitativamente a un matraz de 100 ml llevándose a volumen con agua destilada. Se tomó una alícuota de 40 ml en un erlenmeyer de 250 ml, se agregó 5 ml de KI 10 % m/v y el iodo producido se tituló por retorno con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1 M, utilizando almidón como indicador. La reactividad se calculó según

$$R_{\text{Fock}} (\%) = \frac{6490,4}{m_s} * [0,01 - (V * M * 2,5)] \quad (3.6)$$

donde  $m_s$  es la masa de muestra seca en gramos, V es el volumen de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1 M gastado en la titulación en litros y M es la concentración molar exacta del  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  [Kvarnlöf 2007].

### 3.2. Carbamato de celulosa

En la **Figura 3.8** se esquematizan las distintas etapas generales que comprende la preparación de carbamato de celulosa.



**Figura 3.8** Diagrama esquemático general del proceso de carbamato.

Se efectuó una importante búsqueda bibliográfica de los diferentes métodos de preparación de carbamato de celulosa reportados en patentes y publicaciones científicas. Primeramente se realizó un estudio de *screening* tomando como referencia la técnica descrita en la patente de Valta & Sivonen [2010], en donde proponen la utilización de un molino a rodillos para mezclar la urea con la pulpa activada. Se sustituyó el calentamiento convencional en estufa propuesto en la patente por el de microondas, para obtener carbamato de celulosa en un tiempo de reacción considerablemente menor. Estas primeras pruebas permitieron estudiar la forma de operación tanto del molino a rodillos como del horno de microondas.

Luego a partir de ciertas modificaciones en el procedimiento experimental anterior, se diseñó un método “Base”, en el cual se aplica el mismo tipo de activación de pulpa realizado en la preparación de viscosa, y se incorpora el reactivo de esterificación urea en estado sólido.

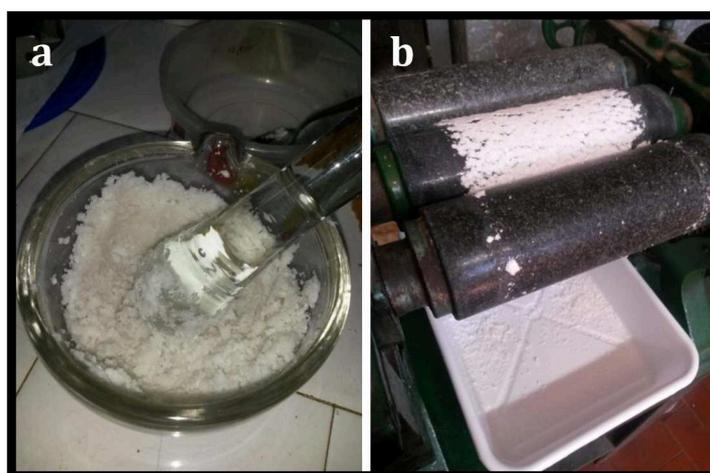
Finalmente de acuerdo a los resultados obtenidos hasta ese momento, y tomando como referencias las metodologías propuestas por Guo et al. [2010] y Kunze & Fink [2005], se probó modificar el método Base, utilizando alternativamente solución de urea para la impregnación de la pulpa, previo a la esterificación en el horno de microondas.

### 3.2.1. Obtención de carbamato de celulosa

A continuación se detallan las diferentes metodologías de preparación que se desarrollaron y estudiaron en este trabajo:

a) Ensayos de screening

La activación se realizó por tratamiento químico de la pulpa (mercerización) con solución de NaOH 18 % m/v al 5 % de consistencia. Se dejó en agitación mecánica con un agitador de palas de teflón durante 30 minutos en un baño a temperatura controlada de 30 °C. A continuación se retiró el exceso de álcali por filtrado seguido de prensado, en una prensa Perkin Elmer, del álcali celulosa hasta una relación de 3:1 (AC:celulosa). Se desintegró y se mezcló con urea sólida en una proporción 1:1 (urea:celulosa), primero en mortero de vidrio durante 15 minutos y luego 15 minutos más en un molino de rodillos (**Figura 3.9**). A continuación se procedió a secar la mezcla en estufa a 60 °C durante 4,5 hs y se dejó posteriormente a temperatura ambiente. Se tomaron 2,5 g de la mezcla seca y se llevó a cabo la reacción en un horno de microondas Whirlpool WMP20Y (800 W, 10 niveles) (**Figura 3.10**) variando el tiempo y la potencia de reacción: 10, 15 y 20 minutos y 160, 240 y 320 W respectivamente. Finalizada la reacción se lavó por decantación con abundante agua caliente hasta neutralidad separando el CC obtenido de los subproductos, la urea y álcali residuales utilizando filtro de vidrio poroso. Se secó a 60 °C y finalmente se molió en molino Wiley a un tamaño de partícula de aproximadamente 400  $\mu\text{m}$ .



**Figura 3.9** Impregnación de la urea sólida en el álcali celulosa mediante: (a) mezclado manual con mortero y (b) mezclado mecánico con molino a rodillos.



**Figura 3.10** Microondas Whirpool WMP20Y (800 W, 10 niveles).

b) Método Base

El procedimiento Base incluye el mismo tipo de tratamiento de la pulpa original que se realiza en el protocolo estándar de preparación de viscosa (**Sección 3.3.1**). Es decir la pulpa se merceriza formando álcali celulosa, que luego se prensa y envejece (despolimerización de celulosa) bajo ciertas condiciones de tiempo y temperatura. A partir de aquí, se procede a impregnar el AC con urea para obtener CC mediante reacción en un horno de microondas.

Por lo tanto, la activación se realizó por mercerización de la pulpa con solución de NaOH 18 % m/v al 4 % de consistencia. Se dejó en agitación mecánica durante 120 minutos en un baño a temperatura controlada de 25 °C. A continuación se retiró el exceso de álcali por filtrado seguido de prensado hasta una relación de 4,25:1 (AC:celulosa). Se desintegró y se dejó en reposo en un recipiente cerrado durante 48 hs a una temperatura ambiente de aproximadamente 23 °C. El AC envejecido se mezcló con urea sólida en diferentes proporciones urea:celulosa (1:1, 1,5:1 y 2:1), utilizando mortero y molino a rodillos. Se tomaron 10 g de la mezcla (previamente secada a 60 °C por 20 hs) y se calentaron en el horno de microondas variando la potencia y tiempo de reacción: 10, 15, 20 minutos y 80, 160, 240 W respectivamente. Luego se procedió a lavar, secar y moler de la misma forma que en el procedimiento anterior de *screening*.

c) Diseño de experimentos

Se llevó a cabo un diseño experimental para poder determinar estadísticamente los factores significativos que influyen el contenido de nitrógeno final de las muestras de CC obtenidas mediante el método Base. En este sentido, cuando se conocen los factores importantes que afectan a un proceso, se realizan corridas experimentales para determinar la localización de las condiciones óptimas de tales factores. Puesto que el “óptimo” implica a menudo un mínimo o máximo, los diseños para optimización implican por lo menos tres niveles por cada factor para poder estimar la curvatura. Utilizando un *software* estadístico apropiado, es posible aplicar diferentes tipos de diseños para la optimización de la respuesta, entre los cuales se podría considerar el Diseño Central Compuesto, el Diseño Factorial a 3 Niveles, el Diseño Box-Behnken o el Diseño Draper-Lin.

En este trabajo se aplicó el diseño de experimentos Box-Behnken, con el cual se estudió los efectos de 3 factores en 15 experiencias. Los factores seleccionados fueron: Concentración de Urea, Potencia y Tiempo de reacción. El diseño se formó en un solo bloque y el orden de los experimentos se aleatorizó totalmente. En la **Tabla 3.2** se muestran las combinaciones de las condiciones experimentales y el orden en que se realizaron las experiencias.

**Tabla 3.2** Condiciones experimentales para preparar carbamato de celulosa según el método Base determinadas por el diseño Box-Behnken. Quince experiencias con 3 puntos centrales.

N° orden	Concentración	Potencia	Tiempo
	Urea (%)	(W)	(min)
1	1	1	0
2	0	-1	1
3	0	0	0
4	-1	0	-1
5	1	0	-1
6	0	-1	-1
7	-1	0	1
8	1	-1	0
9	1	0	1
10	0	1	1
11	-1	1	0
12	-1	-1	0
13	0	1	-1
14	0	0	0
15	0	0	0

FACTORES	NIVELES		
	-1	0	1
Concentración Urea (%)	100	150	200
Potencia (W)	80	160	240
Tiempo (min)	10	15	20

Los datos fueron analizados considerando el coeficiente de correlación ( $R^2$ ), el análisis de varianza (ANOVA), el diagrama de Pareto, los diagramas de superficie de respuesta y el de probabilidad normal de residuos. Se utilizó un método de regresión no lineal para ajustar los datos experimentales (mediante un polinomio de segundo orden) identificando así los términos relevantes del modelo [Montgomery 2004].

A partir de los resultados y conclusiones obtenidas del diseño experimental, se probaron tres variantes del método Base, las que difieren principalmente en las etapas

iniciales de tratamiento del AC: neutralización, prensado y envejecimiento. En la **Tabla 3.3** se resumen las condiciones de las mismas.

**Tabla 3.3** Variantes del método Base de preparación de carbamato de celulosa.

Variante	Neutralización del AC	Envejecimiento del AC	Relación de prensado
B	-	SI	4,25
S	-	-	4,25
P	-	-	3
N	SI*	-	4,25

\*con solución diluida de  $H_2SO_4$  y lavado con agua destilada, previo a la impregnación con la urea sólida.

Las letras B, S, P y N son las iniciales del tipo de tratamiento distintivo aplicado al AC formado: B indica “base”, S “sin tratamiento”, P “prensado” y N “neutralizado”.

#### d) Otras variantes del método Base

En este caso, el reactivo de esterificación urea se adicionó a la pulpa como solución acuosa utilizando dos tipos de soluciones: NaOH 7 %/urea 30 % m/v (AU) y urea 48 % m/v (U). La activación e impregnación de la pulpa se realizó por tratamiento químico al 4 % de consistencia con una solución de urea determinada (AU o U). Se dejó en agitación mecánica durante 120 minutos a 25 °C. Se retiró el exceso de solución por filtrado seguido de prensado a una relación de 4,25:1 (celulosa impregnada:celulosa). Luego la masa prensada se desintegró y se secó en estufa a 60 °C por 20 hs. Se tomaron 10 g de la mezcla y se llevaron a reaccionar 15 minutos a 160 W y 240 W. Luego de la reacción, el CC se lavó, secó y molió de acuerdo a las condiciones establecidas en los ensayos de *screening*.

En la **Figura 3.11** se muestra el carbamato de celulosa obtenido en este trabajo.



**Figura 3.11** Carbamato de celulosa preparado en el laboratorio.

A modo de clarificar las diferentes condiciones experimentales de cada uno de los métodos descritos, se muestra a continuación, en la **Tabla 3.4**, un resumen esquemático de los mismos.

**Tabla 3.4** Condiciones experimentales de los métodos de obtención de carbamato de celulosa.

	<i>Screening</i>	<b>Variantes* del método Base</b>					
		<b>B</b>	<b>S</b>	<b>P</b>	<b>N</b>	<b>AU</b>	<b>U</b>
<b>Activación pulpa</b>	NaOH 18 % 5 % consist 30 min 30 °C	NaOH 18 % 4 % consist 120 min 25 °C				NaOH 7 %/urea 30 % 4 % consist 120 min 25 °C	urea 48 % 4 % consist 120 min 25 °C
<b>Neutralización AC</b>	-	-			SI	-	-
<b>Prensado</b>	RP = 3	RP = 4,25	RP = 4,25	RP = 3	RP = 4,25	RP = 4,25	RP = 4,25
<b>Envejecimiento</b>	-	48 hs	-	-	-	-	-
<b>Impregnación urea sólida</b>	100 %	100 % 150 % 200 %	150 % 200 %	150 %	150 %	-	-
<b>Secado</b>	4,5 hs, 60 °C	20 hs, 60 °C					
<b>Reacción química</b>	2,5 g 10, 15, 20 min 160, 240, 320 W	10 g 10, 15, 20 min 80, 160, 240 W	10 g 10, 15 min 160 W	10 g 15 min 160 W	10 g 15 min 160, 240 W	10 g 15 min 160, 240 W	10 g 15 min 160, 240 W

\*B “base”, S “sin tratamiento”, P “prensado”, N “neutralizado”, AU “álcali urea” y U “urea”

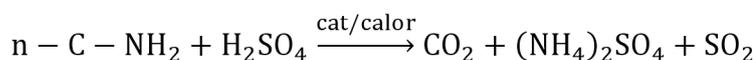
### 3.2.2. Caracterización de carbamato de celulosa

#### a) Contenido de nitrógeno por el método Kjeldahl

El contenido de nitrógeno es una determinación importante en las muestras de carbamato de celulosa, pues a partir del mismo, se determina el grado de sustitución de la cadena de celulosa.

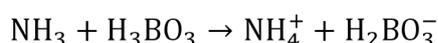
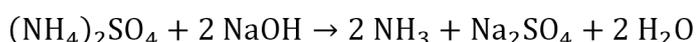
El método Kjeldahl permite medir el contenido de nitrógeno de una muestra y el mismo puede ser dividido básicamente en tres etapas:

- i. Digestión: El tratamiento de la muestra con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado en presencia de un catalizador y ebullición convierte el N orgánico en ión amonio según:



Se utiliza una mezcla catalizadora compuesta por sulfato de sodio, sulfato de cobre y selenio. El  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aumenta la temperatura de digestión, debido a que la misma no puede ser inferior a  $360\text{ }^\circ\text{C}$  pues esto generaría una lenta e incompleta liberación de nitrógeno; por otra parte, no debe superar los  $410\text{ }^\circ\text{C}$ , lo que traería como consecuencia pérdida de  $\text{NH}_3$ . El  $\text{CuSO}_4$  facilita la digestión dando lugar a la formación de combinaciones químicas fácilmente atacables. Por otro lado el Se metálico aumenta la velocidad de reacción.

- ii. Destilación: La muestra digerida se alcaliniza con solución de  $\text{NaOH}$  concentrado y el nitrógeno se desprende en forma de amoníaco que se recoge sobre un exceso de ácido bórico.



- iii. Valoración: La cuantificación de nitrógeno amoniacal se realiza por medio de una volumetría ácido-base del ion borato formado, utilizando ácido sulfúrico valorado y como indicador una disolución alcohólica de rojo de metilo y verde de bromocresol. Los equivalentes de ácido consumidos corresponden a los equivalentes de amoníaco destilados.



Esta técnica operatoria se puso a punto utilizando  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  como sustancia patrón para establecer las condiciones experimentales de la misma. Además se tuvo que incorporar el equipamiento y material de vidrio necesario no disponible en el grupo de trabajo.

### *Procedimiento*

En un balón Kjeldahl de 100 ml, se colocaron 0,4 g de muestra, 0,2 g de mezcla catalizadora ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4 + \text{Se}$ ) y 5 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, y se comenzó con un calentamiento suave del balón en el digestor **(Figura 3.12a)**. Luego se aumentó la temperatura hasta franca liberación de gases y se mantuvo en digestión el tiempo necesario hasta que el líquido quede translúcido. Se dejó enfriar y se le agregó con cuidado 50 ml de agua destilada. Luego se colocó el balón en el equipo de destilación **(Figura 3.12b)** y se agregaron unas gotas de fenolftaleína. Se añadieron 20-30 ml de NaOH 40 % m/v en forma lenta para evitar que el álcali se mezcle en forma violenta con la solución ácida del balón. La muestra debe tomar una coloración rosada, indicando de esa manera un medio francamente alcalino necesario para la transformación del  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  en  $\text{NH}_4\text{OH}$  que es lábil en caliente. Se comenzó la destilación calentando lentamente hasta que el líquido entre en ebullición, regulando el calentamiento para que la misma se mantenga constante. Se destiló durante 50-60 minutos, recogiendo el destilado por burbujeo en un erlenmeyer que contiene 20 ml de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  2 % m/v y algunas gotas del indicador (rojo de metilo + verde de bromocresol). Finalizada la operación se tituló el borato de amonio formado con solución valorada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1/14 N hasta viraje del indicador de verde a rosado. El contenido de nitrógeno se calculó según

$$N (\%) = \frac{1,4 (V_b - V_s) N}{m_s} \quad (3.7)$$

donde  $m_s$  es la masa de muestra seca en gramos,  $V_b$  y  $V_s$  son los volúmenes en mililitros de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1/14 N gastado en la titulación del blanco y la muestra respectivamente, y N es la normalidad exacta del ácido.



**Figura 3.12** (a) Equipo de digestión y (b) equipo de destilación para la determinación de nitrógeno por el método Kjeldahl.

b) Grado de sustitución de carbamato de celulosa ( $DS_c$ )

Convencionalmente el grado de sustitución de celulosa se define como el número de moles de grupo sustituyente por cada mol de AGU.

Klemm et al. [1998b] presentó una ecuación genérica para el cálculo del grado de sustitución de derivados de celulosa, la cual se deduce a partir de la definición expresada en el párrafo anterior, considerando además una sustitución uniforme ( $DS = 1$ ) de la celulosa según:

$$DS_y = \frac{M_a \%y}{(100 M_y) - (\Delta M \%y)} \quad (3.8)$$

donde  $M_a$  es la masa molar de la AGU,  $\%y$  es el contenido del elemento o grupo analíticamente determinado,  $M_y$  es la masa molar del elemento o grupo analíticamente determinado y  $\Delta M = M_g - M_h$  es el incremento en la masa molar de la AGU a  $DS = 1$ , siendo  $M_g$  y  $M_h$  la masa molar del grupo sustituyente y del grupo saliente respectivamente.

En el caso que se defina  $y = \frac{\%y}{100}$ , la **Ec. 3.8** resulta  $DS_y = \frac{M_a y}{M_y - \{(M_g - M_h) y\}}$

En particular para el derivado carbamato de celulosa, se puede realizar el cálculo de  $DS_c$  tomando como base el dato experimental de % N o %  $CONH_2$  (obtenido mediante Kjeldahl) según:

$$\% N = \frac{g N}{100 g CC}$$

$$\frac{g N}{100 g CC} \frac{44 g CONH_2}{14 g N} = 3,14 \cdot \% N = \% CONH_2$$

Por ejemplo una muestra de CC con 2 % N posee 6,28 % CONH<sub>2</sub>. Por lo tanto el cálculo de grado de sustitución para esta muestra sería:

$$y = \frac{\%y}{100} = \frac{6,28 \% CONH_2}{100} = 0,0628$$

$$DS_y = \frac{162 \cdot 0,0628}{44 - \{(44 - 1) \cdot 0,0628\}} = 0,246$$

Siendo 44 y 1 las masas molares en g/mol del sustituyente CONH<sub>2</sub> y del H saliente de la AGU respectivamente.

Por otro lado, se puede aplicar la misma ecuación genérica (**Ec. 3.9**) para determinar el DS utilizando una expresión más sencilla que incluye el dato experimental % N según:

$$DS_c = \frac{162 \%N}{1400 - (43 \%N)} \quad (3.9)$$

Donde 1400 incluye la masa molar en g/mol del nitrógeno determinado experimentalmente, y 43 es la diferencia entre las masas molares en g/mol del sustituyente CONH<sub>2</sub> y del H saliente respectivamente [Klemm et al. 1998b, Vo et al. 2010, 2014].

Volviendo al ejemplo anterior, si se tiene una muestra de CC con 2 % N el grado de sustitución correspondiente será:

$$DS_c = \frac{162 \cdot 2}{1400 - (43 \cdot 2)} = 0,246$$

c) Viscosidad intrínseca de carbamato de celulosa en CUEN ( $[\eta]_c$ )

Se llevó a cabo un estudio de la determinación de viscosidad intrínseca de CC en CUEN 0,5 mol/l. Para el mismo se prepararon soluciones de CC a distintas concentraciones y se midió la viscosidad específica. Luego mediante la aplicación de las ecuaciones de Huggins y Kraemer (**Ec. 3.1** y **3.2**) se obtuvo la gráfica de viscosidad específica versus concentración, y a partir de la extrapolación a concentración cero se determinó el valor de viscosidad intrínseca. Con este estudio se buscó validar la

aplicación del valor de la constante de Schulz-Blaschke  $K_{SB} = 0,29$  para determinar a partir de una sola concentración, la  $[\eta]$  en muestras de celulosa y/o ésteres de celulosa utilizando CUEN como solvente [Klemm et al. 1998a].

d) Solubilidad de carbamato de celulosa

Los ensayos de disolución y determinación de solubilidad se realizaron en las muestras de CC utilizando solución de NaOH 8 % m/v o NaOH 8 %/ZnO 0,6 % m/v.

*Procedimiento*

De acuerdo a la concentración de CC requerida en la solución, se pesó la masa seca correspondiente y se llevó a 100 g agregando solución helada de NaOH. A continuación se disolvió bajo agitación vigorosa (800 rpm) en un baño de etilenglicol al 50 % a una temperatura de 0 °C durante 15 minutos. La solución se centrifugó a 9000 rpm durante 15 minutos a 0 °C utilizando la centrífuga Heal Force-Neofuge 18R (**Figura 3.13**). Se separaron ambas fases, se neutralizó la fracción insoluble con ácido, se lavó y secó en estufa a 105 °C. La solubilidad se calculó según:

$$S^* (\%) = \left(1 - \frac{C_i}{C}\right) 100 \quad (3.10)$$

donde C es la masa seca de CC y  $C_i$  es la masa seca de la fracción neutralizada de CC insoluble.

\*La solubilidad se codificó como S8 o S8z cuando la misma se determinó en NaOH 8 % o NaOH 8 %/ZnO 0,6 % respectivamente.



**Figura 3.13** Centrífuga Heal Force-Neofuge 18R.

### 3.3. Solución de xantato de celulosa – VISCOSA

La puesta a punto de la metodología de preparación se realizó anteriormente por el grupo de trabajo [Alberini 2012, Lanieri et al. 2014], donde se trabajó con viscosas preparadas a partir de pulpa de linters de algodón. Fue necesario adaptar y/o adquirir equipamiento para las diferentes etapas, con el fin de optimizar el procedimiento de obtención de viscosa grado técnico, para su posterior utilización en la obtención de celulosa esférica.

A continuación se detalla el método estándar de preparación, donde se utiliza como materia prima la pulpa original, se incluye la etapa de envejecimiento y se aplica un dosaje de 25 % de CS<sub>2</sub>. Por otro lado, las preparaciones de las viscosas a partir de las pulpas pretratadas, incluyen modificaciones a este protocolo, tales como la omisión de la etapa de envejecimiento y/o la reducción del dosaje de CS<sub>2</sub> a 15 % (ver **Tabla 4.16** en el Capítulo 4).

#### 3.3.1. Protocolo estándar de preparación

##### Mercerización

Se pesan 16 g de masa seca de pulpa y se la somete a hinchamiento agregando 400 ml de NaOH 18 % m/v. Se deja en agitación mecánica con un agitador de palas de teflón durante 2 hs en un baño a temperatura controlada de 25 °C.

##### Prensado

La pulpa hinchada o álcali celulosa (AC) se filtra en buchner utilizando una malla metálica y se coloca en un vaso adaptado para realizar el prensado en una prensa Perkin Elmer. A continuación, la masa se prensa hasta obtener una relación entre el peso de AC y el peso de pulpa original seca igual a 4,25.

##### Envejecimiento

Se desintegra manualmente el AC prensado y se deja en reposo en un recipiente cerrado durante 48 hs a una temperatura ambiente de aproximadamente 23 °C.

##### Sulfidación

El AC se hace reaccionar con CS<sub>2</sub> en un recipiente cerrado con agitación vibratoria, por un lapso de 3 hs a una temperatura ambiente de aproximadamente 20 °C. Los mililitros de CS<sub>2</sub> agregados representan el porcentaje del mismo (25 %) que se

desea para dicha viscosa basado en el contenido de celulosa en álcali celulosa de la misma.

### Disolución

El derivado xantato de celulosa se disuelve en NaOH 6 % m/v frío mediante agitación con un agitador de palas de teflón durante 1 hora en un baño de agua a una temperatura aproximadamente de 8 °C. Los mililitros de NaOH agregados en esta última etapa se calculan en base al dosaje de CS<sub>2</sub> adicionado previamente y a la obtención de una viscosa con concentración de celulosa de 6 %.

### Maduración y filtración

La solución obtenida se conserva en heladera a aproximadamente 6-8 °C. Luego de 7 días de maduración, la solución se filtra bajo presión (2 Kg/cm<sup>2</sup> de gas N<sub>2</sub>) colocándola en un cilindro de acero inoxidable provisto de un filtro Microclar de tamaño de poro de 4-7 micrones.

En la **Figura 3.14** se observan fotografías de la solución de viscosa obtenida en este trabajo.



**Figura 3.14** Solución de viscosa preparada en el laboratorio.

Finalmente la viscosa se fracciona en recipientes debidamente rotulados y se conserva en heladera hasta su caracterización y/o utilización.

### 3.3.2. Análisis de la solución de viscosa

Se aplicaron las siguientes técnicas analíticas:

a) Contenido de celulosa

El film de celulosa regenerada formado en este análisis se utiliza luego en la determinación de la viscosidad intrínseca y grado de polimerización. Además el dato obtenido en esta determinación se utiliza para el cálculo del grado de sustitución.

*Procedimiento* [Whistler 1963]

Se pesó una cantidad conocida de viscosa colocándola sobre una caja de petri de manera de obtener un film delgado. Para la regeneración se utilizó una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 % m/v /  $\text{MgSO}_4$  anhidro 2 % m/v, la cual se agregó 2 veces sobre el film cubriéndolo completamente y dándole el tiempo necesario para la completa regeneración (el film debe quedar blanco); a continuación el film de celulosa se lavó minuciosamente con agua destilada hasta neutralidad. Se secó en estufa a 105 °C. Finalmente se determinó la masa del film de celulosa empleando un pesafiltro previamente tarado.

b) Contenido de álcali total

Por esta técnica se determina la alcalinidad de la solución de viscosa mediante la cuantificación por volumetría del álcali libre presente [Whistler 1963].

c) Viscosidad intrínseca y grado de polimerización de celulosa regenerada en CUEN

El film de celulosa regenerada se disolvió en CUEN 0,5 mol/l y se determinó la viscosidad intrínseca y DP de acuerdo al procedimiento y condiciones descriptas anteriormente en la **Sección 3.1.2c**.

d) Contenido de sulfuro de carbono total ( $\text{CS}_2$  T)

En esta técnica el azufre en todas sus formas (xantato de celulosa, tritiocarbonato de sodio y sulfuro de sodio) se transforma cuantitativamente a sulfuro de zinc en presencia de zincato de sodio. Luego el sulfuro de zinc se titula iodométricamente en presencia de ácido sulfúrico con una solución valorada de tiosulfato de sodio [Barthélemy & Williams 1945].

e) Contenido de sulfuro de carbono de subproductos ( $CS_{2 \text{ subp}}$ )

La técnica es similar a la anterior, se realiza la titulación iodométrica del azufre de los subproductos transformado a sulfuro de zinc, separando previamente el xantato de celulosa mediante coagulación y precipitación del mismo con solución saturada de cloruro de sodio [Barthélemy & Williams 1945].

f) Contenido de sulfuro de carbono de xantato ( $CS_{2 \text{ xant}}$ )

El contenido de sulfuro de carbono de xantato en viscosa se determinó por diferencia entre el contenido de sulfuro total y el de subproductos determinados en los incisos **d** y **e** según  $CS_{2 \text{ xant}} = CS_{2 \text{ T}} - CS_{2 \text{ subp}}$  [Barthélemy & Williams 1945].

g) Grado de sustitución de xantato de celulosa ( $DS_x$ )

El grado de sustitución de la celulosa es el número de grupos xantato por cada AGU [Barthélemy & Williams 1945]. El mismo se calculó con el dato del porcentaje de sulfuro de xantato determinado en el inciso **f** y el porcentaje de celulosa en viscosa determinado en el inciso **a**, según:

$$DS_x = 2,13 \text{ } CS_{2 \text{ xant}}/C \quad (3.11)$$

donde  $2,13 = \frac{162 \text{ g AGU/mol}}{76 \text{ g } CS_2/\text{mol}}$

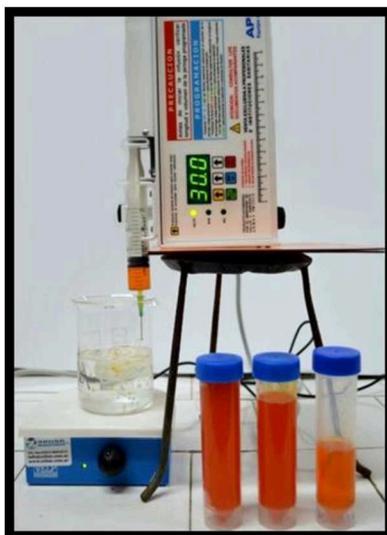
### 3.4. Celulosa esférica

La preparación de esferas de celulosa se efectuó en el marco del proyecto CAI+D Orientado: “Adsorbentes basados en celulosa/óxidos de hierro para remoción de arsénico en aguas”, convocatoria 2012 otorgado por la Universidad Nacional del Litoral. El objetivo general del proyecto fue desarrollar materiales compuestos basados en celulosa/óxidos de hierro como adsorbentes de bajo costo para la remoción de contaminantes en aguas naturales. Las esferas de celulosa se obtuvieron preferentemente a partir de soluciones de viscosa. No obstante, se probó como alternativa la elaboración de las mismas a partir de soluciones de carbamato de celulosa.

#### *Procedimiento*

Para la formación de las esferas a partir de ambas soluciones de celulosa (viscosa y CC) se utilizó una bomba de jeringa con un caudal de 30 ml/h. La altura de caída de la

gota se ajustó a 1,5 cm de la superficie del baño de coagulación y regeneración. El mismo consistió en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  12,5 % m/v y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro 20 % m/v a 25 °C (**Figura 3.15**). Las esferas formadas se lavaron con abundante agua y se almacenaron en agua destilada [Olmos et al. 2014b].



**Figura 3.15** Preparación de esferas de celulosa a partir de viscosa por goteo de la solución en un baño de coagulación y regeneración.

### 3.5. Técnicas analíticas instrumentales de caracterización

Las diferentes muestras de pulpa y carbamato de celulosa se analizaron mediante las siguientes técnicas instrumentales:

#### 3.5.1. FTIR-ATR

El comportamiento de los sólidos en el infrarrojo se puede observar por técnicas de reflectancia. Estos espectros son, con frecuencia, similares a los espectros de absorción y proporcionan la misma clase de información. El uso de accesorios de reflectancia total atenuada (ATR) es útil para obtener espectros IR de muestras que no pueden ser colocadas en los soportes habituales para el método de transmisión, o cuando se busca optimizar esfuerzos y tiempo mediante poca o ninguna preparación de muestra.

La ATR ocurre cuando un haz de radiación entra desde un medio más denso (con un mayor índice de refracción) en un medio menos denso (con un menor índice de refracción). En la práctica, la muestra se coloca en contacto íntimo con un cristal denso y

altamente refractivo (ZnSe, Ge o diamante). El haz IR se dirige hacia un extremo biselado del cristal y se refleja internamente a lo largo del cristal con una o más reflexiones. Tanto el número de reflexiones como la profundidad de la penetración decrecen con el incremento del ángulo de incidencia.

El espectro resultante IR-ATR se asemeja al espectro IR convencional, pero con algunas diferencias: las posiciones de las bandas de absorción son idénticas en ambos espectros, pero las intensidades relativas de las bandas correspondientes son diferentes.

La posición de las líneas de absorción depende del tipo de grupos funcionales presentes y el espectro en su conjunto representa una identificación única de la molécula. Al absorber radiación IR, las moléculas experimentan vibraciones conocidas como estiramientos (*stretching*) donde se modifica la distancia entre átomos, y flexiones (*bending*) donde se modifica el ángulo de enlace. Los modos de vibración de un carbono tetraédrico incluyen: estiramiento simétrico y asimétrico y diversos tipos de flexión denominados de tijera (*scissoring*), balanceo (*rocking*), torsión (*twisting*) o aleteo (*wagging*).

Las diferentes muestras sólidas de pulpa celulósica y CC se analizaron por esta técnica en el *VTT Technical Research Centre of Finland* (Espoo, Finlandia). Para ello se utilizó una superficie cristalina de diamante para obtener la ATR unida a un espectrómetro Nicolet FTIR IS50 (**Figura 3.16**). Los espectros se recogieron a partir del promedio de 32 barridos a una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ , en el intervalo de  $\nu=400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . Las correcciones por ATR y línea de base se realizaron utilizando el *software* Omnic antes de la interpretación del espectro. Además se hicieron las mediciones de área de picos para la estimación de la extensión de la derivatización (ver **Anexo 5**).



**Figura 3.16** Espectrómetro Nicolet FTIR IS50.

### 3.5.2. RMN $^{13}\text{C}$

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  en estado sólido proporciona información sobre la estructura y la proporción relativa de las diferentes unidades estructurales de las sustancias químicas carbonadas. Asimismo la aplicación de la denominada polarización cruzada (CP) y rotación en ángulo mágico (MAS) permite obtener espectros de alta resolución en tiempos de adquisición razonables.

Los espectros en estado sólido de las muestras de pulpa y CC se obtuvieron mediante el analista Tommi Virtanen en el *VTT Technical Research Centre of Finland* (Espoo, Finlandia) con un espectrofotómetro Agilent 600 con densidad de flujo magnético de 14,1 Tesla, bajo condiciones de CP y MAS. El número de scans acumulados fue 5000 y el intervalo entre pulsos fue de 7,5 s. El tiempo de contacto de la polarización cruzada fue de 1,4 ms, el cual fue seleccionado para que ambos carbonos C-1 y C=O en la celulosa alcancen su máxima intensidad. El tiempo de adquisición de la señal de RMN fue de 20 ms y la velocidad de rotación en el ángulo mágico fue de 10 kHz.

### 3.5.3. XPS

Los ensayos de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se realizaron en la Universidad de Aalto (Finlandia) por la Dra. Leena-Sisko Johansson. La composición química superficial de las muestras de carbamato de celulosa se investigó utilizando un

espectrofotómetro Kratos AXIS 165 con radiación monocromática A1 H $\alpha$  a 100 W y parámetros de adquisición reportados por Johansson [2002].

#### 3.5.4. SEM

La caracterización por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FEG-SEM), se realizó con un instrumento MERLIN™ by Carl Zeiss GmbH, en el *VTT Technical Research Centre of Finland* (Espoo, Finlandia) por el analista Unto Tapper.

Las muestras secas al aire y molidas en molino Wiley (tamaño de partícula de aproximadamente 400  $\mu\text{m}$ ) se observaron sin recubrimiento metálico sobre portamuestras de aluminio cuya superficie fue previamente recubierta con cinta adhesiva de carbón. El voltaje de trabajo fue de 1,5 kV.

#### 3.5.5. DRX

La técnica de difracción de rayos X de polvos se utilizó para identificar las fases cristalinas presentes en las distintas muestras de celulosa y CC. Los difractogramas fueron adquiridos a temperatura ambiente con un difractómetro Shimadzu XD-D1 (**Figura 3.17**), que se encuentra en el Centro Nacional de Catálisis (CENACA) de la FIQ-UNL en la ciudad de Santa Fe. El mismo está equipado con un monocromador de grafito, y utiliza la radiación K $\alpha$  del Cu ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) de una fuente que operó a una tensión de aceleración de 40 kV y una corriente de 40 mA. Los barridos se efectuaron en el rango angular de  $2\theta = 10^\circ - 40^\circ$ , con una velocidad de  $1^\circ/\text{min}$  y un tiempo de colección de 1 s.



**Figura 3.17** Difractómetro de rayos X Shimadzu XD-D1.

### 3.5.6. DSC y TGA

Los ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA) se realizaron utilizando los equipos disponibles en el Centro Nacional de Catálisis (CENACA) de la FIQ-UNL en la ciudad de Santa Fe.

El calorímetro Mettler - módulo DSC821<sup>e</sup> básico 2 de flujo de calor (**Figura 3.18a**) se operó con un barrido en temperatura de 50-450 °C, velocidad lineal de calentamiento de 10 °C/min bajo atmósfera inerte de nitrógeno (50 cm<sup>3</sup>/min). Se utilizaron cápsulas de aluminio con pin de 40 µl para ensayar 7±1 mg de muestra en cada determinación.

Además se utilizó el calorímetro Mettler - módulo TGA/SDTA851e/SF/1100 °C visualizado en la **Figura 3.18b**. El barrido en temperatura fue de 50-500 °C, velocidad lineal de calentamiento de 10 °C/min bajo atmósfera inerte de nitrógeno (20 cm<sup>3</sup>/min). Se utilizaron crisoles de alúmina para ensayar 10±1 mg de muestra en cada corrida.



**Figura 3.18** Calorímetros Mettler: (a) módulo DSC821<sup>e</sup> y (b) módulo TGA/SDTA851<sup>e</sup>.

### 3.5.7. Microscopía óptica

Las disoluciones de CC se caracterizaron por microscopía óptica con un microscopio Olympus BX51, equipado con el accesorio de luz polarizada y cámara fotográfica Olympus, modelo E-330 (**Figura 3.19**). Este instrumento se encuentra en el Instituto de Tecnología Celulósica (ITC) de la FIQ-UNL en la ciudad de Santa Fe.



**Figura 3.19** Microscopio óptico Olympus BX51.

### 3.6. Reometría estacionaria y dinámica

#### 3.6.1. Viscosimetría capilar gravitatoria

Los viscosímetros capilares fueron construidos en el taller de vidrio de la Facultad de Ingeniería Química (UNL), de acuerdo al diseño mostrado en la **Figura 2.15** del Capítulo 2. En la **Figura 3.20** se muestra el baño de termostatación y uno de los viscosímetros capilares utilizados para realizar las mediciones reométricas a temperatura controlada.



**Figura 3.20** (a) Criotermostato Cole-Parmer y (b) viscosímetro capilar gravitatorio.

#### Calibración del radio de capilar de los viscosímetros diseñados

Se utilizó una solución newtoniana de glicerina anhidra 99,5 % pro-análisis, con un valor de densidad  $\rho$  y viscosidad  $\mu$  a 20 °C de 1,26134 g/cm<sup>3</sup> y 1410 mPa s respectivamente.

La función  $h(t)$  para el modelo de viscosidad newtoniano y el viscosímetro capilar gravitatorio utilizado se define según  $\frac{h(t)+L}{h_0+L} = e^{-t/a_N}$  donde  $a_N = \frac{8 \mu L R_0^2}{\rho g R^4}$ , siendo  $\rho$  y  $\mu$  la densidad y viscosidad del fluido newtoniano,  $g$  la constante de gravedad,  $L$  y  $R$  la

longitud y radio del capilar y  $R_0$  el radio del reservorio del viscosímetro [Berli & Deiber 2004 y citas allí].

Si se aplica logaritmo a la ecuación anterior se puede obtener la gráfica de una recta según  $\ln\left(\frac{h(t)+L}{h_0+L}\right) = -\frac{1}{a_N}t$ , de modo que a partir del dato de la pendiente se obtiene el valor de  $a_N$  para calcular el radio del capilar según  $R = \sqrt[4]{\frac{8 \mu L R_0^2}{a_N \rho g}}$ .

En la **Tabla 3.5** se detallan las características físicas de los viscosímetros capilares de vidrio calibrados y utilizados en este trabajo.

**Tabla 3.5** Dimensiones estructurales de los viscosímetros capilares de vidrio.

	Dimensiones (cm)	Viscosímetro		
		A	B	C
Reservorio	$R_0$	0,7367	0,7388	0,7443
	$H_0$	61,0	61,1	59,9
Capilar	R	0,1171	0,1584	0,2527
	L	9,5	9,8	10,1

Obtención de los parámetros reológicos a partir de datos reométricos

Una vez que se obtienen los datos de altura efectiva  $h$  en función del tiempo  $t$ , es posible calcular las variables  $\tau$  y  $\dot{\gamma}$  para cada tiempo registrado y evaluar la función viscosidad de corte  $\eta = \tau/\dot{\gamma}$ . El mejor ajuste de los datos experimentales de  $h(t)$  versus  $t$  definirá qué tipo de modelo describe el comportamiento de la solución sometida a flujo de corte.

En el **Anexo 1** se detalla el procesamiento de los datos obtenidos de  $h(t)$  versus  $t$  dentro del dispositivo capilar. Se muestra como ejemplo el cálculo de las propiedades reológicas para la solución de viscosa de referencia.

Modelos electrocinéticos e hidrodinámicos

El xantato de celulosa disuelto en soluciones de álcali produce cadenas de polielectrolito cargadas eléctricamente con un número determinado de carga negativa. Estas cadenas tienen varias propiedades electrocinéticas e hidrodinámicas globales que

pueden ser estimadas a partir de la función viscosidad de corte. En el **Anexo 2** se describe el procedimiento de cálculo para la obtención de dichas propiedades en las nueve soluciones de viscosa estudiadas.

### 3.6.2. Viscosimetría mediante ensayos oscilatorios

Las mediciones de las soluciones de CC se llevaron a cabo en el *VTT Technical Research Centre of Finland* (Espoo, Finlandia), utilizando un reómetro rotacional Anton Paar Physica MCR 301 (**Figura 3.21**), de torque 0,1  $\mu\text{Nm}$ -200 mNm. Se eligió la geometría cono-plato (CP50-2 / TG) con un diámetro de 49,935 mm, ángulo de cono de 2,002 ° y truncación de cono de 51  $\mu\text{m}$ .

La amplitud de deformación se evaluó previamente para verificar que todas las mediciones se establecieran en un régimen viscoelástico lineal, para ello se fijó el valor de la misma a 10 %. El barrido de frecuencia fue de 1-500 rad/s y el de velocidad de cizallamiento fue de 1 a 300  $\text{s}^{-1}$ .

Para cada determinación se utilizó solución recién preparada de CC, y el instrumento se mantuvo precalentado a la temperatura de trabajo antes de efectuar la medición. El control de temperatura se estableció mediante un baño termostatzado/refrigerado Julabo F12-ED mantenido a  $\pm 0,3$  °C.

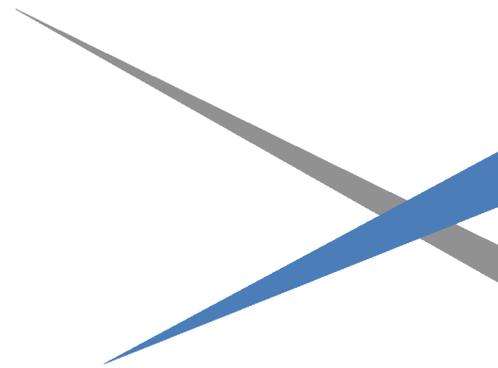


**Figura 3.21** Reómetro Anton Paar Physica MCR 301.



## Capítulo 4

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN





En este trabajo de tesis la preparación de viscosa fue considerada el método de referencia de disolución de celulosa. A partir del conocimiento de los problemas de polución que posee dicho proceso se planteó, por un lado, la obtención de carbamato de celulosa como método alternativo de disolución. Por otro lado, se propuso la utilización de pulpas con pretratamientos mecánico-enzimáticos para mejorar aspectos técnicos y ambientales de la producción de viscosa.

En la **Sección 4.1** se expresan los resultados alcanzados de la puesta a punto de una metodología de preparación de carbamato de celulosa a escala laboratorio, y se realiza el análisis de propiedades de los productos obtenidos.

Luego en la **Sección 4.2** se muestra el análisis de las soluciones de xantato de celulosa (viscosa) preparadas con distintas pulpas pretratadas, y se comparan las propiedades frente a una viscosa de referencia producida con pulpa original.

## **4.1. Carbamato de celulosa**

Luego de un estudio detallado sobre la síntesis de carbamato de celulosa y con el objetivo de encontrar condiciones iniciales de trabajo adecuadas, se llevó a cabo una serie de pruebas preliminares.

### **4.1.1. Pruebas preliminares**

Se efectuó un estudio exploratorio de las variables involucradas en la obtención de CC a partir de la pulpa para disolver de eucalipto. La activación de la celulosa se llevó a cabo mediante tratamiento químico con NaOH 18 % m/v. Luego se impregnó la pulpa activada con urea sólida a elevada consistencia (30 – 40 %) mediante tratamiento mecánico intensivo utilizando un molino a rodillos. En esta etapa se probaron distintas condiciones de operación del molino y consistencia de la pulpa, para lograr un íntimo contacto entre las fibras y el reactivo de esterificación. Luego se procedió a llevar a cabo la reacción química utilizando energía de microondas como forma de calentamiento rápido. Se realizaron diversas pruebas que incluyeron la selección del tipo de recipiente de reacción, la ubicación del mismo dentro del horno, los valores de tiempo y potencia adecuados para efectuar la reacción química sin emanaciones excesivas de NH<sub>3</sub> y/o incineración de la mezcla celulosa/urea. Por lo tanto, estas primeras pruebas

permitieron incorporar y/o adaptar el equipamiento necesario y estudiar la forma de operación tanto del molino a rodillos como del horno de microondas.

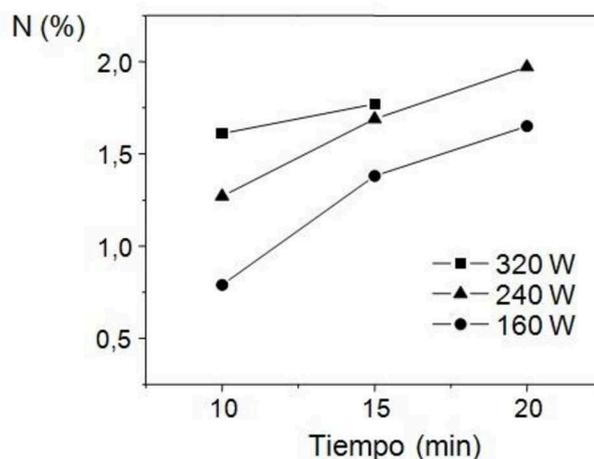
Una vez que se establecieron mínimamente las condiciones iniciales de trabajo, se prepararon y analizaron muestras de CC obtenidas a partir de la metodología de los ensayos de *screening* descrita en la **Sección 3.2.1a**. En la **Tabla 4.1** se detallan los resultados de viscosidad intrínseca en CUEN 0,5 mol/l y grado de sustitución de las mismas en función de las distintas potencias y tiempos de reacción aplicados.

**Tabla 4.1** Viscosidad intrínseca y grado de sustitución de carbamato de celulosa obtenido en los ensayos de *screening* en las distintas condiciones experimentales detalladas. En el código se indican los valores de potencia y tiempo con los cuales el CC fue producido.

Código	Potencia (W)	Tiempo (min)	$[\eta]_c$ (ml/g)	$DS_c$
CC-160-10		10	121	0,09
CC-160-15	160	15	128	0,17
CC-160-20		20	132	0,20
CC-240-10		10	125	0,15
CC-240-15	240	15	134	0,21
CC-240-20		20	139	0,24
CC-320-10		10	133	0,20
CC-320-15	320	15	135	0,22
CC-320-20		20	-	-

La reducción de la viscosidad intrínseca de las muestras de CC fue de aproximadamente un 70 % respecto al valor de 428 ml/g de la pulpa original (considerando un valor promedio de 130 ml/g para las muestras de CC). Por otro lado, el grado de sustitución  $DS_c$  de estas ocho muestras fue cercano a 0,2 en la mayoría de las condiciones experimentales, siendo el mayor valor alcanzado 0,24 cuando el CC se obtuvo con 20 minutos de reacción a 240 W de potencia. Es decir se lograron buenos niveles de derivatización a pesar de que los valores de  $[\eta]_c$  fueron bajos. Cabe recordar que el grado de sustitución óptimo para que el carbamato de celulosa sea soluble en álcali acuoso es de 0,2 – 0,3 [Turunen et al. 1985].

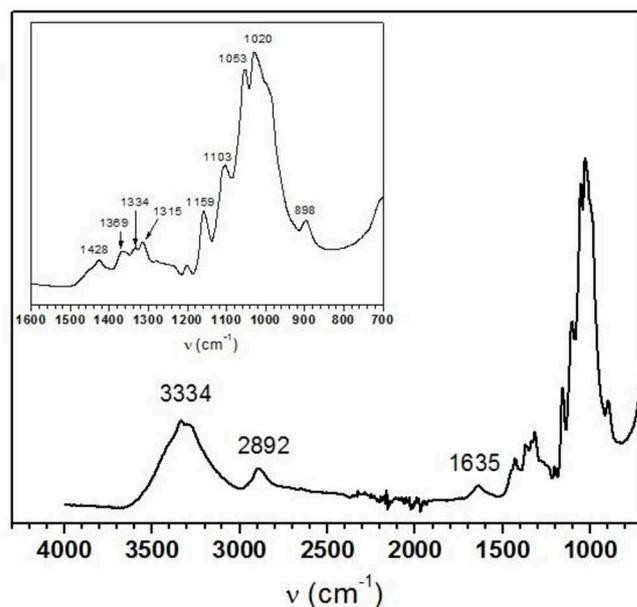
En la **Figura 4.1** se muestra el efecto del tiempo y la potencia de reacción sobre el contenido de nitrógeno (N), el cual se incrementa con el aumento de ambas variables de reacción. La muestra obtenida a la mayor potencia y tiempo no se pudo analizar debido a que estaba carbonizada, seguramente por pirólisis de la celulosa y/o demás componentes.



**Figura 4.1** Contenido de nitrógeno de carbamato de celulosa obtenido en los ensayos de *screening* en las distintas condiciones de tiempo y potencia de reacción mostradas.

Se realizaron análisis mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) de la pulpa original y de las muestras de CC utilizando superficie de diamante como accesorio de reflectancia. Esta técnica permite analizar cualitativa y semicuantitativamente diversos tipos de muestras, identificando distintos grupos funcionales que poseen resonancia a diferentes frecuencias y absorbancia de luz infrarroja a longitudes de onda específicas.

En la **Figura 4.2** se muestra el espectro IR correspondiente a la pulpa para disolver de eucalipto, identificándose claramente las bandas asociadas a celulosa I [Nelson & O'Connor 1964, Socrates 1980], las cuales se describen en la **Tabla 4.2**.

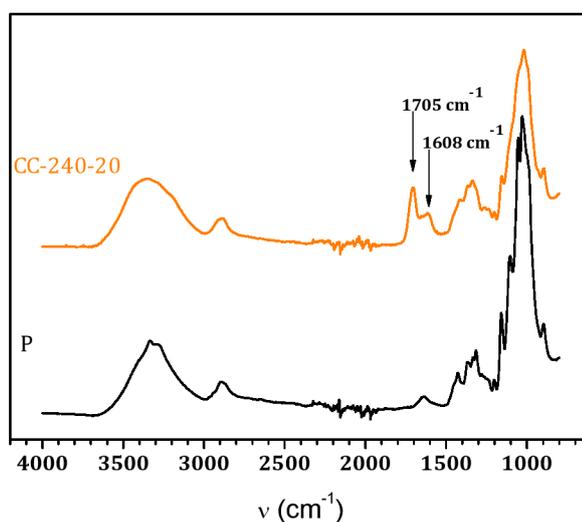


**Figura 4.2** Espectro de FTIR-ATR de la pulpa para disolver de eucalipto.

**Tabla 4.2.** Asignación de los picos de absorción en el espectro IR para celulosa [Socrates 1980].

Tipo de vibración	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Descripción
$\nu$ OH	3334	O-H estiramiento (3550-3230 cm <sup>-1</sup> )
$\nu$ CH	2892	C-H estiramiento simétrico
$\delta$ H <sub>2</sub> O	1635	H <sub>2</sub> O deformación ( <i>bending</i> ) de agua adsorbida (1650-1600 cm <sup>-1</sup> )
$\delta$ CH	1428	C-H deformación ( <i>rocking</i> ) en el anillo
$\delta$ CH	1369	C-H deformación ( <i>bending</i> )
$\delta$ OH	1334	O-H deformación en el plano, alcoholes primarios y secundarios (1350-1260 cm <sup>-1</sup> )
$\delta$ CH	1315	C-H deformación ( <i>wagging</i> )
$\delta$ COH	1159	C-OH deformación ( <i>bending</i> )
$\nu$ CO	1103	C-O estiramiento, alcohol secundario
$\nu$ CO	1053	C-O estiramiento, alcohol primario
$\nu$ CO	1020	C-O estiramiento, esqueleto de celulosa (1040-1020 cm <sup>-1</sup> )
$\nu$ COC	898	C-O-C estiramiento de uniones $\beta$ -(1,4)-glicosídicas

En la **Figura 4.3** se comparan los espectros obtenidos a partir de la pulpa original y la muestra CC-240-20 que presentó el mayor contenido de nitrógeno.



**Figura 4.3** Espectros FTIR-ATR de la pulpa original (P) y carbamato de celulosa (CC-240-20) obtenido en los ensayos de *screening* con 1,97 % N.

Se puede observar claramente la aparición de un nuevo par de picos de absorción a  $1705\text{ cm}^{-1}$  y  $1608\text{ cm}^{-1}$ , los cuales corresponden a la vibración de estiramiento del grupo carbonilo del éster carbamato y a la deformación del grupo amino primario respectivamente. Además se observa un ensanchamiento del pico a aproximadamente  $3100 - 3600\text{ cm}^{-1}$ , lo cual se atribuye a la contribución del estiramiento N-H del grupo amino [Socrates 1980]. Esto indicaría que la urea reaccionó con los grupos hidroxilos de la celulosa dando lugar a la formación del derivado. En la **Tabla 4.3** se detallan los picos de absorción en IR del carbamato de celulosa.

**Tabla 4.3** Asignación de los picos de absorción en el espectro IR para carbamato de celulosa [Socrates 1980].

Tipo de vibración	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Descripción
$\nu\text{NH}$	3349	N-H estiramiento ( $3450\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ )
$\nu\text{CO}$	1705	C=O estiramiento, amida banda I ( $1740\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ )
$\delta\text{NH}_2$	1608	$\text{NH}_2$ deformación de uretanos primarios y C-N estiramiento, amida banda II ( $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ )

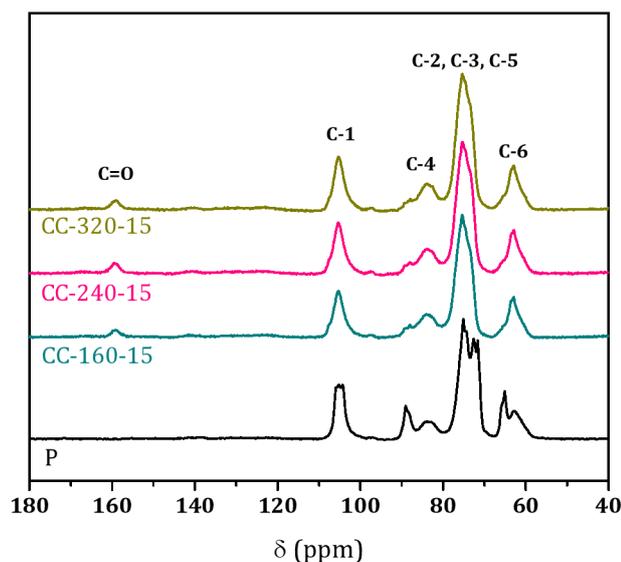
Con el fin de analizar el nivel de derivatización de las muestras, se realizó un cálculo semi-cuantitativo (ver **Anexo 5**) de la relación de área entre el pico de absorción a  $1705\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento del carbonilo C=O y el pico de estiramiento de C-O de la cadena principal de celulosa a  $1020\text{ cm}^{-1}$  [Adebajo & Frost 2004]. En la **Tabla 4.4** se comparan estas relaciones con los valores de porcentaje de nitrógeno determinados por el método Kjeldahl.

**Tabla 4.4** Contenidos de nitrógeno determinados por el método Kjeldahl y relaciones de áreas de picos en el espectro IR de carbamato de celulosa obtenido en los ensayos de *screening*. En el código se indican los valores de potencia y tiempo con los cuales el CC fue producido.

Código	N (%)	$A_{1705\text{cm}^{-1}}/A_{1020\text{cm}^{-1}}$
CC-160-10	0,79	0,042
CC-160-15	1,38	0,084
CC-160-20	1,65	0,118
CC-240-10	1,27	0,076
CC-240-15	1,69	0,123
CC-240-20	1,97	0,142
CC-320-10	1,61	0,113
CC-320-15	1,77	0,128

Si bien se trata de una estimación de la extensión de la derivatización, se observa una correlación de los contenidos de nitrógeno con las relaciones de áreas de los picos analizados. Por lo tanto se confirmaría nuevamente el incremento del grado de sustitución a medida que se aumentan ambas variables de reacción.

El uso de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono 13 (RMN  $^{13}\text{C}$ ) para los derivados de celulosa constituye un método conveniente y confiable para elucidar las estructuras químicas de los compuestos preparados en laboratorio. En la **Figura 4.4** se observan los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  de la pulpa original y las muestras de CC preparadas a diferentes potencias durante 15 minutos. Claramente se observa en los espectros de CC, la aparición de la señal típica a 159 ppm del carbonilo.



**Figura 4.4** Espectros RMN  $^{13}\text{C}$  de la pulpa original (P) y carbamato de celulosa obtenido en los ensayos de *screening* con diferentes contenidos de nitrógeno: 1,38 % (CC-160-15); 1,69 % (CC-240-15) y 1,77 % (CC-320-15).

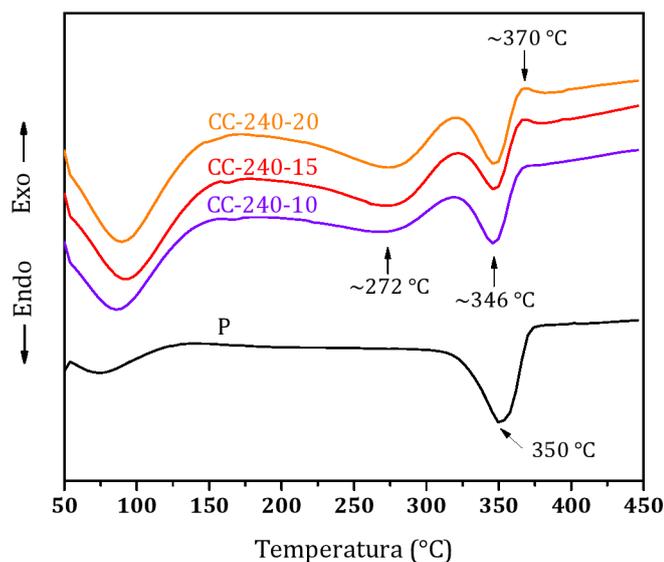
Generalmente, varias modificaciones químicas y físicas de la celulosa (celulosa I a IV, álcali celulosa, derivados de celulosa, entre otras) se pueden distinguir a través de las distintas posiciones de los picos en el espectro de RMN. Esto se debe a que los diferentes ambientes electrónicos alrededor del núcleo de  $^{13}\text{C}$  de la AGU dan lugar a tales posiciones. Los segmentos de cadena cristalina y desordenada también se distinguen en posiciones de picos diferentes. En particular, los picos de los carbonos C-4 y C-6 se dividen diferenciando los componentes cristalino y desordenado de la estructura celulósica [Isogai et al. 1989]. Por otro lado si la estructura no cristalina predomina, los picos se ensanchan debido a la amplia distribución de los diferentes corrimientos químicos [Kunze & Fink 2005]. En este contexto y de acuerdo a la **Figura 4.4**, se observa que la pulpa original posee ambos componentes mientras que las muestras de CC presentan mayor proporción de celulosa desordenada.

La pulpa original presenta los picos de C-1, C-4 y C-6 a 105,2 ppm, 89,0 ppm y 65,1 ppm respectivamente, los cuales corresponden al polimorfo de celulosa I [Isogai et al. 1989]. Los picos para los C-2, C-3 y C-5 se resuelven bien a 75,1 ppm, 72,6 ppm y 71,6 ppm. Finalmente se distingue la fracción de celulosa desordenada presente en la pulpa original, mediante los picos de C-4 y C-6 a aproximadamente 84 ppm y 63 ppm respectivamente.

El índice de cristalinidad ( $I_c$ ) se estimó a partir de la señal del carbono C-4, donde las señales de la celulosa cristalina y desordenada se resuelven bien en sus respectivas regiones (92,0–86,6 ppm y 86,6–80,0 ppm). El valor de  $I_c$  fue de 46,2 para la pulpa original y se calculó a partir de áreas integradas, por lo tanto este dato sólo puede ser tomado como una estimación aproximada.

En la **Figura 4.4** también se puede observar que las tres muestras de CC poseen una estructura de celulosa prácticamente no cristalina debido a que los picos de C-1, C-4 y C-6 se ubican aproximadamente a 105 ppm, 84 ppm y 63 ppm respectivamente. Además la estimación de la cristalinidad para tales muestras justifica lo antedicho, siendo los valores de  $I_c$  de 22,6, 19,6 y 17,4 para las muestras CC-160-15, CC-240-15 y CC-320-15 respectivamente. Cabe destacar que la cristalinidad entre las muestras de CC se reduce cuando el porcentaje de nitrógeno aumenta, lo que indicaría que la extensión de la derivatización contribuyó a la formación de una mayor fracción desordenada en la estructura cristalina de la pulpa original.

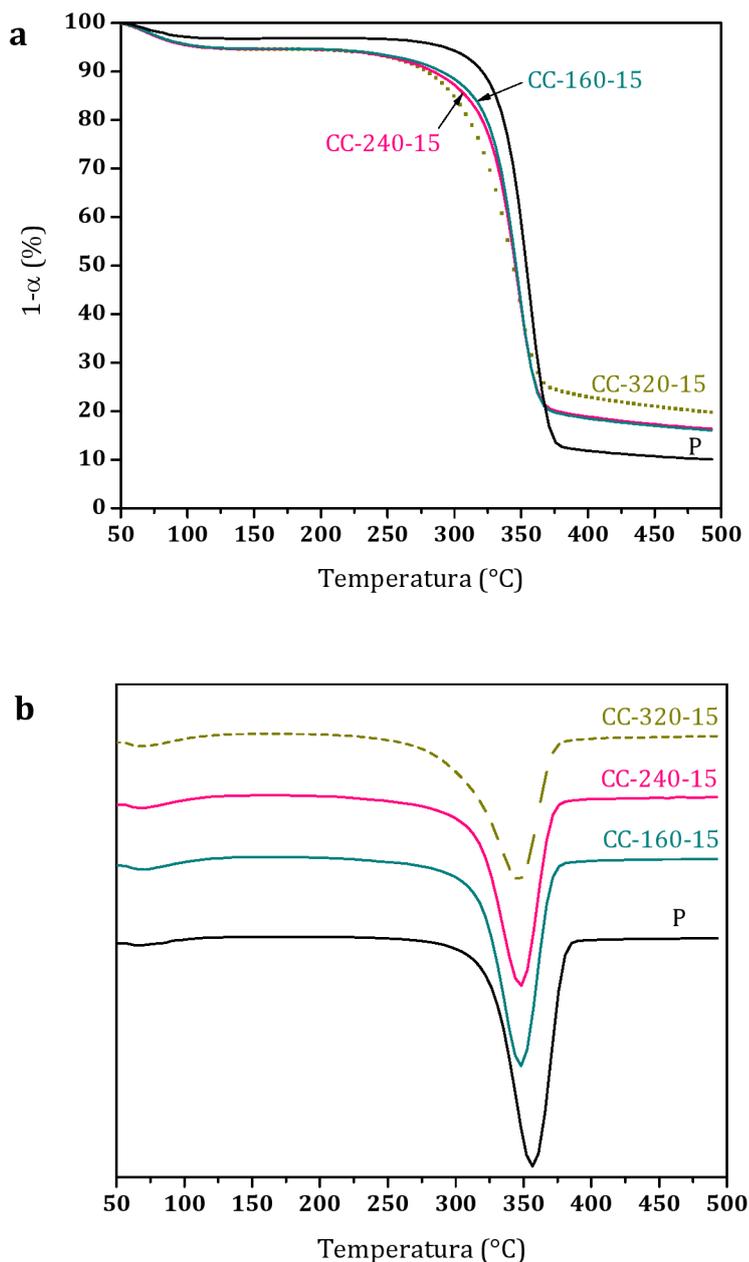
La estabilidad térmica de las fibras de celulosa se ve afectada por el orden cristalino, que disminuye después de la sustitución de los grupos hidroxilos de la celulosa con ácidos orgánicos [Jandura et al. 2000]. Por lo tanto, la estabilidad térmica de los ésteres de celulosa es menor que la correspondiente a la celulosa original. En la **Figura 4.5** se muestran los termogramas obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las muestras de CC obtenidas a una potencia de 240 W y a diferentes tiempos. Alrededor de los 100 °C se observa un pico endotérmico para la pulpa original y las muestras de CC. Esto se debe a la evaporación de la humedad, que es relativamente menor para la celulosa pura que para las muestras de CC. También se visualizan los picos endotérmicos a aproximadamente 346 °C para los CCs, cuyo valor es ligeramente inferior que el de la pulpa original, que aparece a 350 °C. Estos picos endotérmicos corresponden a la despolimerización de la celulosa con la formación de levoglucosano y su evaporación [Soares et al. 1995].



**Figura 4.5** Curvas DSC de la pulpa original (P) y carbamato de celulosa obtenido en los ensayos de *screening* con diferentes contenidos de nitrógeno: 1,27 % (CC-240-10), 1,69 % (CC-240-15) y 1,97 % (CC-240-20).

Las muestras de CC también muestran un amplio pico endotérmico a aproximadamente 272 °C (**Figura 4.5**), el cual aumenta de tamaño a medida que el DS<sub>c</sub> (o N) crece. Este pico (a una temperatura menor que la de descomposición) se debe a la disociación térmica del enlace uretano bajo eliminación de ácido isocianico [Mormann & Michel 2002]. Por otro lado el pico exotérmico a aproximadamente 370 °C está presente en las muestras de CC con los mayores contenidos de nitrógeno (CC-240-15 y CC-240-20). Este pico se debería a posibles reacciones de *crosslinking* que se producen durante la degradación térmica [Jandura et al. 2000] y/o la formación de carbón [Soares et al. 1995].

También se evaluaron las muestras mediante análisis termogravimétrico (TGA). En la **Figura 4.6** se muestran las curvas de TGA y las correspondientes curvas de termogravimetría diferencial (DTG) normalizadas para la pulpa original y CC con contenidos de nitrógeno de 1,38 % (CC-160-15), 1,69 % (CC-240-15) y 1,77 % (CC-320-15). Todas las muestras presentaron un comportamiento similar con dos etapas principales de pérdida de masa. La primera se observa alrededor de los 90-100 °C, y se relaciona a la pérdida del agua absorbida y ligada. Las 3 muestras de CC se estabilizan en un mismo porcentaje de masa luego de la evaporación del agua por lo que presentarían la misma humedad, la cual es ligeramente superior que la de la pulpa original.

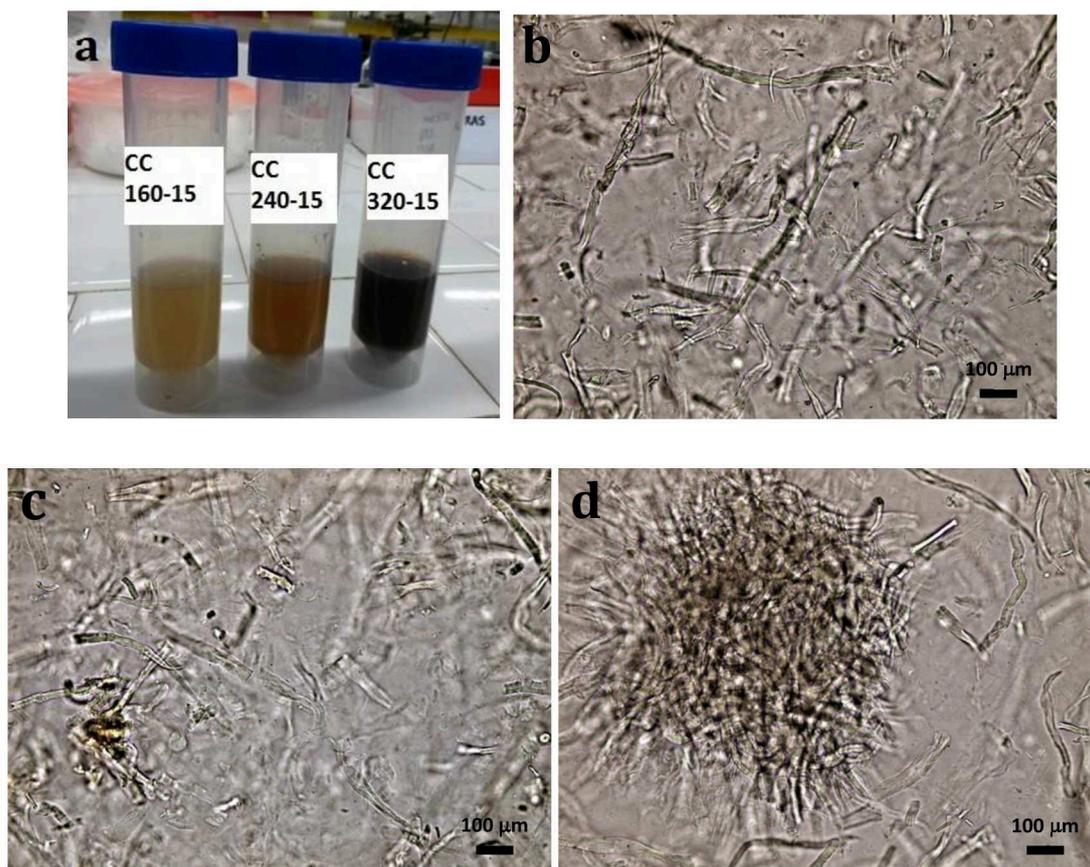


**Figura 4.6** Curvas TGA y DTG de la pulpa original (P) y carbamato de celulosa obtenido en los ensayos de *screening* con diferentes contenidos de nitrógeno: 1,38 % (CC-160-15), 1,69 % (CC-240-15) y 1,77 % (CC-320-15). Conversión fraccional  $\alpha=(m_0-m_t)/m_0$  donde  $m_0$  y  $m_t$  son las masas a tiempo 0 y t respectivamente.

La segunda pérdida de masa para las muestras de CC, comienza alrededor de los 275 °C y corresponde a la disociación térmica de los grupos carbamatos de la cadena de celulosa. Luego a aproximadamente 300-350 °C ocurre la descomposición térmica de la celulosa y los CCs. La pulpa original (P) tiene la mayor temperatura de descomposición (el máximo del DTG ocurre a 357 °C) y el menor contenido de residuo (~10 %) a la

temperatura de 500 °C. Las dos muestras de CC con los menores % N (CC-160-15 y CC-240-15) poseen un comportamiento similar, la temperatura de descomposición y la cantidad de residuo para ambas son 348 °C y 16,5 % respectivamente. Por último el CC con el mayor contenido de nitrógeno (CC-320-15) tiene el mayor residuo (~20 %) y la menor temperatura de descomposición (344 °C). Las menores temperaturas de descomposición de las muestras de CC se pueden atribuir a la degradación de la pulpa original debido al proceso de derivatización [Nada et al. 2000] e hidrólisis alcalina por la presencia de álcali residual (proveniente del prensado), que ocurren a elevada temperatura. Esto se correlaciona además con el descenso de la viscosidad intrínseca de las muestras de CC mostrado en la **Tabla 4.1**.

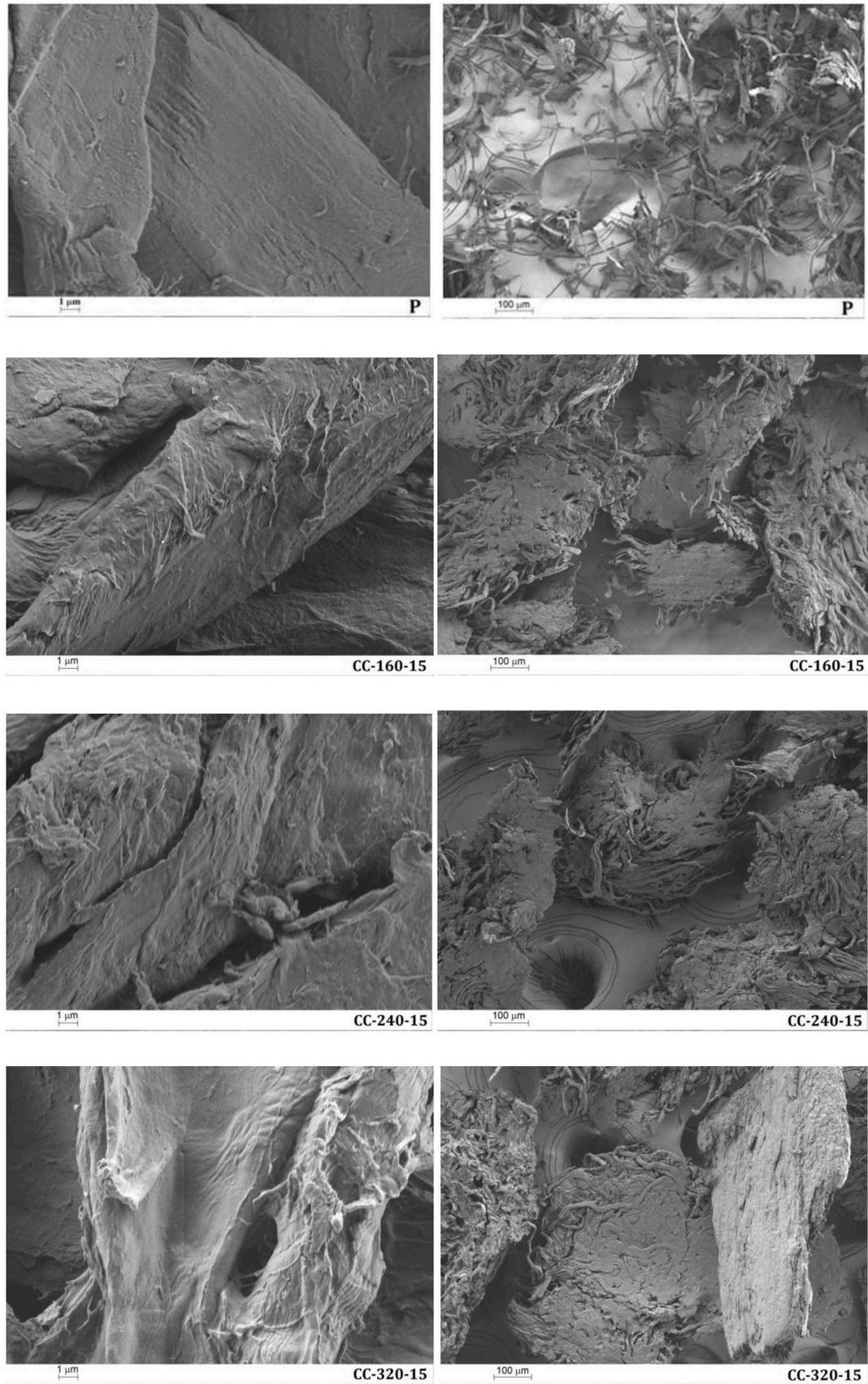
Se llevaron a cabo pruebas de disolución a 0 °C de todas las muestras de CC utilizando NaOH 7 % m/v como disolvente. Luego de 10 minutos de agitación vigorosa (800 rpm) se tomaron muestras y se observaron por microscopía óptica. En la **Figura 4.7** se muestran la fotografía de tres disoluciones de CC y las micrografías correspondientes.



**Figura 4.7** Fotografía (a) y micrografías de las soluciones de carbamato de celulosa obtenido en los ensayos de *screening* con diferentes contenidos de nitrógeno: (b) 1,38 % (CC-160-15), (c) 1,69 % (CC-240-15) y (d) 1,77 % (CC-320-15). Concentración 5 % CC.

Si se realiza un análisis cualitativo de las imágenes obtenidas, se infiere que no se pudo lograr una buena disolución de las muestras de CC. Es posible que las fibras enteras que se observan sean de celulosa sin sustituir o con un grado de sustitución heterogéneo que da como resultado la insolubilidad del CC en el álcali diluido utilizado.

Con el objetivo de realizar un análisis más detallado en cuanto a la morfología de las fibras de CC, se tomaron imágenes de las mismas mediante microscopía diferencial de barrido (SEM). En la **Figura 4.8** se muestran los resultados obtenidos a partir de fibras secas de pulpa original y CC.



**Figura 4.8** Imágenes SEM de las fibras de pulpa original (P) y carbamato de celulosa obtenido en los ensayos de *screening*: 1,38 %N (CC-160-15), 1,69 %N (CC-240-15) y 1,77 %N (CC-320-15).

En estas imágenes de SEM se observa que la superficie de las fibras de celulosa se modificó luego de la derivatización. La pulpa original posee una superficie lisa y suave, mientras que las muestras de CC presentan una superficie más rugosa y desfibrilada. Sin embargo a una resolución menor (imágenes a la derecha) se observan aglomerados de fibras muy densos, que justificarían la falta de solubilidad y/o lo observado en las anteriores imágenes obtenidas por microscopía óptica (**Figura 4.7**).

A partir de los resultados obtenidos de los ensayos de *screening* para la preparación de carbamato de celulosa, se pudo concluir que la formación de aglomerados de fibras en la disolución podría deberse a la ausencia de una buena activación de la pulpa y/o excesivo prensado de la misma luego de la mercerización. Se encontró además que las muestras producidas a una potencia de 320 W, presentaron un color muy oscuro (**Figura 4.7a**). Es posible que durante el calentamiento parte de la pulpa original y/o demás reactivos se carbonizaran dando lugar a la formación de compuestos coloreados. Esto se verificó además por el mayor contenido de residuo (20 %) luego del análisis mediante TGA.

Por lo tanto a continuación se realizaron modificaciones en las condiciones experimentales de la metodología de preparación. Para ello se estableció un método de obtención que se describe detalladamente como método Base (**Sección 3.2.1b**), donde la activación de la pulpa, prensado y envejecimiento se llevan a cabo en las mismas condiciones con las que se realiza la preparación de viscosa. Además se descartó la utilización de la potencia a 320 W y se estudió la aplicación de diferentes concentraciones de urea en la preparación de CC.

En este trabajo se utilizó un horno de microondas doméstico al igual que otros autores [Guo et al. 2010, Fu et al. 2014a, Gan et al. 2014] para llevar a cabo la reacción química de esterificación de celulosa. En este caso, el valor de temperatura de reacción no puede conocerse debido a que solo se dispone de datos de potencia como energía calórica. A mediados del segundo semestre del año 2016, la Facultad de Ingeniería Química (Santa Fe) puso en funcionamiento un nuevo equipamiento adquirido, el cual consiste en un digestor a microondas Milestone Ethos Up. Por consiguiente, se realizó una serie de pruebas en el mismo a modo de registrar los pulsos de potencia alcanzados cuando el sistema urea/álcali celulosa (método Base) se somete a un valor de temperatura constante de 140, 150 y 160 °C. En el **Anexo 3** se muestra la información

obtenida donde se observa que cuando la temperatura se fija en 140 °C, los pulsos de potencia que se aplican para mantener tal temperatura oscilan aproximadamente entre 0,1-0,2 kW, mientras que para mantener la mayor temperatura de 160 °C los pulsos oscilan entre 0,2-0,3 kW. Schaber et al. [2004] estudiaron la descomposición térmica de la urea en un recipiente de reacción abierto mediante TGA, HPLC y FTIR. Informaron que la mayor pérdida de masa (en el rango de 25-190 °C) está asociada a dos procesos, la vaporización de urea y la descomposición de la misma en amoníaco y ácido isociánico. A 140 °C la descomposición comienza lentamente, verificándose luego una vigorosa emanación de gas del fundido a aproximadamente 152 °C y una fuerte presencia de amoníaco a los 160 °C. Finalmente la vaporización y descomposición continúa hasta los 190 °C donde el ácido isociánico reacciona con urea para dar biuret. Por lo tanto, la elección de una potencia de reacción entre 100 y 200 W en este trabajo estaría suministrando una temperatura cercana a los 140 °C (de acuerdo a las pruebas realizadas en el digestor a microondas), la cual es óptima para lograr una adecuada esterificación de la celulosa a partir del ácido isociánico formado por la descomposición de la urea. De este modo se evita la excesiva generación de NH<sub>3</sub> que conduciría a reacciones secundarias con la consecuente formación de compuestos indeseados [Schaber et al. 2004, Kotek 2007].

#### **4.1.2. Análisis de las variables del método Base mediante diseño de experimentos**

Se realizó un diseño experimental para determinar estadísticamente los factores significativos que afectan el nivel de derivatización en los diferentes CCs obtenidos mediante el método Base. A través del diseño de Box-Behnken se estudiaron los efectos de los factores Concentración Urea, Potencia y Tiempo sobre el contenido de nitrógeno de las muestras preparadas. En la **Tabla 4.5** se detallan los datos obtenidos de las 15 experiencias realizadas para el análisis de superficie de respuesta.

**Tabla 4.5** Contenido de nitrógeno y grado de sustitución de carbamato de celulosa obtenido mediante el método Base en las distintas condiciones experimentales dadas por el diseño Box-Behnken. Quince experiencias con 3 puntos centrales.

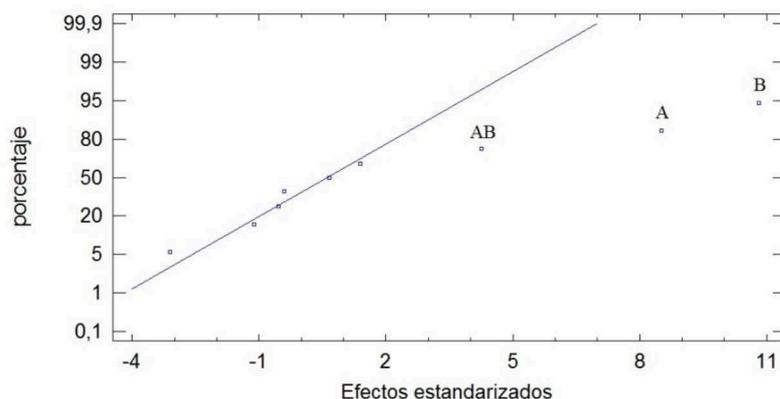
N° orden	Concentración Urea (%)	Potencia (W)	Tiempo (min)	N (%)	DS <sub>c</sub>
1	200	240	15	3,86	0,51
2	150	80	20	0,12	0,01
3	150	160	15	2,10	0,26
4	100	160	10	0,22	0,03
5	200	160	10	2,76	0,35
6	150	80	10	0,09	0,01
7	100	160	20	0,74	0,09
8	200	80	15	0,10	0,01
9	200	160	20	3,02	0,38
10	150	240	20	2,83	0,36
11	100	240	15	1,05	0,13
12	100	80	15	0,02	0,002
13	150	240	10	2,38	0,30
14	150	160	15	1,93	0,24
15	150	160	15	1,86	0,23

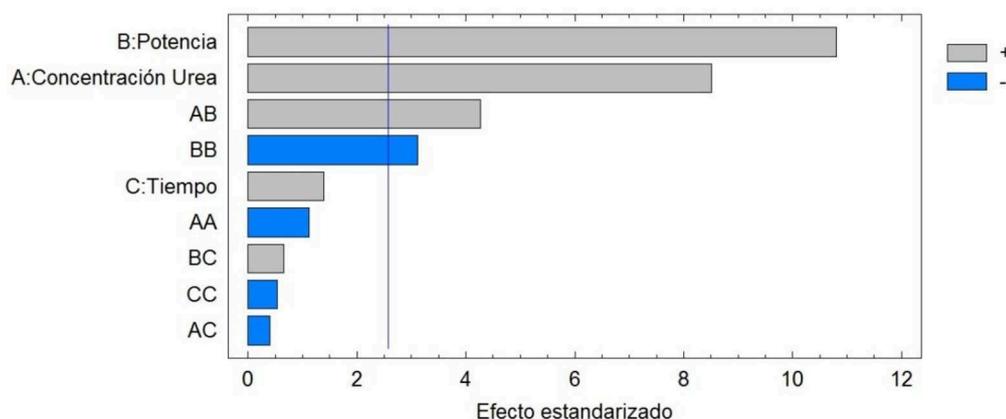
FACTORES	NIVELES		
	-1	0	1
Concentración Urea (%)	100	150	200
Potencia (W)	80	160	240
Tiempo (min)	10	15	20

Como primer paso, se evaluaron todos los factores y sus interacciones con el fin de determinar aquellos que resultaron significativos en el análisis del diseño experimental. En la **Figura 4.9a** se visualiza el gráfico de probabilidad normal de los efectos estandarizados para la respuesta Nitrógeno.

**a**



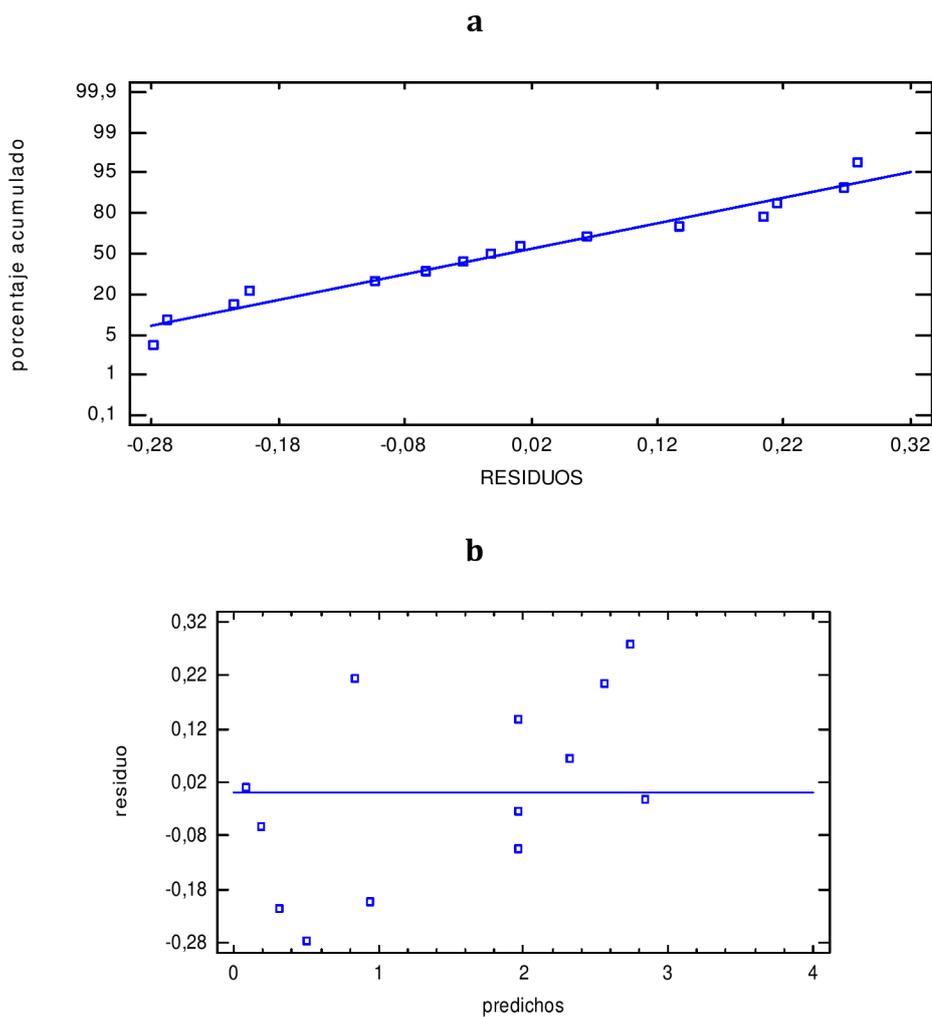
**b**



**Figura 4.9** (a) Gráfico de probabilidad normal y (b) diagrama de Pareto de los efectos estandarizados para Nitrógeno de carbamato de celulosa obtenido mediante el método Base en las distintas condiciones experimentales dadas por el diseño Box-Behnken. Ambas líneas definen el intervalo de confianza de 95 % ( $p = 0,05$ ).

Los factores e interacciones que se encuentran alejados de la línea son significativos, mientras que los factores e interacciones sobre la línea, corresponden a un estimado de los errores de los efectos, siendo no significativos. Los valores positivos de los efectos Concentración Urea (A), Potencia (B) y la interacción de ambos (AB) indican que un incremento en sus niveles conlleva a un incremento en el porcentaje de Nitrógeno. Por el contrario, el valor negativo del efecto Potencia al cuadrado (BB), conducen a una disminución de la respuesta Nitrógeno, cuando sus niveles son aumentados. De igual forma, en el diagrama de Pareto (**Figura 4.9b**) se representan los efectos estandarizados con un nivel de confianza del 95 %. Se observa que los factores A, B y AB son los más significativos con igual efecto al observado en el gráfico a. En este caso la longitud de las barras corresponde al valor absoluto del efecto estandarizado.

En la **Figura 4.10a**, se muestra la distribución de los valores residuales, definidos como la diferencia entre los valores ajustados (modelo) y los valores observados (experimentales). Como puede apreciarse, los residuos siguen una distribución normal, donde la mitad toma valores positivos (sobre el 50 %) y la otra mitad toma valores negativos (bajo el 50 %). Asimismo, la desviación máxima y mínima de estos valores es de sólo  $\pm 0,32$ , lo cual señala que el modelo presenta una desviación mínima entre el valor ajustado y el valor observado.



**Figura 4.10** (a) Gráfico de probabilidad normal de los residuos y (b) gráfico de dispersión de los residuos contra los valores predichos para Nitrógeno de carbamato de celulosa obtenido mediante el método Base en las distintas condiciones experimentales dadas por el diseño Box-Behnken.

El gráfico de la **Figura 4.10b** despliega los residuos contra los valores predichos, con una línea horizontal en cero. Este gráfico sirve para detectar una violación de la hipótesis de homocedasticidad o igualdad de varianzas. En ciertas ocasiones ocurre que

la variabilidad de los datos aumenta a medida que incrementa la magnitud del dato, lo cual se refleja en un ensanchamiento (como embudo) de la distribución de los residuos hacia la derecha. En este caso no se observa ningún patrón ni forma de embudo, por lo que se puede considerar que los datos satisfacen las hipótesis de linealidad y homocedasticidad.

En la **Tabla 4.6** se muestra el análisis de varianza del diseño de superficie Box-Behnken considerando sólo los efectos significativos. El ANOVA prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental.

**Tabla 4.6** Análisis de varianza para Nitrógeno de carbamato de celulosa obtenido mediante el método Base en las distintas condiciones experimentales dadas por el diseño Box-Behnken.

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-p
A:Concentración Urea	7,43	1	7,43	80,41	0,0000
B:Potencia	11,98	1	11,98	129,64	0,0000
AB	1,86	1	1,86	20,16	0,0012
BB	0,93	1	0,93	10,02	0,0101
Error total	0,92	10	0,092		
Total (corr.)	23,12	14			

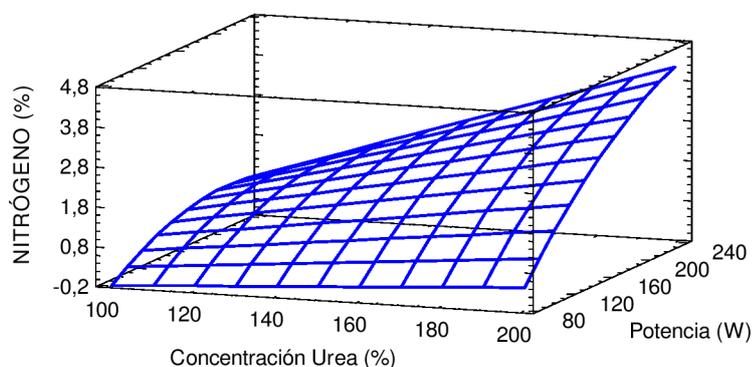
En este caso, se observa que los factores principales Concentración Urea (A) y Potencia (B), así como las interacciones AB y BB, son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95 % ( $p < 0,05$ ). El estadístico  $R^2$  indica que el modelo aplicado explica el 96 % de la variabilidad del porcentaje de Nitrógeno, mientras que el estadístico  $R^2$  ajustado es de 94,4 %. El modelo presenta además una curvatura debida en su mayor parte, al aporte significativo del efecto de los términos cuadráticos AB y BB. La ecuación de regresión no lineal obtenida del ajuste de los datos experimentales fue la siguiente:

$$\text{Nitrógeno \%} = -1,43 + 8,025 \cdot 10^{-3} * \text{Concentración Urea} + 1,46 \cdot 10^{-2} * \text{Potencia} + 1,71 \cdot 10^{-4} * \text{Concentración Urea} * \text{Potencia} - 7,78 \cdot 10^{-5} * \text{Potencia}^2$$

En base a estos resultados, puede establecerse que la Potencia fue la variable más importante de todo el proceso de esterificación. El valor positivo de su coeficiente señala que el porcentaje de Nitrógeno fue favorecido con valores altos de Potencia. Resultados similares han sido reportados en trabajos previos [Guo et al. 2010, Hong et al. 2013, Gan et al. 2014].

De acuerdo a la ecuación anterior, se determinó la combinación de los niveles de los factores que maximiza el porcentaje de Nitrógeno. El valor óptimo de la respuesta fue de 4,18 % N a través de la aplicación de 200 % de urea, 240 W de potencia y 15 minutos de reacción. Sin embargo, en los experimentos realizados en estas condiciones, el producto obtenido presentó una mayor cantidad de partículas carbonizadas, provenientes de reacciones de *crosslinking* y/o pirólisis de la celulosa.

El segundo efecto más importante fue la Concentración Urea y le sigue su interacción con la Potencia. Ésta última señala la presencia de una curvatura en el modelo y con ello el posible máximo de porcentaje de Nitrógeno para ciertos valores de las variables analizadas. En la **Figura 4.11** se muestra el diagrama de superficie de respuesta para el porcentaje de Nitrógeno como una función de la Potencia y de la Concentración Urea a un Tiempo constante de 15 minutos.



**Figura 4.11** Diagrama de superficie de respuesta estimada, a tiempo constante de 15 minutos, para Nitrógeno de carbamato de celulosa obtenido mediante el método Base en las distintas condiciones experimentales dadas por el diseño Box-Behnken.

Puede notarse que la variable Concentración Urea presentó una influencia relativamente menor que la observada por la variable Potencia. Nuevamente se confirma que la Potencia ejerció el efecto más significativo.

Teniendo en cuenta el interés por la obtención de CC con un buen contenido de nitrógeno (aproximadamente 2 – 3 % N) pero evitando a la vez la generación de

compuestos indeseables por exceso de temperatura, se seleccionaron como condiciones experimentales óptimas aquellas correspondientes al punto central del diseño aplicado. Es decir, la concentración porcentual de urea de 150 %, la potencia de 160 W y el tiempo de 15 minutos. Este producto fue relativamente homogéneo y con un buen contenido de nitrógeno (~ 2 %).

Se llevaron a cabo pruebas de disolución de siete muestras de CC seleccionadas del diseño experimental. Se utilizó una solución acuosa de NaOH 8 %/ZnO 0,6 % como disolvente y se procedió a determinar la solubilidad del CC a 0 °C (ver **Sección 3.2.2.d**). En este caso se optó por adicionar ZnO al solvente con el objetivo de mejorar la disolución del CC en el álcali. Fu et al. [2014c] encontraron que la solubilidad y estabilidad del CC en solución de NaOH puede mejorarse significativamente adicionando una pequeña cantidad de ZnO. Estos autores establecieron un rango de concentración óptimo de solvente de 7 – 8 % NaOH/0,4 – 1,6 % ZnO para muestras de CC con un valor de viscosidad intrínseca de aproximadamente 100 ml/g.

En la **Tabla 4.7** se muestran los datos de viscosidad intrínseca de las muestras de CC y la respectiva solubilidad alcanzada.

**Tabla 4.7** Viscosidad intrínseca y solubilidad en NaOH 8 % /ZnO 0,6 % a 0 °C de muestras de carbamato de celulosa obtenido mediante el método Base en las condiciones experimentales detalladas. Solución 4 % CC.

Nºorden	Conc. Urea (%)	Potencia (W)	Tiempo (min)	$[\eta]_c$ (ml/g)	S8z (%)
1	200	240	15	50	99,9
2	150	80	20	53	98,5
3	150	160	15	46	99,5
5	200	160	10	47	99,9
7	100	160	20	46	99,5
12	100	80	15	57	97,1
13	150	240	10	47	99,6

En general se obtuvieron solubilidades superiores al 97 % en la preparación de soluciones de CC al 4 % de concentración en NaOH 8 %/ZnO 0,6 %. Estas elevadas

solubilidades también serían consecuencia de la baja viscosidad intrínseca  $[\eta]_c < 60$  ml/g presentes en las muestras de CC. Esta importante caída de viscosidad podría deberse a que la pulpa tuvo inicialmente más tiempo de mercerización en NaOH 18 % m/v que en los ensayos de *screening*. Además el mayor valor nominal de la relación de prensado (RP = 4,25) sumado a un período de 48 hs de envejecimiento claramente llevo a tener una masa celulósica con mayor contenido de álcali residual y menor DP a la hora de reaccionar con la urea impregnada en el horno de microondas. En este contexto, Łaskiewicz & Domasik [1989] estudiaron térmicamente muestras de CC preparadas a 160 °C con una mezcla de urea sólida y AC (RP = 2,6). Observaron una disminución significativa en el grado de polimerización de la celulosa inicial, es decir luego de 5 hs de calentamiento el DP se había reducido de 680 a 120. Claramente estas muestras de CC eran fácilmente solubles en disolución diluida de NaOH pero presentaban muy baja viscosidad. Las curvas termogravimétricas para estas muestras se caracterizaron por un solo pico, y el aumento del contenido de nitrógeno sólo provocaba un desplazamiento de la velocidad máxima de descomposición hacia temperaturas más bajas.

#### 4.1.3. Obtención de carbamato de celulosa de acuerdo a las variantes del método Base

A partir de las conclusiones obtenidas en el ítem anterior, se optó a continuación preparar nuevas muestras de CC suprimiendo la etapa de envejecimiento y aplicando dos relaciones de prensado diferentes: RP = 4,25 según la variante S y RP = 3 según la variante P (ver **Tabla 3.3** en el Capítulo 3). Con esto se buscó clarificar las hipótesis respecto a las posibles reacciones secundarias de hidrólisis alcalina a elevada temperatura que podrían llevarse a cabo a la par del proceso de esterificación. Las condiciones experimentales de concentración de urea, potencia y tiempo de reacción se fijaron en 150 %, 160 W y 15 minutos respectivamente.

En la **Tabla 4.8** se detallan los resultados obtenidos en cuanto al grado de sustitución, viscosidad intrínseca y solubilidad en NaOH 8 % de cada muestra de carbamato de celulosa obtenida de acuerdo a las variantes B, S y P.

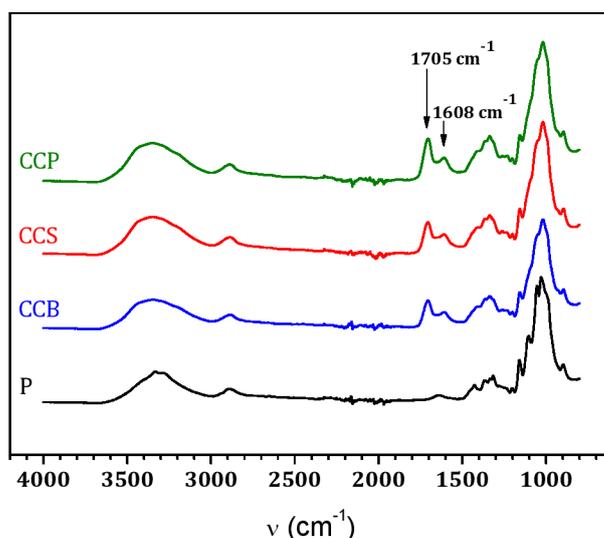
**Tabla 4.8** Grado de sustitución, viscosidad intrínseca y solubilidad en NaOH 8 % a 0 °C de carbamato de celulosa obtenido a partir de las variantes B, S y P del método Base (concentración urea 150 %, potencia 160 W y tiempo 15 min). Solución 10 % CC.

Código	Variantes del método		DS <sub>c</sub>	[η] <sub>c</sub> (ml/g)	S8 (%)
	RP	Envejecimiento			
CCB	4,25	SI	0,21	46	94,7
CCS	4,25	-	0,22	49	97,9
CCP	3	-	0,33	56	96,0

De acuerdo con la tabla, las muestras CCB y CCS (que poseen igual RP pero difieren en cuanto a tener o no envejecimiento), presentaron similares grados de sustitución ( $DS_c \approx 0,2$ ). Por otro lado la muestra CCP, que tiene mayor nivel de prensado y por ende menor álcali residual, tuvo mayor  $DS_c$ . Posiblemente este resultado se deba a la influencia del contenido de álcali sobre el grado de derivatización. Kunze & Fink [2005] investigaron la aplicación de distintas concentraciones de álcali (6, 7 y 8 %) en la solución de urea 30 %/NaOH utilizada en la impregnación de la pulpa previo a la obtención de CC. Mediante espectros de RMN <sup>13</sup>C, observaron que el mayor grado de sustitución se lograba con la concentración intermedia de álcali de 7 %. Además, a partir de tal concentración la formación del derivado generaba una estructura celulósica sin la presencia de los picos cristalinos de los carbonos C-4 y C-6. Por lo tanto el aumento del álcali generaba un cambio en la estructura molecular pero el grado de derivatización llegaba a un máximo, debido a que con la mayor concentración (8 %) se observó un  $DS_c$  inferior que al 7 %.

Por otro lado, la viscosidad intrínseca fue baja (46-56 ml/g) y similar en las tres muestras, lo que permitió obtener solubilidades en NaOH 8 % a 0 °C superiores al 95 % tal como se muestra en la **Tabla 4.15**. En este caso el menor contenido de álcali residual en la variante P no fue suficiente como para tener una menor caída de viscosidad intrínseca de la pulpa original.

Las muestras de CC se analizaron mediante espectroscopía FTIR-ATR. En la **Figura 4.12** se muestran los espectros obtenidos a partir de la pulpa original y las muestras de CC preparadas según las variantes del método Base.



**Figura 4.12** Espectros FTIR-ATR de la pulpa original (P) y carbamato de celulosa obtenido según las variantes del método Base: 1,71 % N (CCB), 1,76 % N (CCS) y 2,63 % N (CCP).

Los espectros son similares a los que se obtuvieron anteriormente en las muestras producidas mediante los ensayos de *screening*, y contienen los picos de absorción enumerados en la **Tabla 4.2** y **4.3** para la celulosa y carbamato de celulosa respectivamente. En los espectros se observa el par de picos de absorción a  $1705\text{ cm}^{-1}$  y  $1608\text{ cm}^{-1}$  (correspondientes al estiramiento C=O y deformación  $\text{NH}_2$  primario) lo que comprueba la derivatización de la celulosa a través de la preparación de CC mediante las variantes del método Base.

En la **Tabla 4.9** se muestran los contenidos de nitrógeno determinados por el método Kjeldahl y por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). También se muestran los datos de relación de áreas entre los picos de absorción en IR ( $A_{1705\text{ cm}^{-1}}/A_{1020\text{ cm}^{-1}}$ ) de los estiramientos del C=O y del C-O de la cadena de celulosa [Adebajo & Frost 2004].

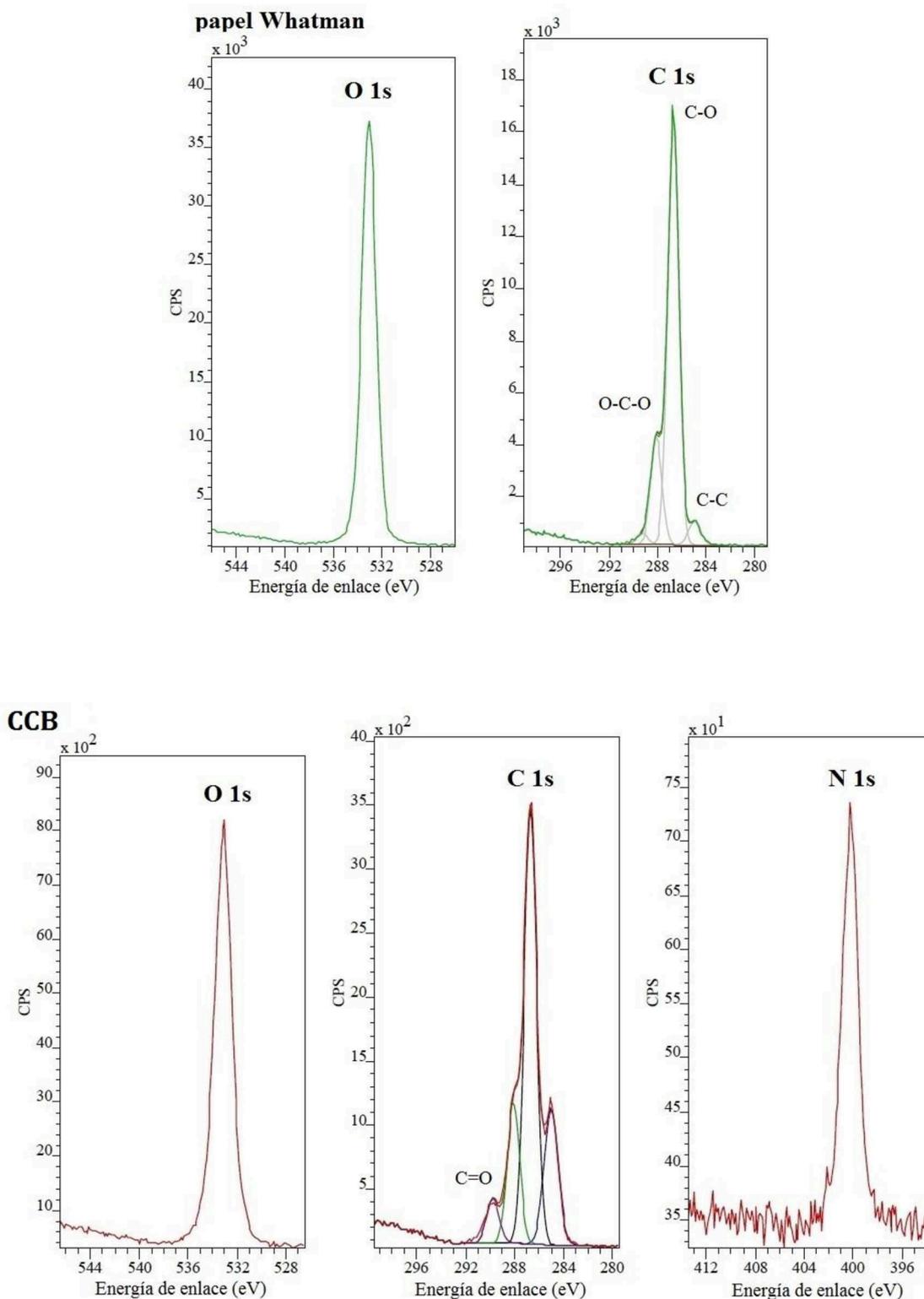
**Tabla 4.9** Contenido de nitrógeno total determinado por Kjeldahl, superficial (N\*) determinado por XPS y relaciones de áreas de picos en el espectro IR de carbamato de celulosa obtenido según las variantes del método Base.

Código	N (%)	N* (%)	$A_{1705\text{cm}^{-1}}/A_{1020\text{cm}^{-1}}$
CCB	1,71	2,86	0,126
CCS	1,76	2,87	0,129
CCP	2,63	3,68	0,156

En este caso no se puede realizar comparaciones numéricas entre los dos métodos de cuantificación del % N, debido a que el valor dado mediante XPS corresponde a la concentración atómica superficial del elemento N, mientras que el método Kjeldahl suministra una concentración porcentual en masa del N presente en toda la muestra de CC. Sin embargo, se puede establecer una correlación entre ambos contenidos de nitrógeno y las relaciones de áreas de picos. Se observa claramente que la extensión de la derivatización en las 3 variantes presenta el mismo comportamiento en forma relativa. Es decir, tanto la muestra CCB como la CCS tienen un contenido de nitrógeno similar y relativamente menor que el de la muestra CCP.

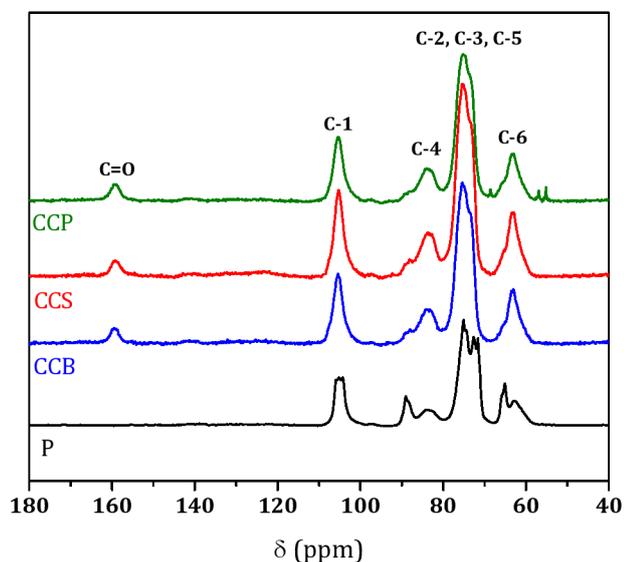
En la **Figura 4.13** se muestran los espectros en alta resolución obtenidos mediante XPS de la muestra de celulosa de referencia (papel Whatman) y la muestra de carbamato de celulosa preparada a partir de la variante B.

Los picos correspondientes a los átomos de O 1s y C 1s para la celulosa y el CC se ubicaron aproximadamente a una energía de enlace de 533 eV y 286 eV respectivamente. En la región correspondiente al C 1s de la muestra de celulosa se distinguen 3 picos que corresponden a los carbonos O-C-O (288,5 eV), C-O (286,5 eV) y C-C (285 eV). En el espectro del CC, además de estos tres carbonos, se observa el carbonilo C=O a 290 eV. Por último el pico correspondiente al átomo de N 1s del CC se ubicó aproximadamente a 400 eV. A partir de estos resultados se puede concluir que la derivatización de la pulpa celulósica de partida fue realizada con éxito y que además se pudo verificar la existencia de los grupos funcionales en la superficie de las fibras sólidas de CC.



**Figura 4.13** Espectros XPS de la pulpa de referencia (papel Whatman) y carbamato de celulosa (CCB) con concentración atómica superficial de 2,86 % N.

En la **Figura 4.14** se observan los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  para la pulpa original y las muestras de CC sintetizadas a partir de las variantes del método Base.

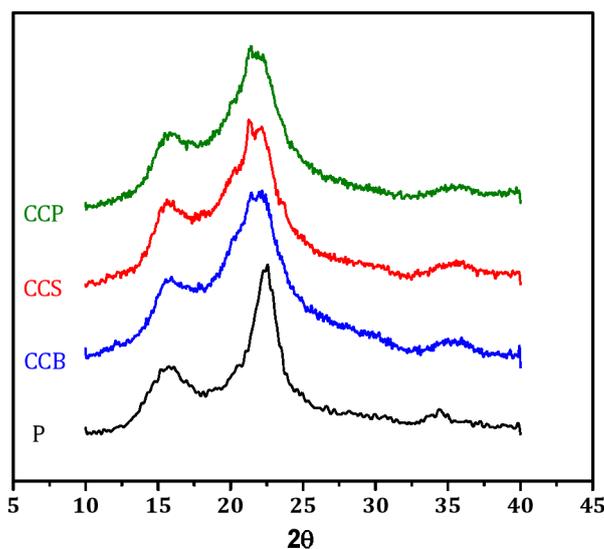


**Figura 4.14** Espectros RMN  $^{13}\text{C}$  de la pulpa original (P) y carbamato de celulosa preparado a partir de las variantes del método Base: 1,71 % N (CCB), 1,76 % N (CCS) y 2,63 % N (CCP).

En los espectros correspondientes a los CCs, aparece la señal típica a 159 ppm del C=O. Además se observa la presencia de mayor cantidad de celulosa no cristalina debido a la aparición de los picos ensanchados de C-4 y C-6 a aproximadamente 84 ppm y 63 ppm respectivamente. Asimismo la estimación de la cristalinidad de estas muestras justifica lo antedicho, siendo los valores de  $I_c$  de 19,1, 18,3 y 15,6 para las muestras CCB, CCS y CCP respectivamente. Estos valores de  $I_c$  son inferiores que el valor de la pulpa original (46,2) y los mismos disminuyen a medida que el contenido de nitrógeno aumenta.

Se realizó un estudio más específico de la cristalinidad mediante difracción de rayos X (DRX). En la **Figura 4.15** se visualizan los difractogramas obtenidos de la pulpa original y las diferentes muestras de carbamato de celulosa.

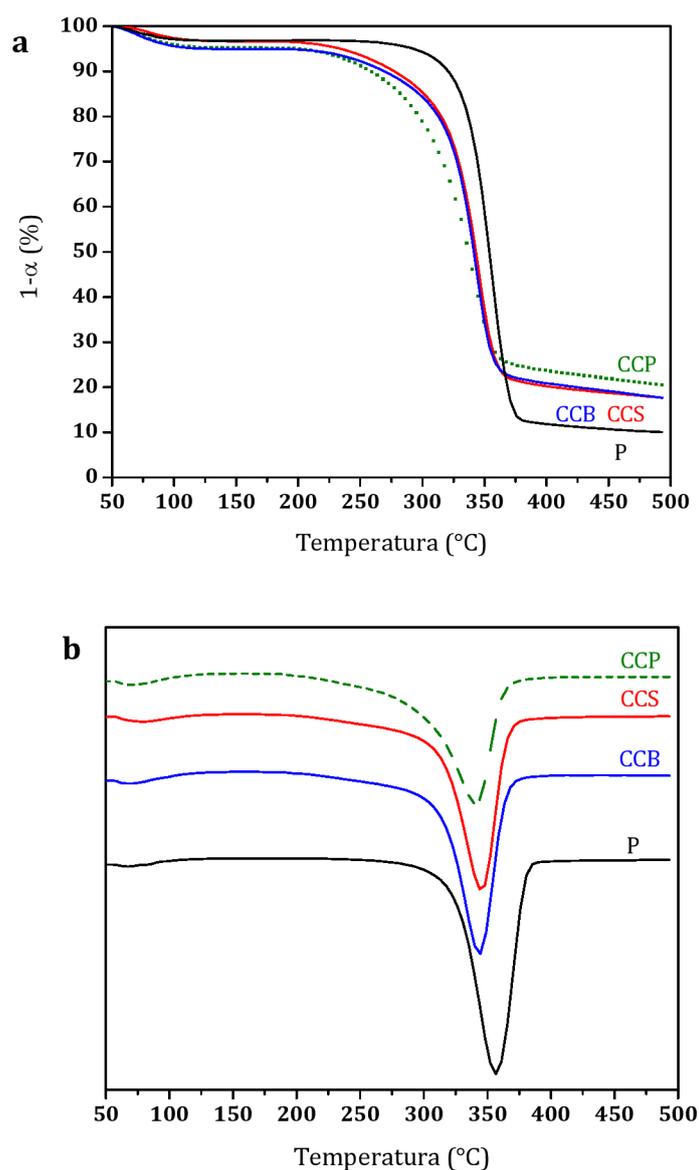
De acuerdo a la ubicación de los picos de difracción, tanto la celulosa de la pulpa original como la de los CCs corresponden al polimorfo de celulosa I [Isogai et al. 1989, French 2014].



**Figura 4.15** Difractogramas de RX de la pulpa original (P) y carbamato de celulosa obtenido según las variantes del método Base: 1,71 % N (CCB), 1,76 % N (CCS) y 2,63 % N (CCP).

El máximo del pico cristalino correspondiente al plano de reflexión hkl 200 se ubica a  $2\theta \approx 22,6^\circ$ . Además se pueden identificar los picos correspondientes a los planos de reflexión  $1\bar{1}0$  y 110, cuyos máximos se ubican a  $2\theta \approx 14,8^\circ$  y  $2\theta \approx 16,3^\circ$  respectivamente, que en este caso se encuentran solapados formando un único pico ensanchado a aproximadamente  $2\theta \approx 16^\circ$ . También se observa el pico a  $2\theta \approx 35^\circ$  que corresponde al plano de reflexión 004. Cabe destacar que los espectros de las muestras de CC presentan una mayor zona de celulosa desordenada a aproximadamente  $20-21^\circ$ , lo cual se atribuye a las reflexiones 012 y 102 de dicha región. Esto ratifica lo expresado anteriormente en el análisis de los espectros de RMN, donde se verificó una menor cristalinidad de las muestras de CC producidas. En este contexto, Nada et al. [2000] analizaron el comportamiento térmico y la cristalinidad de muestras de linters de algodón original, hinchadas con NaOH 4 % y derivatizadas como carbamato. Además estudiaron la variación del contenido de nitrógeno mediante espectroscopía IR. Los autores concluyeron que los índices de cristalinidad, la temperatura de descomposición y la constante de velocidad de descomposición de las muestras hinchada y derivatizada fueron menores que los valores de la muestra original, lo cual atribuyeron al efecto de *swelling* y a la derivatización de la pulpa.

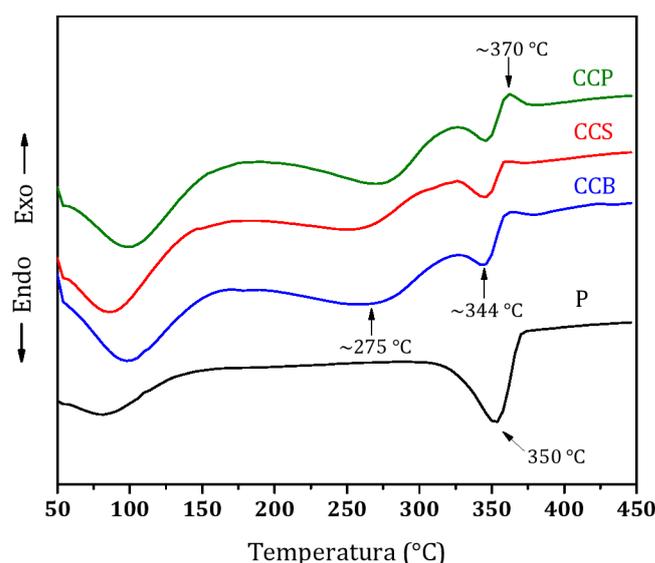
En la **Figura 4.16** se muestran las curvas de TGA y DTG normalizadas para la pulpa original y los CCs. Todas las muestras presentaron una primera etapa de pérdida de masa alrededor de los 90-100 °C, relacionado a la pérdida de humedad, y luego una segunda y tercera etapa que comienzan alrededor de los 250 °C y 300-350 °C respectivamente. Estas últimas se atribuyen a la disociación térmica de los grupos carbamatos de la cadena de celulosa, y luego la descomposición térmica de la celulosa y los CCs.



**Figura 4.16** Curvas TGA (a) y DTG (b) de la pulpa original (P) y carbamato de celulosa obtenido según las variantes del método Base: 1,71 % N (CCB), 1,76 % N (CCS) y 2,63 % N (CCP). Conversión fraccional  $\alpha=(m_0-m_t)/m_0$  donde  $m_0$  y  $m_t$  son las masas a tiempo 0 y t respectivamente.

La pulpa original (P) tiene la mayor temperatura de descomposición a 357 °C y el menor contenido de residuo a 500 °C. Las 2 muestras de CC con los menores % N (CCB y CCS) poseen un comportamiento similar, la temperatura de descomposición y la cantidad de residuo para ambas son 344 °C y 18 % respectivamente. Finalmente el CC con el mayor contenido de nitrógeno (CCP) tiene el mayor residuo y la menor temperatura de descomposición de 340 °C.

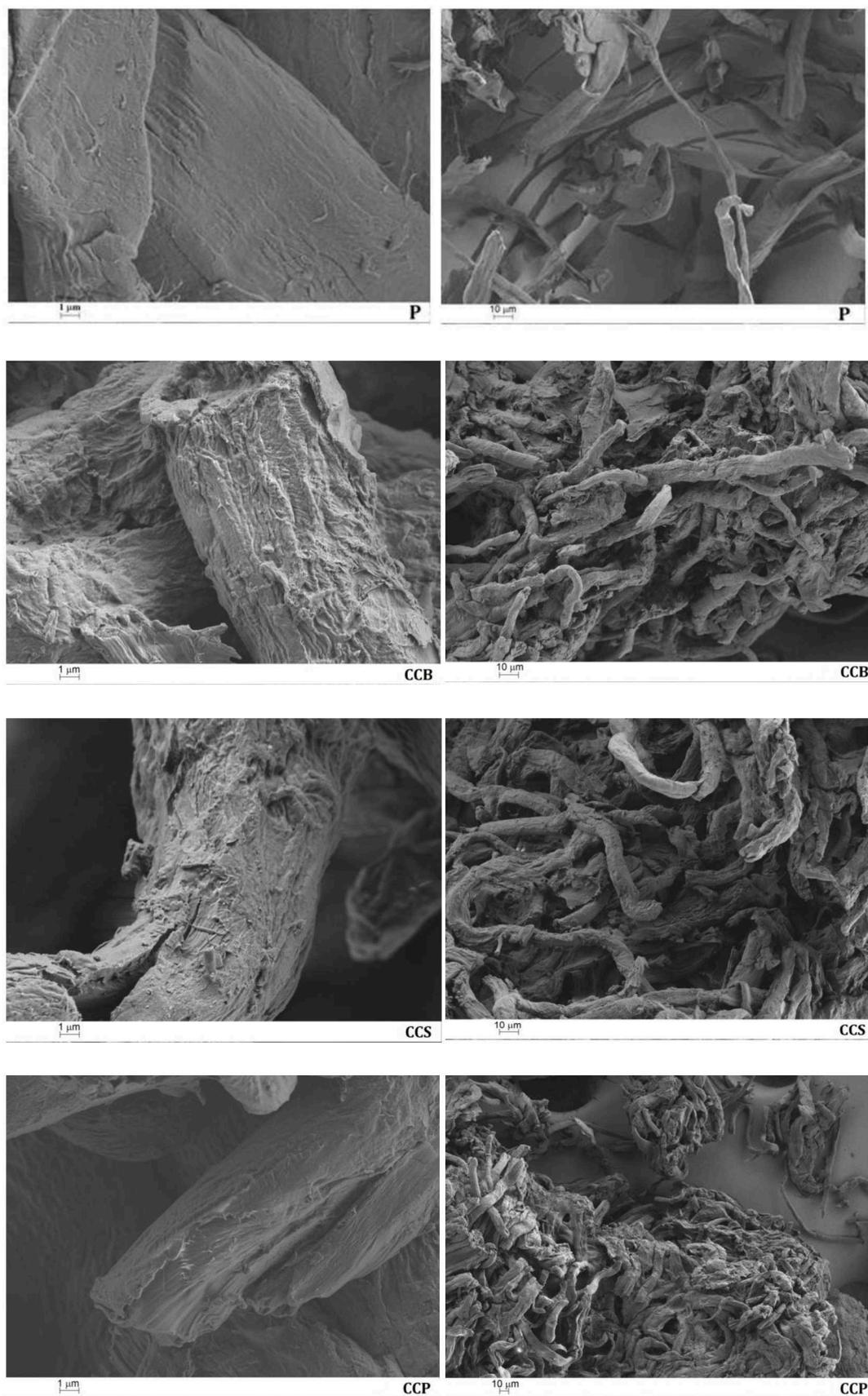
A continuación en la **Figura 4.17** se muestran los termogramas obtenidos mediante DSC. Alrededor de los 100 °C se observa el pico endotérmico de evaporación de agua, el cual es relativamente menor para la celulosa que para las muestras de CC. También se visualizan los picos endotérmicos de descomposición a aproximadamente 344 °C para los CCs, cuyo valor es inferior que el de la pulpa original (350 °C). Las muestras de CC también muestran un amplio pico endotérmico a aproximadamente 275 °C, el cual aumenta de tamaño a medida que el DS<sub>c</sub> (o N %) crece. En este caso la muestra CCP tiene un pico más amplio debido al mayor contenido de nitrógeno (2,63 %). Por otro lado el pico exotérmico de *crosslinking* y formación de carbón a aproximadamente 370 °C está presente en la muestra CCP que tiene el mayor % N. Además dicha muestra presentó el mayor contenido de residuo (20 %) a 500 °C en el TGA (**Figura 4.16a**), lo cual valida este pico exotérmico.



**Figura 4.17** Curvas DSC de la pulpa original (P) y carbamato de celulosa obtenido según las variantes del método Base: 1,71 % N (CCB), 1,76 % N (CCS) y 2,63 % N (CCP).

Łaszkiewicz & Domasik [1989] estudiaron el comportamiento térmico de muestras de CC con distintos contenidos de nitrógeno. Estos autores informaron que el incremento en el contenido de nitrógeno ocasiona un corrimiento de la velocidad máxima de descomposición a menores temperaturas. Además concluyeron que el CC calentado por encima de los 320 °C se encuentra deshidratado y entrecruzado (*crosslinked*), lo cual resulta en la formación de una estructura aromática verificada por los autores mediante espectros FTIR.

En la **Figura 4.18** se observan las imágenes obtenidas por SEM de las muestras de CC sintetizadas a partir de las variantes del método Base. En general las fibras de CC obtenidas por las 3 metodologías se ven más hinchadas y rugosas respecto a la pulpa original. Particularmente las fibras de la muestra CCP con  $RP = 3$  no se observan tan aglomeradas (imagen a la derecha) como las fibras presentadas anteriormente (**Figura 4.8**), las cuales fueron preparadas en los ensayos de *screening* con la misma relación de prensado. Por otro lado, se observan diferencias entre las fibras de CC con la misma  $RP = 4,25$ . Aquellas que se obtuvieron a partir de álcali celulosa envejecido (CCB) se observan más abiertas y agrietadas que las que no tuvieron envejecimiento durante su preparación (CCS).



**Figura 4.18** Imágenes SEM de la pulpa original (P) y carbamato de celulosa obtenido según las variantes del método Base: 1,71 %N (CCB), 1,76 % N (CCS) y 2,63 % N (CCP).

En base a los resultados obtenidos hasta aquí, se puede concluir que las variantes propuestas en el método Base no lograron evitar la importante caída de viscosidad intrínseca de la celulosa original. De todos modos, se realizó un estudio reológico de soluciones de CC obtenidas mediante la variante S, para evaluar el tipo de respuesta de flujo a través de ensayos oscilatorios en un reómetro cono-plato (**Sección 3.6.2**).

Se prepararon muestras de carbamato de celulosa variando la concentración de urea y tiempo de reacción pero dejando constante la potencia a 160 W, obteniéndose diferentes contenidos de nitrógeno tal como se muestra en la **Tabla 4.10**.

**Tabla 4.10** Contenido de nitrógeno y grado de sustitución de carbamato de celulosa obtenido mediante la variante S del método Base en las distintas condiciones experimentales detalladas.

Código	Conc. Urea (%)	Potencia (W)	Tiempo (min)	N (%)	DS <sub>c</sub>
CCS1-a	150	160	15	1,76	0,22
CCS1-b				1,84	0,23
CCS2-a	200	160	10	2,29	0,28
CCS2-b				2,22	0,28
CCS3-a	200	160	15	2,74	0,35
CCS3-b				2,78	0,35

Se obtuvieron CCs con distintos contenidos de nitrógeno, que oscilaron entre  $1,76 < N < 2,78$  % siendo los correspondientes grados de sustitución  $0,22 < DS_c < 0,35$  respectivamente. Los resultados fueron concordantes con las diferentes condiciones de reacción, es decir a medida que se incrementó la concentración de urea y el tiempo de reacción las muestras obtenidas adquirieron mayor contenido de nitrógeno. En el **Anexo 4** se muestran algunas caracterizaciones (FTIR-ATR, DSC, TGA y DTG) de tres muestras seleccionadas a partir de este conjunto, a modo de verificar la conservación de propiedades, las cuales ya se han analizado detalladamente en secciones anteriores.

Se prepararon disoluciones de CC utilizando soluciones acuosas de NaOH 8 % m/v con y sin agregado de óxido de cinc (0,6 % m/v ZnO). Se añadieron diferentes masas de CC al solvente pre-enfriado (0 °C) para obtener soluciones de carbamato a

distintas concentraciones (8, 9 y 10 %). Se determinó la solubilidad en cada uno de los disolventes utilizados y finalmente se realizaron las mediciones reométricas con la solución recién preparada.

En la **Tabla 4.11** se muestran los datos de viscosidad intrínseca de las muestras de CC y la respectiva solubilidad alcanzada de acuerdo a las condiciones experimentales explicitadas anteriormente.

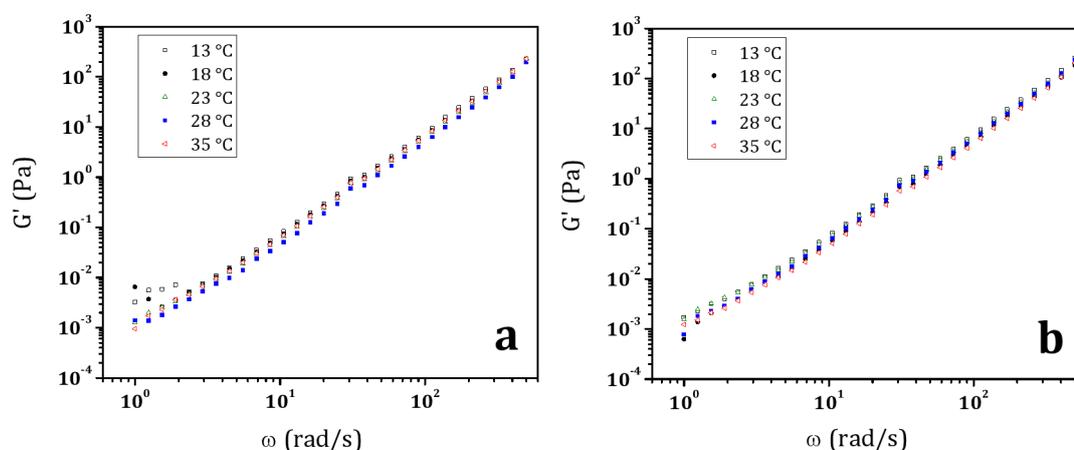
**Tabla 4.11** Viscosidad intrínseca y solubilidad de carbamato de celulosa obtenido mediante la variante S del método Base y disuelto en NaOH 8 % con y sin agregado de ZnO (0,6 %).

Código	Disolvente	$[\eta]_c$ (ml/g)	S (%)	$C_c$ teórica (%)	$C_c$ real (%)
CCS1-b 1,84 %N		44	99,3	8	8,0
			98,7	9	8,9
			98,3	10	9,9
CCS2-a 2,29 %N	NaOH 8 %/ ZnO 0,6 %	40	97,5	8	7,8
			97,0	9	8,7
			94,9	10	9,6
CCS2-b 2,22 %N		39	98,2	10	9,9
CCS3-b 2,78 %N		42	98,9	10	10,0
CCS1-a 1,76 %N	NaOH 8 %	49	99,3	8	8,0
			98,4	10	9,9
CCS3-b 2,74 %N		40	99,7	8	8,0
			99,2	10	10,0

En base a la **Tabla 4.11** se observa que las muestras de CC presentaron muy baja viscosidad intrínseca con valores que oscilaron entre  $39 < [\eta]_c < 49$  ml/g. Por otro lado, se obtuvieron solubilidades superiores al 97 % utilizando ambos tipos de solventes, no distinguiéndose una diferencia en solubilidad entre los solventes utilizados. Es decir, las muestras disueltas con NaOH 8 %/ZnO 0,6 % no tuvieron mayor porcentaje de solubilidad respecto a las muestras disueltas en NaOH 8 %. En este contexto, Liu et al. [2011] encontraron a partir de sus estudios, que el ZnO presente en el álcali diluido

actúa como un buen estabilizante debido a que equilibra la solución sin influir en las propiedades celulósicas a nivel molecular, tanto en soluciones diluidas (viscosidad intrínseca y calidad termodinámica del disolvente) como en el régimen semi-diluido (cinética de gelificación y composición de las zonas de unión). No obstante, en las muestras individuales preparadas a distintas concentraciones nominales (**Tabla 4.10**) se observó un aumento relativo de la solubilidad a medida que disminuía la concentración de CC, utilizando cualquiera de los dos disolventes.

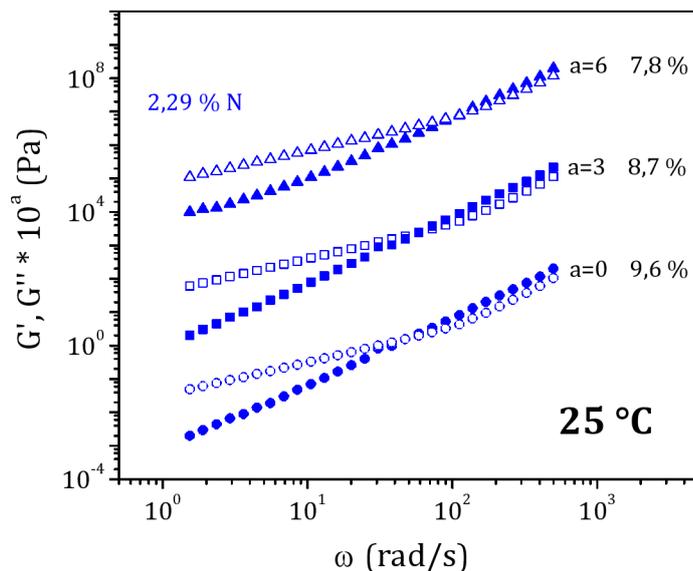
La **Figura 4.19** muestra la dependencia del módulo elástico en función de la frecuencia angular a diferentes temperaturas para dos soluciones de carbamato de celulosa al 10 % (CCS2-b y CCS3-b) pero con diferente contenido de nitrógeno (**Tabla 4.11**). En el rango de temperatura estudiado (13 – 35 °C) se observa una dependencia lineal entre ambas variables ( $G' \sim \omega^2$ ), lo que sugiere un comportamiento tipo líquido de ambos fluidos. Otros autores encontraron resultados similares en el análisis de soluciones de CC [Guo et al. 2011] o soluciones de celulosa [Cai & Zhang 2006] en este rango de temperatura.



**Figura 4.19** Módulo elástico  $G'$  en función de la frecuencia angular  $\omega$  a distintas temperaturas para soluciones de carbamato de celulosa obtenido mediante la variante S del método Base con diferentes contenidos de nitrógeno: (a) CCS2-b, 2,22 % N y (b) CCS3-b, 2,78 % N.

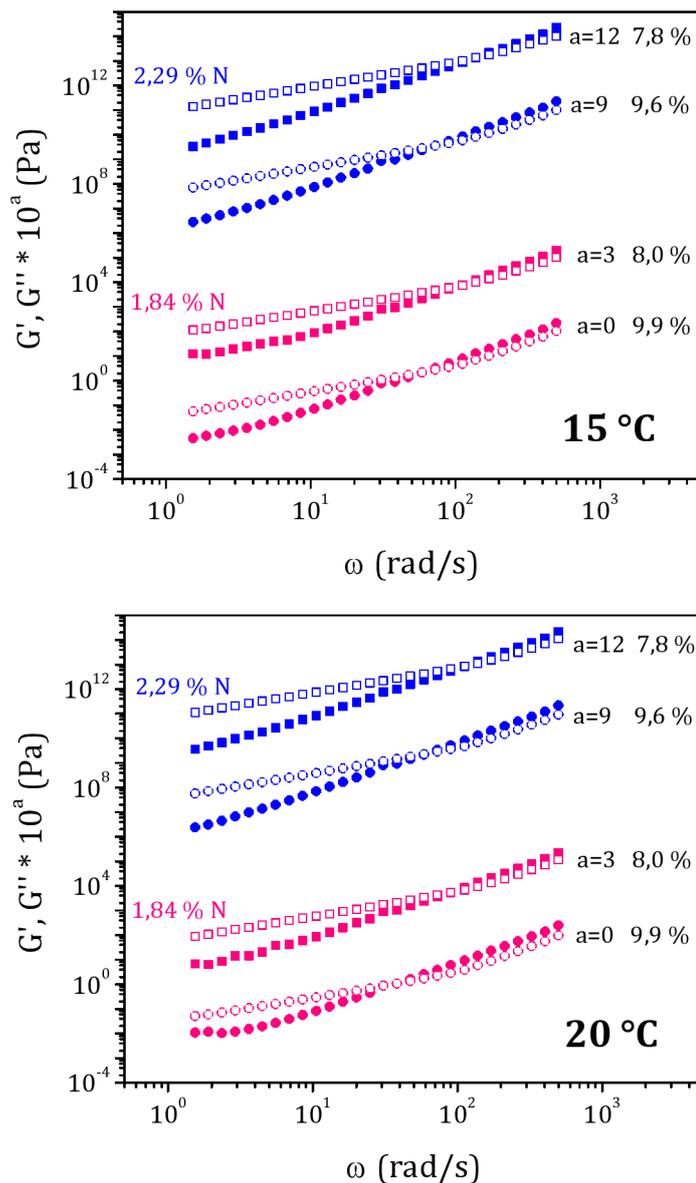
En la **Figura 4.20** se muestra la dependencia de los módulos elástico y de pérdida en función de la frecuencia angular para tres soluciones preparadas con NaOH 8 %/ZnO 0,6 % a partir de la muestra CCS2-a con 2,29 % N. En los tres pares de curvas se observa que  $G'$  es menor que  $G''$  a bajas frecuencias angulares sugiriendo un comportamiento líquido. Luego se observa el entrecruzamiento de ambos módulos, donde  $G'$  pasa a ser

mayor que  $G''$ ; por lo tanto la solución comienza a exhibir un comportamiento más elástico. En general ambos módulos incrementan a medida que aumenta  $\omega$  y el cruce de ambos módulos se corre a mayor  $\omega$  a medida que se reduce la concentración de la solución a un mismo contenido de nitrógeno.



**Figura 4.20** Módulo elástico  $G'$  (símbolo sólido) y módulo de pérdida  $G''$  (símbolo abierto) en función de la frecuencia angular  $\omega$  a 25 °C, para soluciones de carbamato de celulosa con 2,29 % N en NaOH 8 %/ZnO 0,6 % a diferentes concentraciones. Los datos se desplazan a lo largo del eje vertical en  $10^a$  con el valor  $a$  dado para evitar la superposición.

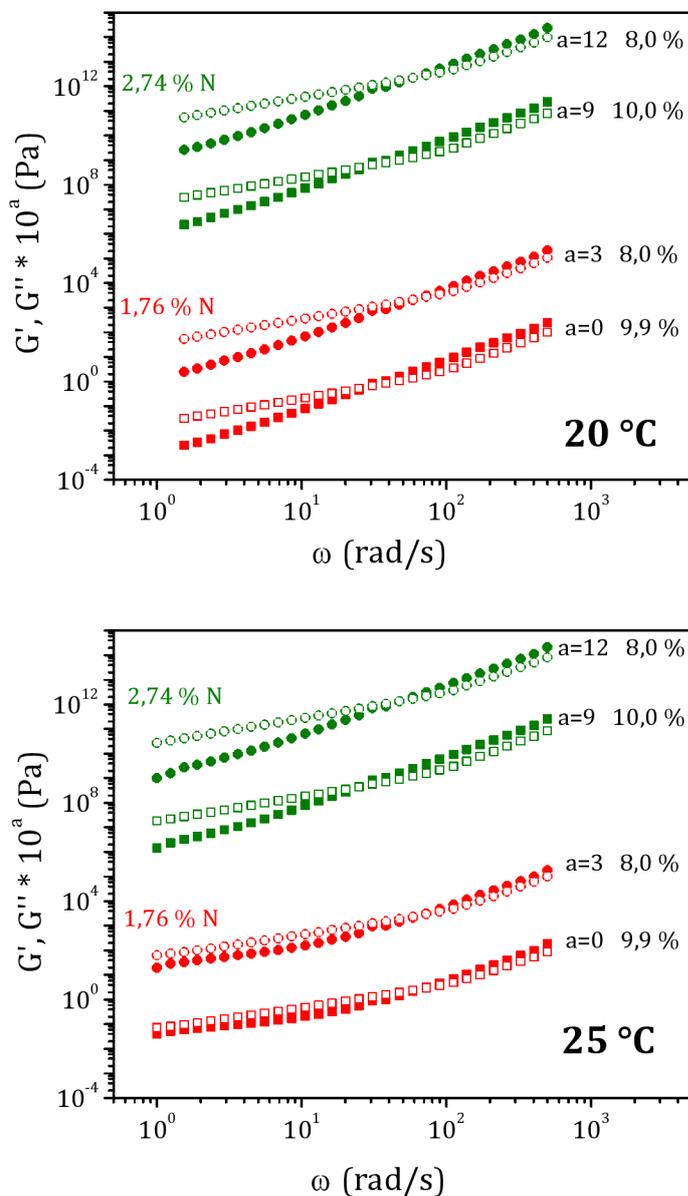
En la **Figura 4.21** se observa la variación de  $G'$  y  $G''$  cuando se comparan soluciones de CC con diferentes contenidos de nitrógeno (1,84 % y 2,29 %) a distintas temperaturas. Se observa que a aproximadamente igual concentración ( $\sim 8$  % o  $\sim 10$  %), el cruce del comportamiento líquido al elástico se da a mayores valores de frecuencia angular para la muestra con mayor contenido de nitrógeno. Por otro lado si la temperatura aumenta, el cruce de ambos módulos ocurre a menores  $\omega$ .



**Figura 4.21** Módulo elástico  $G'$  (símbolo sólido) y módulo de pérdida  $G''$  (símbolo abierto) en función de la frecuencia angular  $\omega$  a 15 °C y 20 °C, para soluciones de carbamato de celulosa en NaOH 8 %/ZnO 0,6 %, con diferentes concentraciones y contenidos de nitrógeno. Los datos se desplazan a lo largo del eje vertical en  $10^a$  con el valor  $a$  dado para evitar la superposición.

Conclusiones similares a las anteriores se pueden obtener del análisis de las soluciones de CC preparadas con NaOH 8 % como solvente y cuyas curvas se visualizan en la **Figura 4.22**. Sin embargo, también se observa que la solución con el menor contenido de nitrógeno (1,76 % N) a la temperatura de 25 °C, presenta una diferencia entre  $G'$  y  $G''$ , los cuales comienzan a ser más cercanos a ambas concentraciones de CC. Este comportamiento es indicativo de posible agregación y entrecruzamiento de

cadenas. Además la variación del módulo elástico versus la frecuencia angular es  $G' \sim \omega^{0,7}$ , siendo el exponente menor a 2 tal como presentan las demás soluciones.



**Figura 4.22** Módulo elástico  $G'$  (símbolo sólido) y módulo de pérdida  $G''$  (símbolo abierto) en función de la frecuencia angular  $\omega$  a 20 °C y 25 °C, para soluciones de carbamato de celulosa en NaOH 8 %, con diferentes concentraciones y contenidos de nitrógeno. Los datos se desplazan a lo largo del eje vertical en  $10^a$  con el valor  $a$  dado para evitar la superposición.

En este caso, se observa una tendencia a la agregación de cadenas a medida que la temperatura aumenta y la concentración de nitrógeno disminuye. Además posiblemente la ausencia de ZnO en el solvente reduzca la estabilidad de las cadenas promoviéndose

las interacciones puente de hidrógeno entre las cadenas de celulosa menos derivatizadas. Cabe destacar que en este estudio se pudieron preparar soluciones con relativa alta concentración ( $\sim 10$  % CC) debido a que las muestras estudiadas presentaron muy baja viscosidad intrínseca. Asimismo no se pudo obtener información acerca de la gelificación de estas soluciones. Posiblemente este fenómeno ocurra a mayores temperaturas debido al bajo valor de  $[\eta]_c$ . Guo et al. [2011] estudiaron soluciones de CC en un rango mayor de viscosidad intrínseca ( $172 < [\eta]_c < 282$  ml/g) y por ende las concentraciones de CC fueron entre  $3,0 < C_c < 4,3$  %. Ellos encontraron que la temperatura de transición sol-gel de la solución de CC ( $[\eta] = 201$  ml/g) se reducía de  $36,5$  a  $31,3$  °C cuando la concentración aumentaba de  $3,0$  a  $4,3$  %, o se reducía de  $35,7$  a  $27,5$  °C cuando el contenido de nitrógeno aumentaba de  $1,72$  a  $5,88$  %. Asimismo el tiempo de gelación fue relativamente corto a  $30$  °C, mientras que a  $15$  °C la solución fue estable durante más tiempo.

#### 4.1.4. Otras alternativas para la obtención de carbamato de celulosa

Con el objetivo de seguir mejorando las propiedades del CC respecto al valor de viscosidad intrínseca, se prepararon muestras de acuerdo a la variante N del método Base. En el mismo, el AC obtenido en la primera etapa de mercerización se neutraliza, de modo que durante la posterior reacción química entre la celulosa y la urea sólida adicionada, la misma se lleve a cabo en ausencia de álcali residual.

Alternativamente se eligió incorporar el reactivo de esterificación urea como solución. Para ello se utilizó solución de NaOH 7 %/urea 30 % m/v y de urea 48 % m/v denominadas AU y U respectivamente. Estas variantes fueron planteadas tomando como referencia bibliografía consultada donde se obtenían carbamatos de celulosa con buenas propiedades referidas a grado de sustitución y viscosidad intrínseca [Kunze & Fink 2005, Guo et al. 2010].

En la **Tabla 4.12** se detallan los datos obtenidos de contenido de nitrógeno y  $DS_c$  de las muestras producidas a través de las variantes N, AU y U, las cuales difieren principalmente en el tipo de impregnación de la pulpa con el reactivo de esterificación.

**Tabla 4.12** Contenido de nitrógeno y grado de sustitución de carbamato de celulosa obtenido mediante las variantes N, AU y U del método Base en las condiciones experimentales detalladas.

<b>Código</b>	<b>Impregnación</b>	<b>Potencia (W)</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>N (%)</b>	<b>DS<sub>c</sub></b>
CCN-1	AC neutralizado	160	15	1,77	0,22
CCN-2	+ urea sólida	240		3,29	0,42
CCAU-1	celulosa	160	15	0,95	0,11
CCAU-2	+ solución NaOH/urea	240		2,53	0,32
CCU-1	celulosa	160	15	0,91	0,11
CCU-2	+ solución urea	240		2,68	0,34

En base a la tabla anterior se observa un rango de mayores valores de DS<sub>c</sub> (0,22 – 0,42) para las muestras obtenidas por reacción química de la mezcla de urea sólida y álcali celulosa neutralizada (CCN). Por otro lado, las muestras de CC obtenidas por reacción química de la pulpa impregnada con ambos tipos de solución de urea, tuvieron un rango de DS<sub>c</sub> menor, que osciló entre 0,11 – 0,34.

A continuación en la **Tabla 4.13** se muestran los datos de viscosidad intrínseca y solubilidad alcanzada en NaOH 8 %/ZnO 0,6 % a 0 °C de las muestras de CC obtenidas mediante las 3 variantes analizadas.

**Tabla 4.13** Viscosidad intrínseca y solubilidad en NaOH 8 %/ZnO 0,6 % a 0 °C de carbamato de celulosa obtenido mediante las variantes N, AU y U del método Base.

<b>Código</b>	<b>[η]<sub>c</sub> (ml/g)</b>	<b>S<sub>8z</sub> (%)</b>	<b>C<sub>c</sub> teórica (%)</b>	<b>C<sub>c</sub> real (%)</b>
CCN-1	301	20,1	4	0,8
CCN-2	207	16,6	4	0,7
CCAU-1	156	71,4	7	4,7
CCAU-2	125	84,8	7	5,9
CCU-1	340	47,9	4	1,9
CCU-2	269	30,0	4	1,2

Se observa que las muestras de CC que tuvieron ausencia de álcali en la reacción química (CCN y CCU) tuvieron mayores valores de viscosidad intrínseca. De hecho, presentaron una reducción de la misma de aproximadamente 30 % y 21 % respecto al valor de la pulpa original (428 ml/g), cuando el CC fue obtenido a 160 W. Por otro lado la muestra preparada con álcali residual (CCAU-1), presentó una disminución de viscosidad intrínseca de alrededor de 64 %. No obstante, estos valores son mejores a los de las muestras de CC analizadas en la sección anterior, preparadas por las variantes B, S y P ( $[\eta]_c \leq 50$  ml/g). Por lo tanto se pudo verificar que la ausencia de álcali permitió reducir la caída de viscosidad intrínseca de la muestra durante el calentamiento en el horno de microondas minimizando las reacciones de degradación a alta temperatura.

Por otro lado, a pesar de tener buenos valores de viscosidad intrínseca, las muestras CCN y CCU alcanzaron una baja solubilidad a 0 °C en NaOH 8 %/ZnO 0,6 %, obteniéndose valores entre  $16,6 < S_{8z} < 47,9$  % para valores de viscosidad intrínseca entre  $207 < [\eta]_c < 340$  ml/g. Asimismo las muestras CCN, aunque presentaron un mayor grado de sustitución (0,22 – 0,42) y menor viscosidad intrínseca, tuvieron una solubilidad menor que las muestras CCU. Posiblemente las diferencias en cuanto al tipo de distribución de la urea en la pulpa, mediante la mezcla de urea sólida y AC neutralizado (variante N) o celulosa impregnada en solución de urea (variante U), causen un efecto diferenciado en cuanto a las propiedades resultantes de solubilidad. Por lo tanto para estas muestras se debería seguir investigando otras formas de disolución, debido a que a pesar de tener un buen  $DS_c$ , las mismas no se lograron disolver apropiadamente en el álcali diluido utilizado. De hecho se ha encontrado que el rango de  $[\eta]$  de celulosa que se disuelve en este tipo de solvente simple (a una temperatura  $\leq 0$  °C) suele ser bajo, en un valor de 100 – 250 ml/g aproximadamente. [Isogai & Atalla 1998, Zhang et al. 2001, Zhou et al. 2002, Egal et al. 2008].

#### 4.1.5. Estudio de la determinación de viscosidad intrínseca de carbamato de celulosa en CUEN

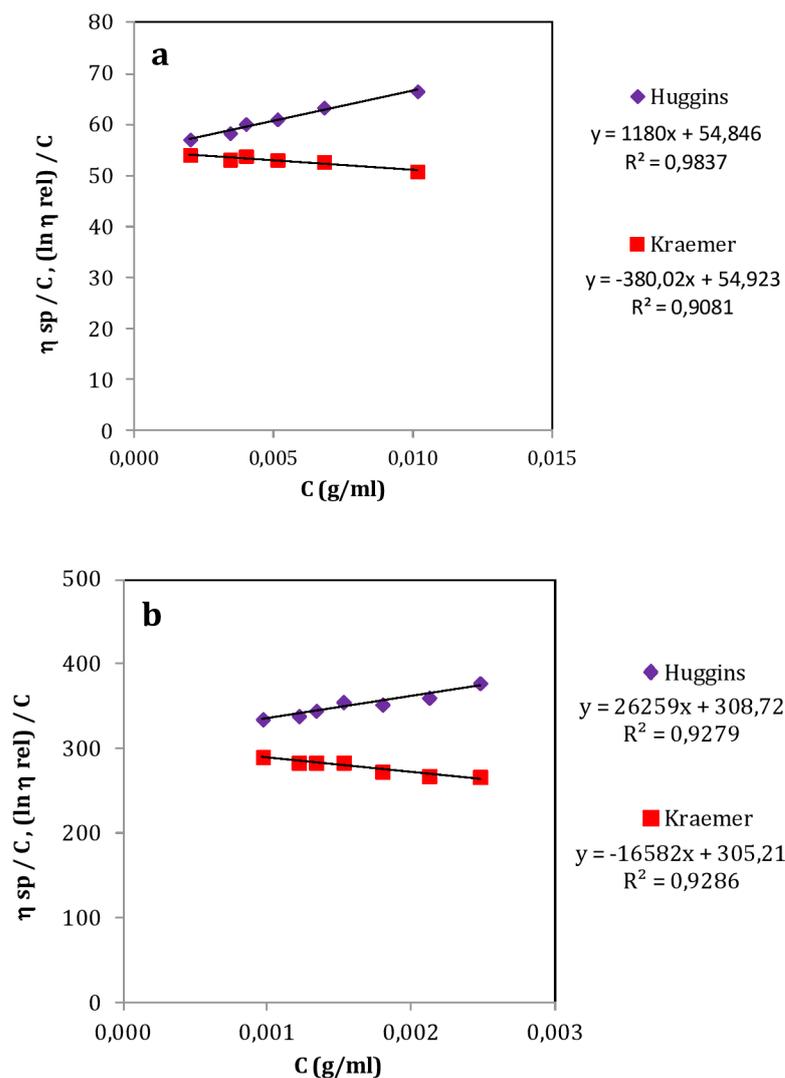
Para la estimación de la viscosidad intrínseca de las diferentes muestras de CC obtenidas en este trabajo, se chequeó la aplicación del valor de la constante de Schulz-Blaschke  $K_{SB} = 0,29$ , reportado en la bibliografía para ésteres de celulosa disueltos en cuprietilendiamina [Klemm et al. 1998a]. Para ello se determinó por un lado, la  $[\eta]$

mediante el método gráfico que utiliza las ecuaciones de Huggins y Kraemer, y por el otro, se calculó utilizando el valor anterior de  $K_{SB}$ . A continuación se compararon ambos valores de  $[\eta]$ , obteniéndose los resultados que se detallan en la **Tabla 4.14**. Además en la **Figura 4.24** se muestran los ajustes de los datos experimentales a través de las ecuaciones de Huggins y Kraemer para dos muestras de CC preparadas a partir de las variantes P y N del método Base, las cuales les confiere una masa molar distinta reflejada por el valor de  $[\eta]$ .

**Tabla 4.14** Viscosidad intrínseca promedio y constantes obtenidas de las ecuaciones semiempíricas de Huggins y Kraemer; y viscosidad intrínseca calculada con la constante de Schulz-Blaschke reportada por Klemm et al. [1998a], para muestras de CC preparadas mediante las variantes P y N del método Base.

Carbamato de celulosa	Huggins y Kraemer			Schulz-Blaschke	
	$[\eta]$ ml/g	$K_H$	$K_K$	$[\eta]$ ml/g	$K_{SB}$
CCP	55	0,39	-0,13	56	0,29
CCN	307	0,28	-0,18	301	0,29

De acuerdo a los resultados de la **Tabla 4.14** se encuentra que los valores de  $[\eta]$  determinados por ambos métodos son aproximados, siendo la diferencia porcentual entre ambos de -1,5 % y 1,96 % para las muestras CCP y CCN respectivamente. Por lo tanto se pudo corroborar la aplicación de la constante  $K_{SB} = 0,29$  (ecuación de Schulz-Blaschke), para la estimación de la viscosidad intrínseca de carbamato de celulosa a partir de una sola concentración de CC.

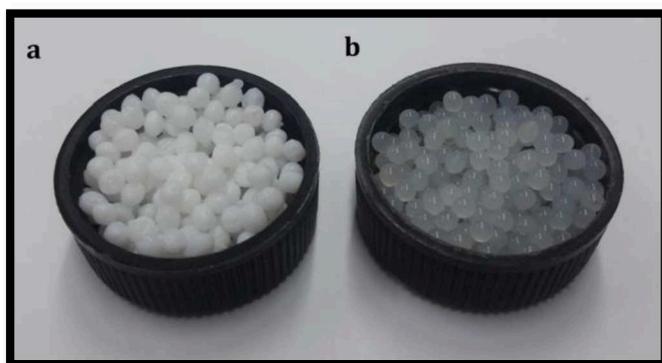


**Figura 4.24** Determinación de la viscosidad intrínseca mediante las ecuaciones de Huggins y Kraemer para muestras de CC preparadas según las variantes P (a) y N (b) del método Base.

#### 4.1.6. Pruebas de preparación de celulosa esférica a partir de solución de carbamato de celulosa

Se realizaron pruebas de regeneración de carbamato de celulosa en forma esférica mediante una metodología de coagulación directa en un baño ácido de  $H_2SO_4$  12,5 %/ $NaSO_4$  20 %. Se seleccionaron los CC que presentaron mayor porcentaje de solubilidad, muestras CCAU, de las cuales solo fue posible utilizar aquella obtenida con la menor potencia (CCAU-1) porque la otra ya estaba gelificada a pesar de haber sido almacenada en frío (5 – 6 °C) y tener ZnO presente.

En la **Figura 4.23** se observan las esferas obtenidas con la solución CCAU-1 con una concentración nominal de 4,7 % CC. Se muestran también esferas preparadas a partir de solución de viscosa.



**Figura 4.23** Esferas de celulosa preparadas con (a) solución de viscosa y (b) solución de CC, mediante coagulación y regeneración en un baño ácido de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  12,5 %/ $\text{NaSO}_4$  20 %.

A partir de aquí se deberían continuar los estudios de las variables involucradas en la regeneración, las cuales definirán las propiedades finales del producto.

Fu et al. [2014a, 2014b] obtuvieron productos de celulosa regenerada a partir de soluciones de CC con valores de viscosidad intrínseca entre 100 – 150 ml/g y contenidos de nitrógeno entre 1 – 2 % ( $DS_c = 0,11 - 0,25$ ). A partir de CC obtenido por reacción química en un horno de microondas, prepararon las respectivas disoluciones con  $\text{NaOH}$  7 %/ $\text{ZnO}$  1,6 % a  $-12$  °C. Luego formaron filamentos mediante *wet spinning* con solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  8 %/ $\text{NaSO}_4$  20 % a  $25$  °C y membranas mediante *casting* con solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 % a  $10$  °C. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios respecto a las propiedades de ambos productos. La tenacidad de los filamentos fue comparable con el del rayón comercial obtenido a partir de viscosa y las membranas coaguladas con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido a relativa baja temperatura ( $10$  °C) tuvieron buenas propiedades mecánicas de resistencia a la tracción y elongación. Por lo tanto, sería factible la obtención de productos regenerados a partir de CC con  $[\eta]_c = 100 - 150$  ml/g.

Las pruebas de regeneración de celulosa, utilizando solución de carbamato de celulosa, se realizaron durante todo el desarrollo de este trabajo con el objeto de lograr algún tipo de producto, ya sea como *film* o esferas. Claramente se verifica la importancia de obtener, aparte de un buen grado de sustitución, un buen valor de viscosidad intrínseca en el CC destinado a la elaboración de productos de celulosa regenerada. Cabe

destacar que la obtención de las esferas mostradas anteriormente resultó satisfactoria, debido a que con todas las soluciones de CC producidas hasta ese momento, no se había logrado regenerar ninguna en forma apropiada.

## 4.2. Solución de xantato de celulosa - Viscosa

### 4.2.1. Caracterización química y estructural de las distintas pulpas de trabajo

Como materia prima de partida se utilizó una pulpa para disolver de eucalipto, denominada pulpa original (P). Se aplicaron pretratamientos mecánicos y enzimáticos con el objetivo de modificar la accesibilidad y reactividad de esta pulpa. El tratamiento mecánico de refino se realizó en un molino PFI de laboratorio en condiciones estándar y con 6000 revoluciones. El tratamiento enzimático de la pulpa con y sin refino previo, se realizó con un dosaje de 9 % de la enzima Maximize 2530, la cual presenta una actividad de endoglucanasa monocomponente. Los cambios producidos en las propiedades de la pulpa original (P) se analizaron para los dos tipos de pulpas pretratadas, aquella con tratamiento enzimático solo (PE) y con tratamiento combinado mecánico-enzimático (PRE). Con estos pretratamientos se buscaba obtener una pulpa con un DP ajustado y mejores propiedades de reactividad respecto a la pulpa original.

#### a) Caracterización química

En los últimos años la principal característica utilizada para tipificar una pulpa para disolver es el contenido de  $\alpha$  celulosa, que es por definición la fracción no degradada de la celulosa y que resiste extracciones alcalinas consecutivas a 25 °C con NaOH al 17,5 y 9,45 % m/m respectivamente. Por otro lado, el tratamiento de la pulpa con NaOH 18 % m/m a 25 °C (S18) solubiliza esencialmente la fracción de hemicelulosas residuales de cadenas más cortas. Según Turbak [2003], en estas condiciones se solubilizan “únicamente” las hemicelulosas y menciona que éstas pueden representarse mediante la fracción de  $\gamma$  celulosa, mientras que la celulosa degradada por la fracción  $\beta$  celulosa.

En la **Tabla 4.15** se observa que la pulpa original (P) utilizada cumple con los requisitos de una pulpa de “alta pureza” [Kvarnlöf 2007]. Tiene un alto contenido de  $\alpha$  celulosa (alrededor del 95 %) y muy bajo contenido de hemicelulosas visualizado por el valor de  $\gamma$  celulosa.

**Tabla 4.15** Caracterización de las pulpas a través del contenido porcentual de alfa, beta y gama celulosa, solubilidad en NaOH 18 % m/m a 25 °C, viscosidad intrínseca, grado de polimerización y cantidad de azúcares reductores producidos por la hidrólisis enzimática.

Código	Celulosa			S18	[ $\eta$ ]	DP	Azúcares reductores
	$\alpha$ %	$\beta$ %	$\gamma$ %				
P	95,2	3,8	1,0	2,43	428	993	-
PE	92,5	7,0	0,5	3,12	319	759	33,7
PRE	89,6	9,6	0,8	4,48	260	620	40,1

P: pulpa original; PE: pulpa con tratamiento enzimático;

PRE: pulpa con tratamiento combinado mecánico-enzimático.

La composición de la pulpa original se modificó luego de los dos tipos de pretratamientos. En la pulpa con tratamiento enzimático (PE) se observa una disminución de  $\alpha$  y  $\gamma$  celulosa acompañado de un aumento de  $\beta$  celulosa; mientras que para el tratamiento combinado (PRE) el efecto fue mayor. Para visualizar mejor la acción del tratamiento enzimático sobre la pulpa, es importante señalar que la enzima utilizada es una endoglucanasa, ésta escinde sitios amorfos de la celulosa creando cadenas más cortas [Rabinovich et al. 2002]. Por lo tanto, es esperable el aumento del contenido de celulosa degradada ( $\beta$ ) como se muestra en la **Tabla 4.15**. La solubilidad en NaOH al 18 % a 25 °C (S18) también se incrementó como resultado de una mayor cantidad de celulosa de baja masa molar (M). Los valores obtenidos de S18 son mayores a los de  $\gamma$  celulosa, por lo tanto no se puede establecer la correspondencia expresada anteriormente por Turbak [2003]. Esta diferencia podría atribuirse a la degradación producida por la hidrólisis enzimática que aumentaría la fracción de baja M, que a su vez resultaría accesible al álcali al 18 %, disolviéndose gran parte de ésta junto con la fracción de hemicelulosas. Miao et al. [2014] expresaron que el aumento de S18 posiblemente sea también debido a que una pequeña cantidad de celulosa fue excesivamente degradada durante el tratamiento. Aunque un valor alto de  $\beta$  celulosa indicaría un material más accesible, para la mayoría de los procesos industriales las fracciones de  $\beta$  y  $\gamma$  celulosa se consideran impurezas porque conducen a la obtención de menores rendimientos y baja calidad en los derivados celulósicos [Strunk et al. 2012].

Otra caracterización importante que validaría la formación de la fracción celulósica de baja M sería la distribución de masas molares por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). Gehmayr et al. [2010] encontraron que los máximos de los picos de las pulpas tratadas con endoglucanasa se desplazaban hacia valores más bajos de M. Además la fracción de componentes de baja M ( $DP < 50$ ) aumentaba con el incremento del dosaje de enzima, lo cual atribuyeron a la escisión preferida de las regiones amorfas de la cadena de celulosa, haciéndose evidente la formación de un hombro en la forma de la distribución. Asimismo otros autores encontraron resultados coincidentes respecto a este tema [Engström et al. 2006, Kvarnlöf et al. 2006, Ibarra et al. 2010, Miao et al. 2014].

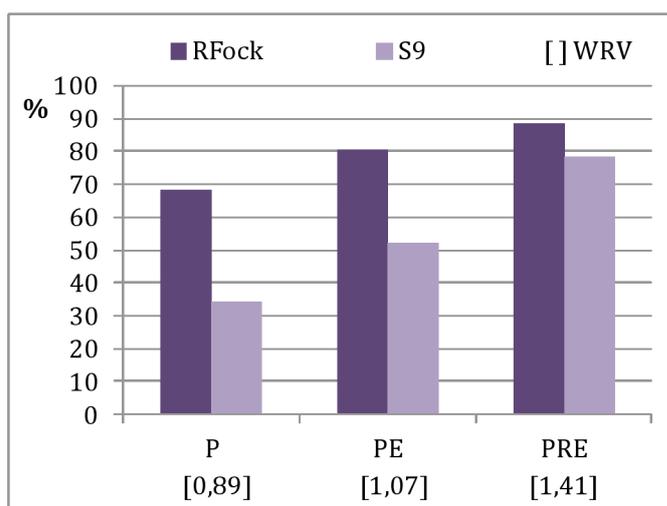
La viscosidad intrínseca  $[\eta]$  de la pulpa original se redujo en aproximadamente un 25 % y 39 % aplicando el tratamiento enzimático y mecánico-enzimático respectivamente. De hecho, esta disminución se encuentra dentro de los niveles aceptables para obtener derivados de celulosa de buena calidad. Por ejemplo, para formar rayón de alta tenacidad, la viscosidad intrínseca de la pulpa debe ser reducida a 200 – 300 ml/g para el proceso de hilado de viscosa [Henriksson et al. 2005].

Particularmente la reducción de  $[\eta]$  de la pulpa PE (319 ml/g) llega a niveles comparables a los que se alcanzan cuando la pulpa original se somete, en el proceso de viscosa, al tratamiento químico de mercerización (NaOH 18 % m/v, 2 horas y 25 °C) y envejecimiento (48 hs a temperatura ambiente). Aquí la viscosidad intrínseca del AC es de aproximadamente 270 ml/g previo a reaccionar con el CS<sub>2</sub>. Cabe recordar que durante la mercerización ocurre cierto grado de degradación de la pulpa, por lo tanto mercerizar la pulpa PE para preparar viscosa sin envejecimiento podría ser una alternativa interesante para mejorar técnicamente el proceso.

Finalmente en la **Tabla 4.15** se muestra la variación del DP en función de los azúcares reductores generados durante los tratamientos enzimáticos. Desde el punto de vista de la hidrólisis enzimática, el tratamiento mecánico de refino (que produce delaminación o fibrilación interna sobre la pared de las fibras) conduce a un aumento en el área superficial reactiva de las fibras [Gharehkhani et al. 2015], mejorando la accesibilidad enzimática de la fracción celulósica y por ende una mayor reducción del DP, generándose además un mayor contenido de azúcares reductores respecto a la pulpa sin refino previo.

Se investigó además si los pretratamientos mejoraban la accesibilidad de la pulpa, es decir, la capacidad de los reactivos o solventes para llegar hasta los grupos hidroxilos y superar así las barreras estéricas propias de la estructura de la fibra. Para ello se determinaron dos propiedades: el valor de retención de agua (WRV) y la solubilidad en NaOH 9 % a -5 °C (S9). Por otro lado el método de Fock permitió evaluar la reactividad de la pulpa, expresada como porcentaje en masa, describiendo la cantidad de pulpa que se disuelve durante la preparación de viscosa cuando la reacción química se lleva a cabo con un exceso de CS<sub>2</sub>. Consecuentemente, altos valores obtenidos a partir de este ensayo indicarían alta reactividad de la pulpa.

En la **Figura 4.24** se muestran comparativamente los valores de reactividad de Fock y solubilidad en álcali a -5 °C para las distintas pulpas. En las pulpas PE y PRE se observan incrementos de ambas propiedades respecto a la pulpa de referencia P.



**Figura 4.24** Reactividad de Fock, solubilidad en álcali (NaOH 9 % a -5 °C) y valor de retención de agua de la pulpa original (P), con tratamiento enzimático (PE) y con tratamiento mecánico-enzimático (PRE).

Anteriormente se mencionó que la pulpa pretratada mecánicamente conduce a un aumento en el área superficial reactiva de las fibras, mejorando la accesibilidad de la celulosa a los disolventes [Köpcke 2008, Gharehkhani et al. 2015]. Esta característica se ve reflejada en el aumento del valor de retención de agua (WRV) que aumentó de 0,89 a 1,41 (**Figura 4.24**). En estas condiciones, la enzima es capaz de interactuar con las regiones amorfas de la celulosa produciendo su hidrólisis de una manera más eficaz ya

que la matriz polimérica se vuelve más abierta y accesible para las reacciones químicas. En este contexto, se visualiza que tanto la solubilidad alcalina en NaOH 9 % a -5 °C (S9) como la reactividad de Fock ( $R_{\text{Fock}}$ ) se incrementaron aún más con la incorporación del tratamiento mecánico (**Figura 4.24**), alcanzándose aumentos de solubilidad y reactividad de 51 % y 18 % para el pretratamiento con enzimas y de 130 % y 30 % para el combinado respectivamente.

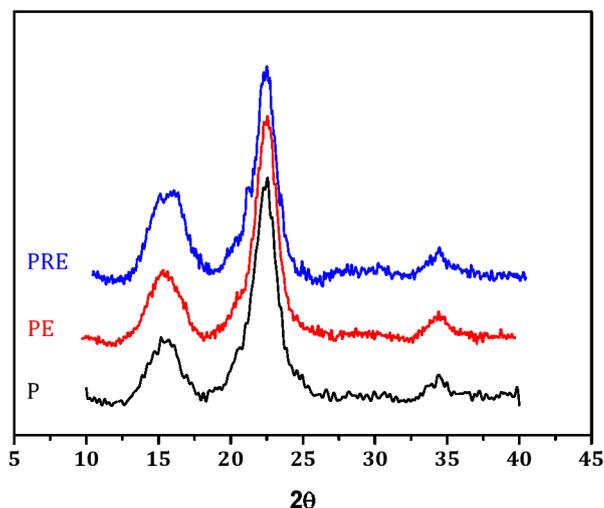
Con la aplicación de estos pretratamientos se logró disminuir el DP y aumentar paralelamente la reactividad de Fock de la pulpa, en diferentes niveles dependiendo de la incorporación o no de tratamiento mecánico. El importante aumento de reactividad observado en la pulpa tratada fue un comportamiento esperado. Engström et al. [2006] realizaron tratamiento con una endoglucanasa monocomponente y mostraron que la reactividad de Fock aumentó de 70 % a 95 %. Además compararon una pulpa tratada con enzimas con la misma pulpa sujeta a hidrólisis ácida, encontrando que para una misma  $[\eta]$ , la pulpa tratada con enzimas presentaba mayor reactividad. Concluyeron que este comportamiento no estaría correlacionado sólo con la disminución de  $[\eta]$ . Sugirieron la existencia de otro mecanismo involucrado en la mejora del *swelling* de la estructura celulósica durante el tratamiento enzimático. Respecto a este tema, Henriksson et al. [2005] supusieron que la actividad de la endoglucanasa podría conducir a un hinchamiento de la pared celular, lo que aumentaría la exposición a los solventes y reactivos de la celulosa.

En conclusión, la activación enzimática de la pulpa para disolver podría ser una alternativa atractiva para mejorar el proceso de viscosa.

### **b) Caracterización estructural**

Se analizó la estructura cristalina de las pulpas mediante DRX. En la **Figura 4.25** se observan los difractogramas de la pulpa original (P) y de las pulpas tratadas (PE y PRE). De acuerdo a la ubicación de los picos de difracción, la celulosa de las pulpas correspondería al polimorfo de celulosa I [Isogai et al. 1989, French 2014]. Además se observa que ninguno de los tratamientos modificó la estructura cristalina de la pulpa original. El máximo del pico cristalino correspondiente al plano de reflexión hkl 020 se ubica a  $2\theta \approx 22,6^\circ$ . Por otro lado los picos  $1\bar{1}0$  y 110, cuyos máximos se ubican a  $2\theta \approx 14,8^\circ$  y  $2\theta \approx 16,3^\circ$  respectivamente, se encuentran solapados en este caso

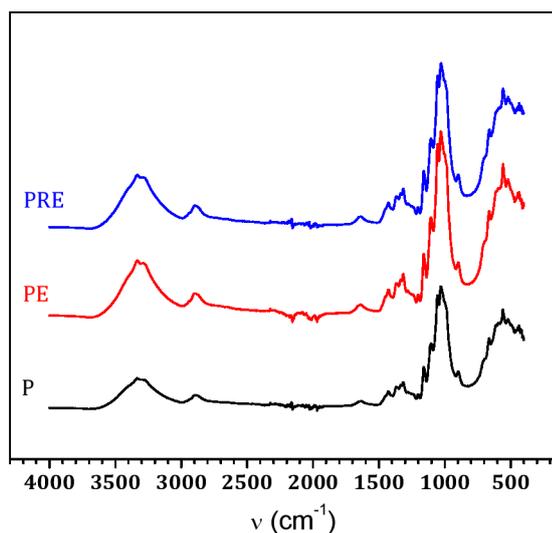
formando un único pico ensanchado a aproximadamente  $2\theta \approx 15,7^\circ$ . Finalmente el plano de reflexión 004 se ubica a  $2\theta \approx 34,4^\circ$ .



**Figura 4.25** Difractogramas de RX de la pulpa original (P), con tratamiento enzimático (PE) y con tratamiento mecánico-enzimático (PRE).

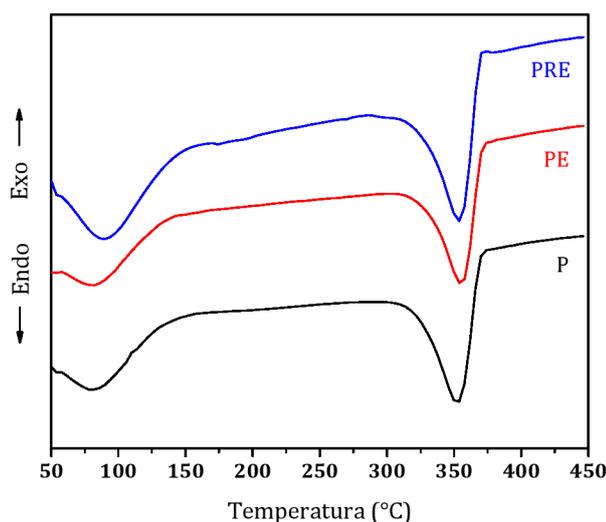
Cao & Tan [2005] también encontraron que el tratamiento de una pulpa para disolver de eucalipto con una endoglucanasa monocomponente no modificaba la estructura cristalina de la pulpa de partida, sin embargo tenía un efecto destacable sobre la cristalinidad de la celulosa. Las enzimas actuaban preferentemente sobre la fracción amorfa aumentando el índice de cristalinidad (Ic).

Se realizaron además análisis mediante FTIR-ATR de la pulpa original y de las pulpas pretratadas. En la **Figura 4.26** se muestran los espectros obtenidos, verificándose que los pretratamientos no modificaron la estructura molecular de la celulosa, la cual fue analizada anteriormente en la **Sección 4.1.1**.



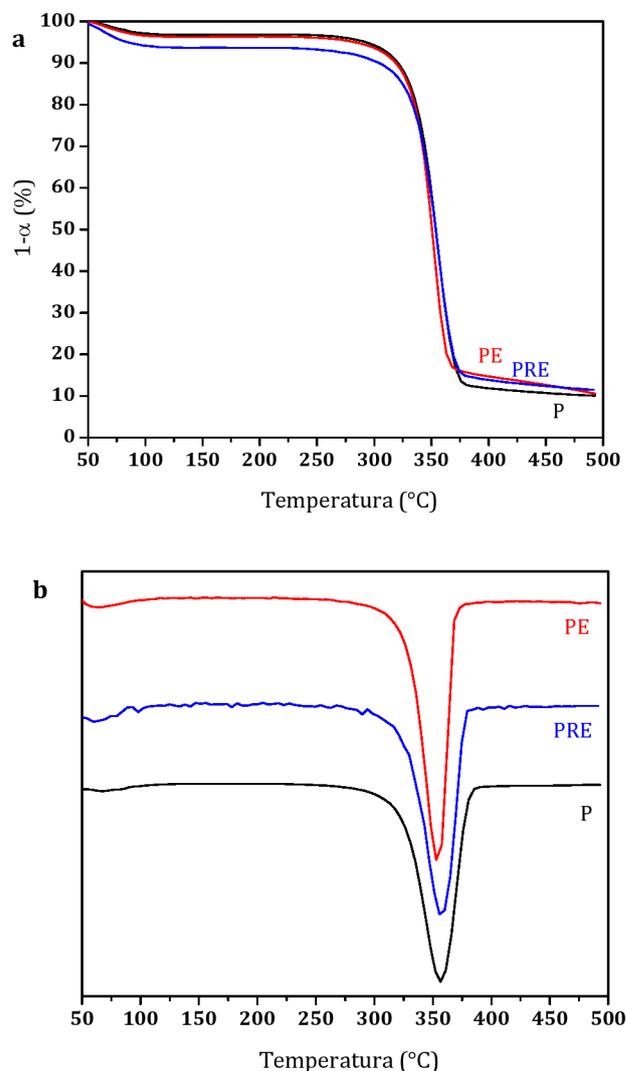
**Figura 4.26** Espectros FTIR-ATR de la pulpa original (P), con tratamiento enzimático (PE) y con tratamiento mecánico-enzimático (PRE).

A continuación en la **Figura 4.27** se muestran los termogramas obtenidos mediante DSC para los tres tipos de pulpas estudiadas. No se observa diferencia en las propiedades térmicas de las pulpas pretratadas respecto a la pulpa original. Todas las muestras presentan dos picos endotérmicos, cuyos máximos se dan aproximadamente a la misma temperatura. Alrededor de los 100 °C se puede observar el pico de evaporación de agua y aproximadamente a los 355 °C el pico de descomposición de la celulosa.



**Figura 4.27** Curvas DSC de la pulpa original (P), con tratamiento enzimático (PE) y con tratamiento mecánico-enzimático (PRE).

También se evaluaron las pulpas mediante termogravimetría. En la **Figura 4.28** se muestran las curvas de TGA y DTG normalizadas para la pulpa original y las pulpas pretratadas.



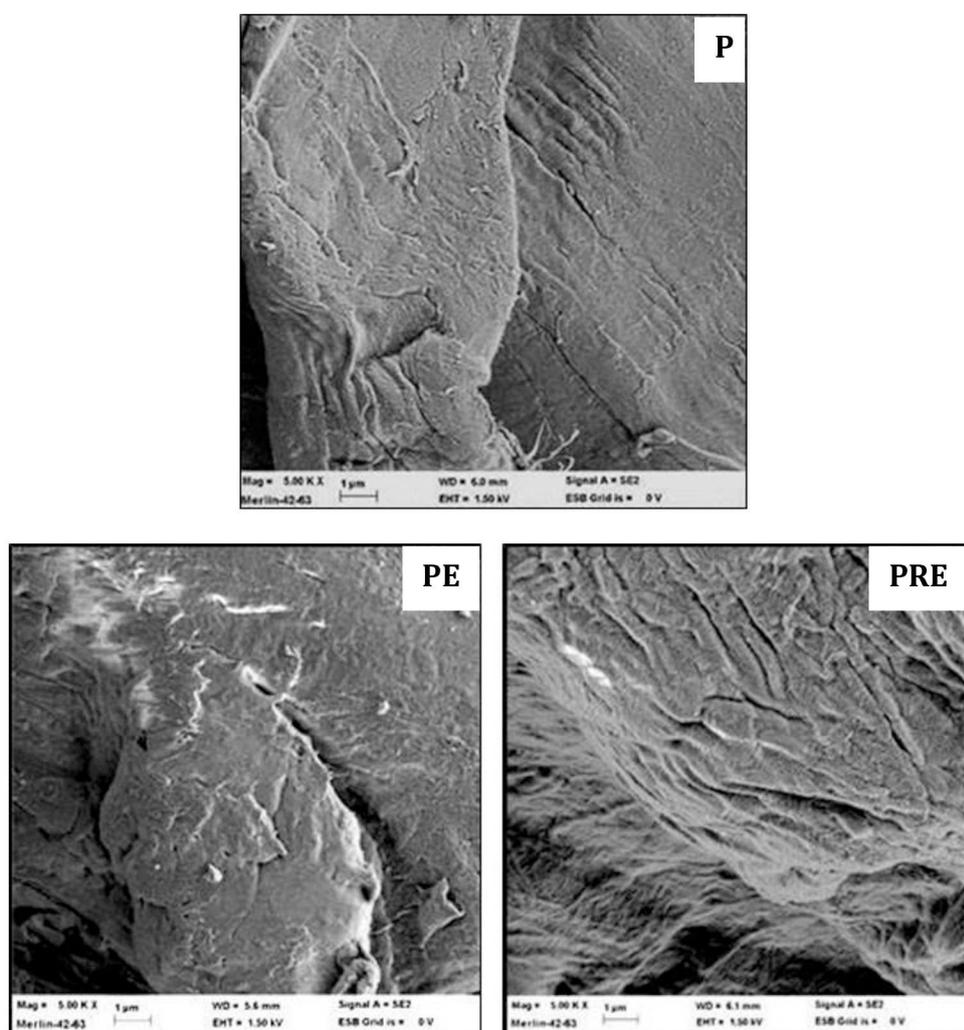
**Figura 4.28** Curvas TGA (a) y DTG (b) de la pulpa original (P), con tratamiento enzimático (PE) y con tratamiento mecánico-enzimático (PRE). Conversión fraccional  $\alpha = (m_0 - m_t)/m_0$  donde  $m_0$  y  $m_t$  son las masas a tiempo 0 y t respectivamente.

Todas las muestras presentan un comportamiento similar con dos etapas principales de pérdida de masa. La primera se observa alrededor de los 90 – 100 °C, y se relaciona a la pérdida del agua absorbida y ligada. La segunda comienza alrededor de los 320 – 350 °C y se atribuye principalmente a la descomposición térmica de la celulosa. La pulpa con pretratamiento de refino (PRE) se estabiliza, luego de la evaporación de agua, en un porcentaje de masa relativamente inferior que las pulpas P y PE. Esto se debería a

la mayor cantidad de agua que retiene esta pulpa (ver WRV **Figura 4.24**). Por otro lado el contenido de residuo de las tres pulpas es similar, aproximadamente 10 % a 500 °C.

En la **Figura 4.28b** se observa que la pulpa original presenta una temperatura de descomposición de 357 °C y las pulpas PE y PRE un valor de 355 °C. Por lo tanto, ambos pretratamientos no provocaron un cambio apreciable respecto a las propiedades térmicas de la pulpa original.

Finalmente se obtuvieron imágenes mediante SEM de las fibras celulósicas que constituyen los tres tipos de pulpa. Las muestras se secaron al aire y se molieron en molino Wiley (apertura de malla aproximadamente 400  $\mu\text{m}$ ). En la **Figura 4.29** se observa la modificación superficial de la pulpa original luego de ambos pretratamientos.



**Figura 4.29** Imágenes SEM de la pulpa original (P), con tratamiento enzimático (PE) y con tratamiento mecánico-enzimático (PRE).

En la primera imagen se observa que la superficie de la fibra de pulpa original es relativamente lisa y uniforme. En cambio después de la hidrólisis enzimática y más aún cuando se combina con refinado mecánico, la superficie adquiere un aspecto áspero con numerosos surcos y grietas.

Por lo tanto se puede concluir que los pretratamientos realizados a la pulpa para disolver de eucalipto mostraron un efecto positivo, permitiendo el mejoramiento de la accesibilidad y reactividad sin afectar otras propiedades, como ser la estructura cristalina y la estabilidad térmica de la celulosa.

#### 4.2.2. Evaluación de las viscosas obtenidas a partir de la pulpa original y las pulpas pretratadas

Se prepararon viscosas utilizando las tres pulpas caracterizadas en la sección anterior. La codificación de las soluciones de viscosa se visualiza en la **Tabla 4.16**, la misma hace referencia al tipo de pulpa utilizada, si posee o no envejecimiento, y el dosaje de CS<sub>2</sub> aplicado.

**Tabla 4.16** Codificación de las soluciones de viscosa.

Código	Pretratamientos y etapas de procesamiento en la pulpa			
	Refino	Enzima	Envejecimiento	Sulfidación (%)
P-e-25	-	-	SI	25
PE-se-25	-	SI	-	25
PRE-se-25	SI	SI	-	25
PE-e-25	-	SI	SI	25
PRE-e-25	SI	SI	SI	25
PE-se-15	-	SI	-	15
PRE-se-15	SI	SI	-	15
PE-e-15	-	SI	SI	15
PRE-e-15	SI	SI	SI	15

La calidad de las viscosas se evaluó a partir del contenido de celulosa y álcali total, contenido de sulfuro de carbono total y de subproductos, fuerza iónica, grado de sustitución, viscosidad intrínseca del film de celulosa regenerada y su DP. Los parámetros fisicoquímicos de las soluciones de viscosa preparadas con 15 y 25 % de CS<sub>2</sub> se muestran en la **Tabla 4.17**.

**Tabla 4.17** Parámetros básicos de las soluciones de viscosa: contenido de celulosa, contenido total de álcali y CS<sub>2</sub>, contenido de CS<sub>2</sub> de subproductos y grado de sustitución.

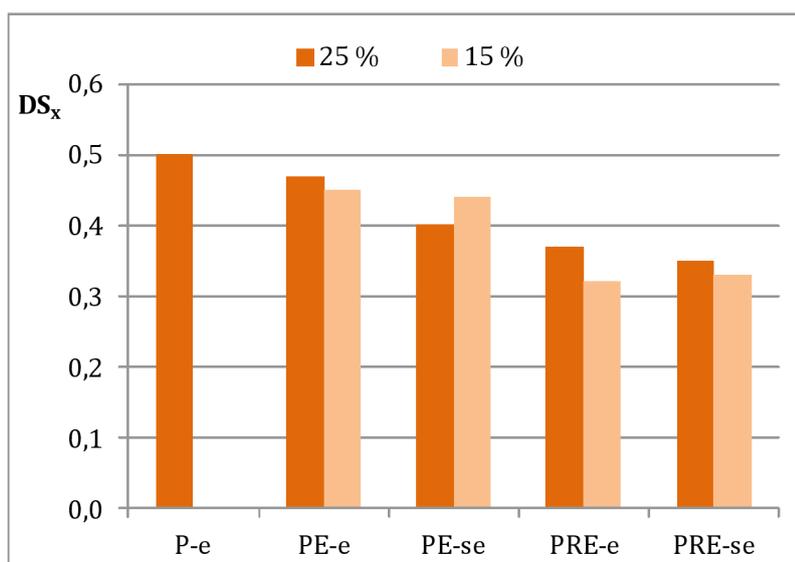
Viscosa	C %	NaOH <sub>T</sub> mol/l	CS <sub>2</sub> <sub>T</sub> mol/l	CS <sub>2</sub> <sub>subp</sub> mol/l	DS <sub>x</sub>
P-e-25	6,0	1,96	0,38	0,19	0,50
PE-se-25	5,6	2,17	0,37	0,22	0,40
PRE-se-25	5,4	1,96	0,24	0,12	0,35
PE-e-25	5,6	2,12	0,36	0,19	0,47
PRE-e-25	5,0	2,04	0,29	0,18	0,37
PE-se-15	5,8	2,62	0,36	0,19	0,44
PRE-se-15	4,7	2,73	0,26	0,16	0,33
PE-e-15	5,4	2,52	0,34	0,19	0,45
PRE-e-15	5,3	2,60	0,22	0,11	0,32

La viscosa de referencia P-e-25 preparada a partir de la pulpa original presentó los mayores contenidos de celulosa y de CS<sub>2</sub> total. Sin embargo, las demás soluciones producidas a partir de ambas pulpas pretratadas, presentaron menores concentraciones de celulosa respecto al valor nominal de 6 % prefijado en el protocolo de preparación. Esto podría deberse a pérdidas de material celulósico durante las etapas de mercerización y prensado del AC, y filtrado de la viscosa (este último paso involucra celulosa insoluble sin derivatizar). Estas pérdidas parecieran depender principalmente del grado de pretratamiento sobre la pulpa original. Por ejemplo las viscosas preparadas con la pulpa PRE tuvieron alrededor de un 0,6 – 1,3 % de pérdida de celulosa en la solución final obtenida. Particularmente esta pulpa con tratamiento mecánico-enzimático tuvo altos valores de β y γ celulosa (ver **Tabla 4.15**) que corresponden a fracciones de celulosa degradada y hemicelulosas, fácilmente solubles en soluciones alcalinas como por ejemplo el NaOH 18 % m/v que se utilizó aquí en la mercerización.

Por lo tanto los contenidos de celulosa informados en esta tabla constituyen valores efectivos de concentración.

La **Tabla 4.17** muestra también que la concentración de álcali total ( $\text{NaOH}_T$ ) fue aproximadamente de 1,96 a 2,17 mol/l para las viscosas preparadas con un dosaje de  $\text{CS}_2$  de 25 % mientras que para las viscosas con menor dosaje, la concentración de álcali se incrementó a valores de 2,52 a 2,73 mol/l. Esto concuerda con el método de preparación a distintos dosajes de  $\text{CS}_2$ , en donde las cantidades de reactivos varían con el objetivo de obtener un 6 % de celulosa nominal en dicha solución.

En la **Figura 4.30** se muestra que todas las viscosas producidas con las pulpas pretratadas presentaron grados de sustitución ( $\text{DS}_x$ ) inferiores respecto a la viscosa de referencia, probablemente debido a las diferentes características químicas que existen entre las pulpas.



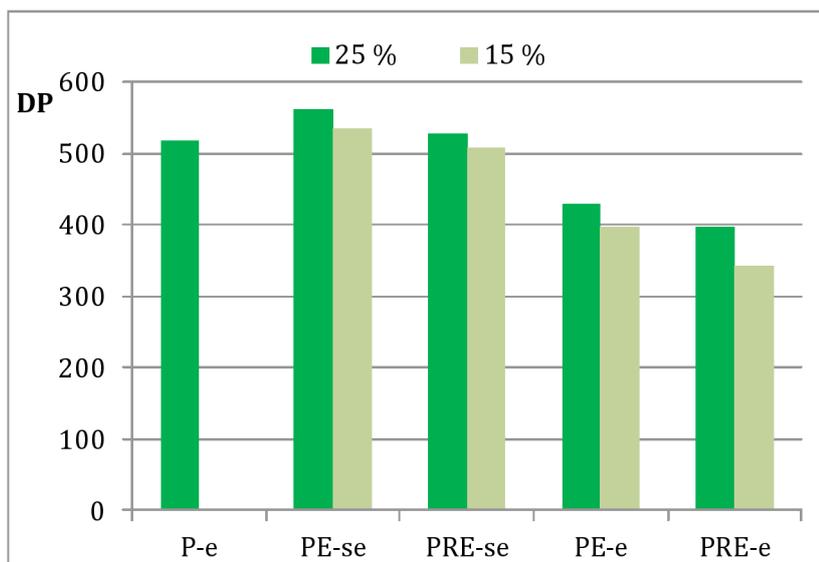
**Figura 4.30** Grado de sustitución de soluciones de viscosas preparadas a partir de distintos tipos de pulpa y dosajes de  $\text{CS}_2$ .

Este resultado pareciera ser contrario a la respuesta esperada en cuanto al grado de sustitución, debido a que se suponía que el pretratamiento enzimático conduciría a una materia prima más reactiva, y con ello una viscosa con mayor  $\text{DS}_x$ . Östberg et al. [2013] observaron este mismo comportamiento en viscosas preparadas a partir de una pulpa para disolver de pino/picea tratada enzimáticamente. Estos autores encontraron que el grado de sustitución había aumentado relativamente poco cuando el dosaje de  $\text{CS}_2$

se incrementaba de 43 % a 53 %. Sin embargo, al producir viscosas con la pulpa tratada con endoglucanasa, obtenían menores valores de  $DS_x$ .

Por otro lado, se observa aquí que las viscosas preparadas con la pulpa PRE que tuvo la mayor reactividad de Fock de 90 % (**Figura 4.24**), poseen los menores contenidos de  $S_2C$  total y de subproductos y en consecuencia, los  $DS_x$  más bajos (**Tabla 4.17**). En este caso, posiblemente el nivel de esterificación de la pulpa PRE durante la etapa de sulfidación (que involucra la reacción heterogénea entre el  $CS_2$  y el AC) haya sido mayor que en la pulpa original, debido a que, como se mencionó anteriormente, ambos pretratamientos proporcionan una estructura celulósica más accesible a los reactivos. Sin embargo, el grado de sustitución, determinado luego de 7 días de maduración, fue menor en esta viscosa preparada con la pulpa pretratada. Aparentemente los distintos tipos de reacciones que ocurren durante la maduración (**Figura 2.14** en Capítulo 2) condujeron a una redistribución de los grupos xantato [Schwaighofer et al. 2010] diferente en este tipo de estructura celulósica, comparado con la estructura de la pulpa original, reflejándose así diferentes valores finales de  $DS_x$ .

A continuación en la **Figura 4.31** se muestra el grado de polimerización de los *films* de celulosa regenerada obtenidos a partir de las nueve viscosas estudiadas. Aquellos correspondientes a las viscosas con envejecimiento de las pulpas pretratadas (PE-e y PRE-e) tienen menor DP respecto al obtenido de la viscosa de referencia (P-e). Estos resultados son coherentes con las características de las pulpas de partida que poseen valores de DP de 759, 620 y 993 respectivamente (**Tabla 4.15**).



**Figura 4.31** Grado de polimerización de los *films* de celulosa regenerada a partir de viscosas preparadas con distintos tipos de pulpa y dosajes de CS<sub>2</sub>.

Por otro lado se observa que el *film* de la viscosa preparada con la pulpa PE sin envejecimiento y con 25 % de CS<sub>2</sub> (Pe-se-25) presenta mayor DP que el de la viscosa de referencia. En este caso la disminución del DP de la pulpa original mercerizada y envejecida es mayor que la obtenida en la PE mercerizada. Además si se comparan los pares de viscosas preparadas en las mismas condiciones pero a diferentes dosajes de CS<sub>2</sub>, se observa que el DP es menor para aquellas dosificadas al 15 %. Esto se debería a una mayor hidrólisis alcalina durante la maduración, como consecuencia del mayor contenido de álcali total presente en esas soluciones (2,52 – 2,73 mol/l).

Si se analizan comparativamente las viscosas P-e-25 y PE-se-25, se observa que la primera posee envejecimiento de 48 hs y un DP de 519 mientras que la segunda solo incluye tratamiento enzimático y tiene un DP de 562. En este caso se puede concluir dos aspectos: (i) en general el envejecimiento reduce el DP más eficientemente que el tratamiento enzimático en alrededor de un 8,3 % y (ii) la ventaja del tratamiento enzimático (3 hs de hidrólisis) lleva a que el largo tiempo (48 hs) de la etapa de envejecimiento pueda acortarse considerablemente ya que se puede obtener aproximadamente el mismo nivel de DP.

Por otro lado es claro que el reducido grado de polimerización obtenido en las viscosas PRE-e-15 (DP = 342) y PE-e-15 (DP = 397) implica que el envejecimiento sumado al tratamiento mecánico-enzimático y/o enzimático produce soluciones con

cadena de celulosa más cortas que aquellas soluciones preparadas con la misma pulpa pero sin envejecimiento, es decir las viscosas PRE-se-15 ( $DP = 509$ ) y PE-se-15 ( $DP = 536$ ). Un análisis análogo también se puede realizar comparando los mismos tipos de viscosas pero dosificadas al 25 % de  $CS_2$ . Dicho esto, se puede señalar que en la práctica probablemente estas soluciones (las que incluyen envejecimiento de las pulpas pretratadas) no sean suficientemente apropiadas para la obtención de productos de celulosa regenerada con aceptables propiedades mecánicas.

Finalmente la solución PE-se-15 merece especial consideración en este análisis de propiedades. Esta viscosa presenta mejoras desde el punto de vista ambiental y técnico referidas al relativo bajo dosaje de  $CS_2$  utilizado y al menor tiempo de preparación global que se logra eliminando la etapa de envejecimiento en el proceso. Sumado a esto, esta viscosa presenta propiedades adecuadas para su posterior procesamiento, es decir un  $DP = 536$ ,  $DS_x = 0,44$  y un valor de viscosidad aparente de  $1,68 \text{ Pa s}$ , las cuales son próximas al de la viscosa de referencia ( $DP = 519$ ,  $DS_x = 0,50$ ,  $\eta_p = 1,54 \text{ Pa s}$ , ver **Tabla 4.19** para esta última propiedad). Sin embargo, su preparación requiere una mayor concentración de NaOH respecto a la viscosa de referencia en aproximadamente un 34 %, lo cual debe ser considerado en este caso como una desventaja.

#### 4.2.3. Estudio reológico de las soluciones de xantato de celulosa

##### a) Análisis de la viscosa de referencia obtenida a partir de la pulpa original

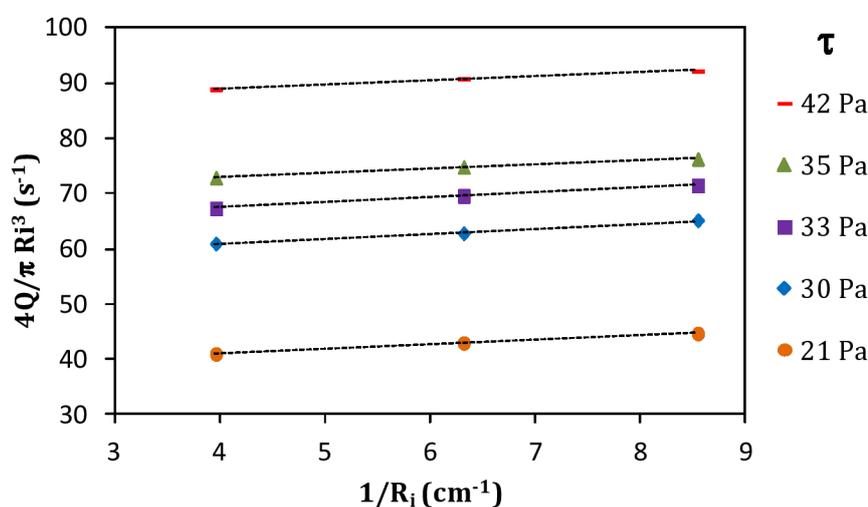
Se estudiaron las propiedades de flujo de corte en estado estacionario de la solución de viscosa de referencia (P-e-25), la cual se preparó con pulpa para disolver de eucalipto lográndose una solución con 6,0 % de celulosa y  $DS_x = 0,50$ . El film de celulosa regenerada, obtenido a partir de dicha viscosa, presentó valores de viscosidad intrínseca y grado de polimerización de 218 ml/g y 519 respectivamente (**Tabla 4.17, Figuras 4.30 y 4.31**).

##### Fenómeno de deslizamiento aparente en la pared del capilar

Se investigó el flujo de la solución en viscosímetros con diferente radio capilar para evaluar el posible efecto de deslizamiento (*slip*) generado en las paredes del

capilar, lo cual afectaría en cierta medida el valor real de caudal  $Q$  determinado durante las mediciones experimentales.

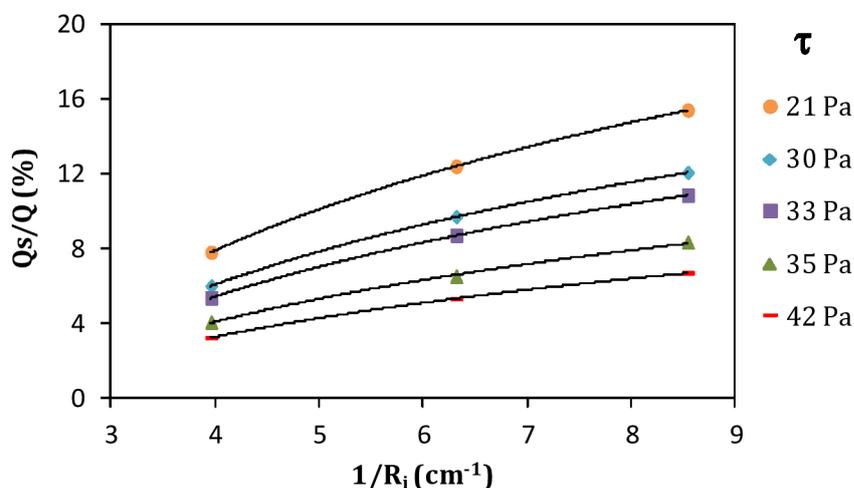
El fenómeno de deslizamiento aparente se cuantifica en términos de la velocidad de deslizamiento  $V_s$ . Esto se logra mediante el ajuste lineal de la gráfica de  $4Q/\pi R_i^3$  en función de  $1/R_i$  para valores constantes de tensión de corte y diferentes valores de radio capilar  $R_i$ . En la **Figura 4.32** se muestran los datos para 5 valores de tensión corte. La linealidad de los datos experimentales indica que la velocidad de deslizamiento (es decir, la pendiente de las rectas según **Ec. 2.8** del Capítulo 2) es independiente del radio del tubo capilar, lo cual apoya la hipótesis de capa deslizante delgada para la evaluación del *slip* [Mooney 1931].



**Figura 4.32** Evaluación de la velocidad de deslizamiento a partir de la pendiente del flujo total en función de la inversa del radio capilar para la viscosa de referencia P-e-25 a valores constantes de tensión de corte.

En esta figura se observa que la pendiente de las rectas es pequeña y aproximadamente la misma para las diferentes tensiones de corte mostradas. En este sentido se puede decir que  $V_s$  no tiene una contribución destacable en las mediciones experimentales y que además la misma se mantiene aproximadamente constante a diferentes tensiones de corte. A partir de los datos experimentales se obtuvo un valor promedio de  $V_s \approx 0,2$  cm/s, el cual es inferior por ejemplo a los valores de  $0,2 - 1$  cm/s reportados en la bibliografía para soluciones de poliacrilamida y carboximetilcelulosa [Metzner et al. 1979, Cohen & Metzner 1985].

Luego a partir de los datos de velocidad de deslizamiento se calculó el flujo de deslizamiento asociado  $Q_s = \pi R^2 V_s$ . En la **Figura 4.33** se visualiza la contribución porcentual del flujo de deslizamiento al flujo total.



**Figura 4.33** Contribución porcentual del flujo de deslizamiento al flujo total en función de la inversa del radio capilar para la viscosa de referencia P-e-25 a valores constantes de tensión de corte.

La contribución de deslizamiento al flujo total a un determinado radio capilar disminuye con el aumento de la tensión de corte, por lo que este incremento sería más importante a bajos niveles de tensión. Además se observa el aumento de  $Q_s/Q$  con la disminución del radio capilar, por lo que el deslizamiento aparente sería más notorio en canales de flujo más pequeños.

Los viscosímetros capilares de vidrio son dispositivos simples, económicos y ampliamente utilizados. Por ello, se ha estudiado la química superficial de los grupos silanoles  $-\text{SiOH}$  (presentes en la interfaz sólido-líquido de la pared capilar) cuando se efectúan flujos de diferentes tipos de soluciones a través del mismo. Estos grupos se comportan como ácidos débiles, donde la disociación de los  $\text{H}^+$  genera una interfaz cargada negativamente. Berli et al. [2003] propusieron un modelo teórico que relaciona el potencial zeta superficial de capilares de sílice con diferentes tipos de fluidos (sales y soluciones *buffer*). Los autores encontraron que el valor absoluto del potencial aumenta a medida que se incrementa el pH en el caso de utilizar una solución salina de  $\text{KNO}_3$ . Por lo tanto, en el caso del flujo de solución de viscosa, la cual posee un  $\text{pH} \approx 10$ , los efectos de deslizamiento aparente podrían ser atribuidos a interacciones repulsivas entre los

grupos xantato de la viscosa y estos grupos  $-\text{SiO}^-$  presentes en la pared capilar de vidrio.

Además de lo dicho anteriormente, se sabe que el análisis del deslizamiento aparente requiere de un programa experimental completo libre de cualquier efecto que pueda perjudicar la detección y cuantificación del fenómeno. Se conocen varias dificultades que pueden estar presentes en la interpretación de datos, tales como adsorción superficial de polímero, degradación del mismo, taponamiento, variaciones de temperatura, entre otras [Cohen & Metzner 1985].

Otro aspecto importante a considerar en la viscosimetría capilar, es el fenómeno de “efectos finales”, el cual puede conducir a resultados erróneos cuando la relación entre la longitud y el diámetro interior del tubo capilar es baja. Se ha sugerido que cuando la relación  $L/2R$  es suficientemente alta, los efectos de entrada (cambios de energía cinética que conducen a una caída de presión) son insignificantes [Bagley 1957]. En este trabajo se utilizaron viscosímetros capilares con una relación  $L/2R \approx 20 - 40$  por lo que se consideraron despreciables dichos efectos.

A partir de los resultados y conclusiones obtenidas de este análisis, se continuó efectuando las mediciones experimentales de viscosidad aparente utilizando el viscosímetro de mayor radio capilar y se despreció la contribución del *slip* debido a que el mismo fue inferior al 10 % para este radio capilar en particular (**Figura 4.33**). Además el objetivo del estudio reológico desarrollado en este trabajo, consistió en evaluaciones respecto a la microestructura presente en las soluciones de viscosa mediante estimaciones cualitativas de parámetros reológicos y electrocinéticos.

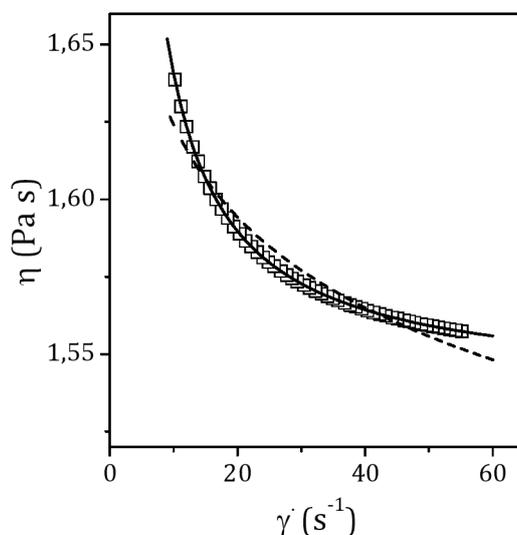
#### Influencia de la temperatura y la concentración de celulosa

Se realizó un estudio de la solución de referencia a diferentes temperaturas y concentraciones de celulosa. Estos resultados fueron útiles para establecer aspectos reológicos relevantes de esta solución cuando la concentración de xantato de celulosa se encuentra por debajo de la concentración crítica de superposición de cadenas, es decir  $C_x < C_x^*$ .

A partir de la solución inicial de viscosa se prepararon distintas diluciones utilizando NaOH 6 % m/v como solvente. Se obtuvieron 5 soluciones con las siguientes concentraciones: 2,1 %, 3,0 %, 4,1 %, 4,9 % y 6,0 %, las cuales se codificaron 2 %, 3 %, 4 %, 5 % y 6 %, respectivamente.

4 %, 5 % y 6 % respectivamente. A continuación se realizaron las mediciones experimentales de estas soluciones a las siguientes temperaturas: 8 °C, 12 °C, 16 °C, 20 °C, 24 °C y 28 °C.

En la **Figura 4.34** se observa la viscosidad de corte de P-e-25 en función de la velocidad de corte a 20 °C y a una concentración de celulosa de 6 %, tal como se obtuvo a partir del viscosímetro capilar gravitatorio y las ecuaciones teóricas asociadas (ver **Anexo 1**).



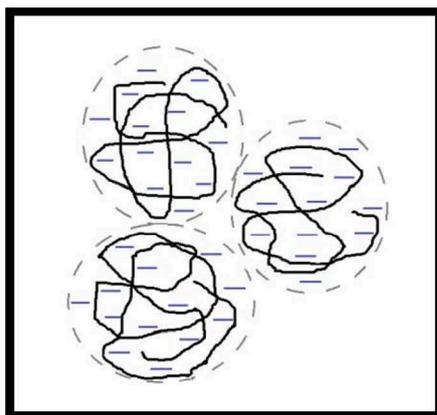
**Figura 4.34** Datos experimentales de viscosidad de corte (□) para la referencia P-e-25 con 6 % de celulosa y 20 °C. Los modelos de Bingham (línea continua) y Ley de potencia (línea de trazos) se utilizan como curvas de ajuste.

Los datos experimentales se ajustaron a través del modelo Ley de potencia con un coeficiente de correlación  $R^2 \approx 0,952$  dando  $n \approx 0,973$  y  $k \approx 1,727 \text{ Pa s}^n$ . Aunque el valor de  $R^2$  es aceptable, también se puede visualizar en esta figura que este modelo cruza dos veces la línea de datos experimentales, lo que indicaría un ajuste bastante inconsistente. Además, el índice  $n$  es relativamente alto. Por lo tanto a velocidades de corte bajas la predicción del modelo se ve afectada por la singularidad no física  $\eta \rightarrow \infty$ . En este rango de  $\dot{\gamma}$  el modelo Ley de potencia representa una propensión demasiado lenta para la respuesta de elevada viscosidad dada por la muestra. Por otro lado, a altas velocidades de corte la predicción del modelo parece ser demasiado pseudoplástico contra la tendencia asintótica de los datos experimentales hacia una viscosidad de corte constante. Para superar estas dificultades y visualizar la tendencia asintótica observada,

el procedimiento de ajuste también se llevó a cabo con el modelo de Bingham (**Figura 4.34**). En este caso, el coeficiente de correlación fue  $R^2 \approx 0,999$  lo que indica que el flujo de corte de la viscosa de referencia a 20 °C y con  $C = 6 \%$  puede ser bien caracterizado por dos parámetros reológicos, la viscosidad plástica  $\eta_p$  y la tensión umbral de corte  $\tau_y$ . Para viscosas con concentraciones de celulosa superiores a 6 %, un comportamiento de flujo diferente fue encontrado previamente por Hopkins & Whatley [1962]. Estos autores estudiaron reológicamente cuatro muestras de viscosa en el rango de  $9 < C < 16 \%$  a 20 °C para  $30 < \dot{\gamma} < 3000 \text{ s}^{-1}$ . Aquí los datos experimentales de  $\eta$  vs.  $\dot{\gamma}$  se ajustaron bien mediante el modelo Ley de potencia dando  $0,267 < n < 0,276$  y  $1,186 < k < 4750 \text{ Pa s}^n$  cuando el DP del álcali celulosa se mantenía constante en 725. Probablemente ocurra un cambio reológico de la solución de viscosa si los valores de  $C$  superan el 6 % acompañado además de un valor relativamente alto de DP. De hecho, en estas condiciones las cadenas de celulosa pueden formar eficazmente una red entrecruzada con una significativa respuesta pseudoplástica (valores de  $n$  inferiores a 0,6, como se encuentran en Hopkins & Whatley [1962]). Es entonces evidente que para la viscosa P-e-25 con  $C = 6 \%$ ,  $DP = 519$  y  $C_x = 7,4 \%$  (ver más adelante **Tabla 4.20** para  $C_x$ ) la concentración crítica  $C_x^*$  es el parámetro de control que indica un cambio en los regímenes de interacción de cadena.

Luego se mostrará que efectivamente  $C_x^*$  está en el rango de 6,3 a 8,8 % para las soluciones de viscosa estudiadas aquí, y que por lo tanto los resultados reológicos están indicando que estas soluciones son suspensiones de partículas hidratadas cerca del régimen de superposición de cadena, es decir sin la formación de una red eficaz todavía.

El modelo de Bingham se aplica generalmente a suspensiones con configuraciones moleculares del tipo de partículas esféricas. Los resultados obtenidos sugieren que la disolución de la cadena de celulosa en la solución de viscosa podría tener una estructura relativamente abierta y muy hidratada debido a los grupos xantato con contra iones  $\text{Na}^+$  sumando a ello el agua ligada vía enlaces puente de hidrógeno. En la **Figura 4.35** se esquematiza la posible estructura molecular de las cadenas de celulosa presentes en la solución de viscosa como un dominio cadena-partícula esférica.



**Figura 4.35** Posible dominio cadena-partícula presente en la solución de viscosa.

Anteriormente Tait et al. [1950] encontraron, de acuerdo a sus datos experimentales, que la estructura molecular de una solución diluida de viscosa no se ajustaba adecuadamente al tipo de estructura *rods* (bastones) sino que sería más apropiado asignarle una estructura de cadena semejante a una *random coil* con simetría esférica.

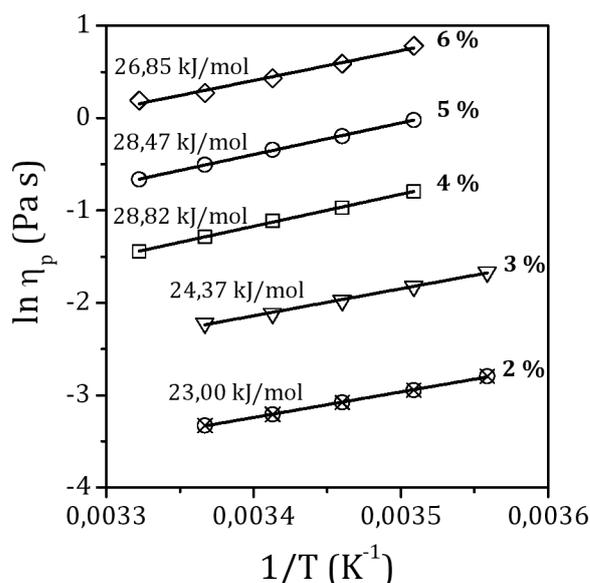
Este estudio reológico de la viscosa de referencia P-e-25 a diferentes concentraciones de celulosa y temperaturas también tuvo el propósito de validar la discusión anterior sobre el uso de los modelos de Ley de potencia y Bingham. La **Tabla 4.18** muestra los valores de los parámetros reológicos de ambos modelos obtenidos a partir de la respuesta  $\eta$  vs.  $\dot{\gamma}$  para las soluciones con C de 4 – 6 % y 2 – 3 % en los rangos de temperatura de 12 – 28 °C y 8 – 24 °C respectivamente. El ajuste de Bingham generó un coeficiente de correlación  $R^2 \approx 0,99$  mayor que el del modelo Ley de potencia  $R^2 \approx 0,95$ . Nuevamente se concluye que el mejor ajuste de la función de viscosidad de corte entre 12 y 28 °C es a través del modelo Bingham, debido a que el modelo Ley de Potencia arrojó valores  $n$  que fueron nuevamente demasiado altos y cercanos a la unidad, lo que indicaría que las curvas de ajuste estarían cruzando dos veces la línea experimental (**Figura 4.34**).

**Tabla 4.18** Parámetros obtenidos con ambos modelos reológicos de la solución de viscosa de referencia P-e-25 evaluada a distintas concentraciones de celulosa y temperaturas.

Dilución	Temperatura	Parámetros reológicos			
		Bingham		Ley de potencia	
		$\eta_p$	$\tau_y$	k	n
	°C	Pa s	Pa	Pa s <sup>n</sup>	
C = 6 % I = 2,53 mol/l	28	1,208	0,391	1,267	0,990
	24	1,312	0,954	1,468	0,975
	20	1,539	1,016	1,727	0,973
	16	1,799	1,103	2,030	0,971
	12	2,188	1,122	2,460	0,970
C = 5 % I = 2,46 mol/l	28	0,515	2,290	0,714	0,939
	24	0,603	2,083	0,805	0,945
	20	0,708	0,750	0,783	0,980
	16	0,822	1,076	0,946	0,972
	12	0,979	1,159	1,132	0,969
C = 4 % I = 2,38 mol/l	28	0,236	3,373	0,405	0,913
	24	0,276	1,001	0,322	0,974
	20	0,328	0,551	0,357	0,986
	16	0,379	1,198	0,452	0,969
	12	0,452	0,992	0,520	0,975
C = 3 % I = 2,30 mol/l	24	0,108	0,096	0,111	0,996
	20	0,121	0,588	0,142	0,974
	16	0,138	0,650	0,165	0,972
	12	0,162	0,592	0,190	0,973
	8	0,189	0,646	0,222	0,972
C = 2 % I = 2,23 mol/l	24	0,036	0,440	0,043	0,976
	20	0,040	1,012	0,060	0,945
	16	0,046	0,644	0,059	0,964
	12	0,053	0,736	0,070	0,960
	8	0,061	0,670	0,078	0,964

En la **Tabla 4.18** se observa el aumento de la viscosidad de corte a medida que se reduce la temperatura y/o se aumenta la concentración de celulosa. En general para los líquidos, la viscosidad disminuye con el aumento de la temperatura debido a que las moléculas comienzan a separarse poco a poco (expansión térmica), al hacer esto, pueden circular más libremente reduciendo la "fricción" entre ellas, esta fricción es precisamente la viscosidad de los fluidos. Por otro lado, una menor concentración de celulosa y por ende una mayor concentración de disolvente también reduce la viscosidad debido a que el solvente interactúa en mayor medida con los grupos xantato de la cadena polimérica disminuyendo la repulsión entre los mismos debido al efecto "pantalla" de los electrolitos sobre las cargas [Tait et al. 1950].

Una forma común de analizar el efecto de la temperatura y la concentración en la viscosidad de una solución de celulosa es utilizando la ecuación de Arrhenius  $\eta_p = Ae^{-E/RT}$  donde  $\eta_p$  es la viscosidad plástica,  $A$  es una constante que indica la frecuencia de colisión,  $E$  es la energía de activación del flujo viscoso y  $T$  es la temperatura absoluta. Esta ecuación se puede usar para medir la probabilidad de movilidad de las moléculas pequeñas de disolvente en torno a sus vecinos a una temperatura dada, lo que también implica que un incremento del valor  $E$  disminuye esta probabilidad dando una mayor viscosidad de disolvente. La energía de activación generalmente se deduce de la pendiente de la gráfica de  $\ln \eta_p$  vs.  $1/T$ . Las rectas de Arrhenius para las soluciones de la referencia P-e-25 a diversas concentraciones se visualizan en la **Figura 4.36**. Los datos experimentales se ajustaron con una precisión adecuada, siendo  $R^2 > 0,98$ .



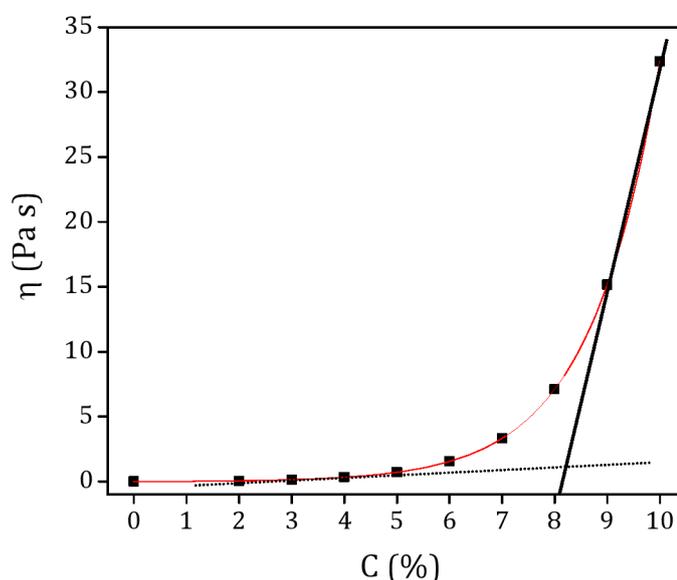
**Figura 4.36** Viscosidad plástica de la referencia P-e-25 en función de la inversa de la temperatura absoluta para diferentes concentraciones de celulosa (%). Las líneas continuas se refieren al ajuste lineal que proporcionan los valores de energía de activación (kJ/mol) y los siguientes valores de frecuencia de colisión: ( $\diamond$ )  $25,6 \cdot 10^{-6}$  Pa s, ( $\circ$ )  $5,9 \cdot 10^{-6}$  Pa s, ( $\square$ )  $2,4 \cdot 10^{-6}$  Pa s, ( $\nabla$ )  $5,5 \cdot 10^{-6}$  Pa s y ( $\otimes$ )  $3,2 \cdot 10^{-6}$  Pa s.

Particularmente se obtuvieron los mejores ajustes para  $C = 2$  y  $3 \%$  con  $R^2 \approx 0,999$ , mientras que para  $C = 6 \%$  la respuesta lineal esperada fue inferior con  $R^2 \approx 0,987$ . Se puede concluir que las partículas hidratadas de xantato de celulosa no cambian significativamente dentro del rango de temperatura utilizado aquí, principalmente para el intervalo de menor concentración, donde las interacciones entre partículas son más débiles debido a la mayor distancia entre las mismas. Además estos resultados son consistentes con el inicio del cambio fenomenológico esperado en la microestructura macromolecular a medida que  $C$  se acerca al valor de la concentración crítica. De hecho para  $C = 6 \%$ , en la **Tabla 4.20** se proporciona un  $C_x = 7,4 \%$  que está cercano a  $C_x^* = 8,8 \%$ .

Se intentó obtener soluciones de viscosa con  $C > 6 \%$  pero, aplicando el método de preparación establecido en este trabajo, no se logró una solución óptima para que pueda fluir en el viscosímetro capilar bajo la acción de la presión atmosférica solamente. Cabe mencionar aquí, que Hopkins & Whatley [1962] midieron la viscosidad con un equipo conectado a  $N_2$  gaseoso de modo de establecer una presión determinada para que las soluciones de viscosa puedan fluir a través del capilar. Además ellos lograron

preparar viscosa con concentración de celulosa entre 9 – 16 % aplicando un dosaje de 45 % de CS<sub>2</sub>, bastante superior al 25 % aplicado aquí. Posiblemente en este caso, la excesiva carga de reactivo facilitó un grado de sustitución mucho mayor, lo que permitiría disolver relativamente mejor el xantato de celulosa y por ende preparar soluciones con elevadas concentraciones de celulosa.

En la **Figura 4.37** se visualiza la dependencia de la viscosidad plástica extrapolada a concentraciones de celulosa de 7 a 10 %, a partir del ajuste de la curva con los datos experimentales de 2 a 6 % de celulosa. Además se incluyó el dato de la viscosidad del solvente.



**Figura 4.37** Viscosidad plástica de la referencia P-e-25 en función de la concentración de celulosa determinada a 20 °C.

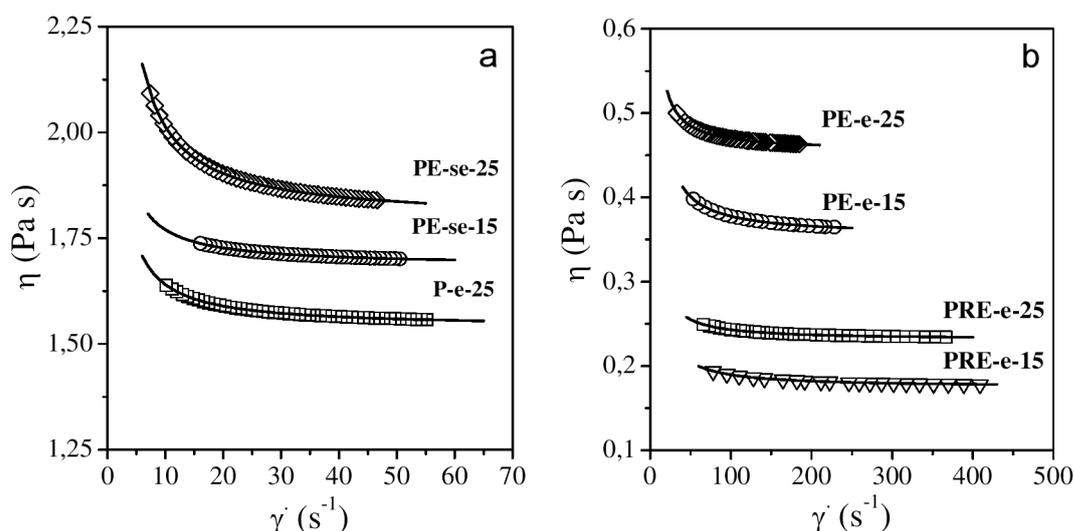
A partir de las tangentes trazadas que se observan en la **Figura 4.37**, se pudo realizar mediante un *scaling law* una estimación aproximada de la concentración crítica que exhibiría la solución de viscosa de referencia. La misma se estableció aproximadamente a partir de un valor de 8 %; lo cual coincide con el análisis realizado mediante la evaluación de los parámetros electrocinéticos que se describe al final del ítem **b** a continuación.

## b) Análisis de las viscosas obtenidas a partir de las pulpas pretratadas

### Propiedades reológicas

Para el estudio de estas soluciones de viscosa se utilizó el viscosímetro C, que posee el mayor radio capilar (**Tabla 3.2**), y la temperatura de trabajo se fijó en 20 °C. Las características fisicoquímicas de estas soluciones se detallaron anteriormente en la **Sección 4.2.2**.

En la **Figura 4.38** se muestra la respuesta  $\eta$  vs.  $\dot{\gamma}$  para siete de las nueve viscosas estudiadas. El ajuste de estos datos experimentales con  $\eta = \eta_p + \tau_y/\dot{\gamma}$  genera un coeficiente de correlación  $R^2 > 0,99$ , lo cual indica que estas viscosas responden al modelo de Bingham demostrando la consistencia entre modelo y experimentos.



**Figura 4.38** Viscosidad de corte en función de la velocidad de corte para soluciones de viscosa obtenidas a partir de pulpa original, con tratamiento enzimático y mecánico-enzimático. Las líneas continuas son los ajustes del modelo de Bingham de los datos experimentales (símbolos).

La tendencia de los resultados obtenidos en cuanto a viscosidad es consistente. En la **Figura 4.38a**, las viscosas sin envejecimiento PE-se-25 y PE-se-15 presentaron mayores  $\eta_p$  respecto a la referencia P-e-25 que si tiene envejecimiento. Aquí se puede señalar que el efecto enzimático sobre el DP es menor que el efecto del envejecimiento y por lo tanto sobre  $\eta_p$ , validando la discusión anterior (**Sección 4.2.2**) pero en este caso a partir de los valores de viscosidad plástica. Además la **Figura 4.38b** muestra el efecto de agregar envejecimiento a las pulpas con pretratamientos mecánico-enzimáticos.

Claramente se observa que la viscosa PRE-e-15, que incluye ambos pretratamientos en pulpa y envejecimiento, y a la vez tiene mayor contenido de álcali total, tuvo el menor DP y por ende la menor viscosidad de las nueve viscosas estudiadas aquí.

En la **Tabla 4.19** se informan los resultados numéricos de los parámetros reológicos de Bingham  $\eta_p$  y  $\tau_y$  determinados para las diferentes viscosas. El ordenamiento de las viscosas en la tabla, muestra consistentemente que  $\eta_p$  aumenta con el DP. Por lo tanto, en este caso el parámetro de control es el tamaño de cadena en cuanto concierne a los valores de  $\eta_p$ .

**Tabla 4.19** Concentración de celulosa, grado de polimerización del *film* de celulosa regenerada, grado de sustitución, viscosidad plástica y tensión umbral de corte para las nueve soluciones de viscosa obtenidas a partir de pulpa original, con tratamiento enzimático y mecánico-enzimático. Aquí las viscosas fueron ordenadas a través del decrecimiento en viscosidad plástica.

Viscosa	C %	DP	DS <sub>x</sub>	$\eta_p$ Pa s	$\tau_y$ Pa
PE-se-25	5,6	562	0,40	1,792	2,213
PE-se-15	5,8	536	0,44	1,684	0,859
P-e-25	6,0	519	0,50	1,539	1,016
PRE-se-25	5,4	528	0,35	0,814	1,748
PRE-se-15	4,7	509	0,33	0,717	3,975
PE-e-25	5,6	429	0,47	0,455	1,491
PE-e-15	5,4	397	0,45	0,354	2,324
PRE-e-25	5,0	398	0,37	0,231	1,204
PRE-e-15	5,3	342	0,32	0,174	1,510

A pesar que el modelo de Bingham es una idealización de la respuesta plástica de un fluido, su aplicación en este trabajo es útil debido a que las viscosas estudiadas aquí con  $C \leq 6\%$  y  $DP < 562$  presentan cierta viscoplasticidad, la cual puede ser caracterizada por  $\tau_y$  y  $\eta_p$ . Por lo tanto por debajo de  $\tau < \tau_y$  las soluciones de viscosa no se deforman durante un tiempo práctico de observación, mientras que por encima de este valor se deforman y fluyen. Las respuestas viscoplásticas son típicamente descriptas a través de los modelos de Bingham y Herschel-Bulkley. Los mismos constituyen expresiones ideales que incluyen la tensión umbral de corte, la cual delimita

en flujos complejos del procesamiento de materiales, los dominios de flujo y no-flujo que afectan la calidad de los productos terminados [Mitsoulis 2007]. Con este fin la ecuación  $\eta = \eta_p + \tau_y/\dot{\gamma}$  usualmente se reemplaza por el modelo de Papanastasiou-Bingham expresado como  $\eta = \eta_p + \tau_y(1 - \exp(-q\dot{\gamma}))/\dot{\gamma}$  donde  $q$  es un parámetro de regulación. Esta expresión indica que el valor de  $\tau_y$  de la ecuación de Bingham debe ser utilizado solo para discusiones cualitativas de resultados, al menos que se disponga de mediciones adicionales más precisas vía reómetros de tensión constante. Por otro lado, los valores cuantitativos de  $\eta_p$  determinados en este trabajo, son útiles para inferir la microestructura de las soluciones.

Las soluciones de viscosa constituyen un sistema donde las cadenas de celulosa son polielectrolitos, las cuales podrían tener una estructura relativamente abierta e hidratada debido a los grupos sustituyentes  $-\text{CS}_2^-$ . Utilizando los valores de  $\text{DS}_x$  se estimaron los números de cargas negativas  $Z \approx -\text{DP DS}_x$  por cadena. Los valores para las nueve viscosas oscilaron entre  $-109$  y  $-259$ , lo que demuestra la presencia de una elevada repulsión electrostática entre las partículas hidratadas. Por lo tanto estos resultados sugieren la necesidad de utilizar modelos reológicas construidos a partir de la consideración de los fenómenos electrocinéticos de la microestructura de la solución, como un aspecto fisicoquímico relevante asociado con las diferentes formulaciones de viscosa.

#### Propiedades electrocinéticas

La **Tabla 4.20** presenta un resumen de las propiedades electrocinéticas de las nueve viscosas analizadas, calculadas a partir del modelo electrocinético e hidrodinámico descrito en el **Anexo 2**. En esta tabla se observa que todas las soluciones presentan concentraciones de xantato de celulosa por debajo de sus correspondientes concentraciones críticas de superposición de cadenas ( $C_x < C_x^*$ ), las cuales fueron estimadas a partir de las propiedades electrocinéticas, validando así las consideraciones previas de que las soluciones de viscosa formuladas y codificadas en la **Tabla 4.16** se comportan como una suspensión de cadenas hidratadas y cargadas negativamente.

**Tabla 4.20** Evaluación de parámetros electrocinéticos para las nueve soluciones de viscosa obtenidas a partir de pulpa original, con tratamiento enzimático y mecánico-enzimático. Aquí las viscosas fueron ordenadas a través del decrecimiento en el radio hidrodinámico de Stokes.

Viscosa	DP	C <sub>x</sub> %	a <sub>H</sub> Å	ζ mV	I mol/l	DS <sub>x</sub>	φ	C <sub>x</sub> <sup>*</sup> %	Z
PRE-se-15	509	5,4	74,6	-9,01	3,20	0,33	0,597	6,3	-168
PE-se-25	562	6,6	73,1	-13,29	2,85	0,40	0,605	7,8	-225
PRE-se-25	528	6,3	72,1	-12,35	2,33	0,35	0,598	7,4	-185
PE-se-15	536	7,0	71,1	-13,89	3,21	0,44	0,605	8,2	-236
P-e-25	519	7,4	69,5	-17,95	2,53	0,50	0,604	8,8	-259
PRE-e-25	398	5,9	66,6	-10,98	2,57	0,37	0,579	7,0	-147
PE-e-25	429	6,8	66,2	-14,88	2,12	0,47	0,591	8,2	-202
PE-e-15	397	6,5	65,2	-12,74	3,08	0,45	0,587	7,8	-179
PRE-e-15	342	6,1	61,9	-8,85	2,93	0,32	0,572	7,3	-109

En la tabla anterior se observa que el radio hidrodinámico de Stokes  $a_H$  de estas partículas (consideradas de forma aproximadamente esférica) se encuentra en el rango de 61,9 a 74,6 Å, un orden de magnitud por debajo de la escala nanométrica dando números de Peclet (Pe) muy pequeños. Así, el movimiento browniano aleatorizado predomina en la fuerza hidrodinámica convectiva validando las consideraciones introducidas en la **Sección 2.5.4** para el cálculo de la fuerza neta  $F_N$  entre partículas.

Anteriormente se dijo que los pretratamientos de la pulpa y el envejecimiento afectaban los parámetros básicos de las soluciones de viscosa. Asimismo se conoce que las propiedades finales del producto son controladas por estos parámetros, es decir el contenido de celulosa y álcali total, la viscosidad, el grado de sustitución, entre otros. Los mismos son interdependientes, y la alteración de uno requiere la modificación de uno o más de los restantes para mantener u optimizar las características del producto [Fisher et al. 2003]. Como consecuencia, las propiedades reológicas también se convierten en variables que dependen de múltiples parámetros donde se puede visualizar además efectos opuestos complejos. Por lo tanto estos resultados también se reflejan en la interacción entre  $\eta_p$ ,  $\tau_y$  y los parámetros electrocinéticos de las cadenas de xantato de celulosa resultantes de las diferentes formulaciones (**Tabla 4.16**). De hecho, en relación con  $\eta_p$  la variable de control es la fracción volumétrica  $\phi$ , que es proporcional al

volumen de partículas  $4\pi a_H^3/3$  para una dada relación  $C_x N_A/M_x$ . Esta relación proporciona el número de partículas hidratadas en las soluciones de viscosa. Para las nueve muestras estudiadas aquí estos valores están en el rango de  $3,5 - 5,5 \cdot 10^{17}$  partículas/cm<sup>3</sup>. Esto implica que la viscosidad plástica aumenta principalmente con la potencia cúbica del radio hidrodinámico de Stokes, que a su vez depende del DP dando un radio compacto más grande. En este sentido las soluciones de viscosa preparadas con pulpas pretratadas y sin etapa de envejecimiento (PRE-se y PE-se), tienen los mayores radios hidrodinámicos de Stokes ( $a_H > 70 \text{ \AA}$ ) como se deduce de la **Tabla 4.20**, y además tienen los valores más altos de  $\eta_p$  (**Tabla 4.19**). La referencia P-e-25 también se encuentra dentro de este grupo con elevada  $\eta_p$  debido a su alta  $C_x \approx 7,4 \%$  a pesar de su relativo bajo  $a_H \approx 69,5 \text{ \AA}$ . Además se muestra consistentemente que las cuatro viscosas restantes, formuladas con envejecimiento, presentan  $\eta_p < 0,5 \text{ Pa s}$  teniendo menor  $a_H < 70 \text{ \AA}$ . Por lo tanto la viscosidad plástica depende principalmente de la concentración del número de partículas en suspensión y del tamaño medio de las partículas hidratadas. Estas variables son a su vez funciones de DP y  $DS_x$  que dependen fuertemente del tipo de pulpa utilizada (P, PE y PRE) y de la aplicación (o no) de la etapa de envejecimiento en las formulaciones de las viscosas. A partir de estas observaciones, es evidente que los efectos opuestos sobre  $\eta_p$  introducidos por los cambios en DP y  $DS_x$ , y por lo tanto por los cambios de las variables electrocinéticas de las cadenas de xantato de celulosa, motivan el uso del modelo propuesto en la presente tesis.

Las fracciones volumétricas de las cadenas de xantato de celulosa se encuentran en el rango de 0,572 a 0,605 (**Tabla 4.20**). Estos valores son cercanos a la fracción volumétrica máxima  $\varphi_m \approx 0,63$ , dato informado en la literatura para esferas duras y neutras, y utilizado aquí en la ecuación  $\varphi = \varphi_m(1 - \sqrt{\eta_s/\eta_p})$ . Este resultado es consistente con el hecho de que las partículas blandas suspendidas e hidratadas de xantato de celulosa, se comportan como partículas duras cuando las repulsiones entre cadenas (generadas por las fuerzas electroestáticas  $F_E$  y de hidratación  $F_H$ ) son apreciablemente mayores que la fuerza de atracción  $F_A$  de la dispersión [Russel et al. 1989, Deiber et al. 2014, 2015]. Sin embargo, a pesar de los altos números de carga negativa de las cadenas de xantato de celulosa ( $-109 < Z < -259$ ), los potenciales electrostáticos resultantes son bajos ( $-8,85 < \zeta < -17,95 \text{ mV}$ ). Esto se debe a que la fuerza iónica del medio es relativamente alta,  $I = 2,12 - 3,21 \text{ mol/l}$  (**Tabla 4.20**), lo cual

reduce significativamente los valores de  $F_E$ , visualizándose además por los valores muy bajos de longitud de Debye ( $1,7 < l_D < 2,0 \text{ \AA}$ ). Por lo tanto las soluciones de viscosa tienen fuerzas electrostáticas entre partículas relativamente pequeñas respecto a las que se esperarían en sistemas con el mismo  $Z$  pero con bajos valores  $I$  (alto  $l_D$ ). Entonces, la principal fuerza de repulsión entre partículas se debería a la fuerza de hidratación no-DLVO de corto alcance ( $F_H$ ) debido a que las partículas de xantato de celulosa se encuentran altamente hidratadas. Esto implica que  $F_H$  sobrepasa las fuerzas de atracción  $F_A$  de la dispersión, que en diferentes condiciones puede conducir a floculación o coagulación de partículas [Deiber et al. 2014]. De hecho, los cálculos realizados indican en la **Tabla 4.21** que los órdenes de magnitud de estas fuerzas en las soluciones de viscosa satisfacen  $F_H + F_E > F_A$ ,  $F_H \gg F_E$  y  $F_N \approx F_H$  validando la discusión física anterior. Es evidente que las fuerzas hidrodinámicas no se consideran en este caso, porque los números  $Pe \ll 1$  debido a los pequeños valores de  $a_H \leq 75 \text{ \AA}$ .

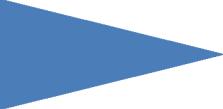
**Tabla 4.21** Valores estimados de las fuerzas electrostática y repulsiva de hidratación, fuerza atractiva de dispersión y fuerza neta entre partículas presentes en la solución de viscosa.

<b>Viscosa</b>	<b><math>F_E</math></b> <b><math>10^{17} \text{ N}</math></b>	<b><math>F_H</math></b> <b><math>10^{11} \text{ N}</math></b>	<b><math>F_A</math></b> <b><math>10^{13} \text{ N}</math></b>	<b><math>F_N</math></b> <b><math>10^{11} \text{ N}</math></b>
PRE-se-15	0,19	4,65	- 4,30	4,60
PE-e-15	1,89	4,55	- 4,47	4,50
PE-se-25	1,98	4,35	- 4,76	4,31
PRE-se-25	5,02	4,32	- 4,50	4,27
PRE-e-15	1,22	4,16	- 4,12	4,12
PE-e-25	6,02	4,07	- 4,57	4,02
PRE-e-25	2,29	3,94	- 4,06	3,89
P-e-25	13,4	3,91	- 4,95	3,86
PE-se-15	1,37	3,80	- 4,87	3,75

La **Tabla 4.21** también muestra los valores relativos estimados para estas fuerzas indicando que las soluciones de viscosas formuladas aquí pueden ser consideradas relativamente estables. Sin embargo, también se encontró que estas muestras podrían producir un gel de red de partículas a través de la regeneración parcial de la celulosa después de varios días de almacenamiento a temperatura

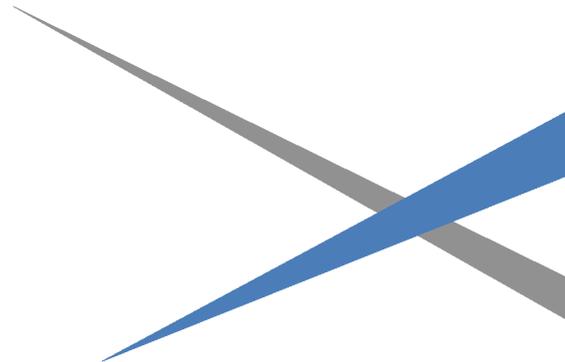
ambiente. La explicación de este fenómeno puede encontrarse en el hecho de que los valores de  $DS_x$  de las soluciones de viscosa disminuyeron a lo largo de tiempo debido a la inestabilidad de los grupos iónicos  $-CS_2^-$  que penden de la cadena de celulosa. Así, los cambios de las propiedades electrocinéticas de las cadenas de xantato de celulosa producirían un desequilibrio entre las diferentes fuerzas:  $F_H + F_E < F_A$  y  $F_N < 0$ . Entonces se esperaría un aumento de la  $F_A$  a través de un cambio favorable de la constante de Hamaker de cadenas de celulosa menos derivatizadas, acompañadas con una disminución de la hidratación de las partículas debido a las altas fuerzas de atracción entre partículas que presionan el solvente hacia afuera (bajos valores de  $F_H$ ). Además en esta etapa se espera una disminución de la fuerza de repulsión electrostática  $F_E$  debido a los menores valores de  $DS_x$  y  $Z$ , aunque no son relevantes para esta discusión, debido a las altas fuerzas iónicas de las soluciones de viscosa.

Es claro que las soluciones de viscosa requieren ser caracterizadas reológicamente antes de que puedan ser utilizadas apropiadamente en diferentes tipos de procesamiento. Por lo tanto, la posibilidad de obtener soluciones de viscosa adecuadas mediante la utilización de pulpas con pretratamientos de activación y/o envejecimiento, se debe acompañar de una buena interpretación física de las propiedades reológicas, electrocinéticas e hidrodinámicas. Ciertamente estas propiedades son dependientes de múltiples parámetros pudiendo presentar efectos opuestos, por lo tanto se requerirán estudios adicionales para dilucidar debidamente estos aspectos y poder proponer así mejoras relacionadas al proceso.



## Capítulo 5

# CONCLUSIONES





La utilización de la pulpa para disolver original permitió establecer las condiciones para la preparación de carbamato de celulosa (CC) a escala laboratorio. Mediante la caracterización de las muestras obtenidas a partir de las diferentes metodologías estudiadas se concluyó que:

✓ La preparación de carbamato de celulosa a partir de mezclas de urea y pulpa para disolver de eucalipto activada con álcali fue efectiva a través de calentamiento por microondas. La potencia y la concentración de urea fueron las variables más significativas en la derivatización de la celulosa. De acuerdo al diseño experimental Box-Behnken se eligieron las condiciones óptimas de reacción siguientes: relación urea:celulosa 1,5:1, 160 W y 15 minutos para obtener CC con un grado de sustitución de aproximadamente 0,2.

✓ Los análisis mediante FTIR, XPS y RMN  $^{13}\text{C}$  mostraron los picos característicos de C=O y N, lo que indicaría la generación de CC. Asimismo los análisis térmicos también mostraron el cambio de la estructura celulósica luego de la reacción química, lo que confirmaría la esterificación de la celulosa.

✓ La estructura cristalina original, correspondiente al polimorfo de celulosa I, no se modificó luego de la derivatización, sino que presentó una mayor proporción de celulosa desordenada en las muestras de CC analizadas, característica que se validó mediante las técnicas de RMN  $^{13}\text{C}$  y DRX.

✓ Se obtuvieron disoluciones de CC en álcali diluido a 0 °C con valores de solubilidad superiores al 90 %. Sin embargo, dichas soluciones mostraron pobres propiedades en la obtención de productos de celulosa regenerada, debido a que la viscosidad intrínseca de las muestras de CC fue inferior a 60 ml/g.

✓ Finalmente las pruebas preliminares de preparación de esferas de celulosa a partir de solución de CC con viscosidad intrínseca de aproximadamente 150 ml/g resultaron satisfactorias. Se verificó la importancia de obtener, aparte de un buen grado de sustitución, un apropiado valor de viscosidad intrínseca en el CC destinado a la obtención de algún tipo de producto de celulosa regenerada. Trabajos a futuro en esta línea podrían comprender un estudio más específico, referido a la influencia del álcali en las condiciones experimentales de preparación de CC.

La aplicación de pretratamientos de activación mecánico-enzimáticos sobre la pulpa para disolver de eucalipto permitió concluir lo siguiente:

✓ El refinado de laboratorio PFI y la hidrólisis de la endoglucanasa Maximize 2530 produjeron una disminución moderada de la viscosidad intrínseca y en consecuencia del grado de polimerización de la pulpa original en aproximadamente un 30 %, sin afectar la estructura cristalina y la estabilidad térmica de la celulosa.

✓ Ambos tratamientos condujeron a un aumento de la accesibilidad y reactividad de la pulpa, evaluadas por el test de solubilidad en NaOH 9 % a -5 °C y por el método de Fock respectivamente. Esto permitió la preparación de viscosas con un 40 % menos de CS<sub>2</sub> y sin la etapa de envejecimiento, obteniendo soluciones de características similares a la de referencia, lo cual posibilitaría una simplificación del proceso estándar.

El estudio reológico y electrocinético de las soluciones de viscosa fue un aporte valioso y original en esta tesis doctoral, obteniéndose las siguientes conclusiones:

✓ La función viscosidad de corte evaluada en el rango de valores intermedios de concentraciones de celulosa ( $\leq 6$  %) mostró una respuesta reológica del tipo Bingham.

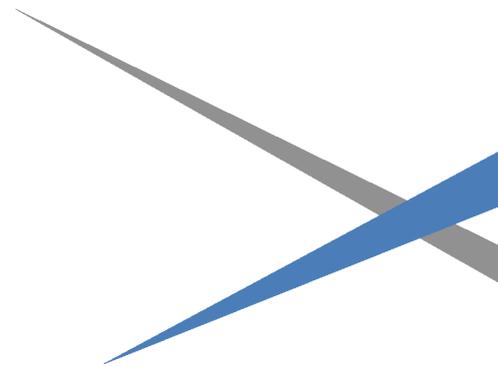
✓ El tratamiento enzimático aplicado sobre la pulpa original tuvo un efecto suave en el DP y por ende en la viscosidad de la solución, mientras que el proceso de envejecimiento fue un factor relevante en la producción de las viscosas estudiadas.

✓ Los pretratamientos mecánico-enzimáticos y el envejecimiento aplicados sobre la pulpa original mostraron correlaciones con los parámetros reológicos y, por lo tanto, con las propiedades electrocinéticas de las cadenas de xantato de celulosa, las cuales fueron estimadas a partir del conocimiento experimental de los dos parámetros reológicos de Bingham, la viscosidad plástica y la tensión umbral de corte.

✓ Se mostró que la tensión umbral de corte es la consecuencia de la fuerza neta repulsiva obtenida principalmente del aporte de interacciones complejas entre partículas de xantato de celulosa hidratadas.

✓ La estabilidad de estas soluciones fue controlada por la fuerza de repulsión de hidratación, mientras que la fuerza de repulsión electrostática no fue relevante en este aspecto como consecuencia de las altas fuerzas iónicas de las formulaciones de viscosa. No obstante, las cargas eléctricas de xantato se requieren principalmente para lograr que la cadena de celulosa sea lo suficientemente hidrofílica para una adecuada disolución.

# BIBLIOGRAFÍA





- Adebajo M O, Frost R L [2004] Acetylation of raw cotton for oil spill cleanup application: an FTIR and  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spectroscopic investigation. *Spectrochimica Acta Part A* 60(10):2315-2321
- Agarwal U S, Dutta A, Mashelkar R A [1994] Migration of macromolecules under flow: the physical origin and engineering implications. *Chem Eng Sci* 49(2):1693-1717
- Alberini I C [2012] Pretratamiento biotecnológico de materias primas alternativas para la obtención de celulosa esférica. Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Litoral
- Bagley E B [1957] End corrections in the capillary flow of polyethylene. *J Appl Physics* 28(5):624-627
- Bajpai P [1999] Application of enzymes in the pulp and paper industry. *Biotechnol Prog* 15(2):147-157
- Barnes H A [1995] A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character and cure. *J Non-Newtonian Fluid Mech* 56(3):221-251
- Barnes H A [2000] A handbook of elementary rheology. Cambrian Printers, Aberystwyth
- Barnes H A, Hutton J F, Walters K [1991] An introduction to rheology. Elsevier, New York
- Barthélemy H L, Williams L [1945] Determination of total sulfur and of the gamma number of viscose. *Ind Eng Chem* 17(10):624-626
- Berli C L A, Deiber J A [2004] Theoretical analysis of the gravity driven capillary viscometers. *Rev Sci Instrum* 75(4):976-982
- Berli C L A, Piaggio M V, Deiber J A [2003] Modeling the zeta potential of silica capillaries in relation to the background electrolyte composition. *Electrophoresis* 24(10):1587-1595
- Bredereck K, Hermanutz F [2005] Man-made cellulose. *Rev Prog Color* 35(1):59-75
- Brown W, Wikstrom R [1965] A viscosity-molecular weight relationship for cellulose in cadoxen and a hydrodynamic interpretation. *Eur Polym J* 1(1):1-10
- Bywater N [2011] The global viscose fibre industry in the 21<sup>st</sup> century-the first 10 years. *Lenzinger Berichte* 89:22-29
- Cai J, Zhang L [2005] Rapid dissolution of cellulose in LiOH/urea and NaOH/urea aqueous solutions. *Macromol Biosci* 5(6):539-548
- Cai J, Zhang L [2006] Unique gelation behavior of cellulose in NaOH/urea aqueous solution. *Biomacromolecules* 7(1):183-189

- Cai J, Wang L, Zhang L [2007] Influence of coagulation temperature on pore size and properties of cellulose membranes prepared from NaOH-urea aqueous solution. *Cellulose* 14(3):205-215
- Cai J, Zhang L, Liu S, Liu Y, Xu X, Chen X, Chu B, Guo X, Xu J, Cheng H, Han C C, Kuga S [2008] Dynamic self-assembly induced rapid dissolution of cellulose at low temperatures. *Macromolecules* 41(23):9345-9351
- Cao Y, Tan H [2005] Study on crystal structures of enzyme-hydrolyzed cellulosic materials by X-ray diffraction. *Enzyme Microb Technol* 36(2-3):314-317
- Cao Y, Tan H [2006] Improvement of alkali solubility of cellulose with enzymatic treatment. *Appl Microbiol Biotechnol* 70:176-182
- Cheng Q, Wang J, McNeel J F, Jacobson P M [2010] Water retention value measurements of cellulosic materials using a centrifuge technique. *BioResources* 5(3):1945-1954
- Cohen Y, Metzner A B [1985] Apparent slip flow of polymer solutions. *J Rheol* 29(1):67-102
- Crépy L, Chaveriat L, Banoub J, Martin P, Joly N [2009] Synthesis of cellulose fatty esters as plastics—Influence of the degree of substitution and the fatty chain length on mechanical properties. *Chem Sus Chem* 2(2):165-170
- Cuissinat C, Navard P, Heinze T [2008] Swelling and dissolution of cellulose. Part IV: Free floating cotton and wood fibres in ionic liquids. *Carbohydr Polym* 72(4):590-596
- De Oliveira W, Glasser W G [1996] Hydrogels from polysaccharides. 1. Cellulose beads for chromatographic support. *J Appl Polym Sci* 60(1):63-73
- Deiber J A, Piaggio M V, Peirotti M B [2014] Estimation of electrokinetic and hydrodynamic global properties of relevant amyloid-beta peptides through the modeling of their effective electrophoretic mobilities and analysis of their propensities to aggregation. *J Sep Sci* 37(18):2618-2624
- Deiber J A, Piaggio M V, Peirotti M B [2015] Global properties and propensity to dimerization of the amyloid-beta (12-28) peptide fragment through the modeling of its monomer and dimer diffusion coefficients and electrophoretic mobilities. *Electrophoresis* 36(5): 805-812
- Dogan H, Hilmioglu N D [2009] Dissolution of cellulose with NMMO by microwave heating. *Carbohydr Polym* 75(1):90-94
- Dos Santos N M [2013] Influence of chemical and enzymatic treatments on a variety of wood pulps on their dissolution in NaOH-water. PhD Thesis, MINES ParisTech
- Egal M [2006] Structure and properties of cellulose/NaOH aqueous solutions, gels and regenerated objects. PhD Thesis, Ecole Des Mines

- Egal M, Budtova T, Navard P [2008] The dissolution of microcrystalline cellulose in sodium hydroxide-urea aqueous solutions. *Cellulose* 15(3):361–370
- Ekman K, Eklund V, Fors J, Huttunen J I, Mandell L, Selin J F, Turunen O T [1984] Regenerated cellulose fibers from cellulose carbamate solutions. *Lenzinger Berichte* 57:38-40
- El Seoud O A, Heinze T [2005] Organic esters of cellulose: new perspectives for old polymers. *Adv Polym Sci* 186:103-149
- Engström A C, Ek M, Henriksson G [2006] Improved accessibility of dissolving pulp for the viscose process: pretreatment with monocomponent endoglucanase. *Biomacromolecules* 7(6):2027-2031
- Eremeeva T, Bikova T, Eisimonte M, Viesturs U, Treimanis A [2001] Fractionation and molecular characteristics of cellulose during enzymatic hydrolysis. *Cellulose* 8(1):69-79
- Ershova O, da Costa E V, Fernandes A J S, Domingues M R, Evtuguin D V, Sixta H [2012] Effect of urea on cellulose degradation under conditions of alkaline pulping. *Cellulose* 19(6):2195-2204
- Feng L, Chen Z [2008] Research progress on dissolution and functional modification of cellulose in ionic liquids. *J Mol Liq* 142(1-3):1–5
- Fengel D, Wegener G [1984] Cellulose in: Fengel & Wegener (ed) *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter, Berlin, pp 66-105
- Ferry J D [1970] *Viscoelastic properties of polymers*, 2<sup>nd</sup> Edition. John Wiley, New York
- Fink H P, Ganster J, Lehmann A [2014] Progress in cellulosic shaping: 20 years industrial case studies at Fraunhofer IAP. *Cellulose* 21(1):31-51
- Fisher K, Möbius H, Poggi T [2003] Manufacture of viscose and of articles therefrom. US Patent 6,538,130 B1
- French A D [2014] Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose* 21(2):885–896
- Fu F, Yang Q, Zhou J, Hu H, Jia B, Zhang L [2014a] Structure and properties of regenerated cellulose filaments prepared from cellulose carbamate-NaOH/ZnO aqueous solution. *ACS Sustainable Chem Eng* 2(11):2604-2612
- Fu F, Guo Y, Wang Y, Tan Q, Zhou J, Zhang L [2014b] Structure and properties of the regenerated cellulose membranes prepared from cellulose carbamate in NaOH/ZnO aqueous solution. *Cellulose* 21(4):2819-2830

- Fu F, Zhou J, Zhou X, Zhang L, Li D, Kondo T [2014c] Green method for production of cellulose multifilament from cellulose carbamate on a pilot scale. *ACS Sustainable Chem Eng* 2(10):2363-2370
- Gan S, Zakaria S, Chia C H, Kaco H, Padzil F N M [2014] Synthesis of kenaf cellulose carbamate using microwave irradiation for preparation of cellulose membrane. *Carbohyd Polym* 106:160-165
- Gehmayer V, Schild G, Sixta H [2011] A precise study on the feasibility of enzyme treatments of a kraft pulp for viscose application. *Cellulose* 18(2):479-491
- Gericke M, Trygg J, Fardim P [2013] Functional cellulose beads: preparation, characterization and applications. *Chem Rev* 113(7):4812-4836
- Gharehkhani S, Sadeghinezhad E, Kazi S N, Yarmand H, Badarudin A, Safaei M R, Zubir M N M [2015] Basic effects of pulp refining on fiber properties - a review. *Carbohyd Polym* 115:785-803
- Ghose T K [1987] Commission on Biotechnology, International Union of Pure and Applied Chemistry. Measurement of cellulase activities. *Pure Appl Chem*, 59 (2): 257-268
- Guo Y, Zhou J, Song Y, Zhang L [2009] An efficient and environmentally friendly method for the synthesis of cellulose carbamate by microwave heating. *Macromol Rapid Commun* 30(17):1504-1508
- Guo Y, Zhou J, Wang Y, Zhang L, Lin X [2010] An efficient transformation of cellulose into cellulose carbamates assisted by microwave irradiation. *Cellulose* 17(6):1115-1125
- Guo Y, Zhou J, Zhang L [2011] Dynamic viscoelastic properties of cellulose carbamate dissolved in NaOH aqueous solution. *Biomacromolecules* 12(5):1927-1934
- Gupta R K [2000] *Polymer and composite rheology*, 2<sup>nd</sup> Edition. Marcel Dekker Inc, New York
- Hembree E E [1956] Laboratory evaluation of viscose filterability with different filter media. *Tappi* 39(2):91-93
- Henriksson G, Christiernin M, Agnemo R [2005] Monocomponent endoglucanase treatment increases the reactivity of softwood sulphite dissolving pulp. *J Ind Microbiol Biotechnol* 32(5):211-214
- Hong W, Li Q, Di Y, Sun J, Jiao T, Xu M, Zhao Z, Xing G [2013] Preliminary study on the preparation of bamboo cellulose carbamate. *J Nanosci Nanotechnol* 13(10):6741-6747
- Hopkins T E, Whatley J W [1962] Rheological properties of viscose. *J Appl Polym Sci* 6(23):600-604

- Hou A, Wang X, Wu L [2008] Effect of microwave irradiation on the physical properties and morphological structures of cotton cellulose. *Carbohyd Polym* 74(4):934–937
- Ibarra D, Köpcke V, Ek M [2010] Behavior of different monocomponent endoglucanases on the accessibility and reactivity of dissolving-grade pulps for viscose process. *Enzyme Microb Tech* 47(7):355–362
- Iller E, Stupinska H, Starostka P [2007] Properties of cellulose derivatives produced from radiation-modified cellulose pulps. *Radiat Phys Chem* 76(7):1189–1194
- Isogai A, Atalla R H [1998] Dissolution of cellulose in aqueous NaOH solutions. *Cellulose* 5(4):309–319
- Isogai A, Usuda M, Kato T, Uryu T, Atalla R H [1989] Solid-state CP/MAS <sup>13</sup>C NMR study of cellulose polymorphs. *Macromolecules* 22:3168–3172
- Israelachvili J N [1995] Intermolecular and surface forces. Academic Press, London
- Jandura P, Kokta B V, Riedl B [2000] Fibrous long-chain organic acid cellulose esters and their characterization by diffuse reflectance FTIR spectroscopy, solid-state CP/MAS <sup>13</sup>C-NMR and X-Ray diffraction. *J Appl Polym Sci* 78(7): 1354–1365
- Johansson L S [2002] Monitoring fibre surfaces with XPS in papermaking processes. *Microchimica Acta* 138(3):217–223
- Jones D A, Lelyveld T P, Mavrofidis S D, Kingman S W, Miles N J [2002] Microwave heating applications in environmental engineering—a review. *Resour Conserv Recy* 34(2):75–90
- Jones B W, Venditti R, Park S, Jameel H, Koo B [2013] Enhancement in enzymatic hydrolysis by mechanical refining for pretreated hardwood lignocellulosics. *Bioresour Technol* 147:353–360
- Kappe C O [2004] Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angew Chem Int Ed* 43(46):6250–6284
- Keunecke G [1998] Production of cellulose carbamate with improved solubility properties. US Patent 5,831,076
- Keunecke G, Struszczyk H, Mikolajczyk W, Starostka P, Urbanowski A [1999] Method for modified manufacture of cellulose carbamate. US Patent 5,906,926
- Klemm D, Philipp B, Heinze T, Heinze U, Wagenknecht W [1998a] *Comprehensive Cellulose Chemistry, Volume 1: Fundamentals and Analytical Methods*. Weinheim: WILEYVCH

- Klemm D, Philipp B, Heinze T, Heinze U, Wagenknecht W [1998b] Comprehensive Cellulose Chemistry, Volume 2: Functionalization of Cellulose. Appendix to Vol. 2: Experimental Procedures for the Functionalization of Cellulose. Weinheim: WILEYVCH
- Klemm D, Heublein B, Fink H P, Bohn A [2005] Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew Chem Int Edit* 44(22):3358-3393
- Knill C J, Kennedy J F [2003] Degradation of cellulose under alkaline conditions. *Carbohydr Polym* 51(3):281-300
- Köpcke V [2008] Improvement on cellulose accessibility and reactivity of different wood pulps. Licenciate Thesis, KTH Chemical Science and Engineering
- Kotek R [2007] Regenerated cellulose fibres. In Lewin M (ed) *Handbook of Fiber Chemistry*, 3rd edn. Taylor & Francis, New York, pp 667-772
- Krässig H, Schursz J, Steadman R G, Schliefer K, Albrecht W, Mohring M, Schlosser H [2012] Cellulose in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany
- Kunze J, Fink H [2005] Structural changes and activation of cellulose by caustic soda solution with urea. *Macromolecular Symposia* 223(1):175-188
- Kvarnlöf N [2007] Activation of dissolving pulps prior to viscose preparation. Dissertation, Karlstad University
- Kvarnlöf N, Germgard U, Jönsson L J, Söderlund C A [2006] Enzymatic treatment to increase the reactivity of a dissolving pulp for viscose preparation. *Appita J* 59(3):242-246
- Kvarnlöf N, Jönsson L J, Söderlund C A, Germgard U [2008] Modification of the viscose process to suit the use of dissolving pulps pre-treated with enzyme. *Pap Puu-Pap Tim* 90(4):50-55
- Lanieri D B, Olmos G V, Alberini I C, Maximino M G [2014] Rapid estimation of gamma number of viscose by UV spectrophotometry. *O Papel* 75(2):60-65
- Łaszkiwicz B, Domasik B [1989] Thermal properties of cellulose carbamate. *J Therm Anal* 35(7):2235-2242
- Li J, Zhang L, Peng F, Bian J, Yuan T, Xu F, Sun R [2009] Microwave-assisted solvent-free acetylation of cellulose with acetic anhydride in the presence of iodine as a catalyst. *Molecules* 14(9):3551-3566
- Liebert T [2010] Cellulose Solvents – Remarkable History, Bright Future, Chapter 1, en el libro *Cellulose solvents: For analysis, Shaping and chemical modification*, T. Liebert, et al, ACS Symposium series, American Chemical Society, Washington, DC, pp 3-54

- Lin N, Dufresne A [2014] Nanocellulose in biomedicine: current status and future prospect. *Eur Polym J* 59:302-325
- Liu W, Budtova T, Navard P [2011] Influence of ZnO on the properties of dilute and semi-dilute cellulose-NaOH-water solutions. *Cellulose* 18(4): 911–920
- Loth F [2005] Method for producing cellulose carbamate. US Patent Application Publication 0107602 A1
- Loth F, Fink H P, Weigel P [2005] Method for the production of cellulose carbamate by means of reactive extrusion. US Patent Application Publication 0215778 A1
- Luo X, Zhang L [2013] New solvents and functional materials prepared from cellulose solutions in alkali/urea aqueous system. *Food Res Int* 52(1):387-400
- Marx V M [1955] Viskosimetrische molekulargewichtsbestimmung von cellulose in kupfer-äthyldiamin. *Die Makromol Chem* 16(1):157–176
- Marx-Figini M, Schulz G V [1962] Die viskosimetrische molekulargewichtsbestimmung von cellulosen und cellulosenitraten unter standardbedingungen. *Makromol Chem* 54(1):102-118
- Metzner A B [1985] Rheology of suspensions in polymeric liquids. *J Rheol* 29(6):739-775
- Metzner A B, Cohen Y, Rangel-Nafaile C [1979] Inhomogeneous flows of non-newtonian fluids: generation of spatial concentration gradients. *J Non-newton Fluid* 5:449-462
- Mewis J [1996] Flow behaviour of concentrated suspensions: predictions and measurements. *Int J Miner Process* 44-45:17-27
- Miao Q, Chen L, Huang L, Tian C, Zheng L, Ni Y [2014] A process for enhancing the accessibility and reactivity of hardwood kraft-based dissolving pulp for viscose rayon production by cellulose treatment. *Bioresour Technol* 154:109-113
- Miao Q, Tian C, Chen L, Huang L, Zheng L, Ni Y [2015] Combined mechanical and enzymatic treatments for improving the Fock reactivity of hardwood kraft-based dissolving pulp. *Cellulose* 22(1):803-809
- Mitsoulis E [2007] Flows of viscoplastic materials: models and computations. In Binding D M, Hudson N E, Keunings R (eds) *Rheology Reviews*, Brit Soc Rheol, London, pp 135-178
- Montgomery D C [2004] *Diseño y análisis de experimentos*. Limusa Wiley, México
- Mooney M [1931] Explicit formulas for slip and fluidity. *J Rheol* 2(2):210-222
- Mormann W, Michel U [2002] Improved synthesis of cellulose carbamates without by-products. *Carbohydr Polym* 50(2):201-208

- Mourniac P, Agassant J F, Vergnes B [1992] Determination of the wall slip velocity in the flow of a SBR compound. *Rheol Acta* 31(6):565-574
- Mozdyniewicz D J, Nieminen K, Sixta H [2013] Alkaline steeping of dissolving pulp. Part I: cellulose degradation kinetics. *Cellulose* 20(3):1437-1451
- Nada A M A, Kamel S, El-Sakhawy M [2000] Thermal behaviour and infrared spectroscopy of cellulose carbamates. *Polym Deg Stab* 70(3):347-355
- Nelson M L, O'Connor R T [1964] Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part I. Spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose. *J Appl Polym Sci* 8(3):1311-1324
- Oksanen T, Pere J, Buchert J, Viikari L [1997] The effect of *Trichoderma reesei* cellulases and hemicellulases on the paper technical properties of never-dried bleached kraft pulp. *Cellulose* 4(4):329-339
- Olmos G V [2016] Alternativas de disolución de celulosa para la obtención de productos regenerados. Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Litoral
- Olmos G V, Lanieri D B, Taleb M C, Maximino M G [2014a] Incremento de accesibilidad y reactividad de una pulpa para disolver mediante pretratamientos enzimáticos y mecánicos, VIII Iberoamerican Congress on Pulp and Paper Research, Medellín, Colombia
- Olmos G V, Taleb M C, Lanieri D B, Balbi M C, Maximino M G [2014b] Obtención de productos regenerados de celulosa a partir de solución de viscosa, Congreso internacional de metalurgia y materiales SAM-CONAMET/IBEROMAT/MATERIA, Santa Fe, Argentina
- Olsson C, Westman G [2013] Direct dissolution of cellulose: background, means and applications. In Van De Ven T, Godbout L (eds) *Cellulose-Fundamental Aspects*, InTech
- Östberg L, Hakansson H, Germgård U [2013] Some aspects of the reactivity of pulp intended for high-viscosity viscose. *BioResources* 7(1):743-755
- Pinnow M, Fink H P, Fanter C, Kunze J [2008] Characterization of highly porous materials from cellulose carbamate. *Macromol Symp* 262(1):129-139
- Rabinovich M L, Melnick M S, Bolobova A V [2002] The structure and mechanism of action of cellulolytic enzymes. *Biochemistry* 67(8):850-871
- Rahkamo L, Siika-aho M, Vehvilainen M, Dolk M, Viikari L, Nousiainen P, Buchert J [1996] Modification of hardwood dissolving pulp with purified *Trichoderma reesei* cellulases. *Cellulose* 3(1):153-163
- Rahkamo L, Viikari L, Buchert J, Paakkari T, Suortti T [1998] Enzymatic and alkaline treatments of hardwood dissolving pulp. *Cellulose* 5(2):79-88

- Rahman M [1971] Spectrophotometric determination of xanthate and total sulfur in viscose. *Anal Chem* 43(12):1614-1618
- Ramamurthy A V [1986] Wall slip in viscous fluids and influence of materials of construction. *J Rheol* 30(2):337-357
- Remsing R C, Swatloski R P, Rogers R D, Moyna G [2006] Mechanism of cellulose dissolution in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride: a  $^{13}\text{C}$  and  $^{35/37}\text{Cl}$  NMR relaxation study on model systems. *Chem Commun* 12:1271-1273
- Rose M, Palkovits R [2011] Cellulose-based sustainable polymers: state of the art and future trends. *Macromol Rapid Commun* 32(17):1299-1311
- Ruan D, Zhang L, Mao Y, Zeng M, Li X [2004] Microporous membranes prepared from cellulose in NaOH/thiourea aqueous solution. *J Membrane Sci* 241(2):265-274
- Russell W B [1980] Review of the role of colloidal forces in the rheology of suspensions. *J Rheol* 24(3):287-317
- Russell W B, Saville D A, Schowalter W R [1989] *Colloidal dispersions*. Cambridge University Press, Cambridge
- Schaber P M, Colson J, Higgins S, Thielen D, Anspach B, Braver J [2004] Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel. *Thermochim Acta* 424(1-2):131-142
- Schwaighofer A, Zuckerstätter G, Schlagnitweit J, Sixta H, Müller N [2010] Determination of the xanthate group distribution on viscose by liquid-state  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. *Anal Bioanal Chem* 400(8):2449-2456
- Segal L, Eggerton F V [1961] Some aspects of the reaction between urea and cellulose. *Textile Research Journal*, 460-471
- Sixta H [2001] Comparison between new organosolv and acid sulfite dissolving pulps for viscose fibres. *Das Papier* 55:22-31
- Smook G A [1990] *Manual para técnicos de pulpa y papel*, Tappi Press, Atlanta
- Soares S, Camino G, Levchic S [1995] Comparative study of the thermal decomposition of pure cellulose and pulp paper. *Polym Deg Stab* 49(2):275-283
- Socrates G [1980] *Infrared characteristic group frequencies*. John Wiley & Sons, New York
- Strunk P, Lindgren A, Eliasson B, Agnemo R [2012] Chemical changes of cellulose pulps in the processing to viscose dope. *Cellulose Chem Technol* 46(9-10):559-569

Tait C W, Vetter R J, Swanson J M, Debye P [1950] Physical characterization of cellulose xanthate in solution. *J Polym Sci* 7(2/3):261-276

Taleb M C, Maximino M G [2007] Effects of enzymatic treatment on cellulosic fibres from recycled paper: analysis using a response curve experimental design. *Appita J* 60(4):296-300

Tian C, Zheng L, Miao Q, Cao C, Ni Y [2014] Improving the reactivity of kraft-based dissolving pulp for viscose rayon production by mechanical treatments. *Cellulose* 21(5): 3647-3654

Treiber E, Rehnström J, Ameen C, Kolos F [1962] Über eine Laboratoriums-Viskose-Kleinstanlage zur Testung von Chemiefaserzellstoffen. *Das Papier* 16(3):85-94

Trygg J, Fardim P, Gericke M, Mäkilä E, Salonen J [2013] Physicochemical design of the morphology and ultrastructure of cellulose beads. *Carbohyd Polym* 93(1):291-299

Tsao G T, Chen L F [1977] Porous cellulose beads and the immobilization of enzymes therewith. US Patent 4,063,017

Tsao G T, Chen L F [1978] Porous cellulose beads. US Patent 4,090,022

Tunc D, Bampton R F, Muller T E [1969] Quantitative determination of xanthate-, by-product-, and total-sulfur in viscose by ultraviolet spectrophotometry. *Tappi J* 52(10):1882-1885

Turbak A F [2003] High purity pulps. Testing, accessibility and reactivity. TAPPI Press

Turunen O T, Fors J, Huttunen J I [1985] Some aspects on the spinning of the cellulose carbamate. *Lenzinger Berichte* 59:111-117

Valta K, Sivonen E [2010] Method for manufacturing cellulose carbamate. US Patent 7,662,953 B2

Vehviläinen M, Kamppuri T, Rom M, Janicki J, Ciechańska D, Grönqvist S, Siika-Aho M, Christoffersson K, Nousiainen P [2008] Effect of wet spinning parameters on the properties of novel cellulosic fibres. *Cellulose* 15(5): 671-680

Vo L T T, Siroká B, Manian A P, Bechtold T [2010] Functionalisation of cellulosic substrates by a facile solventless method of introducing carbamate groups. *Carbohyd Polym* 82(4):1191-1197

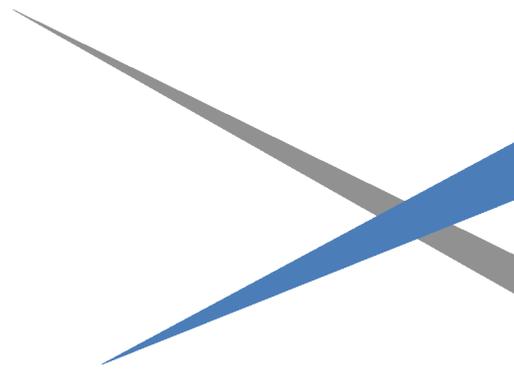
Vo L T T, Hajji F, Siroká B, Manian A P, Davis A, Foster T J, Bechtold T [2014] Direct carbamation of cellulose fiber sheets. *Cellulose* 21(1):627-640

Whistler R [1963] *Methods in carbohydrates chemistry*. Academic Press Inc., New York & London

- Wolf B [1997] Bead cellulose products with film formers and solubilizers for controlled drug release. *Int J Pharm* 156(1):97-107
- Yang Q, Qi H, Lue A, Hu K, Cheng G, Zhang L [2011] Role of sodium zincate on cellulose dissolution in NaOH/urea aqueous solution at low temperature. *Carbohydr Polym* 83(3):1185-1191
- Yin C, Shen X [2007] Synthesis of cellulose carbamate by supercritical CO<sub>2</sub>-assisted impregnation: structure and rheological properties. *Eur Polym J* 43(5):2111-2116
- Yin C, Li J, Xu Q, Peng Q, Liu Y, Shen X [2007] Chemical modification of cotton cellulose in supercritical carbon dioxide: synthesis and characterization of cellulose carbamate. *Carbohydr Polym* 67(2):147-154
- Zhang J, Zhang H, Wu J, Zhang J, Hea J, Xiang J [2010] NMR spectroscopic studies of cellobiose solvation in EmimAc aimed to understand the dissolution mechanism of cellulose in ionic liquids. *Phys Chem Chem Phys* 12:1941-1947
- Zhang L, Ruan D, Zhou J [2001] Structure and properties of regenerated cellulose films prepared from cotton linters in NaOH/urea aqueous solution. *Ind Eng Chem Res* 40(25):5923-5928
- Zhang L, Ruan D, Gao S [2002] Dissolution and regeneration of cellulose in NaOH/thiourea aqueous solution. *J Polym Sci: Part B Polymer Physics* 40(14):1521-1529
- Zhang Y, Yin C, Zhang Y, Wu H [2013] Synthesis and characterization of cellulose carbamate from wood pulp assisted by supercritical carbon dioxide. *BioResources* 8(1):1398-1408
- Zhou J, Zhang L, Shu H, Chen F [2002] Regenerated cellulose films from NaOH/urea aqueous solution by coagulating with sulfuric acid. *J Macromol SCI-Physics*, B41(1):1-15
- Zugenmaier P [2001] Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers. *Prog Polym Sci* 26(9):1341-1417



# ANEXOS





## 1) Determinación de parámetros reológicos

Se presenta a continuación el procedimiento para determinar los parámetros reológicos de los modelos de Bingham o Ley de potencia aplicados a los datos experimentales obtenidos en este trabajo.

1) Ajuste de los datos experimentales  $h$  versus  $t$  con la siguiente ecuación:

$$h(t) = a + b e^{-t/c}$$

donde se obtienen las constantes  $a$ ,  $b$  y  $c$ .

A partir de esta ecuación se deducen las derivadas primera y segunda de la función  $h(t)$  según

$$h'(t) = \frac{dh}{dt} = -\frac{b}{c} e^{-t/c}$$

$$h''(t) = \frac{d^2h}{dt^2} = \frac{b}{c^2} e^{-t/c}$$

2) Determinación de los parámetros reológicos con los valores experimentales de  $t$  y los valores de  $h(t)$ ,  $h'(t)$  y  $h''(t)$  determinados a partir de las constantes  $a$ ,  $b$  y  $c$  del ajuste anterior.

$$\tau = \frac{\rho g (h+L)R}{2L}$$

$$\dot{\gamma} = -\frac{R_0^2}{R^3} \frac{dh}{dt} \left[ 3 + \frac{(h+L) d^2h/dt^2}{(dh/dt)^2} \right]$$

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

$$Q = -\pi R_0^2 \frac{dh}{dt}$$

Donde  $\rho$  es la densidad del fluido,  $g$  es la constante de la gravedad,  $L$  y  $R$  la longitud y radio del capilar,  $R_0$  el radio del reservorio y  $h$  la altura efectiva en función del tiempo.

3) Obtención de la curva  $\eta(\dot{\gamma})$  y ajuste de la misma con el modelo de Bingham o Ley de potencia según corresponda:

$$\eta = \eta_p + \frac{\tau_y}{\dot{\gamma}}$$

$$\eta = k\dot{\gamma}^{n-1}$$

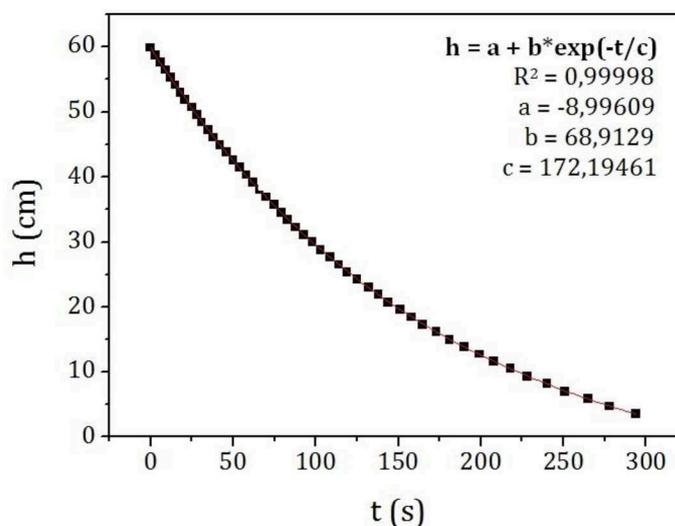
de donde se obtienen los parámetros reológicos  $\eta_p$ ,  $\tau_y$  del modelo de Bingham y  $k$  y  $n$  del modelo Ley de potencia.

Se muestra a continuación, a modo de ejemplo, el procesamiento realizado para la viscosa de referencia (P-e-25) con 6 % de celulosa medida a 20 °C.

- 1) Se enumeran los datos experimentales de tiempo y altura registrados en el viscosímetro capilar gravitatorio C.

t (s)	h (cm)						
0	59,9	42	44,95	98	30	181	15,05
3	58,75	46	43,8	103	28,85	190	13,9
6	57,6	50	42,65	109	27,7	199	12,75
9	56,45	54	41,5	114	26,55	208	11,6
12	55,3	58	40,35	119	25,4	218	10,45
15	54,15	62	39,2	125	24,25	228	9,3
18	53	66	38,05	132	23,1	240	8,15
21	51,85	70	36,9	138	21,95	251	7
25	50,7	75	35,75	144	20,8	265	5,85
28	49,55	79	34,6	151	19,65	278	4,7
31	48,4	83	33,45	158	18,5	294	3,55
35	47,25	88	32,3	165	17,35		
38	46,1	93	31,15	173	16,2		

- 2) Se grafica y se ajusta la curva de datos experimentales  $h$  versus  $t$ .



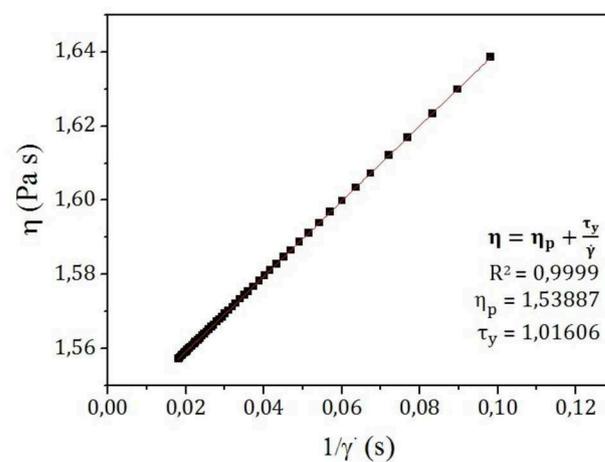
3) Se calcula los valores de  $h(t)$ ,  $h'(t)$ ,  $h''(t)$ ,  $\dot{\gamma}$ ,  $\tau$  y  $\eta$  de acuerdo a las ecuaciones descriptas en el ítem I y II.

Constantes físicas:  $R = 0,2527$  cm,  $R_0 = 0,7443$  cm,  $L = 10,1$  cm,  $\rho = 1$  g/cm<sup>3</sup>  
y  $g = 981$  cm/s<sup>2</sup>.

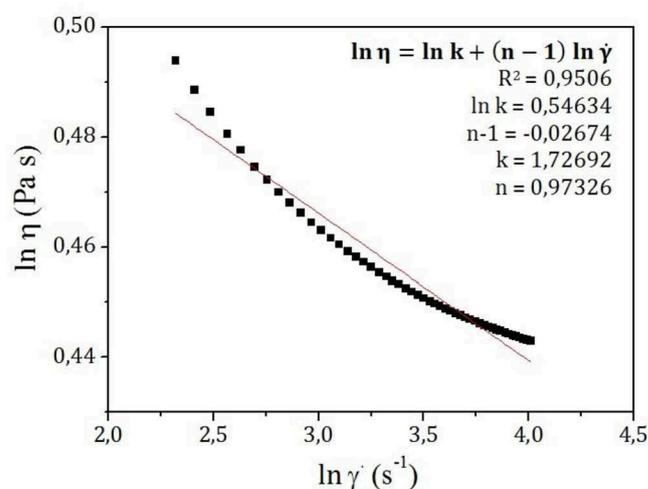
t (s)	h (cm)	h'	h''	$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	$\tau$ (Pa)	$\eta$ (Pa s)
0	59,917	-0,4002	0,0023	55,18	85,93	1,557
3	58,727	-0,3933	0,0023	54,23	84,47	1,558
6	57,557	-0,3865	0,0022	53,29	83,03	1,558
9	56,407	-0,3798	0,0022	52,38	81,62	1,558
12	55,278	-0,3733	0,0022	51,48	80,23	1,559
15	54,168	-0,3668	0,0021	50,59	78,87	1,559
18	53,077	-0,3605	0,0021	49,72	77,53	1,559
21	52,005	-0,3543	0,0021	48,87	76,22	1,560
25	50,604	-0,3461	0,0020	47,75	74,50	1,560
28	49,575	-0,3401	0,0020	46,93	73,23	1,561
31	48,563	-0,3343	0,0019	46,12	71,99	1,561
35	47,241	-0,3266	0,0019	45,07	70,37	1,561
38	46,270	-0,3210	0,0019	44,29	69,18	1,562
42	45,001	-0,3136	0,0018	43,28	67,62	1,562
46	43,761	-0,3064	0,0018	42,29	66,10	1,563
50	42,550	-0,2993	0,0017	41,33	64,61	1,563
54	41,366	-0,2925	0,0017	40,38	63,16	1,564
58	40,210	-0,2858	0,0017	39,46	61,74	1,565
62	39,080	-0,2792	0,0016	38,56	60,35	1,565
66	37,976	-0,2728	0,0016	37,68	59,00	1,566
70	36,898	-0,2665	0,0015	36,82	57,68	1,566
75	35,584	-0,2589	0,0015	35,77	56,06	1,567
79	34,560	-0,2529	0,0015	34,96	54,81	1,568
83	33,560	-0,2471	0,0014	34,16	53,58	1,569
88	32,342	-0,2401	0,0014	33,19	52,09	1,569
93	31,159	-0,2332	0,0014	32,24	50,63	1,570
98	30,010	-0,2265	0,0013	31,33	49,22	1,571
103	28,894	-0,2200	0,0013	30,44	47,85	1,572
109	27,596	-0,2125	0,0012	29,40	46,26	1,573
114	26,549	-0,2064	0,0012	28,57	44,98	1,574
119	25,532	-0,2005	0,0012	27,76	43,73	1,575
125	24,349	-0,1936	0,0011	26,81	42,28	1,577
132	23,021	-0,1859	0,0011	25,75	40,65	1,578
138	21,925	-0,1796	0,0010	24,88	39,30	1,580
144	20,866	-0,1734	0,0010	24,03	38,00	1,581
151	19,676	-0,1665	0,0010	23,09	36,54	1,583
158	18,534	-0,1599	0,0009	22,17	35,14	1,585
165	17,437	-0,1535	0,0009	21,30	33,79	1,587
173	16,237	-0,1465	0,0009	20,34	32,32	1,589
181	15,092	-0,1399	0,0008	19,43	30,92	1,591
190	13,865	-0,1328	0,0008	18,45	29,41	1,594

199	12,701	-0,1260	0,0007	17,52	27,98	1,597
208	11,596	-0,1196	0,0007	16,64	26,63	1,600
218	10,434	-0,1128	0,0007	15,72	25,20	1,604
228	9,338	-0,1065	0,0006	14,84	23,85	1,607
240	8,104	-0,0993	0,0006	13,86	22,34	1,612
251	7,046	-0,0932	0,0005	13,01	21,04	1,617
265	5,793	-0,0859	0,0005	12,01	19,50	1,623
278	4,718	-0,0796	0,0005	11,16	18,18	1,630
294	3,501	-0,0726	0,0004	10,19	16,69	1,639

- 4) Se grafica y se ajusta la curva de datos experimentales  $\eta$  versus  $1/\dot{\gamma}$  para obtener los parámetros de Bingham según el ítem III.



- 5) Para realizar el ajuste según el modelo Ley de potencia se aplica logaritmo a la ecuación (ítem III) a modo de obtener una dependencia lineal y así extraer los parámetros  $k$  y  $n$ .



## 2) Determinación de parámetros electrocinéticos

El código numérico para evaluar las propiedades electrocinéticas e hidrodinámicas de las cadenas de xantato de celulosa en las soluciones de viscosa, se compone de los siguientes pasos principales:

1) Entrada de las constantes físicas

{ $A_H = 10^{-20}$  J;  $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$  C;  $k_B = 1,38054 \cdot 10^{-23}$  J/K;  $L_H = 1$  nm;  $M_s = 76$  g/mol;  $M_a = 162$  g/mol;  $M_h = 1$  g/mol;  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$  mol $^{-1}$ ;  $v_c = 0,667$  cm $^3$ /g;  $v_s = 0,794$  cm $^3$ /g;  $v_w = 1$  cm $^3$ /g;  $v_x \approx 0,685$  cm $^3$ /g;  $2 < \Delta G < 32$  mJ/m $^2$ ;  $\epsilon = 7,13633 \cdot 10^{-10}$ ;  $\varphi_m \approx 0,63$ ;  $\eta_s = 1,02348 \cdot 10^{-3}$  Pa s; pH = 10; T = 293 K}

y los datos experimentales

{C;  $C_x$ ; DP;  $DS_x$ ; I;  $\tau_y$ ;  $\eta_p$ }

2) Cálculos consecutivos

$$M_x \approx 18 + DP (M_a - DS_x M_h) + DP DS_x M_s$$

$$a_o = (3/4\pi N_A)^{1/3} \{(M_a - DS_x M_h)v_c + DS_x M_s v_s + 18 v_w / DP\}^{1/3}$$

$$a_c = (3M_x v_x / 4\pi N_A)^{1/3}$$

$$\kappa = (2Ie^2 N_A 10^3 / \epsilon k_B T)^{1/2}$$

$$\varphi = \varphi_m \left\{ 1 - (\eta_s / \eta_p)^{1/2} \right\}$$

$$a_H \approx \left( \frac{3M_x \varphi}{4\pi C_x N_A} \right)^{1/3}$$

$$\sigma \approx \{(a_H / a_c)^3 - 1\} (v_x / v_w)$$

$$H \approx \delta M_x / 18$$

$$g_p = \log DP / \log(a_H / a_o)$$

$$f = 6\pi\eta_s a_o DP^{g_f} \text{ para partículas esféricas hidratadas } g_f \approx 1/g_p$$

$$\varphi^* \approx (g_p / 3) a_o^3 DP / a_H^3$$

$$C_x^* \approx \varphi^* / v_x$$

$$Z \approx -DP DS_x$$

$$\zeta = eZ/\{4\pi\epsilon a_H(1 + \kappa a_H)\}$$

$$r \approx 2a_H/\varphi^{1/3}$$

$$F_E \approx 32\pi\epsilon(k_B T/e)^2 \kappa a_H \tanh^2(e\zeta/4k_B T) \exp\{-\kappa(r - 2a_H)\}$$

$$F_A \approx -(A_H/6)\{4a_H^2 r/(r^2 - 4a_H^2)^2 + 4a_H^2/r^3 - 8a_H^2/(r^2 - 4a_H^2)r\}$$

$$F_H \approx \pi a_H \Delta G \exp\{-(r - 2a_H)/L_H\}$$

$$F_N = F_E + F_A + F_H$$

3) Principales datos de salida obtenidos

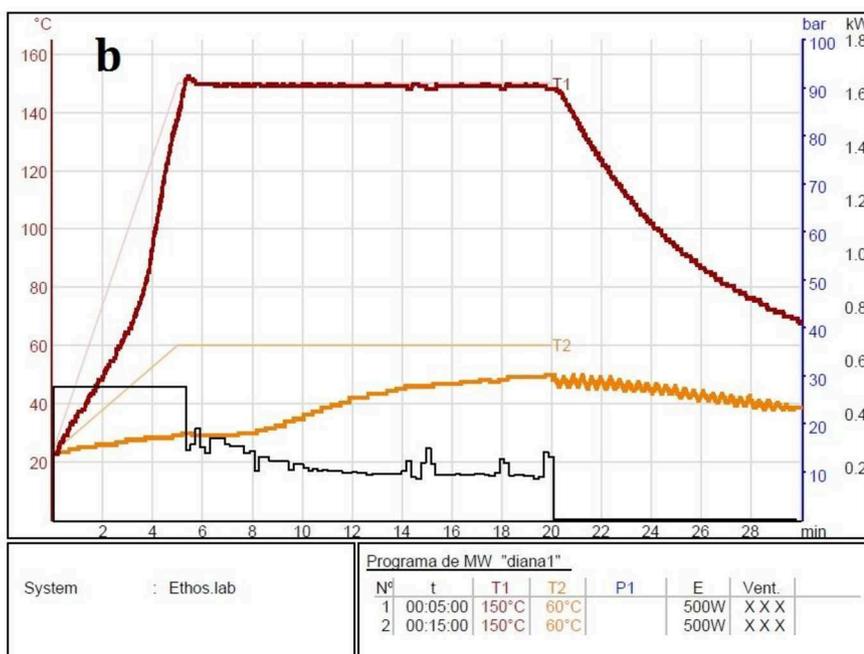
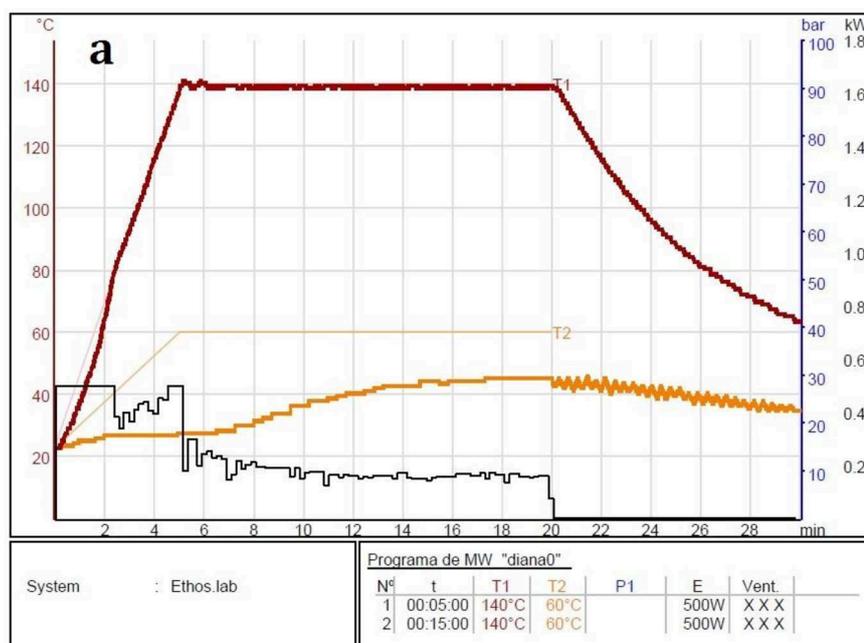
$$\{\varphi; a_c; a_H; \sigma; l_D; H; Z; \zeta; M_x; C_x^*; g_p; g_f; F_E; F_A; F_H; F_N\}$$

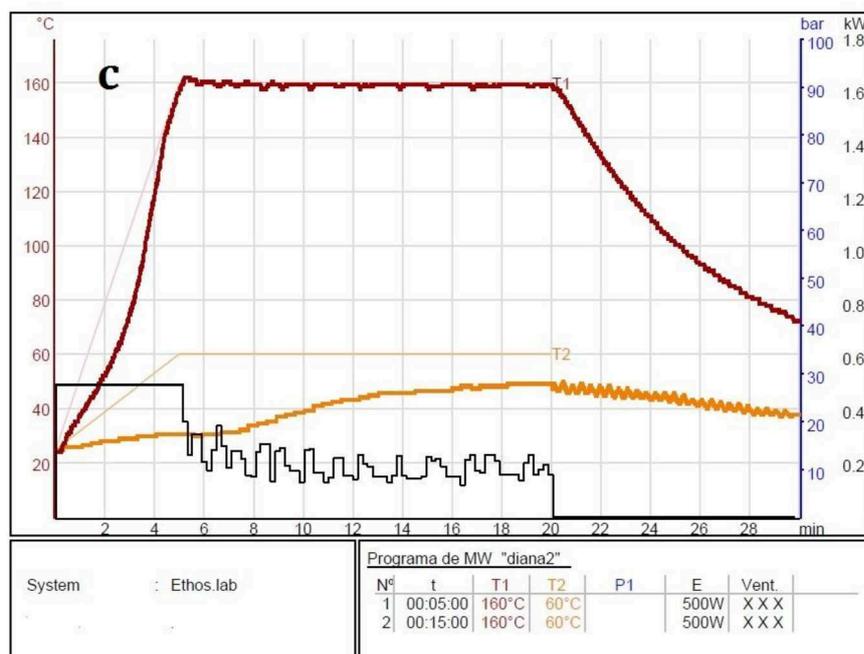
Se muestra a continuación los datos obtenidos en la evaluación electrocinética de las nueve soluciones de viscosa analizadas y discutidas en la **Sección 4.2.3b**.

<b>VISCOSA</b>	<b>PRE-se-15</b>	<b>PE-e-15</b>	<b>PE-se-25</b>	<b>PRE-se-25</b>	<b>PRE-e-15</b>	<b>PE-e-25</b>	<b>PRE-e-25</b>	<b>P-e-25</b>	<b>PE-se-15</b>
<b>C<sub>x</sub> (%)</b>	5,4	6,5	6,6	6,3	6,1	6,8	5,9	7,4	7,0
<b>τ<sub>y</sub> (Pa)</b>	3,975	2,324	2,213	1,748	1,510	1,491	1,204	1,016	0,859
<b>η<sub>p</sub> (Pa s)</b>	0,717	0,354	1,792	0,814	0,174	0,455	0,231	1,539	1,684
<b>DP</b>	509	397	562	528	342	429	398	519	536
<b>DS<sub>x</sub></b>	0,33	0,45	0,40	0,35	0,32	0,47	0,37	0,50	0,44
<b>I (mol/l)</b>	3,20	3,08	2,85	2,33	2,93	2,12	2,57	2,53	3,21
<b>M<sub>x</sub> (g/mol)</b>	95073,7	77730,8	107922,0	99414,0	63630,0	84638,2	75538,5	103559,0	104538,0
<b>H</b>	55382	36389	51320	49605	31319	38045	39182	43696	47004
<b>g<sub>p</sub></b>	2,072	2,096	2,127	2,109	2,066	2,113	2,072	2,147	2,135
<b>l<sub>D</sub> (Å)</b>	1,71	1,74	1,81	2,00	1,78	1,86	1,91	1,92	1,70
<b>a<sub>H</sub> (Å)</b>	74,6	65,2	73,1	72,1	61,9	66,2	66,6	69,5	71,1
<b>a<sub>c</sub> (Å)</b>	29,5	27,7	30,9	30,0	25,8	28,5	27,4	30,5	30,6
<b>σ</b>	10,5	8,4	8,6	9,0	8,9	8,1	9,3	7,6	8,1
<b>ζ (mV)</b>	-9,01	-12,74	-13,29	-12,35	-8,85	-14,88	-10,98	-17,95	-13,89
<b>g<sub>f</sub></b>	0,483	0,477	0,470	0,474	0,484	0,473	0,483	0,466	0,468
<b>Z</b>	-168,0	-178,6	-224,8	-184,8	-109,4	-201,6	-147,3	-259,5	-235,8
<b>φ</b>	0,597	0,587	0,605	0,598	0,572	0,591	0,579	0,604	0,605
<b>C<sub>x</sub><sup>*</sup> (%)</b>	6,3	7,8	7,8	7,4	7,3	8,2	7,0	8,8	8,2

### 3) Estudio del sistema urea/álcali celulosa del método Base en un digestor a microondas Milestone Ethos Up

En la **Figura A1** se observa la variación de los pulsos de potencia para mantener la temperatura programada (T1) a un valor constante de 140, 150 y 160 °C respectivamente.

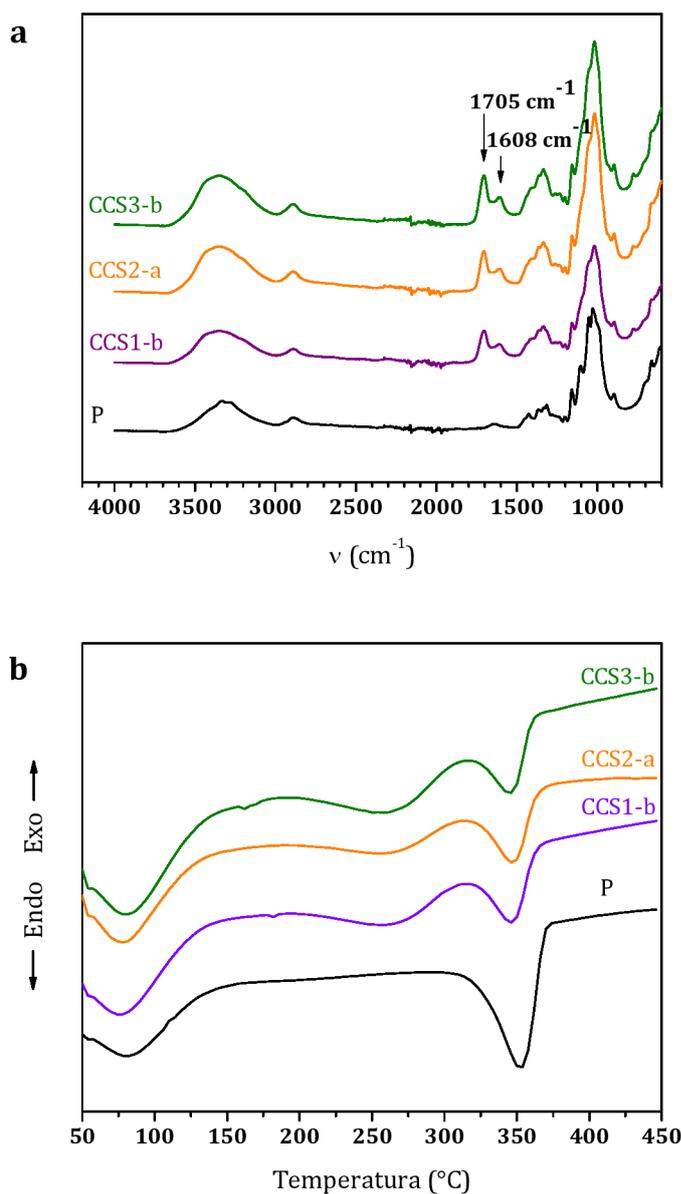




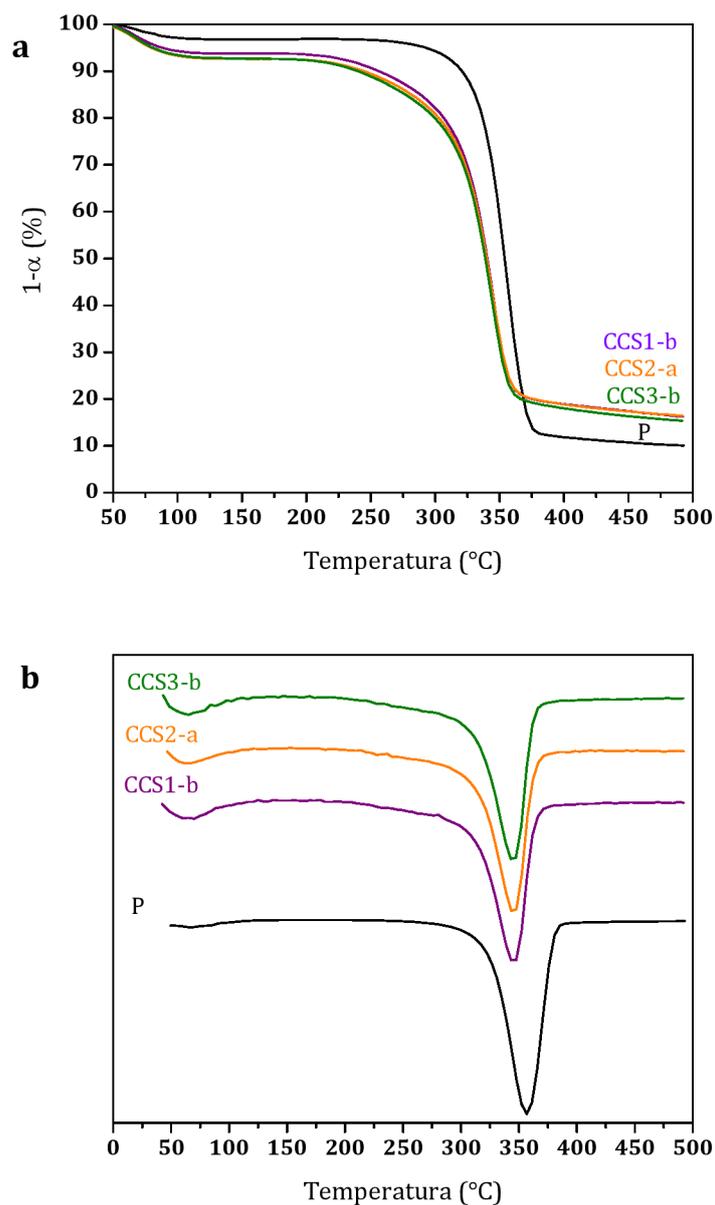
**Figura A1** Curvas de temperatura y potencia del programa de calentamiento aplicado al sistema urea/álcali celulosa del método Base en un digestor a microondas Milestone Ethos Up a un valor T1 programado de: (a) 140 °C, (b) 150 °C y (c) 160 °C.

#### 4) Caracterización de carbamato de celulosa preparado por la variante S del método Base

En las **Figuras A2** y **A3** se muestran las curvas de FTIR-ATR, DSC, TGA y DTG para la pulpa original y las muestras CCS1-b, CCS2-a y CCS3-b que poseen distintos contenidos de nitrógeno.



**Figura A2** Curvas FTIR-ATR (a) y DSC (b) de la pulpa original (P) y carbamato de celulosa obtenido por el método Base con diferentes contenidos de nitrógeno: 1,84 % (CCS1-b), 2,29 % (CCS2-a) y 2,78 % (CCS3-b).

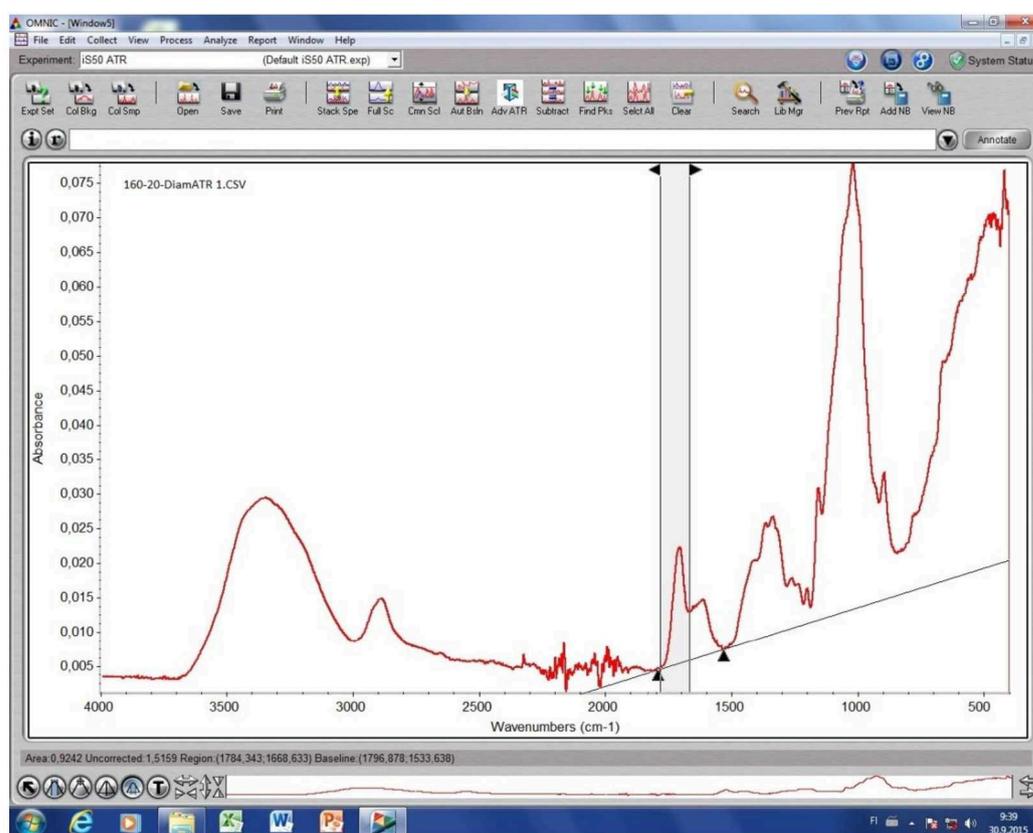


**Figura A3** Curvas TGA (a) y DTG (b) de la pulpa original (P) y carbamato de celulosa obtenido por el método Base con diferentes contenidos de nitrógeno: 1,84 % (CCS1-b), 2,29 % (CCS2-a) y 2,78 % (CCS3-b).

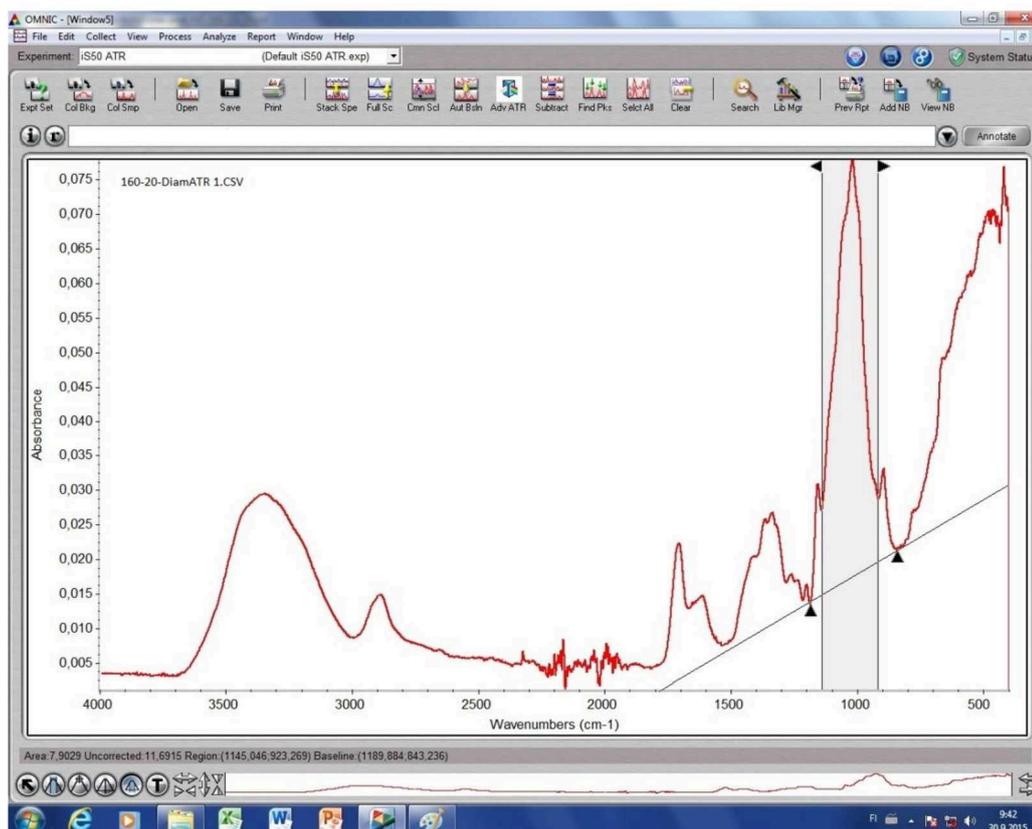
En la **Figura A2** se verifica la reacción de esterificación entre la urea y los grupos hidroxilos de la celulosa a partir de los resultados de FTIR y DSC. Y por otro lado, a partir de las curvas de TGA y DTG de la **Figura A3**, se concluye que las temperaturas de descomposición de estas muestras de CC se obtuvieron a aproximadamente 343 °C, valor inferior a la temperatura de descomposición de la celulosa de 357 °C.

## 5) Determinación de la extensión de la derivatización de celulosa mediante la relación de picos de absorción en IR

El nivel de derivatización de las muestras de carbamato de celulosa, se estimó mediante un cálculo semi-cuantitativo de la relación de área entre el pico de absorción a  $1705\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento del carbonilo  $\text{C}=\text{O}$  y el pico de estiramiento de  $\text{C}-\text{O}$  de la cadena principal de celulosa a  $1020\text{ cm}^{-1}$  [Adebajo & Frost 2004]. En las **Figuras A4** y **A5** se observan las capturas de pantalla correspondientes a las mediciones realizadas con el *software* Omnic para la muestra CC-160-20, obtenida en los ensayos de *screening* y analizada en la **Sección 4.2.1**.



**Figura A4** Medición del área del pico de absorción IR a  $1705\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento del carbonilo  $\text{C}=\text{O}$  para la muestra CC-160-20 obtenida en los ensayos de *screening*.



**Figura A5** Medición del área del pico de absorción IR a 1020 cm<sup>-1</sup> correspondiente al estiramiento de C-O de la cadena principal de celulosa para la muestra CC-160-20 obtenida en los ensayos de *screening*.