

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

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

**Alternativas de disolución de celulosa para la
obtención de productos regenerados**

*Instituto de Tecnología Celulósica - Facultad de Ingeniería Química -
Universidad Nacional del Litoral*

Graciela Viviana Olmos

Licenciada y Profesora en Química

Director: Dra. Mirtha Graciela Maximino – UNL – Santa Fe.

Co-Director: Dr. Julio Alcides Deiber – INTEC-CONICET - Santa Fe.

Miembros del jurado:

Dra. Mirta I. Aranguren – INTEMA – Facultad de Ingeniería – Mar del Plata

Dra. María E. Vallejos – IMAM – CONICET - UNaM - Misiones

Dra. Diana A. Estenoz – INTEC – FIQ, UNL – Santa Fe

2016

La ciencia no puede resolver el misterio fundamental de la naturaleza. Y esto es así porque, en el análisis final, nosotros mismos somos parte del misterio que estamos intentando resolver.

Max Planck
(1858-1947)

A mis hijos, Cecilia y Ariel

Agradecimientos

A mi Directora, la Dra. Mirtha Maximino, por su confianza, su constante ayuda, guía y conocimientos compartidos durante el desarrollo de la tesis.

Al Dr. Julio Deiber, por haber aceptado co-dirigir esta tesis doctoral, por sus consejos, enseñanzas y buena predisposición.

A las Doctoras Mirta Aranguren, María Vallejos y Diana Estenoz por haber aceptado ser jurados de mi tesis.

A la Universidad Nacional del Litoral por la Beca de Doctorado en el marco del Programa de Becas de Maestría y Doctorado para Docentes de la UNL.

Al Instituto de Tecnología Celulósica (ITC) de la Facultad de Ingeniería Química de la UNL y su Director, el Dr. Miguel Zanuttini, por facilitarme las instalaciones y el equipamiento utilizado.

A mis compañeras y amigas Claudia, Diana y Ana María, por estar a mi lado siempre, dándome ánimo y cariño, por compartir sus vidas y anhelos conmigo.

A Cristina, Verónica, Paulina y Carla por su apoyo y amistad.

A Victorio, Yamil y Federico por su compañerismo, a Marianela y Ceci por su alegría.

A mis compañeras y amigas de Química General, Adriana, Mabel, Sonia y Ester por acompañarme y alentarme siempre.

A mis amigas Tiri, Sandra, Ely, Ana y Valeria que estuvieron en esta etapa tan importante de mi vida.

A mis padres por su ejemplo de lucha y superación, a mi hermano Wil y mi cuñada Mary.

A Aldo, mi compañero incondicional en la vida.

En especial a mis hijos, Cecilia y Ariel, que son mi vida y mi orgullo.

RESUMEN

La celulosa es el biopolímero más abundante en la tierra, considerada una fuente de materia prima casi inagotable para la creciente demanda de productos biodegradables y biocompatibles. No obstante, su uso en diferentes campos está restringido por limitaciones derivadas de su estructura. Dado que el punto de fusión de la celulosa es superior a su temperatura de degradación, su disolución es clave para la investigación y el desarrollo, porque es la única vía para la fabricación de productos de celulosa regenerada. En la actualidad el proceso de viscosa sigue siendo la forma de disolución más utilizada por la industria, a pesar de los serios problemas de contaminación causados por el uso de sulfuro de carbono. Dentro de este marco, en esta tesis se evaluó la disolución directa de la celulosa en solventes simples alcalinos a bajas temperaturas como una alternativa al proceso de viscosa.

Se realizaron tratamientos mecánicos y enzimáticos para mejorar la reactividad y accesibilidad de la pulpa para disolver. Estos resultados permitieron elaborar viscosas con un 40 % menos de sulfuro de carbono que presentaron características similares a la de referencia, que permitiría reducir el impacto negativo sobre el medio ambiente. Los pre-tratamientos también disminuyeron la viscosidad intrínseca de la pulpa y en consecuencia el grado de polimerización promedio viscosimétrico, siendo esta condición, un requisito fundamental para lograr la disolución de la celulosa. Se evaluó entonces la posibilidad de eliminar la etapa de envejecimiento, donde se logra la despolimerización controlada necesaria en el proceso de viscosa. Se prepararon viscosas con las pulpas tratadas, eliminando esta etapa, obteniéndose muestras de celulosa regenerada con grados de polimerización similares a las muestras de referencia. Finalmente se prepararon viscosas combinando estas dos posibilidades, es decir, con menor dosaje de sulfuro de carbono y sin etapa de envejecimiento.

Las mejoras alcanzadas con los pre-tratamientos también permitieron estudiar la disolución directa de la celulosa en soluciones de hidróxido de sodio con y sin el agregado de urea. Estas soluciones son interesantes debido a su menor costo y su bajo impacto ambiental. Se trabajó en condiciones experimentales adecuadas para

alcanzar la estructura de celulosa denominada “celulosa Q”, que permite la solubilización en forma directa a muy bajas temperaturas.

Los estudios reológicos permitieron dilucidar el comportamiento de las soluciones de viscosa de referencia y aquellas preparadas con las pulpas tratadas, analizándose el efecto que tienen tanto las modificaciones en el dosaje de sulfuro de carbono como la eliminación de la etapa de envejecimiento en su preparación. También se evaluaron las soluciones directas en hidróxido de sodio y en hidróxido de sodio/urea.

En este trabajo se trató no sólo de aportar medios novedosos de disolución, económicos y amigables con el medio ambiente, sino también de presentar nuevos escenarios para desarrollos tecnológicos, como por ejemplo la elaboración de esponjas celulósicas y esferas de celulosa. Las esponjas se obtuvieron mezclando la solución de viscosa con fibras de refuerzo y una sal formadora de poros, en un baño de coagulación a temperaturas menores a 100 °C. Asimismo, aunque con metodología diferente, se prepararon esponjas con solución directa de celulosa en hidróxido de sodio/urea. Propiedades físicas tales como absorción, contracción y tensión de ruptura dependen de las condiciones de preparación y están estrechamente relacionadas con la densidad. Las mismas se determinaron bajo condiciones establecidas en distintas normas para materiales similares. Por último, se prepararon esferas de celulosa por goteo, a partir de las viscosas y disoluciones de celulosa en hidróxido de sodio e hidróxido de sodio/urea, en un baño de coagulación/regeneración y se evaluó su posible utilización como soporte de materiales compuestos.

Índice

AGRADECIMIENTOS	iii
RESUMEN	iv
ÍNDICE	vii
LISTA DE ABREVIATURAS	xii
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	
1.1. Introducción	1
1.2. Objetivos generales	8
1.3. Objetivos específicos	8
CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO	
2.1. Materias primas fibrosas	11
2.2. Celulosa	11
2.3. Pulpas para disolver	18
2.4. Hidrólisis enzimática de la celulosa	19
2.5. Disolución de celulosa	21
2.5.1. Solución de viscosa	25
2.5.1.1. Química del proceso de viscosa	26
a) Mercerización	26
b) Envejecimiento	27
c) Sulfidación	27
d) Solución de viscosa	29
e) Maduración y almacenamiento	29
2.5.2. Solución directa de celulosa en NaOH y NaOH/urea	31
2.6. Conceptos de reología y reometría	41
2.6.1. Funciones reométricas de corte	41
2.6.2. Clasificación de fluidos según la respuesta reológica	43
2.7. Productos regenerados	47
2.7.1. Esponjas de celulosa	48

2.7.2. Celulosa esférica	49
CAPÍTULO 3: MATERIALES Y MÉTODOS	
3.1. Materia prima	53
3.2. Determinaciones sobre la pulpa	54
3.2.1. Contenido de α, β y γ	54
3.2.2. Solubilidad en álcali a 25 °C (S₁₀ y S₁₈)	54
3.2.3. Cenizas en pulpa: combustión a 525 °C	55
3.2.4. Extractivos en pulpa	55
3.2.5. Viscosidad intrínseca y grado de polimerización	56
3.2.6. Valor de retención de agua	58
3.2.7. Difracción de Rayos X	59
3.2.8. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier	59
3.3. Accesibilidad y Reactividad de la pulpa	60
3.3.1. Solubilidad en NaOH 9 % a baja temperatura	61
3.3.2. Reactividad de Fock	61
3.4. Tratamientos enzimáticos	62
3.4.1. Enzimas utilizadas	62
3.4.2. Hidrólisis enzimática	62
3.4.3. Determinación de azúcares reductores	63
3.5. Tratamiento mecánico de refino	64
3.6. Obtención y caracterización de solución de viscosa.	64
3.6.1. Etapas de la viscosa	64
a) Mercerización y prensado	65
b) Envejecimiento	66
c) Sulfidación	66
d) Solución de viscosa	66
e) Maduración y almacenamiento	66
3.6.2. Caracterización de la solución de viscosa	66
a) Contenido de celulosa	67
b) Álcali total	67

c)	Sulfuro de carbono total, sulfuro de carbono en subproductos y sulfuro de carbono en xantato de celulosa	68
d)	Número gamma y grado de sustitución del xantato de celulosa	69
e)	Índice de sal	70
f)	Viscosidad intrínseca y grado de polimerización promedio viscosimétrico del film de viscosa regenerada	70
g)	Valor de taponamiento de filtro	70
3.7.	Obtención y caracterización de soluciones directas de celulosa en NaOH y NaOH/urea	72
3.7.1.	Solventes utilizados	73
3.7.2.	Preparación de las soluciones de celulosa	73
3.7.3.	Caracterización de las soluciones directas de celulosa	74
a)	Microscopía óptica	74
3.8.	Estudio reológico de las soluciones de celulosa	75
3.8.1.	Viscosimetría capilar gravitatoria	75
3.8.2.	Calibración del radio del reservorio	78
3.8.3.	Calibración del radio de capilar	79
3.9.	Productos regenerados de celulosa	81
3.9.1.	Esponjas de celulosa	82
3.9.1.1.	Preparación de esponjas con solución de viscosa	82
3.9.1.2.	Preparación de esponjas con solución de celulosa en NaOH/urea	84
3.9.1.3.	Determinación de propiedades	84
a)	Densidad. Densidad relativa	85
b)	Absorción	85
c)	Porosidad	86
d)	Difracción de Rayos X	86
e)	Microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM)	87
f)	Ensayos de tracción	87
▫	Tensión de ruptura	87
▫	Módulo de Young asintótico. Gráficos de Tensión vs Deformación	88
g)	Contracción con el secado	89
3.9.2.	Esferas de celulosa	89

3.9.2.1. Preparación de esferas de celulosa	90
3.9.2.2. Caracterización de las esferas mediante microscopía óptica	90
3.9.2.3. Preparación del adsorbente compuesto celulosa esférica/akaganita	90
3.9.2.4. Microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM)	91
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1. Caracterización de la pulpa Solucell	93
4.2. Pre-tratamientos mecánicos y enzimáticos aplicados a la pulpa Solucell	95
4.2.1. Evaluación de las enzimas de trabajo	96
4.2.2. Tratamientos previos aplicados a la pulpa Solucell	100
4.2.3. Caracterización de las pulpas pre-tratadas	103
PARTE A: Solución de viscosa	
4.3. Preparación y caracterización de soluciones de viscosa	113
PARTE B: Disolución directa de celulosa en solventes simples a baja temperatura	
4.4. Disolución en NaOH	119
4.4.1. Ensayos preliminares	119
4.4.2. Análisis de las variables tiempo, temperatura y concentración de celulosa sobre la solubilidad	122
4.4.3. Observación de las soluciones directas con microscopía óptica	124
4.5. Disolución en NaOH/urea	130
4.5.1. Ensayos preliminares	131
4.5.2. Análisis de las variables temperatura, concentración de celulosa y concentración de urea sobre la solubilidad	133
4.5.3. Observación de las soluciones directas con microscopía óptica	140
PARTE C: Estudio reológico de las soluciones de celulosa	
4.6. Caracterización reológica	143
4.6.1. Soluciones de viscosa	144
4.6.2. Soluciones de celulosa en solventes acuosos alcalinos	149
a) Disolución en NaOH 8 % m/m	149
b) Disolución en mezcla de NaOH 7 % m/m y urea 12 % m/m	150

PARTE D: Preparación de productos regenerados de celulosa	
4.7. Esponjas de celulosa	153
4.7.1. Ensayos preliminares con solución de viscosa	153
4.7.2. Preparación y caracterización de esponjas de celulosa	155
4.7.3. Propiedades de las muestras de esponjas	159
a) Densidad, densidad relativa, porosidad y absorción de agua	159
b) Ensayos de tracción	164
c) Ensayos de contracción con el secado	172
4.8. Esferas de celulosa	176
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES	179
CAPÍTULO 6: BIBLIOGRAFÍA	181
Anexo 1: Tratamientos enzimáticos	197
Anexo 2: Viscosa	205
Anexo 3: Disolución directa	209
Anexo 4: Reología	221
Anexo 5: Productos regenerados	232

ABREVIATURAS

AC	Álcali celulosa
CBH	Celobiohidrolasas
CI	Complejo de inclusión
CUEN	Cuprietilendiamina
DNS	Ácido Dinitrosalicílico
DP	Grado de polimerización
DP_v	Grado de polimerización promedio viscosimétrico
DRX	Difracción de Rayos X
DS	Grado de sustitución
EG	Endoglucanasa
ESEM	Microscopía electrónica de barrido ambiental
FR	Fibras de refuerzo
FTIR	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier
IS	Índice de sal
K_w	Valor de taponamiento de filtro
NMMO	N-óxido de N-metilmorfolina
PEG	Polietilenglicol
RMN ¹³C	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono trece
RMN ¹⁵N	Resonancia Magnética Nuclear de Nitrógeno quince
RMN ¹H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
S₁₀	Solubilidad en NaOH 10 % m/m a 25 °C
S₁₈	Solubilidad en NaOH 18 % m/m a 25 °C

SANS	Dispersión de neutrones a pequeños ángulos
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
UAG	Unidad de anhidroglucosa
WAXS	Dispersión de Rayos X de Gran Ángulo
WRV	Valor de retención de agua

Capítulo 1

Introducción y Objetivos

3.1. Introducción

El estudio de los derivados de celulosa está recobrando importancia debido a sus múltiples aplicaciones innovadoras en áreas relacionadas con el consumo directo del ser humano donde la biocompatibilidad es un factor esencial. Los derivados celulósicos constituyen uno de los grupos poliméricos más utilizados en las industrias de cosmética, alimentación, farmacéutica y textil, así como en las industrias de fabricación de acetatos, pinturas, embalajes o ceras. Se pueden encontrar disponibles en el mercado dentro de una gran variedad de productos con un amplio margen de propiedades fisicoquímicas. Se destacan entre otras, la utilización de celulosa como: componente de comprimidos (aglomerantes, material de relleno, etc.), reguladores de viscosidad en preparados semisólidos y en fórmulas en suspensión (cremas, geles, lociones, suspensiones, champús, acondicionadores de cabello, productos alimenticios, pinturas, tintas, ceras y barros especiales etc.), agentes enmascarantes de sabores y olores, materiales de recubrimiento de comprimidos y otras formas de dosificación, portadores para cosméticos y formulaciones tópicas, materia prima para la fabricación de plásticos, hilos o ropa, entre otras [Barba Pacheco, 2002]. El segmento más importante en volumen del procesamiento técnico-químico de celulosa corresponde a los productos de celulosa regenerada que incluyen inicialmente fibras (rayón) y films (celofán), y actualmente membranas, esponjas y esferas, entre otros [Klemm et al., 2005]. Se presenta entonces, una oportunidad inmejorable para desarrollar el área y orientarla a la preparación de productos de alto valor agregado.

La celulosa es uno de los materiales orgánicos más abundantes y disponibles en la tierra que constituye una fuente de energía renovable. No obstante, su uso en diferentes campos está restringido por limitaciones derivadas de su estructura. Dado que el punto de fusión de la celulosa es superior a su temperatura de degradación, su disolución es la única vía para la fabricación de productos de celulosa regenerada.

Las cadenas de celulosa se encuentran entre sí a una distancia tal que permite la formación de enlaces secundarios del tipo puente hidrógeno, inter e intra moleculares entre los grupos hidroxilos de cadenas adyacentes y dentro de la

misma cadena, resultando un conjunto densamente empacado de tipo cristalino, con algunas regiones más desordenadas. Los grupos hidroxilos tienen una fuerte afinidad por los solventes polares. Aquellos localizados en las regiones desordenadas son altamente accesibles y reaccionan fácilmente, mientras que los que se encuentran en las regiones cristalinas, pueden ser completamente inaccesibles. La interacción de la celulosa con compuestos polares puede conducir a hinchamiento (*swelling*), solubilización o formación de un derivado de celulosa, dependiendo de la estructura y reactividad del compuesto polar y de su penetración o no en las regiones cristalinas. En consecuencia, la celulosa es difícil de procesar debido a su estructura supramolecular que la hace insoluble en la mayoría de los solventes comunes [Klemm et al., 1998].

En la actualidad, a nivel industrial, los métodos de disolución más utilizados son el proceso de viscosa y el de N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO). Para la preparación de viscosa, proceso dominante de disolución, se utilizan como materia prima pulpas para disolver de diferentes grados, siendo la calidad y la reactividad factores muy importantes. Por lo general las pulpas presentan altos grados de polimerización que requieren una etapa de pre-envejecimiento para reducirlo a un nivel adecuado de procesamiento. La pulpa se trata con sulfuro de carbono (CS_2) para obtener un intermediario inestable, el xantato de celulosa, el cual se solubiliza en NaOH diluido formando así la solución de viscosa. Los productos moldeados se logran cuando se desprende el sustituyente y se regenera la celulosa de alta pureza [Woodings, 2001]. Este proceso es muy eficiente y totalmente conocido, pero con problemas de polución debido al uso del CS_2 y las numerosas reacciones químicas que ocurren. En consecuencia, se liberan productos sulfurados creando contaminación tanto a nivel atmosférico como acuoso. Lamentablemente las tecnologías para los tratamientos de polución son muy costosas. Por lo tanto, por razones económicas y ambientales los fabricantes de productos de celulosa regenerada han tratado de encontrar caminos alternativos, con la búsqueda continua de procesos más amigables con el medio ambiente [Egal, 2006].

Actualmente se trabaja en distintas líneas intentando disminuir o eliminar el consumo de CS_2 a través de nuevas técnicas. El uso de pulpas con mayor reactividad podría disminuir su demanda en el proceso de viscosa. Las distintas

técnicas incluyen el uso de oxígeno presurizado, doble etapa de mercerización o tratamientos enzimáticos que ofrecen la posibilidad de incrementar la reactividad de pulpas para disolver y simplificar la producción de viscosa. [Engström et al., 2006] [Kvarnlöf et al., 2006] [Kvarnlöf, 2007] [Kvarnlöf et al., 2008] [Östberg et al., 2012] [Östberg y Germgard, 2013]. Pueden citarse otros métodos de activación como son la alcalinización, explosión de vapor y tratamiento hidrotérmico. El principal objetivo de la modificación es la degradación de la celulosa y la parcial disminución del grado de polimerización (DP), así como cambios en la estructura supramolecular y morfológica, seguido del aumento de la reactividad y solubilidad en soluciones acuosas alcalinas [Kihlman et al., 2013].

La compleja morfología de la pared celular de las plantas, y la alta cristalinidad de la celulosa constituyen dos inconvenientes en la producción de derivados de celulosa y celulosa regenerada. Además, como se mencionó anteriormente, los productos químicos utilizados para la producción de celulosa regenerada son altamente tóxicos, por ejemplo, el CS_2 utilizado en el procedimiento de la viscosa, o son caros, como es el caso de la N-óxido N-metilmorfolina utilizada en el proceso de Lyocell. Por lo tanto, en la fabricación de productos de celulosa y derivados de celulosa regeneradas, la reactividad de la pulpa es importante tanto técnica como económicamente.

Un método de derivatización alternativo que no utiliza compuestos de azufre, pero que aplica la tecnología de viscosa, es el proceso CarbaCell [Fink et al., 2014]. Éste utiliza urea para formar carbamato de celulosa, que luego se procesa en forma similar a la viscosa. El proceso Celsol/Biocelsol es otro intento de introducir una tecnología respetuosa del medio ambiente para la fabricación de diversos productos de celulosa como fibras y películas, que sustituiría a la tecnología de la viscosa. En este contexto, este proceso eliminaría el CS_2 y aumentaría el uso de materias primas renovables en la fabricación de artículos valiosos en el mercado. Prácticamente no utiliza derivados del petróleo y por otra parte sus productos son biodegradables. El método Biocelsol se basa en el tratamiento de la pulpa con celulasas para su posterior disolución en un solvente alcalino barato como el NaOH acuoso, y después de esto formar productos regenerados en un baño de coagulación ácida. La línea de proceso es simple, no se forman residuos peligrosos

y es posible utilizar la maquinaria existente del procedimiento de la viscosa tradicional para la producción de fibras, películas, revestimientos y esponjas, entre otros. [Ciechańska, 2015] [Hoikkala, 2007]. Sin embargo, debe ser optimizado para reducir el consumo de álcali y mejorar las propiedades del producto final mediante la realización de ensayos en planta piloto para evaluar la viabilidad final del proceso.

Hace tiempo que las soluciones acuosas de NaOH de diferentes concentraciones se utilizan en el procesamiento de celulosa, especialmente para cambiar los aspectos y propiedades de las fibras en la industria textil [Dos Santos, 2013]. En 1939 Sobue mostró que soluciones acuosas de NaOH con concentraciones entre 7 % y 10 % pueden ser disolventes directos de la celulosa a bajas temperaturas (-7°C a -2°C) [Sobue et al., 1939].

En esta tesis se propone, como alternativa al proceso de viscosa (que se considerará el método de disolución de referencia) emplear solventes comunes para la disolución directa de celulosa. Se utilizarán soluciones de NaOH, para obtener una estructura de celulosa que se denomina celulosa Q. Esta celulosa se logra cuando la concentración de NaOH varía entre 6 % y 10 % y con temperaturas menores a 0 °C [Egal, 2006] [Wang, 2008]. Este proceso tiene la ventaja de que prácticamente no genera polución porque el álcali puede ser recuperado, aunque presenta el inconveniente de las bajas temperaturas utilizadas durante la disolución de celulosa [Lue y Zhang, 2010] [Navard et al., 2012]. En los últimos años, se encontró que la mezcla de NaOH con urea a bajas temperaturas, puede disolver la celulosa mejor que el NaOH solo. Zhang y colaboradores han encontrado que una solución acuosa de 7 % m/m de NaOH y 12 % m/m de urea pre-enfriada a -12 °C, puede disolver rápidamente celulosa con un peso molecular por debajo de $1,2 \times 10^5$ en 2 min [Luo y Zhang, 2010]. Este proceso interesante representa la disolución más rápida de la celulosa nativa. Se sabe que la disolución de polímeros normales incluye una lenta difusión basada en la intercambiabilidad de disolvente y polímero, y necesita mucho tiempo (el calentamiento puede acelerar el proceso). Obviamente, la disolución de celulosa a baja temperatura difiere del proceso tradicional de disolución. La disolución rápida de celulosa sugiere un proceso de auto-ensamblaje dinámico impulsado por enlaces de hidrógeno. Los resultados de RMN ^{13}C , RMN ^{15}N , RMN ^1H , FTIR, han demostrado que hidratos de NaOH pueden ser más

fácilmente atraídos a las cadenas de celulosa a través de la formación de nuevas redes de hidrógeno unidos a bajas temperaturas, mientras que las moléculas de hidratos de urea no se asocian directamente con la celulosa, pero puede ser auto-ensamblados en la superficie de la celulosa con enlaces de hidrógeno con el NaOH para formar un complejo de inclusión (CI) [Cai et al., 2004] [Cai et al., 2008] [Cai y Zhang, 2005].

El comportamiento de este sistema complejo se debe a un equilibrio entre las diferentes interacciones intermoleculares, en este caso el enlace de hidrógeno, uniones de van der Waals y las interacciones hidrofóbicas. En el campo de celulosa, la discusión se centra en el enlace de hidrógeno como responsable de la baja solubilidad en agua, sin embargo la hipótesis Lindman afirma que el comportamiento y las propiedades de la celulosa se ven influidas de manera significativa por su carácter hidrófobo y anfifílico. Por lo tanto, los cosolutos anfifílicos reducirían las interacciones hidrofóbicas responsable de la agregación. Sistemas formados por urea, PEG u otras moléculas anfifílicas, facilitarían la disolución acuosa de celulosa mediante la reducción de la viscosidad y mejorarían la estabilidad térmica del sistema (retraso de la gelificación), ya que estos compuestos debilitarían las interacciones hidrofóbicas y por lo tanto apoyarían esta propuesta de que las propiedades anfifílicas de la celulosa son decisivas [Glasser et al., 2012] [Kihlman et al., 2013] [Lindman et al., 2010] [Medronho et al., 2012].

Para favorecer la disolución directa de la celulosa en solventes simples o disminuir la demanda de CS₂ en la preparación de viscosa, en este trabajo se propuso evaluar la alternativa de aplicar enzimas hidrolíticas a la pulpa para disolver. El tratamiento enzimático ofrece la posibilidad de incrementar la accesibilidad y en consecuencia la reactividad del material celulósico y facilitar las etapas posteriores de preparación de la solución de viscosa o de disolución directa en álcali [Kvarnlöf et al., 2006]. Las celulasas se utilizan para degradar parcialmente la masa molar de la celulosa. Las endoglucanasas, por su parte, hidrolizan transversalmente a la celulosa y esto conduciría a una reducción del grado de polimerización. Se espera que el efecto sinérgico de celulasas y solventes alcalinos favorezca ampliamente la solubilidad de la celulosa [Lynd et al., 2002]. Por ejemplo, Henriksson y colaboradores trabajaron con el objetivo de aumentar la reactividad de las pulpas

para disolver, probando diferentes métodos y uno de los enfoques más interesantes es el tratamiento con celulasas para aumentar la fracción de celulosa soluble en álcali [Henriksson et al., 2005].

Un aspecto muy significativo a considerar son las grandes cantidades de CS_2 que se consumen en la producción convencional de la viscosa. Es importante tratar de encontrar maneras de mejorar el proceso de viscosa convencional, dentro de este marco, uno de los objetivos de esta tesis fue reducir la cantidad de CS_2 consumido en la preparación de la viscosa mediante el pre-tratamiento de pulpas con enzimas. Sumado a la hidrólisis enzimática se aplicó, además, tratamiento de refino mecánico y se evaluó la reactividad de la pulpa tratada mediante el método de Fock. La accesibilidad se analizó mediante la solubilidad en álcali diluido a muy bajas temperaturas [Rahkamo et al., 1998]. Por otra parte, frente a la disminución del grado de polimerización promedio viscosimétrico (DP_v) lograda con los pre-tratamientos, se evaluó la posibilidad de eliminar la etapa de envejecimiento o despolimerización controlada como una alternativa para simplificar el proceso de viscosa.

Por lo tanto, el concepto de la activación mecánica y enzimática de pulpas para disolver parece ser una alternativa atractiva para mejorar el proceso de la viscosa, proponer nuevos métodos de disolución directa y por consiguiente optimizar la fabricación de derivados de celulosa.

En particular, la disolución de celulosa usando disolventes amigables con el medio ambiente ofrece un nuevo escenario para un proceso más cercano a la "química verde" y nuevas posibilidades de utilización integral de materiales celulósicos. Las soluciones alcalinas son disolventes interesantes en el estudio de la disolución directa de celulosa, debido a su bajo costo y su bajo impacto ambiental [Wang, 2008]. Es un área de investigación en el campo de la celulosa que ha tomado gran interés en los últimos años. Constituye un gran desafío lograr tratamientos alternativos de disolución de celulosa que tendrían un impacto menor sobre el medio ambiente y podrían ir desplazando, con el tiempo, a los procesos existentes. Se trata entonces, no sólo de aportar medios novedosos de disolución, económicos y amigables con el medio ambiente, sino también presentar nuevos escenarios para desarrollos tecnológicos, como por ejemplo el de los derivados de celulosa de alto

valor agregado, que no se producen en nuestro país. En tal sentido, a partir de las diferentes soluciones se prepararon dos productos de celulosa regenerada: esponjas celulósicas y esferas de celulosa.

Las esponjas son materiales muy versátiles que pueden utilizarse, por ejemplo, como lecho estacionario en columnas para eliminar metales pesados presentes en el agua. Tienen una importante aplicación específica para muestreo microbiológico y también pueden fabricarse esponjas quirúrgicas que se utilizan en cirugías oftálmicas. Básicamente, estos productos regenerados, se obtienen mezclando la solución de viscosa con fibras de refuerzo y una sal formadora de poros, en un baño de coagulación a temperaturas entre 80 °C y 90 °C. Usualmente las fibras de refuerzo pueden ser fibras de algodón, lino, cáñamo o pulpa de madera de alto DP, de alrededor de 1100 o más. Dado que las esponjas son materiales compuestos que contienen espacios vacíos, la inclusión de fibras de refuerzo puede ser ventajosa en cuanto a las propiedades mecánicas. En el caso de las esponjas de celulosa, la longitud de las fibras de refuerzo es típicamente del orden de 0,5 mm a 50 mm. [Coda, 2005] [Egal, 2006].

La adición de cristales de sal, generalmente $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, permite formar la estructura porosa de las esponjas después de la regeneración de la celulosa. Durante el calentamiento, la viscosa coagula y la celulosa se regenera alrededor de los cristales de la sal y se libera CS_2 junto con otros compuestos de azufre. Casi al mismo tiempo, los cristales se funden formando los poros que dependen directamente del tamaño de los cristales utilizados. Se prepararon esponjas de celulosa con la solución de viscosa de referencia evaluándose dos formas de regeneración: en agua destilada a 80 °C y en H_2SO_4 3 % m/m a 50 °C. Además se prepararon esponjas con una viscosa con mayor madurez y también con viscosas elaboradas con pulpa modificada enzimáticamente, con diferentes dosajes de CS_2 y sin la etapa de envejecimiento durante su preparación. Las diferentes muestras de esponjas se analizaron y caracterizaron mediante la adaptación de distintas Normas que permitieron realizar mediciones, en condiciones experimentales controladas, de densidad, absorción de agua, evolución de la contracción y resistencia a la tracción. Asimismo, aunque con metodología diferente, se lograron esponjas utilizando

solución de celulosa en mezcla de NaOH/urea que se caracterizaron de igual forma que las preparadas con solución de viscosa.

Por último, se evaluó la preparación de esferas empleando viscosa y soluciones de celulosa en solventes simples (NaOH y urea). Las esferas de celulosa se formaron a partir de las diferentes soluciones, por goteo con bomba de jeringa en un baño de coagulación y regeneración a 25 °C. La caracterización de las esferas se realizó mediante análisis de imágenes de partículas húmedas por microscopía óptica, determinándose estadísticamente el tamaño a partir de sus diámetros. Se estudió, además la posibilidad de utilizar las esferas como soporte de óxido de hierro (akaganita) empleado como adsorbente para remoción de arsénico en aguas.

3.2. Objetivos generales

Estudiar tratamientos alternativos de disolución de celulosa respecto al proceso industrial de viscosa, que permitan obtener productos regenerados, tales como esponjas y perlas de celulosa.

3.3. Objetivos específicos

- Modificar la pulpa de alta pureza mediante pre-tratamientos mecánico y enzimáticos para incrementar la reactividad, la accesibilidad y disminuir la viscosidad intrínseca, condición necesaria para disolver la celulosa.
- Evaluar comparativamente viscosas preparadas con las pulpas pre-tratadas utilizando menor dosaje de CS₂ y/o eliminando la etapa de envejecimiento con respecto al proceso de viscosa de referencia.
- Estudiar la disolución directa de la celulosa en soluciones acuosas de NaOH con y sin el agregado de urea, como alternativa al proceso de viscosa para la obtención de productos regenerados.
- Obtener a nivel laboratorio esponjas de celulosa mediante el proceso convencional de viscosa y con las soluciones directas.
- Caracterizar las esponjas preparadas por ambos caminos mediante la evaluación de propiedades físico-químicas.

- Investigar sobre la posibilidad de obtener esferas a partir de las diferentes soluciones para desarrollar un material compuesto basado en celulosa/óxido de hierro.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Materias primas fibrosas

Los materiales lignocelulósicos están constituidos por celulosa, hemicelulosa, y lignina en una relación aproximada de 4:3:3, variando sensiblemente según las diferentes especies [Fengel y Wegener, 1984] [Sjöström, 1993]. Debido a su carácter renovable y a la biodegradabilidad de sus derivados, son una fuente idónea de materiales poliméricos de interés industrial [Barba Pacheco, 2002]. La composición química de las materias primas fibrosas es compleja, varía entre las especies, dentro de la misma especie e incluso en la misma pared celular de las fibras.

En la naturaleza, la celulosa es el material estructural de la pared celular vegetal y alcanza una producción anual de aproximadamente 10^{11} - 10^{12} toneladas. Es considerado una fuente casi inagotable de materia prima para la creciente demanda de productos biocompatibles y amigables con el medio ambiente. La fuente más importante de materia prima para el procesamiento de la celulosa es la pulpa de madera y se utiliza mayoritariamente para la producción de papel y cartón. Aproximadamente el 2,7 % se utiliza para la producción de celulosa regenerada como fibras y films, así como para la síntesis de un gran número de ésteres y éteres de celulosa [FAO]. Tales derivados producidos a escala industrial se utilizan para recubrimientos, laminados, películas ópticas y medios de adsorción, así como para aditivos de materiales de construcción, productos farmacéuticos, alimentos y cosméticos [Klemm et al., 2005].

2.2. Celulosa

La celulosa es un homopolisacárido lineal y alargado. Las unidades de glucosa se encuentran ubicadas en un plano debido a las uniones β -1,4 glicosídicas, a la conformación más estable de silla piranósica y a que los hidroxilos sustituyentes están orientados ecuatorialmente. Estas características dan como resultado una cadena molecular esencialmente lineal, cuya menor estructura representativa es el disacárido celobiosa (Figura 2.1).

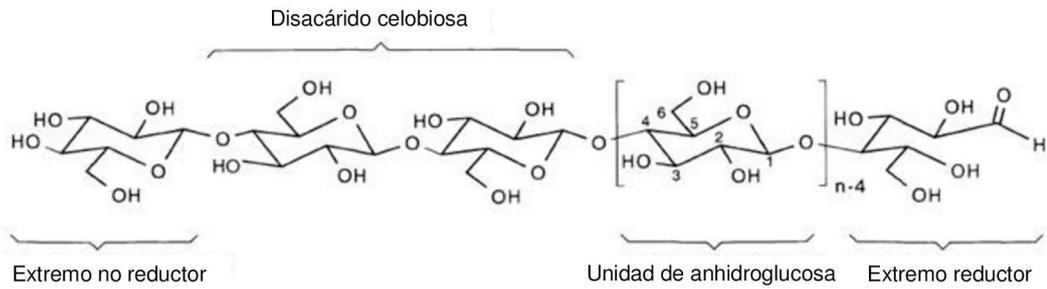


Figura 2.1. Estructura molecular de la celulosa [Klemm et al., 1998].

En ambos extremos de la cadena de celulosa están presentes grupos hidroxilos terminales. El grupo hidroxilo C-1 tiene una actividad reductora, mientras que el grupo hidroxilo C-4 en el otro extremo de la cadena es no reductor. Cada unidad de anhidroglucosa (AGU) posee tres grupos hidroxilos reactivos en las posiciones C-2, C-3 y C-6. En la celulosa nativa las cadenas pueden contener más de 10000 unidades y este grado de polimerización disminuye durante el pulpado y blanqueo, pudiendo alcanzar valores de 600 a 1200 para las pulpas de madera. La celulosa es polidispersa y la distribución de masa molecular depende en gran medida de su origen, como se muestra en la Figura 2.2 [Le Moigne, 2008].

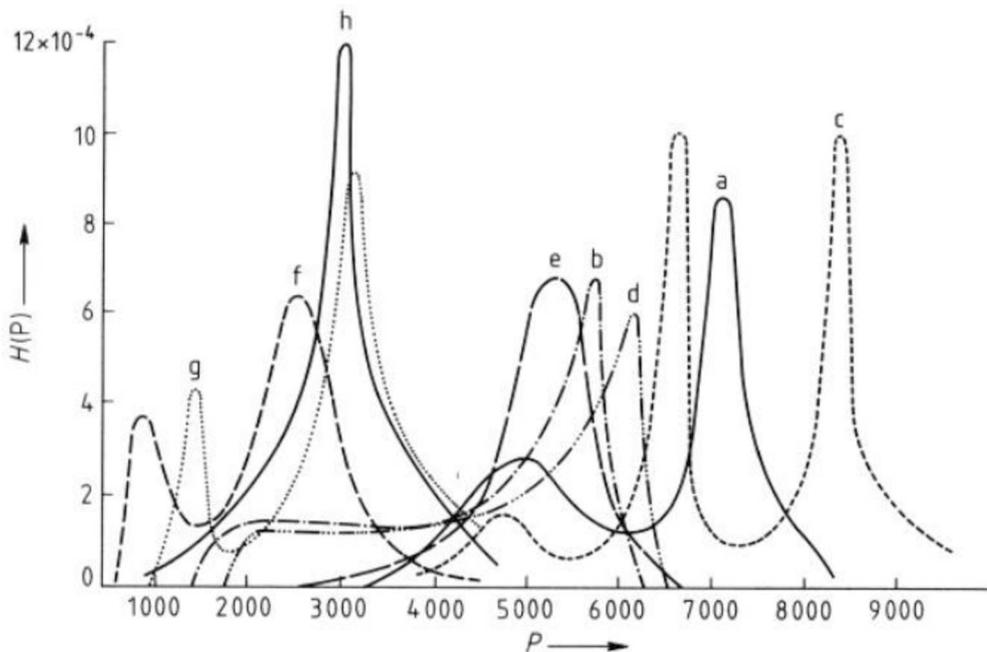


Figura 2.2. Distribución de la longitud de cadena de diferentes fuentes de celulosa (P es el grado de polimerización): a) algodón; b) otra especie de algodón; c) gramínea china; d) lino; e) ramio; f) bálsamo; g) abeto blanco; h) abedul [Le Moigne, 2008].

La distancia entre las cadenas es menor a 3 Å, lo que permite la formación de enlaces secundarios de gran energía del tipo puente hidrógeno, inter e intra moleculares entre los grupos hidroxilos de cadenas adyacentes y dentro de la misma cadena, resultando un conjunto densamente empacado de tipo cristalino (Figura 2.3).

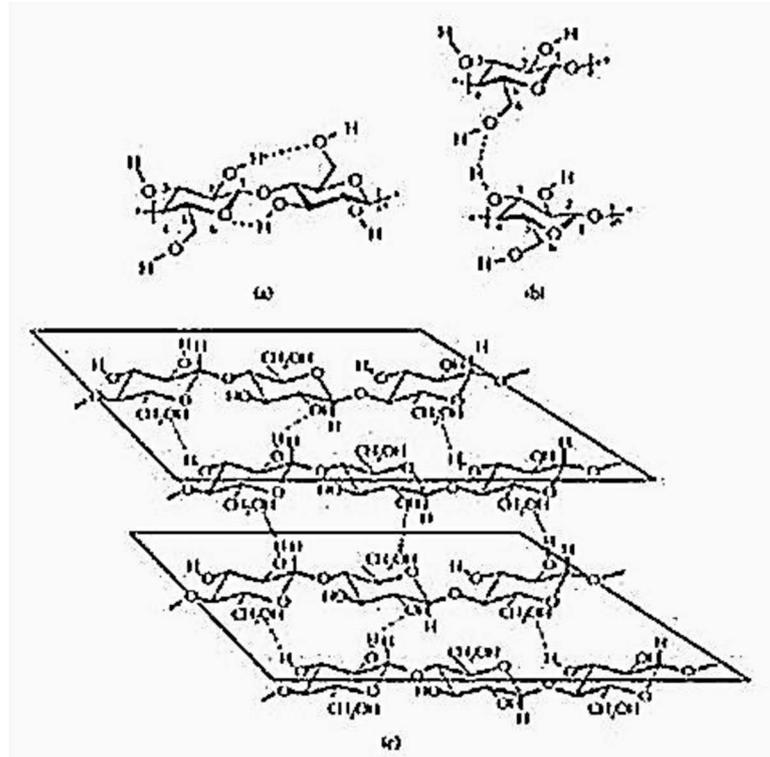


Figura 2.3. Enlaces puente de hidrógeno de la celulosa: (a) enlaces puente de hidrógeno intramoleculares, (b) y (c) enlaces puente de hidrógeno intermoleculares [Liu y Sun, 2010].

Estas estructuras tienen por definición características fibrilares. Como consecuencia de su estructura fibrosa y las fuertes uniones hidrógeno la celulosa presenta alta resistencia a la tracción y es insoluble en la mayoría de los solventes.

La celulosa dentro de la pared celular se organiza en fibrillas elementales de aproximadamente 35-40 Å de diámetro, constituidas por alrededor de 40 moléculas apareadas lateralmente. Estas se unen para formar entidades mayores llamadas microfibrillas de 200-300 Å, que se organizan dentro de la pared celular de las fibras con diferentes orientaciones en las distintas capas. En la Figura 2.4 se muestra la estructura supramolecular de la celulosa.

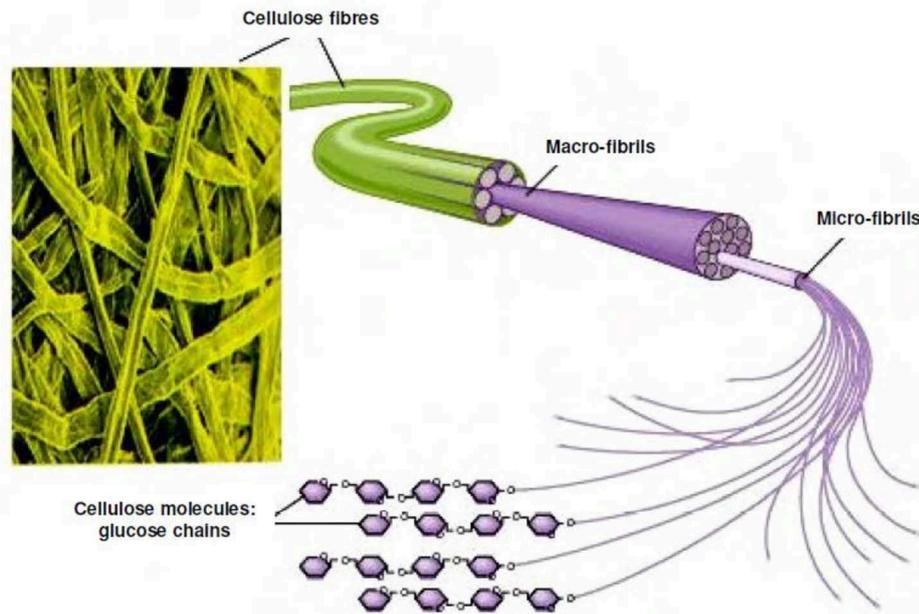


Figura 2.4. Estructura supramolecular de la celulosa [Egal, 2006].

Sin embargo, la organización de las microfibrillas no es la de un cristal puro con un ordenamiento perfecto. Las moléculas de celulosa forman regiones completamente ordenadas o cristalinas y sin ningún límite específico se transforman en zonas desordenadas o menos cristalinas (Figura 2.5) variando la proporción según su origen. El grado de cristalinidad de una muestra de celulosa puede determinarse por difracción de rayos X, espectrometría FTIR, entre otras.

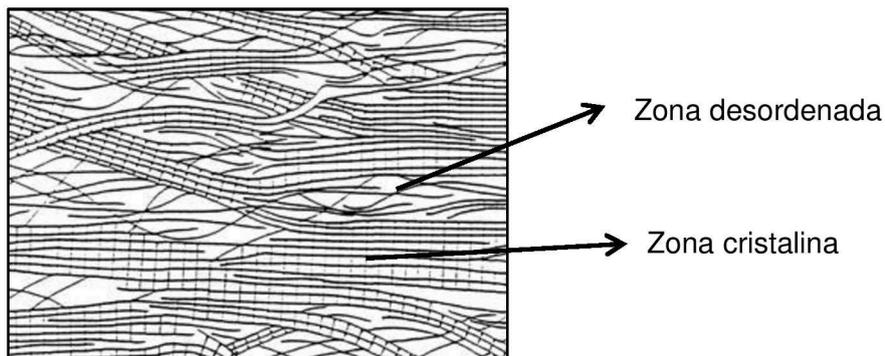


Figura 2.5. Representación de las regiones cristalinas y desordenadas de la celulosa [Klemm et al., 1998].

El grado de cristalinidad varía desde 80 % a 70 % para algodón, de 70 % a 60 % para pulpas de madera y alrededor de 45 % para celulosa regenerada (rayón)

[Fengel y Wegener, 1984]. Las formas cristalinas más importantes de la celulosa son celulosa I y celulosa II. La celulosa I posee un arreglo paralelo formando una estructura cristalina monoclinica y se divide en dos subgrupos, I_α y I_β , siendo esta última termodinámicamente más estable. La proporción entre las dos fases cristalinas depende del origen de la celulosa. La fase I_α predomina en organismos primitivos como algas y bacterias, mientras que la celulosa de las plantas superiores (árboles, gramíneas, algodón, etc.) consiste principalmente de la fase I_β [Egal, 2006].

La celulosa II puede formarse a partir de la I por tratamiento con NaOH acuoso o por disolución y posterior coagulación/regeneración, como ocurre en la formación de fibras o films. Posee estructura cristalina monoclinica pero en un arreglo antiparalelo. [Klemm et al., 1998] [Klemm et al., 2005].

La Figura 2.6 muestra los distintos tipos de celda cristalina para la celulosa I y celulosa II.

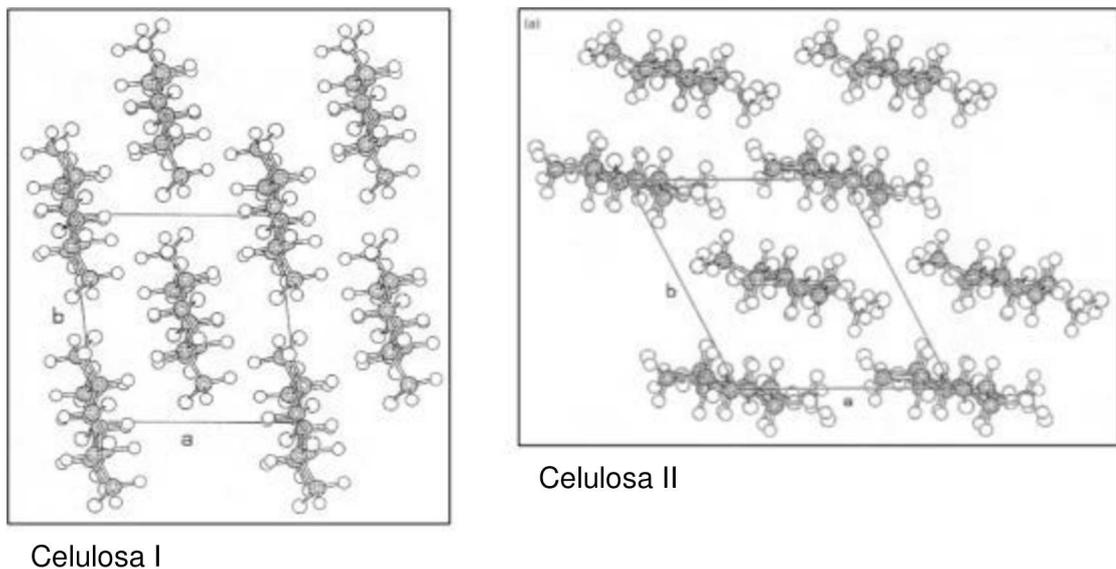


Figura 2.6. Celda cristalina para Celulosa I (celulosa nativa) y Celulosa II (celulosa mercerizada o regenerada) [Klemm et al., 2005].

La pared de las fibras de celulosa está formada por microfibrillas que poseen una orientación diferente según distintas capas que se describen a continuación: pared primaria (P), y pared secundaria dividida a su vez en tres capas: la capa de

transición (S1), la región central (S2) y la pared secundaria interior (S3) que limita con el lumen (L) (Figura 2.7).

La P, de 0,1-0,2 μm de espesor, está formada por una malla desordenada de microfibrillas de celulosa inmersas en una matriz amorfa formada por hemicelulosas y lignina. En la zona interior las microfibrillas están ordenadas casi perpendicularmente al eje de las fibras. La S1, de 0,2-0,3 μm de espesor, está formada por microfibrillas ordenadas en forma de dos hélices que rotan en sentido inverso. El ángulo de las hélices varía de a 50° a 70° respecto al eje de la fibra, dependiendo de la especie. La pared S2, de 1 a 5 μm de espesor, constituye la mayor porción de la pared. Está formada por microfibrillas orientadas helicoidalmente formando un ángulo de 5 a 30° con el eje de las fibras. Esta orientación le confiere a las mismas un comportamiento anisotrópico. La S3, de 0,07-0,1 μm de espesor, está formada por microfibrillas orientadas helicoidalmente formando un ángulo de 50 a 90° con el eje de las fibras. Rodeando a la fibra se encuentra la lámina media (LM), que tiene un espesor de 0,2-1 μm , una estructura amorfa y contiene un elevado contenido de lignina. [Sjöström, 1993].

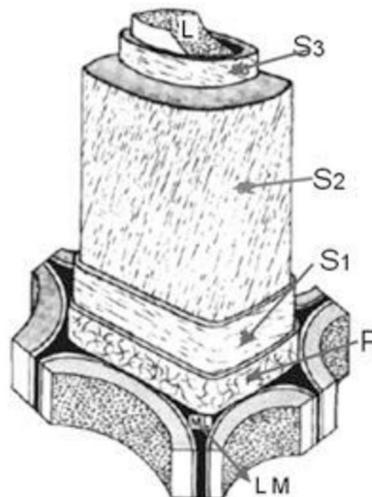


Figura 2.7. Estructura de una fibra. **LM:** lámina media. **P:** pared primaria. **S₁:** capa de transición. **S₂:** pared secundaria principal. **S₃:** pared secundaria interior. **L:** lumen [Sjöström, 1993].

La celulosa constituye el esqueleto de todas las plantas y está organizada en una estructura jerárquica celular. Esta estructura en combinación con las sustancias que la acompañan, como las hemicelulosas, la lignina, son las responsables de las

propiedades de los materiales compuestos nativos, como la madera, el algodón, el lino o el cáñamo, por citar algunos. Se han propuesto varios modelos que explican la distribución de la celulosa, las hemicelulosas y la lignina en la pared secundaria de las fibras. En la Figura 2.8 se muestra el modelo sugerido en 1975 por Kerr y Goring y

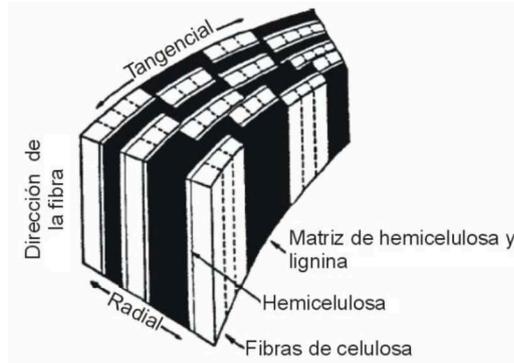


Figura 2.8. Modelo propuesto por Kerr y Goring (1975) para la pared secundaria. [Siau, 1984].

Las propiedades físicas y químicas de la celulosa sólo pueden ser entendidas correctamente con el conocimiento integral de la naturaleza química de la molécula de celulosa, su estructura y morfología. En la Figura 2.9 se resume la estructura jerárquica de la celulosa que se extiende desde dimensiones macroscópicas hasta la escala manométrica.

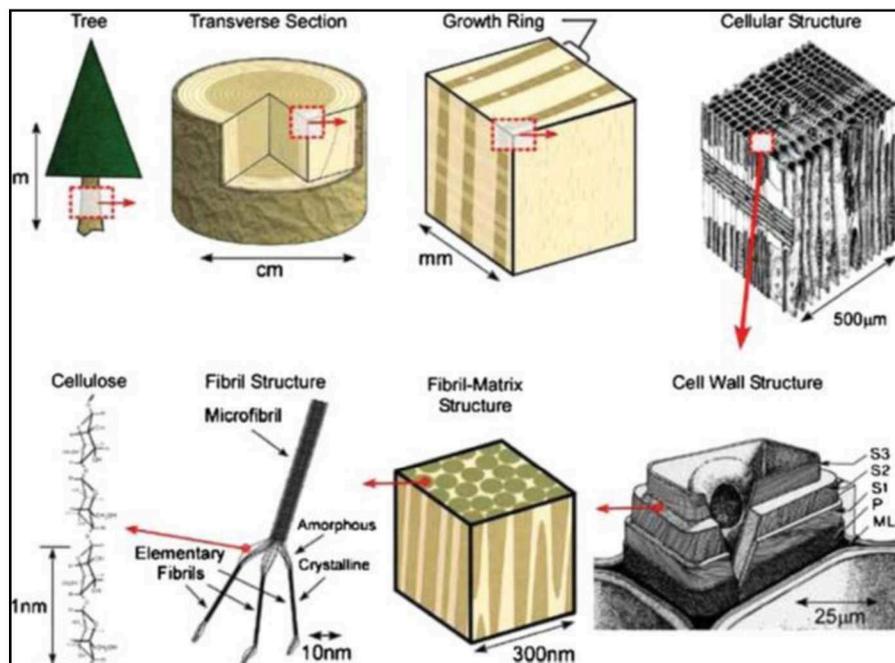


Figure 2.9. Estructura jerárquica de la madera desde el árbol hasta la cadena de celulosa [Postek et al., 2011].

2.3. Pulpas para disolver.

La mayor parte de las pulpas celulósicas que se producen a nivel mundial se utilizan para la producción de papel y cartón. Aproximadamente el 2,7 % corresponde a pulpas para disolver o pulpas de alta pureza destinadas a la obtención de celulosa regenerada y derivados de celulosa [FAO].

Las pulpas para disolver se obtienen 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 maderas de coníferas, de latifoliadas y de recursos que no provienen de madera como el linters de algodón (los linters son las fibras más cortas que quedan adheridas a las semillas del algodón después de la eliminación de las fibras largas textiles). Para el caso de las maderas se emplean los siguientes pulpados químicos: Kraft con prehidrólisis y Sulfito ácido. Las pulpas de linters se obtienen mediante el pulpado a la soda.

La purificación de pulpas celulósicas con destino a la producción de pulpas para disolver consiste en la eliminación de los componentes no celulósicos (grasas, ceras, sustancias pépticas, materias albuminosas, pigmentos y una pequeña cantidad de sustancias inorgánicas) mediante una cocción en medio alcalino y un blanqueo en varias etapas. 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 posterior solubilización.

Las pulpas para disolver tienen como característica principal un alto contenido de celulosa (90-98 %), bajo contenido de hemicelulosas, muy poca lignina residual y bajo contenido de extractivos y minerales. También se caracterizan por tener alta blancura (brightness) y una distribución muy uniforme de peso molecular. Estos requerimientos difieren de los de una pulpa de grado papel. Además, dentro de las pulpas para disolver existen diferentes grados de acuerdo a su contenido de celulosa, cenizas, extractivos, grado de polimerización y blancura, los cuales determinan el uso final de la misma.

2.4. Hidrólisis enzimática de la celulosa

La biomasa lignocelulósica es una fuente natural de combustibles y materiales, es abundante y renovable y ha sido reconocida como la única que es sostenible y previsible. El interés en la hidrólisis enzimática de la celulosa ha cobrado gran relevancia, como resultado de una mayor conciencia en la utilización de los recursos naturales y de la necesidad de encontrar fuentes sostenibles de energía alternativa para disminuir el consumo de combustibles fósiles [Lynd et al., 1999]. Una desventaja es el costo de la enzima, o el de la hidrólisis, que influye en la economía global del proceso; por lo tanto, la producción de celulasas más eficientes a menor costo es esencial para la viabilidad comercial de dicho proceso [Suchy, 2011].

Desde un punto de vista ambiental, la hidrólisis enzimática es preferible a la química, debido a que genera menos gases de efecto invernadero. El tratamiento enzimático mediante celulasas, produce alteraciones en las características estructurales de la celulosa, en el índice de cristalinidad, en el grado de polimerización (DP) y sobre la superficie de las fibras. Estos son considerados factores limitantes durante el proceso de hidrólisis [Wang et al., 2006].

Las celulasas pertenecen a la familia glicósido hidrolasa de enzimas que hidrolizan los enlaces β -1,4-glucosídicos de la celulosa. El nombre de celulasa se refiere a un sistema de varias enzimas diferentes que, basándose en su modo de acción, se dividen en tres clases principales:

- celobiohidrolasas (CBH, 1,4- β -D-glucanocelobiohidrolasa, EC 3.2.1.91), que escinden celobiosa de los extremos de la cadena de celulosa;
- endoglucanasas (EG, 1,4- β -D-glucanoglucanohidrolasa, EC 3.2.1.4) que cortan al azar enlaces internos dentro de la cadena;
- glucosidasa (EC 3.2.1.21), que hidroliza celobiosa y corta oligosacáridos.

Gran parte de estos sistemas de celulasas se obtienen del hongo filamentoso *Trichoderma reesei*, que es un productor muy eficiente de enzimas celulolíticas.

Este hongo produce dos celobiohidrolasas distintas (CBH I y II), al menos cinco endoglucanasas diferentes y una β -glucosidasa. Este sistema de celulasas, que contiene las tres enzimas, pueden degradar de manera eficiente la celulosa porque los componentes individuales trabajan sinérgicamente. En general, la hidrólisis de

celulosa se inicia con la acción de la endoglucanasa que corta al azar enlaces glucosídicos internos a lo largo de la longitud de la cadena de celulosa en las regiones amorfas, disminuyendo el grado de polimerización. Las nuevas cadenas se convierten en sitios disponibles para la acción de la celobiohidrolasa, que son enzimas progresivas que inician su acción desde los extremos de las cadenas de celulosa, produciendo principalmente celobiosa que se libera entonces a la solución. Atacan las partes cristalinas del sustrato y disminuyen el grado de polimerización, aunque lentamente. La discriminación entre CBH I y II es necesaria debido a la preferencia en el extremo de la cadena de celulosa sobre el que actúan. La CBH I actúa en el extremo reductor de la cadena de celulosa, mientras que CBH II opera en el extremo no reductor de la cadena. La hidrólisis se completa con la β -glucosidasa, que divide la celobiosa en monómeros de glucosa. [Cao y Tan, 2002] [Suchy, 2011].

El uso de celulasas monocomponentes o mezclas de celulasas han demostrado tener un gran potencial en aplicaciones en pulpa y papel. En general, los tratamientos de la pulpa con celulasas individuales resultaron en diferentes efectos en las propiedades de la fibra. El tratamiento con CBH parece tener sólo un efecto moderado o leve sobre la viscosidad. En contraste, el tratamiento con EG produce una disminución notable en la viscosidad y pérdida de resistencia de la pulpa [Al-Zuhair, 2008] [Suchy, 2011].

Mansfield y Meder [2003], mencionan estudios que sugieren que las CBH generan polímeros solubles más pequeños a medida que hidrolizan a la celulosa. Mediante microscopía electrónica y espectroscopía, se ha demostrado que podrían alterar efectivamente la morfología de celulosa, pero su acción está dirigida principalmente a los extremos de las moléculas. En contraste, las EG alteraron la distribución del peso molecular de la celulosa insoluble que quedaba después de la hidrólisis. Un esquema de la acción de la celulasa se muestra en la Figura 2.10.

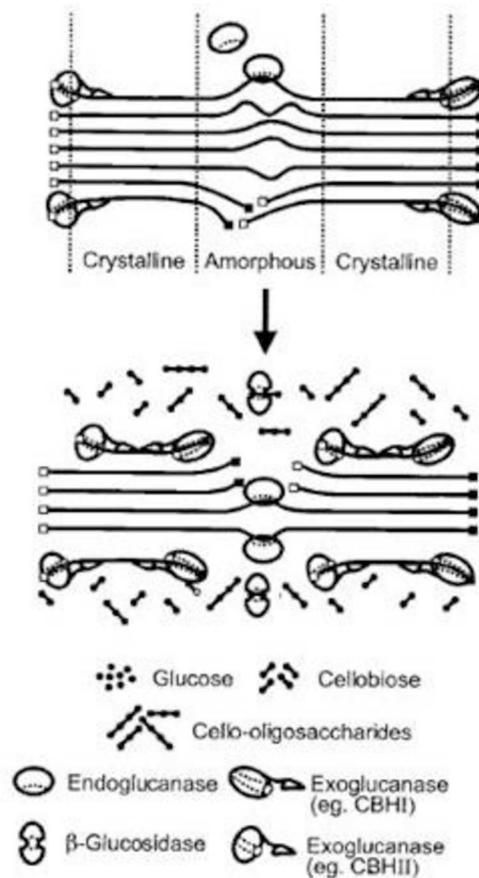


Figura 2.10. Esquema de la hidrólisis de la celulosa por el sistema de celulasas. ■ Extremo reductor de la cadena de celulosa. □ Extremo no reductor de la cadena de celulosa [Lynd et al., 2002].

2.5. Disolución de celulosa

La reactividad de la pulpa para disolver depende esencialmente de la disponibilidad de los grupos hidroxilos de las cadenas de celulosa para reaccionar. Esto se ve influenciado por diferentes factores, como el origen de la fibra, la accesibilidad y la historia de tratamiento previo. La estructura y la morfología de la fibra de celulosa determinan cuan reactiva y accesible es la celulosa a los productos químicos [Dos Santos, 2013]. La reactividad puede ser evaluada utilizando diferentes métodos, pero no es un parámetro simple de medir [Roffael, 1988].

En los últimos años se han realizado varios estudios sobre el aumento de la reactividad de la pulpa [Engström, 2006] [Ibarra, 2010] [Kvarnlöf, 2007] [Köpcke, 2008] [Östberg, 2012]. En estos trabajos, esta propiedad se midió ya sea por el ensayo de Fock o por la evaluación de la filtrabilidad (valor de Kw) conforme a lo

determinado por Treiber [Treiber, 1962]. El método de Fock, a pesar de ser laborioso y complejo, es el más utilizado, ya que se asemeja al procedimiento de la viscosa industrial [Dos Santos, 2013]. Otro método más simple y rápido consiste en la disolución en álcali a -5 °C que permite determinar gravimétricamente el material soluble de una pulpa y evaluar si aumentó la accesibilidad y en consecuencia la reactividad [Rahkamo et al., 1998].

La reactividad de la pulpa es importante, tanto técnica como económicamente, en la fabricación de derivados y productos regenerados de celulosa. Henriksson et al. [2005]. trabajaron con el objetivo de aumentar la reactividad de las pulpas para disolver. Encontraron que incluso con la menor cantidad de enzima utilizada (Novozyme 476), las muestras tratadas aumentaron la reactividad y la viscosidad alcanzó niveles aceptables para formar rayón de buena calidad, (la viscosidad de la pulpa debe bajar a 200-300 ml/g durante el proceso de la viscosa). Además las pérdidas de rendimiento fueron bajas. Por lo tanto, el concepto de activación enzimática de pulpas para disolver parece ser una alternativa para mejorar el proceso de la viscosa, y por consiguiente la fabricación de derivados de la celulosa. Asimismo, los autores sugirieron que la enzima lograría hinchar la pared celular al actuar en la superficie de las fibrillas de celulosa, lo que conduciría a una mayor exposición de la pulpa a los disolventes y reactivos.

La posibilidad de realizar tratamiento mecánico de refino sobre la pulpa, además del tratamiento enzimático, produce cambios físicos en las fibras que la hacen más accesible a los componentes químicos, y en consecuencia afecta su distribución en la superficie, así como dentro de la pared de la fibra. La fibrilación y la formación de finos que produce el refino contribuyen al aumento de la superficie específica, lo que favorecería la acción enzimática [Banavath et al., 2011].

Debido a que la celulosa no puede fundirse, desde hace décadas la disolución ha sido un tema de investigación muy importante, porque las soluciones se utilizan en el procesamiento de celulosa, ya sea en forma de fibras, películas, membranas, esponjas, esferas o bien para llevar a cabo su derivatización química [Navard et al., 2012].

El estudio del proceso de disolución de la celulosa implica, entonces, el desarrollo de buenos disolventes para optimizar las posibles aplicaciones industriales y

mejorar la capacidad de preparar derivados de celulosa con mejores propiedades mecánicas [Pinkert et al., 2010].

Los disolventes de la celulosa pueden clasificarse en dos grandes grupos: los solventes no derivatizantes y los solventes derivatizantes. Los solventes no derivatizantes implican sistemas que disuelven el polímero solamente por interacciones intermoleculares. Incluyen complejos inorgánicos acuosos como el cuoxam; cadoxen o cuen (estos solventes se utilizan para los estudios de las propiedades poliméricas de la celulosa, como es el grado de polimerización por viscosimetría capilar); solución acuosa de NaOH 10 %; ácidos minerales; N,N-dimetilacetamida (DMAc)/LiCl; dimetilsulfóxido (DMSO)/trietilamine/SO₂ y amoníaco/sal de amonio (NH₃/NH₄SCN). Los disolventes derivatizantes son principalmente: ácido trifluoracético (CF₃COOH); ácido fórmico (HCOOH); N,N-dimethylformamide (DMF)/N₂O₄; DMSO/paraformaldehído y NaOH/CS₂ (proceso de viscosa) [Heinze y Koschella, 2005].

En 1857 Schwitzer disolvió celulosa en una solución de óxido cúprico y amonio. Este proceso llamado de cupramonio tiene como desventaja la toxicidad del sulfato de cobre, que debe ser completamente recuperado. Por esta razón la producción a nivel industrial es limitada [Kotek, 2007]. Sólo dos métodos se han aplicado en gran escala para producir objetos de celulosa regenerada. El principal sigue siendo el procedimiento de viscosa, cuya primera patente data de 1892. El otro proceso es el llamado Lyocell[®], que es una vía de disolución directa que posee un ciclo de recuperación simple [Dos Santos, 2013].

En el proceso convencional de viscosa se utilizan pulpas de relativamente altos grados de polimerización, 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 xantato de celulosa. Éste se solubiliza en NaOH diluido formando así la solución de viscosa. Los productos moldeados se logran cuando se desprende el sustituyente y se regenera la celulosa de alta pureza [Woodings, 2001] [Whistler, 1963]. Este proceso tiene el grave inconveniente de causar polución debido al uso de CS₂, sumado a esto, junto al xantato, se producen una variedad de reactivos y productos secundarios que deben ser aislados y reciclados elevando los costos de procesamiento.

El proceso conocido como Lyocell[®], basado en el uso de N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO), tuvo lugar en la década del 80. Debido al fuerte dipolo N-O, este reactivo en combinación con agua puede disolver celulosa directamente, sin activación o derivatización previa. 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].

Las investigaciones actuales se centran en otros disolventes como los líquidos iónicos y principalmente el NaOH. El método de disolución en líquidos iónicos es costoso y todavía se encuentra en estudio, pero tiene el potencial de disolver grandes cantidades de celulosa para la producción de fibras, compuestos de celulosa, aerogeles porosos, esferas, películas bioactivas y micropartículas funcionalizadas [Dos Santos, 2013]. Los líquidos iónicos son una nueva clase de solventes “verdes” de celulosa. La mayoría de estas sales orgánicas son líquidos a temperaturas menores a 100 °C. Poseen buena estabilidad térmica y química, baja toxicidad y no son volátiles. La celulosa puede ser disuelta directamente en algunos de estos líquidos hidrofílicos, tales como 1-butyl-3-methylimidazolium chloride; 1-allyl-3-methylimidazolium chloride; 1,3-dimethylimidazolium methylsulfate; 1-cyano-3-methylimidazolium bromide); 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate; 1-propyl-3-methylimidazolium chloride, entre muchos otros [Mäki-Arvela et al., 2010]. Deben cumplir con algunos requisitos como por ejemplo: tener bajo punto de fusión, no deben descomponer a la celulosa, ser estables y almacenables, de fácil recuperación, no ser tóxicos, no tener olor desagradable y ser relativamente baratos. La habilidad de estos líquidos para disolver la celulosa varía con el tamaño y polarización de los aniones presentes y también con la naturaleza del catión [Cuissinat et al., 2008] [Feng y Chen, 2008] [Tan et al., 2012] [Vitz et al., 2010]. Sin embargo, todavía es necesario establecer una relación estructural entre cationes y aniones de los líquidos iónicos para explicar por qué sólo ciertas combinaciones de iones muestran la capacidad de disolver la celulosa.

Un método de derivatización alternativo que no utiliza compuestos con azufre pero que aplica la tecnología de viscosa, es el proceso CarbaCell[®]. Este utiliza urea para

formar carbamato de celulosa, que luego se procesa en forma similar a la viscosa [Loth, 2005].

Una vía interesante es la que utiliza soluciones acuosas de NaOH, con y sin aditivos, que tiene la ventaja de ser muy simple, barata y sin problemas con el medio ambiente. El inconveniente es que la disolución es algo difícil y se realiza a muy bajas temperaturas.

Por ejemplo, proceso Biocelsol utiliza enzimas, en lugar de CS₂ que es tóxico y peligroso, para tratar la pulpa, lograr la disolución de la celulosa y posteriormente elaborar productos de celulosa regenerada. La pulpa tratada con celulasas se puede disolver en NaOH acuoso, y después de esto regenerarla en un baño de coagulación ácida. La línea de proceso es simple, no hay residuos peligrosos y es posible utilizar la maquinaria existente del procedimiento de la viscosa tradicional para la producción de fibras, películas, revestimientos y esponjas, entre otros. [Ciechańska, 2015] [Hoikkala, 2007].

2.5.1. Solución de viscosa.

Las características de una solución de viscosa dependen de cinco factores: materia prima celulósica, etapa de mercerización o hinchamiento, pre-envejecimiento, preparación del xantato de celulosa y disolución del mismo. Estas etapas son dependientes tanto de la reactividad de la pulpa de partida, como del grado de polimerización de la fracción celulósica. El proceso de viscosa posee varias etapas que deben ser cuidadosamente controladas para lograr el producto final deseado. La versatilidad de la viscosa permite que cambios en los parámetros de operación de una o varias etapas resulten en una gran variedad de productos finales [Kotek, 2007].

La producción de una solución de viscosa comienza con la conversión de celulosa a álcali celulosa (AC). La materia prima se trata con una solución acuosa de NaOH 18 % p/v que causa hinchamiento de las fibras. Este tratamiento se conoce como mercerización y el complejo AC existe en equilibrio con el NaOH, su formación está acompañada por hinchamiento y no por disolución de fibras.

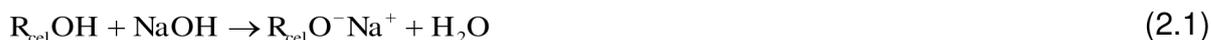
Luego, la masa hinchada se prensa hasta obtener una relación precisa entre el AC y la celulosa y posteriormente se desmenuza para proveer un área superficial

adecuada para una reacción uniforme en las próximas etapas del proceso. En la etapa de envejecimiento, bajo condiciones controladas de tiempo y temperatura, se despolimeriza la celulosa (mediante reacciones de degradación) hasta el grado deseado antes de reaccionar con el CS₂ en la siguiente etapa de sulfidación. A continuación el xantato de celulosa formado, sólido y de color naranja, se disuelve en una solución diluida de NaOH y se agita hasta obtener finalmente la solución llamada “viscosa”. La viscosa se deja en reposo y a baja temperatura hasta el punto de coagulación (Índice de sal) apropiado para su uso posterior, proceso denominado maduración [Kotek, 2007].

2.5.1.1. Química del proceso de viscosa

a) Mercerización.

En esta etapa, la pulpa se hincha en una solución acuosa de NaOH con una concentración aproximada de 18 % m/v. 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. Durante la mercerización, las hemicelulosas solubles en álcali son removidas en cierta proporción, dependiendo de las condiciones del proceso y del equilibrio de nivel de hemicelulosas establecido en el licor de mercerización. La pulpa se hincha primero absorbiendo el álcali por capilaridad y luego penetra dentro de las fibras. La ecuación (2.1) muestra la reacción básica en la cual la celulosa se convierte en álcali celulosa [Kotek, 2007].



Debido a que durante la hidrólisis alcalina se produce material de cadena corta, es deseable continuar la mercerización el menor tiempo posible que permita obtener una distribución uniforme de álcali en la pulpa. En esta etapa es necesario controlar la temperatura, el tiempo y la composición de AC.

Al finalizar la mercerización, la masa de celulosa hinchada se prensa hasta un peso de AC aproximadamente 2,5-4,5 veces mayor que el de la pulpa original. El prensado tiende a comprimir el AC, que luego debe ser desmenuzado para obtener las fibras lo más separadas posibles y ofrecer un acceso uniforme al aire y al CS₂.

b) 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 depolimerización 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. La despolimerización por hidrólisis ocurre mucho más lentamente que por oxidación y conduce a productos de degradación solubles en álcali. Es un proceso exotérmico y 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 depolimerización es irradiar la celulosa con un haz de electrones acelerados [Fisher et al., 2003] [Illera et al., 2007]. En este caso, el tiempo requerido para la despolimerización 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 la industria no la ha adoptado debido a que plantea requisitos muy especiales [Kotek, 2007]. En conclusión, el éxito de esta etapa depende del control de los siguientes factores: tiempo, temperatura, naturaleza de la pulpa y composición del álcali celulosa.

c) Sulfidación.

El derivado soluble, xantato de celulosa, se forma mediante una reacción heterogénea entre el AC sólido y CS₂ líquido. La reacción es rápida y comienza en la superficie del AC procediendo luego lentamente dentro de la estructura

celulósica. La reacción básica se resume en las ecuaciones (2.2) y (2.3) [Kotek, 2007].



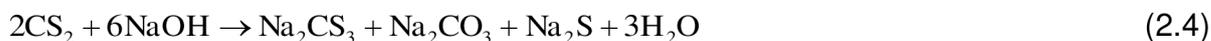
El grado de sustitución (DS) es un factor muy importante que afecta las propiedades físicas y químicas de los derivados de celulosa. Es el número promedio de grupos hidroxilos sustituidos entre los tres disponibles de las unidades anhidroglucosas. Resulta muy difícil sustituir totalmente todos los grupos hidroxilos de la celulosa en grupos derivados. Esto se debe a factores estéricos y de accesibilidad dado que las reacciones tienen lugar en condiciones heterogéneas. Además no todos los grupos hidroxilos accesibles son igualmente reactivos.

En celulosa recién sustituida, el grado de sustitución rara vez supera el 1 y está usualmente alrededor de 0,7, esto quiere decir que hay una sustitución incompleta en los grupos alcoholes disponibles. Sin embargo, esto es suficiente para la producción de viscosa, ya que en la misma se pretende generalmente un DS aproximado de 0,5. No obstante, bajo condiciones especiales, es posible lograr un DS igual a 3. Alta alcalinidad y grandes cantidades de CS_2 llevan a productos de alto DS. 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_2 añadido y de la presión de vapor de CS_2 formado durante el proceso.

Durante la sulfidación, los grupos xantato formados no se distribuyen uniformemente en la cadena de celulosa, ya que pueden haber UAG con más de un grupo xantato y otras directamente no sustituidas. El CS_2 también reacciona con el álcali libre formando subproductos de azufre como ser el tritiocarbonato de sodio y el sulfuro

de sodio (2.4), que son responsables del color naranja que adquiere la solución de viscosa.



Las reacciones secundarias resultan, en parte, de la inestabilidad del xantato de celulosa en un ambiente alcalino [Kotek, 2007].

La creciente formación de subproductos luego de que el CS_2 agregado se consume, se debe a la descomposición del xantato de celulosa. A elevada temperatura, la xantación se acelera pero la formación de subproductos y la descomposición del xantato son afectadas de la misma manera. La reacción es exotérmica, por lo que la temperatura de xantación se mantiene por debajo de los 40°C y se evitan tiempos excesivos de reacción [Kotek, 2007]. Las variables más importantes a controlar en esta etapa son la temperatura, el tiempo, composición del álcali celulosa y la cantidad de CS_2 añadido.

d) Solución de viscosa

La masa de xantato de celulosa se disuelve en una solución diluida de NaOH de concentración entre 2 y 6 % m/v. 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, 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].

e) Maduración y almacenamiento.

Durante la maduración 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 (o número gama) disminuye. La solución se oscurece debido al

incremento de subproductos que afectan la facilidad con la que la viscosa coagula en el moldeado posterior. La viscosidad también cambia, primero decreciendo, a medida que mejora la uniformidad de la solución, y luego creciendo, lentamente al principio y luego muy 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, ellas son:

Descomposición del xantato:



Rexantación



Transxantación



Formación de subproductos



El principal subproducto formado es el tritioarbonato de sodio que es estable solo en soluciones concentradas o en forma sólida.

Lo más importante es el número y distribución de los grupos xantato en las cadenas de celulosa. Cuando la celulosa es sustituida, la reacción es heterogénea y los grupos hidroxilos más accesibles reaccionan primero, dando como resultado una distribución no uniforme. Luego, a medida que el xantato de celulosa se disuelve, las condiciones para las reacciones de maduración se vuelven homogéneas. Bajo condiciones normales de maduración de viscosa, a medida que el 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

en la maduración. Además de la rexantación, puede ocurrir también una transesterificación de la celulosa en la que los grupos xantato se redistribuyen sin involucrar CS_2 libre. Con la redistribución de los grupos xantato se obtiene una mejor solubilidad [Kotek, 2007].

La velocidad de descomposición de la solución de viscosa depende de la temperatura y de las concentraciones de álcali, de celulosa y de CS_2 (composición de la viscosa). La maduración es usualmente expresada como Índice de sal o como número de Hottenroth, que es la cantidad de solución de cloruro de sodio o solución de cloruro de amonio, respectivamente, necesaria para coagular a la viscosa. El grado de maduración depende del tiempo, la temperatura y la composición de la viscosa [Kotek, 2007].

2.5.2. Solución directa de celulosa en NaOH y NaOH/urea

A fines del siglo XIX, Mercer descubrió que las fibras de celulosa sufren hinchamiento en soluciones acuosas de hidróxido de sodio y que producen cambios drásticos en las propiedades de las fibras. [Navard et al., 2012]. La mercerización es uno de los procesos técnicos más importantes para su activación y se ha investigado ampliamente. La comprensión del sistema ternario de celulosa / NaOH / agua dio lugar a una gran variedad de procedimientos de disolución [Liebert, 2010].

Los primeros trabajos acerca de la solubilidad de la celulosa en mezclas acuosas de NaOH en un cierto rango de bajas concentraciones y bajas temperaturas son de Davidson en 1934. Sobue publicó un diagrama de fase completo de las interacciones de celulosa con agua y NaOH en 1939 (Figura 2.11). Ya en la década de 1930, se encontró que la adición de compuestos como ZnO o urea favorecía la disolución. Al parecer, los descubrimientos de estos procesos de disolución de celulosa no fueron considerados importantes y no siguieron investigándose [Navard et al., 2012].

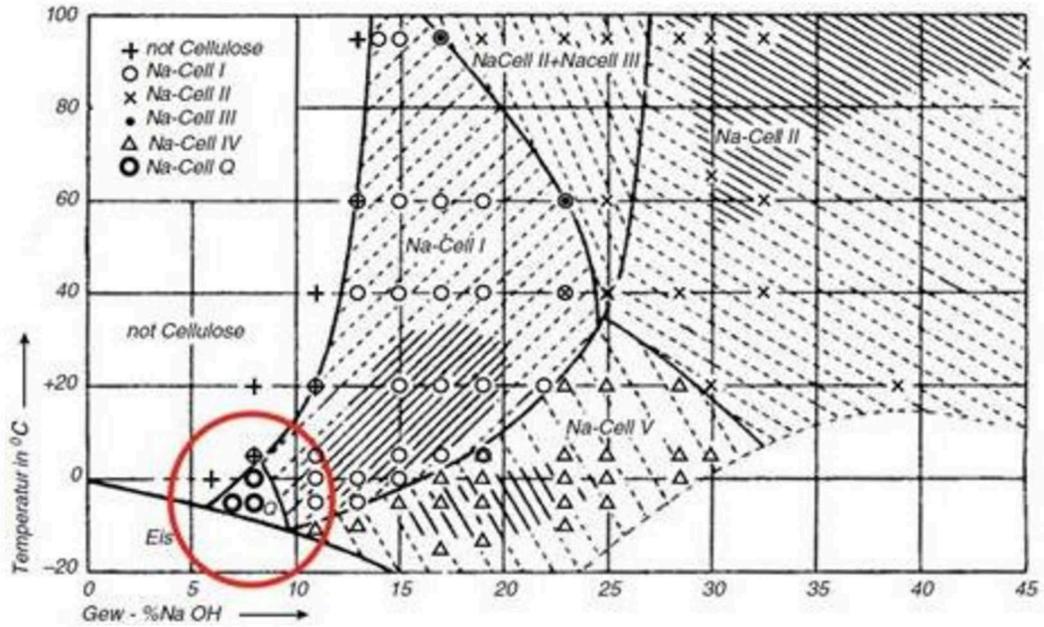


Figura 2.11. Diagrama de fases NaOH-agua-celulosa adaptado por Sobue y col. (1939). El círculo rojo muestra el rango de disolución donde se encuentra la Celulosa Q [Navard et al., 2012].

La disolución de celulosa en NaOH cobró nuevamente interés a mediados de la década de 1980. Investigadores japoneses trabajaron en este tema [Kamide et al., 1984] [Kamide et al., 1990] [Kamide et al., 1992] e informaron, por ejemplo, que la celulosa regenerada a partir de una solución de cupramonio se disuelve en álcali acuoso y que la solución es estable durante un largo período de tiempo. Indicaron que el requisito para la disolución es la ruptura de enlaces de hidrógeno intramoleculares y no consideraron a la cristalinidad como un factor determinante para la disolución. Sin embargo, la celulosa de mayor cristalinidad tiende a ser más difícil de disolver.

De acuerdo a las condiciones anteriormente descritas por Sobue y Davidson (Figura 2.11) [Sobue et al., 1939], la solubilidad máxima se encuentra en un rango de temperatura de -5 °C a 1 °C y concentraciones de NaOH de 7 % a 10 %. Esto corresponde a una estructura de celulosa que se denomina "Q" [Navard et al., 2012].

Isogai et al. [1998] investigaron la disolución de una gran variedad de muestras de celulosa de diferentes orígenes. Informaron sobre la mejora de la disolución después de enfriar a -20 °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 objetos de celulosa regenerada. Se investigó si la adición de ciertos compuestos aumentarían la estabilidad (es decir, la prevención de gelificación) y mejorarían la calidad de la solución. Davidson encontró ya en 1937, que la adición de pequeñas cantidades de ZnO a una solución de NaOH aumenta la capacidad de hinchamiento y disolución de la celulosa. Aditivos como urea y tiourea también se estudiaron y se utilizan desde hace mucho tiempo para mejorar el proceso de viscosa o la comprensión de la formación de álcali celulosa. 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 típicas son 6 % de concentración de celulosa, 7,8 % de NaOH y 0,84 % de ZnO. Liu et al. [2011] mostraron que el ZnO es eficiente en el retraso de la gelificación de las soluciones de celulosa-NaOH.

A comienzos del siglo XXI, el grupo de L. Zhang estudió la disolución de celulosa en NaOH-agua usando urea y tiourea [Cai y Zhang, 2005] [Zhang et al., 2002] [Zhou et al., 2002] [Zhou y Zhang, 2000]. 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 pudieron preparar soluciones de 4-8 % de celulosa que fueron lo suficientemente estables como para permitir la formación de fibras y producción de membranas.

De acuerdo a Qi et al. [2008], la celulosa no se puede disolver a temperaturas superiores a 10 °C en el sistema de NaOH-urea-agua. Además bajas masas molares mejoran el rendimiento de la disolución. Encontraron que el tratamiento mecánico de las fibras de celulosa disminuía sólo ligeramente la masa molar pero

disminuyendo más sustancialmente la cristalinidad, lo que resultó en un aumento del rendimiento de disolución. Los autores dedujeron que la cristalinidad es un factor importante para aumentar la solubilidad, en desacuerdo con los resultados anteriores [Kamide et al. 1984] [Kamide et al., 1992]. Una explicación para esta discrepancia es que el tratamiento mecánico también cambia la estructura de las fibras aumentando la accesibilidad al disolvente [Le Moigne, 2008] [Le Moigne y Navard, 2010].

La adición de urea tiene dos ventajas: aumenta el rendimiento de disolución y estabiliza la solución (se retarda la gelificación) [Zhou y Zhang, 2000]. Si existe o no formación de complejos entre urea, NaOH y celulosa es una cuestión todavía en debate. Kunze y Fink [2005] encontraron mediante estudios de RMN que existe un complejo específico entre urea-NaOH-celulosa diferente del complejo usual Na-celulosa, en los intervalos de 0 a 8 % de NaOH y de 15 a 40 %, a 25 °C. Tal complejo también se forma cuando el tratamiento de la celulosa se hace solamente con urea. Estos estudios sugieren que existe una interacción entre la urea y el NaOH en la solución y juega un papel en la solvatación de la celulosa, lo que mejora la disolución. Las interacciones entre urea y celulosa bloquean la auto-asociación de la celulosa, previniendo la gelificación. Cai y Zhang [2005] sugieren que cuando la celulosa se coloca en NaOH-urea-agua a bajas temperaturas, hidratos alcalinos, hidratos de urea y agua libre rodean las moléculas de celulosa como se muestra en la Figura 2.12 provocando la destrucción de los puentes de hidrógeno intra e intermoleculares, solvatando las moléculas de celulosa y protegiéndola con una especie de "envoltura", que previene el reagrupamiento.

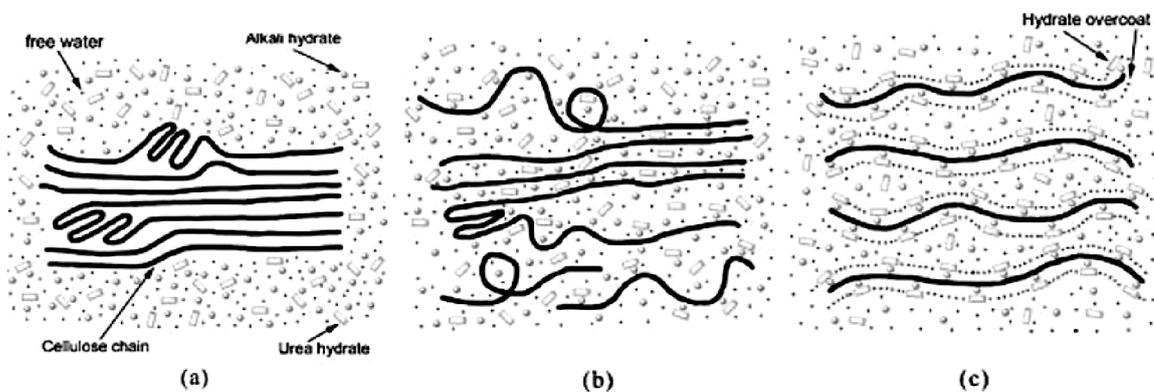


Figura 2.12. Ilustración del proceso de disolución de celulosa en LiOH/urea y NaOH/urea acuosos de acuerdo a Cai y Zhang [2005]. a) fibras de celulosa en el solvente, b) celulosa hinchada en la solución, c) solución transparente de celulosa.

Estudios realizados por grupos de investigadores muestran que en soluciones de NaOH (también LiOH) y urea, la celulosa se encuentra como moléculas aisladas y como agregados [Cai et al., 2008] [Lu et al., 2011] [Lue et al., 2011]. La fracción de agregados aumenta al aumentar la temperatura por encima de -12 °C. Sobre la base de RMN, FTIR, SANS, TEM y WAXS, Cai et al. [2008] encontraron que las temperaturas bajas favorecen la formación de las redes de enlaces de puentes de hidrógenos de NaOH, urea y agua. El uso de SANS, sugiere que el NaOH debilita la asociación de la urea con el agua, un resultado que también encuentra Egal et al. [2008] utilizando calorimetría. Cai et al. [2007]. sugieren un modelo donde los hidratos de NaOH están unidos a las moléculas de celulosa por enlaces hidrógeno y los hidratos de urea se unen a los hidratos de NaOH en la superficie del complejo de celulosa-NaOH. Esto hace que las cadenas de celulosa no vuelvan a agregarse. Estos autores afirman que este complejo llamado de inclusión (CI) es un mecanismo inestable que cambia lentamente con el tiempo y con el aumento de temperatura, dando lugar a la formación de grandes agregados [Lu et al., 2011] [Lue et al., 2011]. Se propone un modelo esquemático para describir el CI organizado por los hidratos de urea, que se muestra en la Figura 2.13.

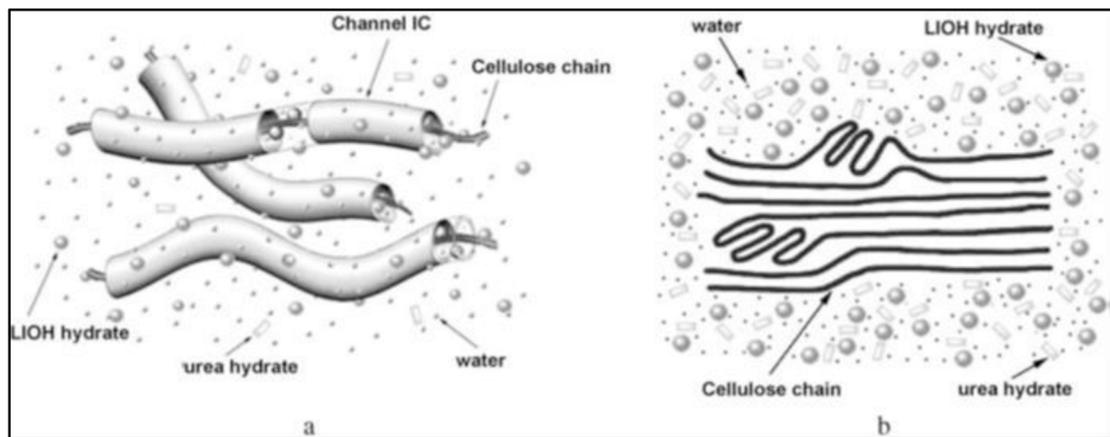


Figura 2.13. Representación esquemática de la disolución de celulosa en soluciones acuosas LiOH / urea con (a) y sin (b) pre-enfriamiento [Cai, 2007].

Cuando la celulosa se disuelve en el solvente pre-enfriado, se crea rápidamente la estructura de red de enlaces puentes de hidrógeno entre las macromoléculas de

celulosa y las pequeñas moléculas del disolvente. Por otra parte, el Cl reduce en gran medida la auto-asociación de las cadenas de celulosa, dando lugar a una buena dispersión de las moléculas. La estructura de la red de hidrógeno unido entre LiOH, urea, agua y celulosa apenas se forma a temperatura ambiente; por lo tanto, el disolvente no tiene suficiente energía para romper los enlaces de hidrógeno de la celulosa (Figura 2.13. b). Por lo tanto, sin previo enfriamiento, el disolvente no podía disolver celulosa (Figura 2.13. a).

Pueden prepararse soluciones de hasta 6 % de celulosa de un DP de 510 que son estables por debajo de 0 °C. Los estudios de RMN sugieren interacciones similares entre NaOH, urea, tiourea y agua en la mezcla de disolventes y en la solución de celulosa. La estructura del solvente no cambia con la introducción de la celulosa. Los autores sugieren que los hidratos de NaOH se unen a la celulosa para formar una capa protectora que previene la agregación de las cadenas del biopolímero [Qin et al., 2013] [Kihlman et al., 2011].

Zhang y colaboradores encontraron que una solución acuosa de NaOH 7 %/urea 12 % preenfriada a -12 °C puede disolver en 2 min la celulosa con un peso molecular por debajo de $1,2 \cdot 10^5$. Este proceso representa la disolución más rápida de la celulosa nativa. En general, la disolución de polímeros incluye una lenta difusión basada en el intercambio de disolvente y polímero, y necesita mucho tiempo (el calentamiento puede acelerar el proceso). Obviamente, la disolución de celulosa a baja temperatura difiere del proceso tradicional de disolución. Se supone que el proceso de disolución por enfriamiento se relaciona con la formación de redes de enlaces puentes de hidrógeno entre la celulosa y los disolventes.

Ruan et al. [2004] y Cai et al. [2004] evaluaron las propiedades de las fibras preparadas a partir de soluciones en NaOH-agua-urea y NaOH-agua-tiourea e informaron que presentaron propiedades mecánicas de resistencia a la tracción inferiores comparadas con las fibras de lyocell y viscosa. Una de las razones es que la solubilidad es baja, con una concentración máxima de celulosa que puede estar en el orden de 7-8 %, pero sólo se pueden disolver en estas concentraciones máximas si las masas molares son bajas. Además, se presenta el problema de la inestabilidad de las soluciones que gelifican rápidamente con el aumento de la temperatura y cuando la concentración y / o la masa molar es grande. Varios

autores estudiaron el fenómeno de gelificación encontrando que se trata de un fenómeno físico irreversible [Cai y Zhang, 2006] [Isobe et al., 2012] [Qin et al., 2013] [Roy et al., 2003]. El principal problema que está obstaculizando el uso industrial de este proceso es el hecho de que se necesita trabajar a bajas temperatura.

Según [Cuissinat y Navard, 2006 (a) y (b)], en NaOH-agua, una fibra nativa muestra el fenómeno de globo seguido de una disolución incompleta de la pared primaria, típico de los malos disolventes. Le Moigne y Navard [2010] disolvieron cinco muestras diferentes de celulosas en NaOH 8 %, separaron, analizaron y compararon las fracciones insolubles y la solución clara lograda. Observaron las fracciones resultantes por microscopía óptica para identificar y caracterizar mejor las regiones de las fibras que tienen diferentes capacidades de disolución (Figura 2.14). Sostienen que el fenómeno de formación de globos en la fibra se debe al hinchamiento y disolución de la pared secundaria que induce la ruptura de la pared primaria, formando secciones no hinchadas y hélices de cierto espesor, indicando que las paredes externas, especialmente la pared primaria, todavía están presentes en estas fibras. También identificaron anillos planos y concluyeron que la agitación no es un parámetro que influya en su formación, sino que es suficiente el hinchamiento para producir los cortes en las fibras que los originan. Sin embargo, el efecto de cizallamiento es necesario para que los anillos planos grandes se rompan en fragmentos más pequeños. Detallan que la fracción de solución que obtuvieron es translúcida a escala microscópica, pero que igualmente está compuesta de agregados de cadenas de celulosa y fragmentos muy pequeños del orden de los micrones. No obstante, tienen en cuenta que las cadenas de celulosa están siempre en un estado agregado, incluso cuando se utiliza un muy buen disolvente tal como la N-óxido-N-metilmorfolina.

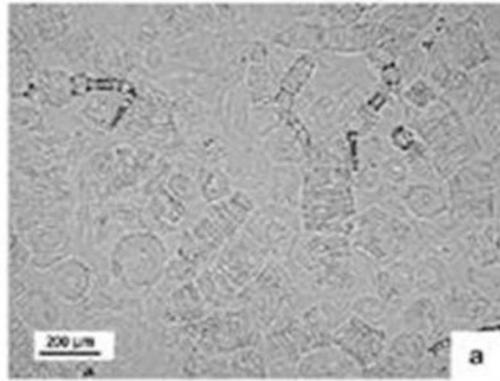


Figura 2.14 Imágenes de microscopía óptica de fibras hinchadas y anillos planos de solución de pulpa al sulfito blanqueada en NaOH 8 % [Le Moigne y Navard, 2010].

Rosenberg et al. [2010] estudiaron mediante citometría de flujo la evidencia de partículas sin disolver en una solución de pulpa tratada enzimáticamente en NaOH 7,6 %. El recuento de estas partículas normalizadas frente al de tamaño de partícula se representó gráficamente y mostró un tamaño medio de partícula de 600 nm, con tamaños que varían entre 300 y 1700 nm. Esta es una clara evidencia de la presencia de material insoluble en soluciones de NaOH 7,6 % en agua de pulpa tratada con enzima, lo que la convierte en una suspensión. Los autores consideran que estas entidades dispersas deben ser una especie de nano-geles a base de celulosa hinchada (no completamente disuelta). Además reflexionan acerca de que esto no hace que el tratamiento enzimático sea inútil, ya que fue posible formar productos de celulosa a partir de celulosa-NaOH-agua. Consideran que la combinación del tratamiento enzimático con la disolución en NaOH sigue siendo un método de procesamiento de la celulosa relativamente simple, rentable y respetuoso del medio ambiente.

Zhang et al. [2013] investigaron el hinchamiento y disolución de celulosa en sistemas de disolventes acuosos de NaOH y encontraron que en el caso de NaOH/H₂O las fibras en forma de globo (*ballooning*) no se hinchan tanto, y tampoco se rompen. Alcanzan una cierta expansión máxima, pero luego el proceso se detiene sin llegar a la disolución completa. Comparan el comportamiento de una solución acuosa de NaOH a -10 °C con la disolución en NMMO/H₂O a 90 °C, con contenidos de agua entre 25 y 30 %, resultando ambos procesos similares. El

mecanismo de hinchamiento de fibras de celulosa en NaOH/H₂O muestra que este disolvente no es muy bueno. Sostienen, como ya es conocido, que sólo celulosa de bajo DP, como la celulosa microcristalina, puede ser casi completamente disuelta, con muy pocas partículas insolubles presentes. En el caso de fibras de mayor DP, sólo la celulosa presente en los globos se disuelve, mientras que no lo hacen la membrana y las secciones que no se hincharon. Es decir, la fibra es una mezcla de partes disueltas (en el interior del globo) y no disueltas (sección no hinchada y la membrana). Deducen de las imágenes que obtuvieron con luz polarizada de la fibra hinchada, que los globos estarían en estado amorfo, mientras que las áreas iluminadas, sin disolver, estarían en estado cristalino (Figura 2.15.)

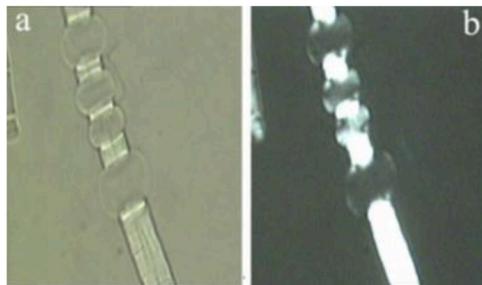


Figura 2.15. Fibra hinchada en NaOH 8 %.
(a) luz transmitida (b) luz polarizada [Zhang et al., 2013].

Concluyen que el NaOH por sí solo no parece ser el mejor disolvente ya que disuelve sólo parcialmente celulosas con un bajo DP, por lo tanto no puede reemplazar de manera eficiente a los solventes orgánicos. Sin embargo, la ventaja de los sistemas acuosos formados por NaOH y urea es que son económicos y no tóxicos. No se eliminan gases tóxicos durante la disolución de la celulosa a baja temperatura, manteniendo de esta manera el medio ambiente limpio durante la producción a gran escala. Cuando se elaboran productos regenerados, los subproductos en el baño de coagulación son principalmente Na₂SO₄ y urea, que pueden separarse fácilmente por cristalización debido a la gran diferencia en la solubilidad. Por lo tanto, esta vía es una tecnología "verde", porque no contamina y es fácilmente reciclable.

Isobe et al. [2013] encontraron que la urea no tiene interacción directa con la celulosa, pero ayuda a que el álcali penetre en la zona cristalina de la celulosa

mediante la estabilización de las moléculas de celulosa hinchadas, lo que lleva al aumento de la fracción solubilizada de celulosa en el sistema alcalino/urea. Tal efecto estabilizador puede ser consecuencia de la acción de la urea que impide la asociación mutua hidrofóbica de la celulosa. Esta sugerencia contribuye a apoyar la hipótesis Lindman que se debate actualmente, que sostiene que la insolubilidad de la celulosa proviene de su hidrofobicidad [Glasser et al., 2012] [Lindman et al., 2010] [Medronho et al., 2012] [Medronho y Lindman, 2014].

Lindman et al. [2010] sugieren que la celulosa es significativamente anfifílica y que las interacciones hidrófobas son importantes para explicar el patrón de solubilidad. No obstante, existe un consenso general que refiere que la insolubilidad de la celulosa se debe a su capacidad para formar puentes de hidrógeno intra e intermoleculares; entonces la clave es encontrar un disolvente que puede destruir eficazmente los enlaces de hidrógeno entre cadenas de celulosa.

Se argumenta que, debido a los enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares hay una formación de cintas planas, con lados que difieren notablemente en su polaridad. Los lados hidrófobos tendrían una gran tendencia a pegarse entre sí en un entorno acuoso, lo que contribuye a una baja solubilidad. Aunque, en general, la celulosa no es ni más ni menos polar que otros polisacáridos, la posición geométrica de las regiones polares y menos polares afectarían fuertemente su solubilidad. Si la anfifilicidad es significativa, y si las interacciones hidrófobas son importantes para la baja solubilidad en agua, se pueden hacer algunas predicciones: (i) La solubilidad será favorable en disolventes que también son anfifílicos, es decir, tienen las dos partes, polares y no polares. Los líquidos iónicos y NMMO pertenecen claramente a este grupo, (ii) Cosolutos que tienen la tendencia a debilitar las interacciones hidrofóbicas, promoverían la solubilidad acuosa. Ejemplos de tales compuestos son la urea y sus derivados, así como el PEG.

En el caso de los sistemas como la urea y PEG, que facilitan la disolución acuosa de celulosa porque podrían debilitar las interacciones hidrofóbicas, apoyarían la hipótesis de que las propiedades anfifílicas de celulosa son decisivas.

Medronho et al. [2012] también sostienen que los cosolutos anfifílicos reducen las interacciones hidrofóbicas responsables de la agregación, lo que resulta en un aumento de la temperatura de transición o gelificación. También destacamos los

hallazgos mencionados anteriormente que los sistemas como la urea, PEG y otras moléculas anfifílicas que facilitan la disolución acuosa de celulosa mediante la reducción de la viscosidad, aumentando la cantidad de celulosa en la solución y mejorando la estabilidad térmica del sistema (retraso de la gelificación), ya que estos compuestos debilitarían las interacciones hidrofóbicas y por lo tanto prestar apoyo a la idea de que las propiedades anfifílicas de celulosa son cruciales.

2.6. Conceptos de reología y reometría

Los fluidos compuestos por moléculas pequeñas, gases y mezclas de ellos, presentan una relación lineal entre la velocidad de deformación y la tensión en el material a una temperatura y presión determinada. Estos fluidos son denominados newtonianos y pueden ser caracterizados por la viscosidad η . El resto de los materiales, como por ejemplo, los fluidos poliméricos, sólidos fundidos, suspensiones de partículas, soluciones de macromoléculas y coloides en general, presentan respuestas no lineales entre la tensión y la velocidad de deformación. Estos fluidos generalmente se denominan no-newtonianos y son objeto de estudio de la reología. En este contexto, es apropiado indicar que la reología es una disciplina científica que estudia la deformación y el flujo de los materiales fluidodinámicamente complejos, mediante la caracterización del estado de tensiones en función de historias mecánicas, térmicas y química. En efecto, el proceso de caracterización es abordado mediante dos metodologías: análisis reométrico experimental y selección de un modelo o ecuación constitutiva que describe apropiadamente la relación entre las tensiones y las deformaciones.

2.6.1. Funciones reométricas de corte

Las funciones reométricas reportadas en la literatura con mayor frecuencia se definen para el flujo de corte que simplifica las ecuaciones reológicas tensoriales de forma significativa. Este flujo puede visualizarse fácilmente considerando dos placas paralelas, cada una de ellas con un área A separadas por una distancia L , y el fluido que llena el espacio entre ellas. En la Figura 2.16 se observa que la placa inferior se mantiene fija mientras que la superior se mueve a velocidad constante V .

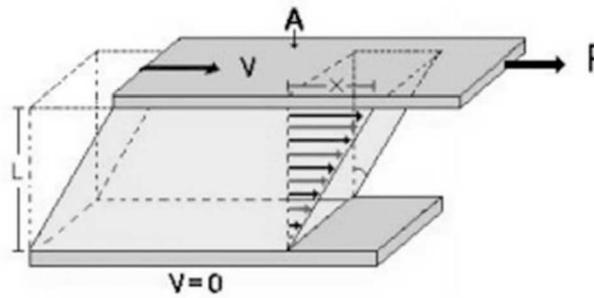


Figura 2.16. Diagrama teórico del flujo de corte.

Cuando las dimensiones de las placas son más grandes que la separación L y el fluido se adhiere a las superficies sólidas, se establece un perfil de velocidad con la siguiente cinemática,

$$V_x(y) \neq 0 \quad (2.9)$$

$$V_y = V_z = 0 \quad (2.10)$$

En este sentido la velocidad de corte se define como sigue

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial V_x}{\partial y} \quad (2.11)$$

Para el caso particular de la Figura 2.15, la velocidad de corte se expresa

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{L} \quad (2.12)$$

Es decir, $\dot{\gamma}$ es constante respecto de la coordenada y . Además, por la ecuación de conservación de materia se observa que tampoco varía con la coordenada x . Como resultado, el perfil de velocidad propuesto $v_x = \frac{v}{L}y$ genera un flujo de corte homogéneo. Por el contrario, cuando el gradiente de velocidad varía punto a punto en el campo de flujo, recibe el nombre de flujo de corte no-homogéneo.

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

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.13)$$

donde τ es la tensión de corte y se define como el cociente entre la fuerza aplicada al plato superior y el área de mismo,

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2.14)$$

No obstante, cuando la viscosidad aparente exhibe una relación lineal entre τ 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 bajo peso molecular, tales como agua, aceites orgánicos e inorgánicos, así como el comportamiento de soluciones electrolíticas, poliméricas, emulsiones y suspensiones muy diluidas. Es relevante tener en cuenta que la viscosidad de los fluidos newtonianos es sensiblemente función de la temperatura.

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. Ya que los movimientos moleculares aleatorios se ven afectados por la temperatura del medio, la viscosidad resulta ser una función de la temperatura. Algunos líquidos son absolutamente sensibles a la temperatura, y una variación relativamente pequeña dará lugar a un cambio significativo en la viscosidad, por lo tanto, resulta esencial tener en cuenta estos efectos.

2.6.2. Clasificación de fluidos según la respuesta reológica

Es interesante visualizar al fluido newtoniano como aquel cuya viscosidad no varía con la velocidad de corte. 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 η . 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. Por otro lado se encuentran los materiales tixotrópicos, estos materiales muestran una disminución de la viscosidad en función del tiempo cuando están sometidos a una velocidad de

corte constante en forma prolongada. En estos materiales se observa una recuperación de la estructura primitiva cuando el flujo se detiene. Asimismo, se estima que los fluidos complejos pueden presentar un comportamiento tixotrópico-viscoelástico [Ottone et al., 2009]. Las curvas de flujo se pueden representar utilizando ecuaciones simples que relacionen la viscosidad y la velocidad de corte con un mínimo número de parámetros. Los modelos reológicos son 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 2.17 se visualizan cuatro de los modelos reológicos más importantes.

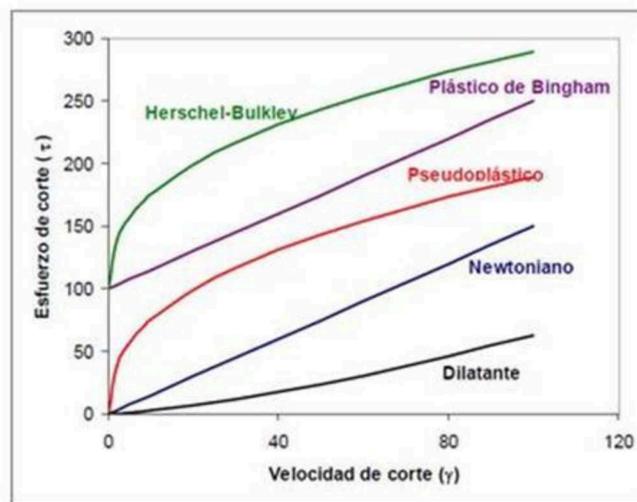


Figura 2.17. Modelos reológicos más importantes.

Entre los modelos reológicos de fluidos no newtonianos pueden citarse:

Modelo simple de la viscosidad aparente

El modelo de Cross es una ecuación que describe toda la curva. El reólogo Malcolm Cross propuso la siguiente ecuación que puede describir la viscosidad de muchas suspensiones,

$$\frac{\eta_0 - \eta}{\eta - \eta_\infty} = (K \dot{\gamma})^m \tag{2.15}$$

Donde η_0 y η_∞ 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.

Cuando este modelo se utiliza para describir fluidos no-newtonianos, el grado de comportamiento pseudoplástico se representa por el valor de m , cuando m tiende a cero se describen mejor los fluidos newtonianos, mientras que para la mayoría de los fluidos pseudoplásticos, m tiende a uno.

Para el caso particular en que $\eta \ll \eta_0$ se obtiene el modelo de Sisko con $m = 1 - n$

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0}{(K \dot{\gamma})^m} \quad (2.16)$$

Además si $n = 0$ el resultado es el modelo de Bingham. La expresión matemática para la tensión de corte es,

$$\tau = \tau_y + \eta_p \dot{\gamma} \quad (2.17)$$

y para la viscosidad de corte,

$$\eta = \eta_p + \frac{\tau_y}{\dot{\gamma}} \quad (2.18)$$

donde los parámetros de Bingham son la tensión-umbral de corte τ_y dado por η_0/K y la viscosidad plástica η_p que esta dado por η_{∞} . 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 2.18 muestra la forma típica de la representación gráfica de los resultados que normalmente se obtienen. Con un rango razonable de velocidades de corte, la tensión de corte pareciera ser una función lineal de la velocidad de corte, pero desplazada hacia arriba por un valor constante, que se llama la tensión de fluencia. Esto se encuentra por extrapolación a velocidad de cizallamiento cero. Esto parece demostrar que no existe ningún flujo a menos que la tensión aplicada sea mayor a este valor crítico. Estos sistemas investigados por Bingham, con este comportamiento lineal con intersección llevan su nombre. Estos líquidos se denominan plásticos de Bingham, y como ya se ha dicho anteriormente, la

intersección se llama tensión-umbral de corte τ_y y la pendiente de la recta línea se llama la viscosidad plástica, η_p .

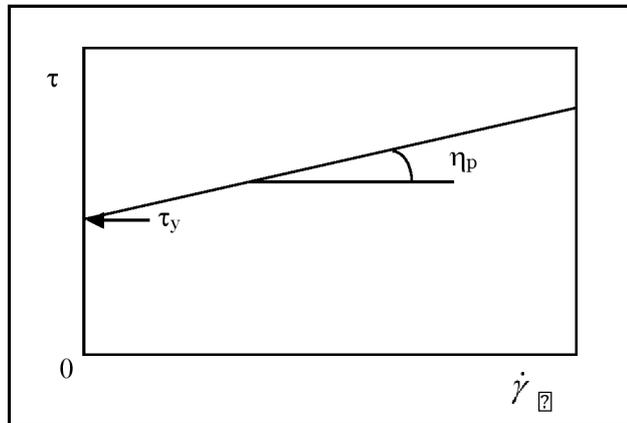


Figura 2.18. Diagrama teórico del modelo de Bingham.

Un fluido Plástico de Bingham no comienza a fluir hasta que el esfuerzo de corte aplicado exceda el valor mínimo τ_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 (η_p).

Modelo ley de potencia (*power-law*)

En muchas situaciones, $\eta_0 \gg \eta_\infty$, $K \dot{\gamma} \gg 1$, y η_∞ es pequeño. Entonces la ecuación de Cross (con un simple cambio de las variables K y m) se reduce al conocido modelo *power-law* o Ostwald-de Waele. Este es un modelo de dos parámetros, según el cual la viscosidad absoluta disminuye a medida que la velocidad de corte aumenta. Las relaciones matemáticas entre la velocidad de corte con la tensión y viscosidad de corte son:

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \tag{2.19}$$

$$\eta = k \dot{\gamma}^{n-1} \tag{2.20}$$

donde los parámetros son la consistencia k y el índice *power-law* n .

En este modelo, la consistencia tiene las unidades particulares de Pa sⁿ y el índice *power-law* es adimensional, valor que oscila entre 1 para líquidos newtonianos hacia 0 para líquidos no-newtonianos.

No existe un término para la tensión-umbral de corte, es decir los fluidos cuyo comportamiento es acorde con este modelo comienzan a fluir a una velocidad de corte cero.

Modelo de Herschel–Bulkley

Es el resultado de la combinación de aspectos teóricos y prácticos de los modelos de Bingham y ley de potencia. La siguiente ecuación de la tensión de corte describe el comportamiento de un fluido regido por este modelo,

$$\tau = \tau_y + k\dot{\gamma}^n \quad (2.21)$$

donde los parámetros “*n*” y “*k*” se definen igual que en el modelo de ley de potencia. Nótese que si $n = 1$, este modelo se convierte en Bingham; y si $\tau_y = 0$ el mismo se convierte en *power-law*.

2.7. Productos regenerados

Las pulpas para disolver presentan un uso más complejo que las de grado papel. La producción de filamentos, films, esponjas, esferas, recubrimientos y otros productos de alto valor agregado requieren la disolución de la celulosa, que es la parte más complicada de los procesos actuales. La dificultad para la disolución de la celulosa está asociada a su organización física, que no permite el uso de solventes comunes y económicos que produzcan cambios químicos. Por lo tanto, la mayor parte de los derivados celulósicos regenerados se producen a partir de soluciones de viscosa.

Los derivados celulósicos de las pulpas para disolver constituyen uno de los grupos poliméricos más utilizados en las industrias de cosmética, alimentación, farmacéutica y textil, así como en las industrias de fabricación de acetatos, pinturas, embalajes o ceras. Se pueden encontrar disponibles en el mercado dentro de una gran variedad de productos con un amplio margen de propiedades fisicoquímicas. Se destacan entre otras, la utilización de celulosa como: componentes de pastillas (aglomerantes, material de relleno, etc.); reguladores de viscosidad en preparados

semisólidos y en fórmulas de suspensión (cremas, geles, lociones, suspensiones, champús, acondicionadores de cabello, productos alimenticios, pinturas, tintas, ceras y barros especiales, etc.); agentes enmascarantes de sabores y olores; materiales de recubrimiento de pastillas y otras formas de dosificación; portadores para cosméticos y formulaciones tópicas; materia prima para la fabricación de plásticos, hilos o ropa [Barba Pacheco, 2002].

2.7.1. Esponjas de celulosa

Las esponjas celulósicas son representativas de una gama de productos innovadores basados en celulosa. Las ventajas de estos materiales son la porosidad, hidrofiliidad, posibilidades de modificación tanto química como morfológica, elasticidad, materia prima renovable y además son biodegradables y biocompatibles [Coda, 2005].

Las esponjas de celulosa son productos muy versátiles, cuya producción se puede adaptar de acuerdo al uso final del mismo. El uso de estos materiales en filtros, soportes de catalizadores, membranas y soportes para el crecimiento celular a cobrado gran relevancia en los últimos tiempos [Ashby, 2006]. Tienen una importante aplicación específica en el muestreo de bacterias en carne. Para tal fin, se utilizan esponjas estériles en la recolección y análisis de salmonellas y recuento de aerobias totales y de enterobacterias [MINSA] [SAG]. Utilizando materias primas de calidad, también pueden fabricarse esponjas quirúrgicas para drenaje, que se emplean en cirugías oculares [Medicure Instruments]. También se utilizan como soporte para la recuperación de arsénico de efluentes contaminados y depuración de dichos efluentes [Morillo Martin, 2013] [Muñoz et al., 2002].

Las esponjas de celulosa pueden ser consideradas sólidos celulares. Un material celular consiste en un conjunto de células o celdas que se encuentran juntas colmando un determinado espacio. En el caso de las esponjas las paredes están formadas por celulosa regenerada. Si el sólido está contenido sólo en los bordes de la celda y la fase fluida está interconectada, entonces, se dice que el material es de celdas abiertas, como ocurre en una esponja. La mayoría de los materiales celulares son empaques irregulares de células con diferentes tamaños y formas. Las dimensiones de la celda pueden variar desde menos de 1 mm en los materiales

microcelulares hasta cientos de micrómetros o más en muchos materiales artificiales comunes. El espesor de las paredes y los bordes de la celda pueden variar de 1 a 10 μm (como es el caso en algunas espumas de poliuretano) [Gibson y Ashby, 1997].

Existen tres factores que influyen en las propiedades celulares: (i) las propiedades del sólido del que está hecha la espuma, (ii) la topología (conectividad) y la forma de los bordes de la celda y caras, (iii) la densidad relativa, ρ/ρ_s , de la espuma, donde ρ es la densidad de la espuma y ρ_s la del sólido que la forma [Ashby, 2006].

2.7.2. Celulosa esférica

Las perlas de celulosa y sus derivados poseen propiedades particulares, como son la disponibilidad y bajo precio, la forma esférica, la alta porosidad, hidrofiliidad y reactividad química en derivatizaciones [Gemeiner et al., 1989]. Se puede utilizar en procesos de separación y concentración cromatográficos [Bordallo et al., 2006], adsorción/remoción de iones metálicos a partir de soluciones diluidas de minería [Tsao y Chen, 1978] y como soporte de principios activos en liberación controlada de drogas. Además, debido a su gran cantidad de grupos hidroxilos reactivos [Sescousse et al., 2011], poseen propiedades químicas muy versátiles para ser utilizadas como carrier para la inmovilización de enzimas y otros agentes biológicos [Tsao y Chen, 1977]. La alta estabilidad mecánica permite utilizar la celulosa esférica en aplicaciones en columnas y filtros frente a otros soportes biopoliméricos.

Los métodos para la obtención de perlas de celulosa se clasifican en dos grupos [Morimoto y col., 1998]: (i) Métodos en los cuales 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. El más conocido es la Transición Sol-Gel Térmica. (ii) Métodos mecánicos en los cuales la solución de celulosa es pulverizada a alta presión a través de boquillas y las gotitas formadas son coaguladas para obtener las perlas de celulosa.

O'Neill et al. [1951] describen la producción de pellets de celulosa regenerada en forma sustancialmente esférica. A partir de una solución de celulosa, las gotas formadas pasan a través de un líquido inerte donde adquieren esfericidad y luego

por una interfase líquida dentro de un baño de coagulación inmiscible con el líquido inerte. Este proceso, que se lleva a cabo sólo por gravedad, requiere que la solución de celulosa, el baño inerte y el baño de coagulación tengan las densidades adecuadas.

Peska et al.[1977] presentan un método para preparar partículas de celulosa en forma de perlas calentando una solución alcalina de xantato de celulosa en un líquido inmiscible en agua, entre 30 y 100 °C, con agitación para formar gotas esféricas para su posterior coagulación. Las diferencias entre los distintos métodos propuestos corresponden, principalmente, al tipo y método de formación de la gota, por goteo o pulverización (*spraying*) de la solución dentro de un baño de regeneración, o por dispersión en un solvente apropiado, y al tipo y al método de coagulación o regeneración de la celulosa [Morimoto et al., 1998] [Determann et al., 1971] [Loth y Fanter, 1996].

Stamberg y col. propusieron un procedimiento simple de obtención de perlas de celulosa [Stamberg y Peska, 1983]. En el mismo, una solución de viscosa se dispersa en un líquido inmiscible en agua y se produce la transición sol-gel por aumento de la temperatura por encima de 90 °C. Este aumento de temperatura acelera el desprendimiento de los grupos xantato generando un cambio en la solubilidad, correspondiente a la transición de fase que ocurre rápidamente en el volumen total de la partícula bajo condiciones hidrodinámicas estables. La regeneración de celulosa en partículas esféricas solidificadas se completa usando soluciones ácidas o alcalinas.

Además del proceso denominado transición sol-gel térmico, puede también aplicarse la coagulación y regeneración directa en un baño ácido a través del goteo de la solución de celulosa. La diferencia entre ambos métodos de preparación radica en el tamaño de partícula obtenido, por dispersión se forman perlas de diámetros cercanos a los micrones mientras que por goteo las dimensiones son en milímetros [Trygg et al., 2013].

Capítulo 3

Materiales y Métodos

La metodología experimental consistió en la evaluación simultánea y comparativa de las distintas etapas que comprende la disolución y preparación de derivados de celulosa, partiendo de una pulpa para disolver.

En la Figura 3.1 se muestra un esquema de las diferentes o principales etapas de trabajo.

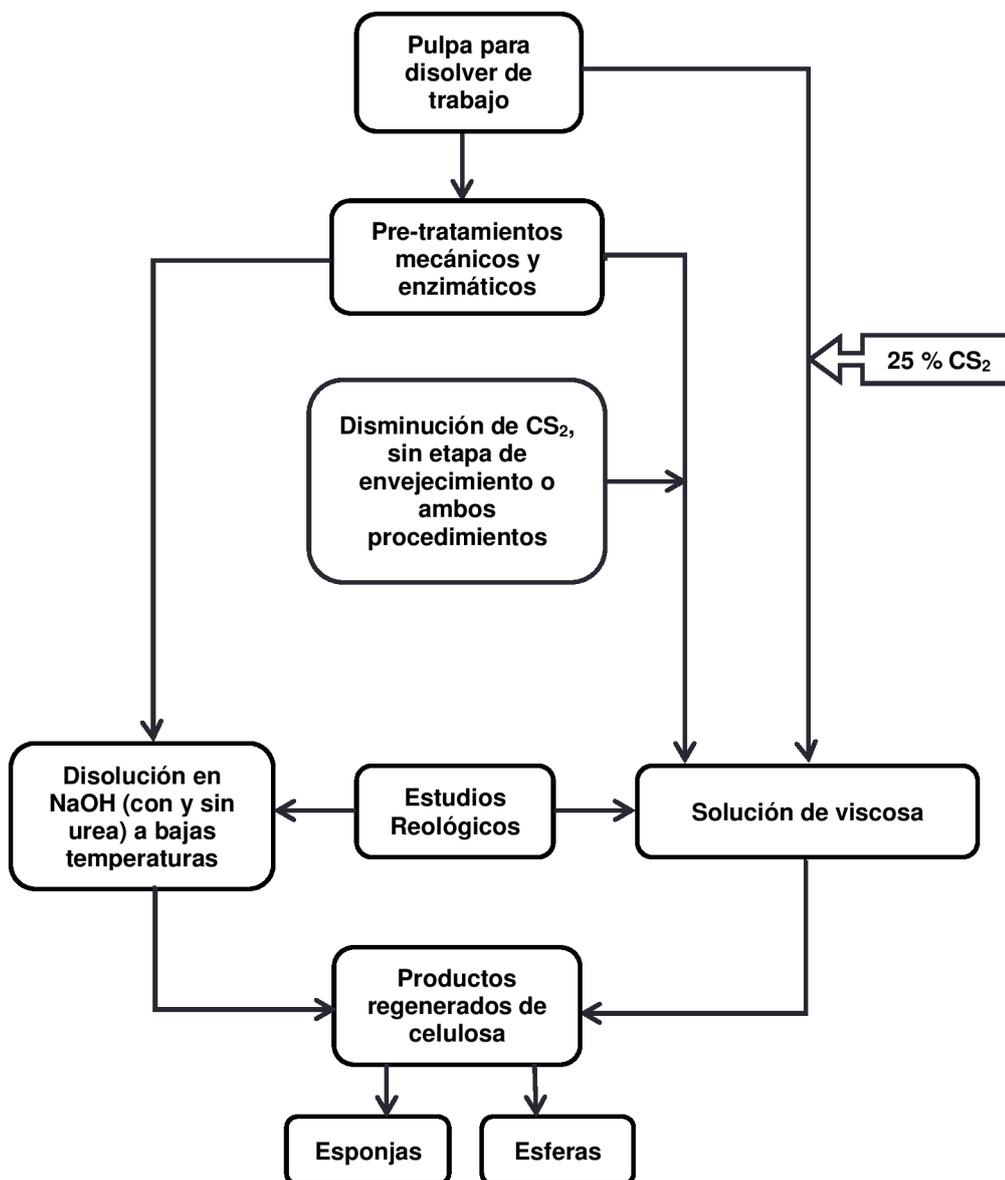


Figura 3.1. Esquema de las etapas de trabajo.

A partir de la pulpa para disolver se preparó solución de viscosa con un dosaje de 25 % de CS₂, considerada como referencia para la disolución de celulosa.

Se realizaron tratamientos mecánicos y enzimáticos a la pulpa de trabajo para incrementar tanto la accesibilidad como la reactividad. Con estas pulpas pre-tratadas se prepararon viscosas con menor dosaje de CS₂ (15 %) y también se evaluó la alternativa de eliminar la etapa de envejecimiento o despolimerización controlada en el proceso de viscosa. Finalmente se prepararon viscosas combinando estas dos posibilidades, es decir, con menor dosaje de CS₂ y sin etapa de envejecimiento.

La viscosa a pesar de su antigüedad y sus problemas medioambientales todavía es el proceso de fabricación más utilizado. Este proceso es muy eficiente y totalmente conocido, pero con problemas de polución debido al uso del CS₂ y las numerosas reacciones químicas que ocurren. En consecuencia, se liberan productos sulfurados creando contaminación tanto a nivel atmosférico como acuoso. Existen las tecnologías para los tratamientos de polución, pero éstas son muy costosas. Por lo tanto, por razones económicas y ambientales se han tratado de encontrar caminos alternativos para disolver celulosa, con la búsqueda continua de procesos más amigables con el medio ambiente.

Los nuevos procedimientos referidos anteriormente resultan importantes porque mejoran el proceso de viscosa convencional, haciéndolo más respetuoso del medio ambiente al reducir las grandes cantidades de CS₂ que se consumen en su producción o bien haciéndolo más simple al eliminar una de sus etapas.

Como alternativa al proceso de viscosa, se evaluó la alternativa de disolución directa de la pulpa tratada en soluciones acuosas diluidas de NaOH y NaOH/urea, a bajas temperaturas, para obtener una estructura de celulosa que se denomina celulosa Q. Esta celulosa se logra cuando la concentración de NaOH varía entre 6 % y 10 % y con temperaturas menores a 0 °C. Este proceso es simple y tiene la ventaja de que prácticamente no genera polución porque el álcali puede ser recuperado.

Se realizaron estudios reológicos de las soluciones de viscosa y se analizó el efecto que tienen tanto las modificaciones en el dosaje de CS₂, como la eliminación de la etapa de envejecimiento en su preparación. También se caracterizaron reológicamente las soluciones directas de celulosa.

Se prepararon esponjas de celulosa con la solución de viscosa de referencia evaluándose dos formas de regeneración. Además esponjas con una viscosa con mayor madurez y también con viscosas elaboradas con pulpa modificada enzimáticamente, con dosajes de CS₂ de 25 % y 15 % y sin la etapa de envejecimiento. Con metodología diferente, se prepararon esponjas utilizando solución directa de celulosa en NaOH/urea.

Se trabajó en la selección de las técnicas necesarias para la caracterización de estas esponjas experimentales, adaptando distintas Normas que permitieron realizar mediciones, en condiciones controladas, de densidad, absorción de agua, evolución de la contracción con el secado y resistencia a la tracción.

Por último se prepararon esferas de celulosa con solución de viscosa y con soluciones de celulosa en NaOH y en NaOH/urea. La caracterización de las esferas se realizó mediante análisis de imágenes de partículas húmedas por microscopía óptica, determinándose estadísticamente la distribución de tamaño a partir de sus diámetros.

3.1. Materia Prima

Se trabajó con una pulpa para disolver de eucalipto marca Solucell® proporcionada por la empresa Bahia Specialty Cellulose S.A. (Camacari, Brasil).

Las planchas secas de pulpa se cortaron manualmente, se humectaron durante 24 horas y se desintegraron en desintegrador estándar British durante 3 minutos a una concentración aproximada del 2 % (Figura 3.2).



Figura 3.2. Desintegrador estándar British de baja consistencia.

3.2. Determinaciones sobre la pulpa

Es necesario conocer las características físicas y químicas de las pulpas de trabajo (con y sin pre-tratamientos), teniendo en cuenta los requerimientos más importantes de una pulpa para disolver que se utilizará en la preparación de viscosa y en las pruebas de disolución directa. Se utilizaron las siguientes técnicas analíticas.

3.2.1. Contenido de α , β y γ celulosa

Para determinar estas fracciones se utilizó la Norma TAPPI 203 cm-99. Por definición α -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; β -celulosa es la fracción soluble de bajo grado de polimerización, la cual puede ser reprecipitada por acidificación; y γ -celulosa es el remanente en la solución constituido principalmente por hemicelulosas.

Los contenidos de α -celulosa y γ -celulosa se determinaron por volumetría mediante oxidación con dicromato de potasio y β -celulosa se calculó por diferencia.

3.2.2. Solubilidad en álcali a 25°C (S_{10} y S_{18})

La solubilidad de la pulpa en álcali a 25 °C se determinó utilizando la Norma TAPPI T235 cm-00. Los carbohidratos de bajo peso molecular (hemicelulosas y celulosa degradada) pueden ser extraídos de la pulpa con soluciones de hidróxido de sodio. La solubilidad de una pulpa en álcali provee información sobre la degradación de la celulosa y sobre la pérdida o retención de las hemicelulosas durante los procesos de pulpado y blanqueo. En general, la solución de NaOH 10 % m/m posee el máximo poder de disolución, tanto de celulosa degradada como de hemicelulosas. La pulpa se trató con soluciones de NaOH 10 % m/m (S₁₀) y 18 % m/m (S₁₈) a 25°C durante una hora. Los carbohidratos disueltos se determinaron por volumetría mediante oxidación con dicromato de potasio.

3.2.3. Cenizas en pulpa: combustión a 525°C

Las cenizas en pulpa fueron determinadas de acuerdo a la Norma TAPPI 211 om-02. Éstas, además de su propio material inorgánico, pueden ser debidas a los residuos de los químicos usados en su proceso de obtención, material metálico de las tuberías y maquinarias, etc.

La combustión de la celulosa para formar productos volátiles ocurre alrededor de los 300 °C. Para papeles o pulpas que no contienen cargas, la ignición que se realiza a 525 °C o 900 °C dará resultados idénticos. Por esta razón se realizó la determinación a 525 °C. La muestra se colocó en un crisol y se lo expuso a fuego directo, cuidando de que se carbonice totalmente. Luego el crisol se llevó a la mufla hasta una temperatura de 525 ± 25 °C, manteniéndolo durante 2 horas. Se dejó enfriar a temperatura ambiente, se pesó y por último se calculó el porcentaje de cenizas.

3.2.4. Extractivos en pulpa

Los extraíbles de la pulpa se determinaron según la Norma TAPPI 204 cm-97. Este método se utiliza para determinar la cantidad de solubles en solvente, o sea el material no volátil en pulpas. La extracción se realizó en dos etapas utilizando distintos solventes. Primero se usó el sistema de solventes etanol:benceno en relación 1:2, el mismo extrae ceras, grasas, algunas resinas y gomas; y finalmente se utilizó agua destilada caliente para extraer taninos, gomas, azúcares, almidón y colorantes.

3.2.5. Viscosidad intrínseca y grado de polimerización de celulosa

Para la determinación de la viscosidad intrínseca $[\eta]$ y del grado de polimerización promedio viscosimétrico (DP_v) de una muestra de pulpa blanqueada se utilizó la técnica de la Dra. Marx-Figini [Marx-Figini, 1987].

La muestra de celulosa se disolvió en una solución de cuprietilendiamina (CUEN) 0,5 M, se midió su viscosidad específica (η_{sp}) a 20 °C y luego se determinó $[\eta]$ (ml/g). La concentración de la solución debe ser diluida para aproximar las densidades del solvente y la solución y mantener la temperatura constante durante las mediciones.

En la Figura 3.3 se muestra el baño termostático transparente, marca SCHOTT, modelo CT52 con el viscosímetro capilar de vidrio tipo Ostwald, marca IVA, de 3 ml de capacidad con capilar de 0,35 mm de diámetro.



Figura 3.3. Baño termostático y viscosímetro capilar utilizado para determinar $[\eta]$.

La viscosidad específica (η_{sp}) se calculó según la siguiente expresión:

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (3.1)$$

donde: t_0 es el tiempo que demora el solvente en recorrer el espacio comprendido entre los dos aforos, t es el tiempo que demora la dilución de muestra en recorrer el espacio comprendido entre los dos aforos.

La viscosidad intrínseca ($[\eta]$) es una medida de la capacidad del polímero de incrementar la viscosidad del solvente en ausencia de efectos intermoleculares. Está definida por la expresión,

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (3.2)$$

donde η_{sp} es la viscosidad específica calculada según la ecuación (3.1), C es la concentración de la solución.

Para llevar a cabo esta extrapolación se utilizan ecuaciones semiempíricas. En este caso se usó la ecuación de Schulz –Blaschke (Schulz & Blaschke, 1941):

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

donde: $K_{\eta} = 0,29$ para cuprietilendiamina (determinada por Marx, 1955)

Para obtener el grado de polimerización promedio viscosimétrico (DP_v) se utilizó la relación que obedece a la ecuación general de Staudinger, Marx y Howink

$$[\eta] = K_{DP} * DP_v^a \quad (3.4)$$

donde: K_{DP} y a son constantes que dependen del polímero, el solvente y el rango de polimerización, como muestra la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Constantes^(*) de la ecuación general de Staudinger, Marx y Howink para celulosa y cuprietilendiamina 0,5 M.

Rango DP_v	Rango $[\eta]$	K_{DP}	a
< 950	< 420	0,42	1,0
> 950	> 420	2,29	0,76

^(*)[Marx-Figini y Schull, 1962]

Para usar estas constantes deben mantenerse las siguientes condiciones experimentales: (i) Gradiente de velocidad aproximadamente $G = 300 \text{ seg}^{-1}$ para solución de CUEN (se utiliza un viscosímetro estandarizado de diámetro capilar: 0,35 mm y a 20 °C), (ii) El rango de concentraciones aplicables debe arrojar valores de viscosidad específica entre 0,3 - 0,6.

3.2.6. Valor de retención de agua

El valor de retención de agua total (WRV) es una medida empírica de la capacidad de retención de agua de las fibras. El WRV aumenta por la fibrilación interna, la cual se produce por una ampliación de los poros internos y delaminaciones el que ha sido llamado *swelling* que ocurre simultáneamente con el desarrollo de la fibrilación externa. El WRV es la relación del peso de agua retenido en una muestra de pulpa húmeda luego de la centrifugación bajo condiciones determinadas, con respecto al peso de la misma muestra seca.

Se realizó según la norma SCAN-C 62:00, en la centrífuga marca LUGUIMAC, modelo LC-25DR (Figura 3.4), con sistema de refrigeración, a 3000 g y 23 °C durante 15 minutos, utilizando el dispositivo de ensayo que se muestra en la Figura 3.5.



Figura 3.4. Centrífuga Luguimac modelo LC-25DR con sistema de refrigeración.

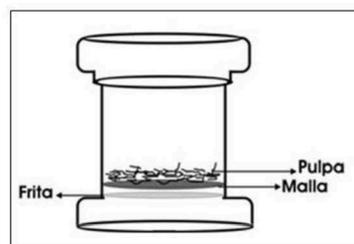


Figura 3.5. Dispositivo para WRV.

El valor de retención de agua total se calcula con el cociente entre la cantidad de agua luego de la centrifugación y la masa de pulpa seca, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$WRV = \frac{m_1 - m_2}{m_2} = \frac{m_1}{m_2} - 1 \quad (3.5)$$

dónde: m_1 es la masa de la mata fibrosa después de la centrifugación y m_2 es la masa de la mata fibrosa seca a 105 °C.

3.2.7. Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X (DRX) se utilizó para identificar las fases cristalinas presentes en las distintas muestras de celulosa. Los difractogramas fueron adquiridos a temperatura ambiente con un difractómetro Shimadzu XD-D1 (Figura 3.6) que se encuentra en el Centro Nacional de Catálisis (CENACA) de la FIQ, equipado con un monocromador de grafito, utilizando 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 °/min y un tiempo de colección de 1 s. Luego se realizó el tratamiento de los datos digitalizados en formato ASCII.



Figura 3.6. Difractómetro Shimadzu XD-D1 utilizado para adquirir los difractogramas de las pulpas.

3.2.8. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

La estructura cristalina de la celulosa también se comprobó por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Las mediciones se realizaron con un espectrómetro Shimadzu IR Prestige-21 con transformada de Fourier (Figura 3.7), en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} , que se encuentra en el Centro Nacional de Catálisis (CENACA) de la FIQ. Para ello se prepararon pastillas auto-soportadas con aproximadamente 1 % de cada muestra diluida en bromuro de potasio (KBr) de calidad espectrofotométrica.



Figura 3.7. Espectrómetro Shimadzu IR Prestige-21.

Las muestras de pulpas también se analizaron en el VTT Technical Research Centre of Finland (Espoo, Finlandia) por una técnica de reflectancia, para ello se utilizó una superficie cristalina de diamante para obtener la RTA (reflectancia total atenuada) unida a un espectrómetro Nicolet FTIR IS50. Los espectros se recogieron a partir del promedio de 32 barridos a una resolución de 4 cm^{-1} , en el intervalo de 400-4000 cm^{-1} . Las correcciones por RTA y línea de base se realizaron utilizando el software Omnic antes de la interpretación del espectro.

3.3. Accesibilidad y reactividad de la pulpa

Además de la caracterización descrita anteriormente, se evaluaron los cambios en la accesibilidad (solubilidad en álcali a baja temperatura) y sobre la reactividad (reactividad de Fock) de las pulpas con y sin pre-tratamientos. Se aplicaron las siguientes técnicas:

3.3.1. Solubilidad en NaOH 9 % m/m a baja temperatura

La solubilidad en álcali permitió determinar el material soluble de una pulpa en NaOH 9 % m/m a -5 °C y evaluar la incidencia de los pre-tratamientos en la accesibilidad [Rahkamo et al., 1998].

Se disolvió una muestra de pulpa al 3 % de consistencia bajo agitación a 750 rpm en NaOH 9 % m/m, durante 10 minutos y -5 °C en un criotermostato marca Cole-Parmer Modelo KH 12111-26 (Figura 3.8). Luego la solución se centrifugó a 3000 rpm durante 10 minutos. La fracción disuelta se descartó y la fracción sin disolver 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 fracción no disuelta se lavó con H₂SO₄ 3 % m/m. Luego se colocó en un filtro de vidrio poroso previamente tarado y se lavó con agua destilada hasta neutralidad. El filtro de vidrio poroso con la fracción sin disolver se llevó a estufa a 105 °C hasta pesada constante.

El porcentaje de solubilidad se calculó según:

$$S = \left(1 - \frac{m_{\text{fracción sin disolver}}}{m_{\text{seca inicial}}}\right) \times 100 \quad (3.6)$$



Figura 3.8. Criotermostato Cole-Parmer con baño de etilenglicol 50 % utilizado en los ensayos de solubilidad a temperaturas por debajo de 0 °C.

3.3.2. Reactividad de Fock

La reactividad de Fock es un parámetro que permite determinar la aptitud de una pulpa para ser utilizada en el proceso de viscosa. Es un proceso a escala laboratorio que implica el tratamiento de la pulpa con NaOH 9 % m/v y sulfuro de carbono en exceso para formar xantato de celulosa. La celulosa disuelta se regenera en presencia de H₂SO₄ y se calcula su cantidad para obtener el porcentaje que reaccionó. Los resultados se expresan en porcentaje como rendimiento de celulosa regenerada [Fock, 1959].

3.4. Tratamientos enzimáticos

3.4.1. Enzimas utilizadas

Se emplearon dos enzimas:

(i) Celluclast 1.5L, Novozymes A/S (Dinamarca). Se produce por fermentación sumergida de una cepa seleccionada del hongo *Trichoderma reesei*. Es un complejo de celulasas compuesto principalmente por tres grupos de enzimas: endoglucanasas, exoglucanasas y glucosidasas, que actúan en forma sinérgica. (ii) Maximize 2530, Buckman Latin America. Consiste de una mezcla de celulasas obtenidas a partir del cultivo de hongos filamentosos. Su actividad enzimática es de endoglucanasa monocomponente.

3.4.2. Hidrólisis enzimática

Los tratamientos enzimáticos se realizaron en un mezclador de acero inoxidable con paletas doble sigma y con calefacción indirecta por camisa (Figura 3.9). La regulación de temperatura y recirculación del agua de calefacción se realizó mediante un cabezal termostático de inmersión, marca Braun, modelo Thermomix 1420 (+/- 0,05 °C). Las condiciones de los tratamientos para ambas enzimas se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Condiciones de los tratamientos enzimáticos.

Enzima	Condiciones			
	Temperatura (°C)	pH	Tiempo (h)	Consistencia (%)
Maximize 2530	45	7	3	5
Celluclast 1.5 L	40	5,4	1	



Figura 3.9. Mezclador de acero inoxidable provisto de cabezal termostático.

En primer lugar se realizaron pruebas con ambas enzimas a diferentes dosajes para evaluar la actividad hidrolítica sobre la pulpa, la hidrólisis enzimática se siguió mediante la cuantificación de los azúcares reductores producidos, por el método del ácido dinitrosalicílico (DNS) y la variación de la viscosidad intrínseca.

Estos ensayos preliminares se llevaron a cabo en vaso de precipitado, utilizando 10 g secos de pulpa en cada prueba. Los dosajes seleccionados de cada enzima fueron los siguientes: Maximize con 0,3; 0,6; 0,9; 3; 9; 18 y 36 % y Celluclast con 0,3; 1; 3; 6; 9; 18 y 36 %.

Luego, en base a los resultados experimentales alcanzados, se seleccionaron para ambas enzimas dosajes de 9 % y 18 % y se efectuó la hidrólisis enzimática de la pulpa en las condiciones de la Tabla 3.2, en la mezcladora mencionada. Los cálculos y procedimientos necesarios para realizar estos tratamientos se detallan en el Anexo 1.

3.4.3. Determinación de azúcares reductores

El contenido de azúcares reductores en el licor residual generado por la hidrólisis de la pulpa se determinó con el método del ácido dinitrosalicílico (DNS) establecido por la Comisión de Biotecnología de la IUPAC [Commission on Biotechnology, 1984]

empleando una curva de calibrado con glucosa como estándar. El procedimiento y los cálculos se detallan en el Anexo 1.

3.5. Tratamiento mecánico de refinó

El refinó de la pulpa se realizó de acuerdo a la Norma TAPPI 248 sp-00. en un molino de laboratorio PFI. El tratamiento mecánico en molino PFI consiste en aplicar la acción mecánica producida por dos superficies paralelas a una suspensión de pulpa a una determinada consistencia. Esta acción se logra haciendo que el rotor interior y la carcasa exterior giren en la misma dirección bajo carga constante, un número especificado de revoluciones, pero ambos con diferentes velocidades periféricas (el rotor se mueve 6 m/s más rápido que la carcasa). El número de revoluciones PFI (rev PFI) a las que gira el rotor determina el grado de refinó de la pulpa. El efecto de cizallamiento se efectúa por la presión ejercida sobre el punto de contacto (cuando se descentra uno respecto al otro) por un sistema de contrapesos. En la Figura 3.10 se muestra el molino PFI utilizado. Las suspensiones se prepararon al 10 % de consistencia y se realizaron dos tratamientos mecánicos con 2000 y 6000 rev PFI con una sola pesa.

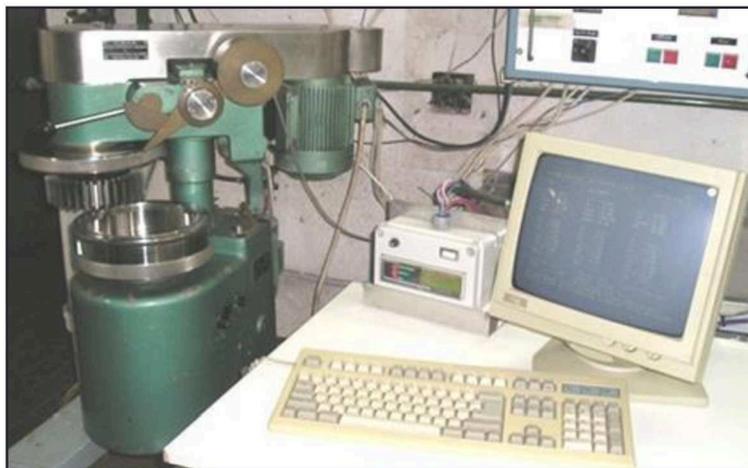


Figura 3.10. Refinador de laboratorio PFI.

3.6. Obtención y caracterización de la solución de viscosa

3.6.1. Etapas de la viscosa

El proceso de viscosa es el más utilizado industrialmente para la disolución de celulosa y la obtención de productos regenerados de celulosa. Se utilizó la metodología basada en la descrita por Ray Whistler [1963], que fue puesta a punto por el grupo de trabajo previamente. En la Figura 3.11 se muestra un esquema de las etapas de preparación de una solución de viscosa.

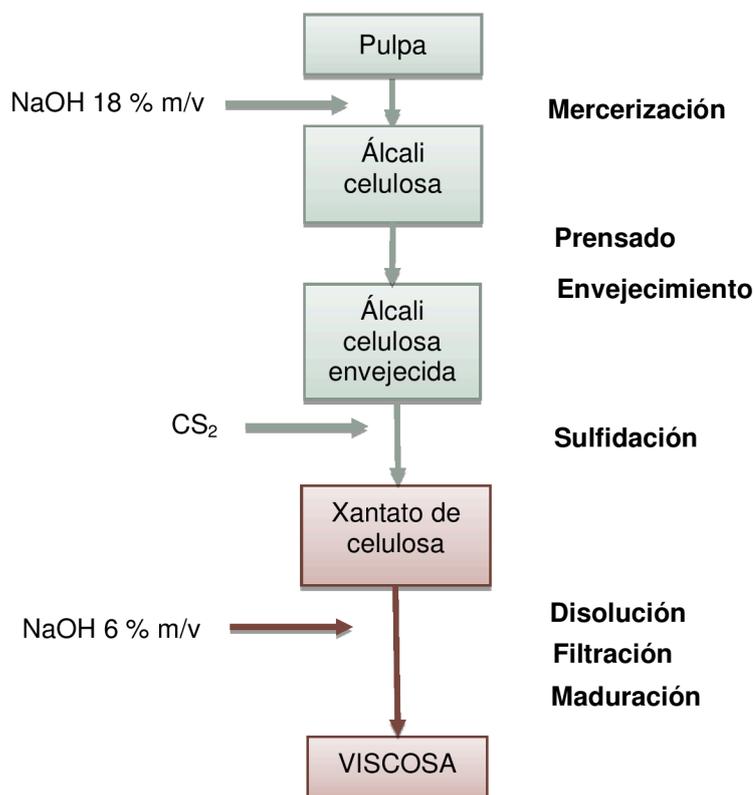


Figura 3.11. Etapas del proceso de preparación de la solución de viscosa.

a) Mercerización y prensado

En la etapa de mercerización, la pulpa seca se trató con NaOH 18 % m/v y se agitó mecánicamente por 2 h a 25 °C. Durante este proceso, se obtiene álcali celulosa (AC) y se produce la remoción de hemicelulosas y otras impurezas.

La pulpa hinchada se filtró en embudo büchner utilizando una malla metálica de 150 mesh y posteriormente se prensó con una prensa marca Perkin Elmer Carver Laboratory Press, modelo C, utilizando un vaso adaptado con malla metálica de 100 mesh. Esta etapa permitió eliminar el exceso de álcali, hasta una relación entre la masa de AC y la masa original de pulpa seca de aproximadamente 4,25. La

variación en la relación de prensado influye en el posterior desmenuzado del AC, el grado de sustitución del xantato y la velocidad de maduración de la viscosa.

b) Envejecimiento

Este proceso permite controlar y disminuir el grado de polimerización de la celulosa. El AC prensado se dejó en un recipiente cerrado durante 48 horas a 23 °C.

c) Sulfidación

La sulfidación es la etapa más importante en la preparación de viscosa ya que implica la conversión de la celulosa en un derivado soluble, el xantato de celulosa. El reactivo de esterificación, sulfuro de carbono (CS₂), se agregó al AC envejecido en diferentes concentraciones con respecto a la cantidad de celulosa presente en el AC [Fisher et al., 2003] y se dejó reaccionar en un recipiente cerrado en un agitador vibratorio durante 3 h a 23 °C. Los cálculos del contenido de celulosa en AC y de la cantidad a agregar de CS₂ se muestran en el Anexo 2.

d) Solución de viscosa

La solución final de viscosa de color naranja se obtuvo disolviendo con agitación, el xantato de celulosa en NaOH 6 % m/v frío. El color se debe a los subproductos formados junto con la celulosa esterificada. La cantidad de NaOH 6 % a agregar se calculó, como se muestra en el Anexo 2, de manera de obtener una viscosa con un contenido aproximado de 6 % de celulosa.

e) Maduración y almacenamiento

La maduración es un proceso por el cual el contenido de xantato de celulosa se reduce y la cantidad de subproductos aumenta con el tiempo desde la obtención de la solución, de modo que se facilita la capacidad de coagulación de la viscosa. El cambio químico más importante de este derivado de celulosa es la autodescomposición por pérdida de subproductos del azufre, produciéndose de esta manera la regeneración espontánea de celulosa (proporcional al aumento de temperatura). Para retardar la maduración, las soluciones de viscosa se conservaron a bajas temperaturas (-18 °C).

3.6.2. Caracterización de la solución de viscosa

La calidad de las viscosas se evaluó a partir de diferentes parámetros, generalmente relacionados al uso final de las mismas. En la Figura 3.12 se muestra una solución de viscosa preparada en el laboratorio.



Figura 3.12. Solución de viscosa.

Su caracterización se realizó transcurrido siete días con el fin de asegurar la homogeneidad de la solución y se realizaron los análisis que se detallan a continuación

a) Contenido de celulosa

El contenido de celulosa se determinó en un film regenerado a partir de una cierta masa de viscosa en una caja de Petri. Se utilizó un baño de regeneración constituido por una solución de H_2SO_4 10 % m/v y MgSO_4 2 % m/v. El film regenerado se lavó con agua destilada hasta neutralidad y se secó en estufa a 105 °C [Whistler, 1963].

El porcentaje de celulosa (%) contenido en viscosa se calculó según la siguiente expresión:

$$\text{Celulosa} = \frac{m_{\text{film}} \times 100}{m_{\text{viscosa}}} \quad (3.7)$$

b) Alkali total

Para determinar el álcali total se disolvieron aproximadamente 2 g de viscosa en 50 ml de agua destilada, la mezcla se acidificó con 20 ml de H_2SO_4 0,5 N y se llevó a ebullición durante 2 minutos para eliminar el sulfuro de hidrógeno. El ácido

remanente se tituló con NaOH 0,5 N, utilizando como indicador fenolftaleína [Whistler, 1963]. El porcentaje de álcali total (%) se determinó según:

$$\text{Álcali} = \frac{0,5 \frac{eq}{l} \frac{1 l}{1000 ml} \frac{40 gNaOH}{eqNaOH} V_{consumido}}{m_{viscosa}} \cdot 100 \quad (3.8)$$

donde: $V_{consumido}$ es el volumen consumido de H_2SO_4 0,5 N resultante de la diferencia entre el volumen agregado y el volumen gastado en la titulación, $m_{viscosa}$ es la masa de viscosa utilizada.

c) Sulfuro de carbono total, sulfuro de carbono en subproductos y sulfuro de carbono en xantato de celulosa

El CS_2 en la viscosa está presente principalmente en tres compuestos químicos: xantato de celulosa, sulfuro de sodio (Na_2S) y tritio carbonato de sodio (Na_2CS_3). El método utilizado implica la conversión del sulfuro total presente en la viscosa en sulfuro de zinc en presencia de zincato de sodio, para su posterior titulación iodométrica con una solución valorada de tiosulfato de sodio [Barthélemy y Williams, 1945].

Determinación de CS_2 total

Se preparó una dilución de 25 g de viscosa en 250 ml con agua destilada fría. En un erlenmeyer de 500 ml se colocaron 100 ml de agua destilada, 10 ml de zincato de sodio y 10 ml de la dilución de viscosa y se llevó a ebullición durante 30 minutos. Paralelamente, se preparó una solución con 50 ml de H_2SO_4 1 M y 25 ml de I_2 0,1 N que se agregó luego de la ebullición, dejando reaccionar durante 30 minutos para descomponer totalmente el sulfuro de zinc.

Finalmente, el exceso de yodo se tituló con $Na_2S_2O_3$ 0,1 N utilizando almidón como indicador [Barthélemy y Williams, 1945]. El porcentaje de CS_2 total (%) se calculó según:

$$CS_2 \text{ total} = \frac{4,75 \times f_{tiosulfato} \times V_{consumido}}{m_{viscosa}} \quad (3.9)$$

donde: $V_{\text{consumido}}$ es el volumen de I_2 0,1 N consumido resultante de la diferencia entre el volumen de I_2 0,1 N agregado y el volumen de $Na_2S_2O_3$ 0,1 N gastado en la titulación y el factor 4,75 se calcula con la siguiente ecuación:

$$4,75 = \frac{N_{\text{tiosulfato}} \times 1 \text{ l} \times P_{eq_{S^{-2}}} \times 250 \text{ ml} \times PM_{CS_2} \times 100}{1000 \text{ ml} \times 10 \text{ ml} \times 2 \times PM_S}$$

Determinación de CS_2 subproductos

En un matraz de 500 ml, se agregaron 100 ml de la dilución de viscosa preparada para la determinación de CS_2 total, se llevó a volumen con solución de NaCl sobresaturada fría y se dejó 30 minutos para coagular el xantato de celulosa. Luego se centrifugó durante 10 minutos a 3000 rpm, se tomaron 50 ml del sobrenadante y se determinó el contenido de CS_2 en subproductos utilizando la misma metodología que en CS_2 total [Barthélemy y Williams, 1945].

Determinación de CS_2 xantato

El contenido de CS_2 en xantato de celulosa (%) se determina por diferencia entre el porcentaje de CS_2 total y el porcentaje de subproductos.

d) Número gamma y grado de sustitución del xantato de celulosa

El número gamma se define como el número de grupos xantato por cada 100 unidades de anhidro glucosa de la celulosa y se determinó según [Barthélemy y Williams, 1945]:

$$N^\circ\gamma = \frac{213 [CS_2 \text{ total } (\%) - CS_2 \text{ subp } (\%)]}{\text{celulosa } (\%)} \quad (3.10)$$

donde: celulosa (%) es el porcentaje de celulosa en viscosa calculado según la ecuación (3.7), 213 es una constante que resulta de la siguiente expresión:

$$213 = \frac{162 \left(\frac{gUAG}{mol} \right)}{76 \left(\frac{gCS_2}{mol} \right)} \times 100 \quad (3.11)$$

El grado de sustitución del xantato de celulosa (DS) está relacionado con el $N^\circ \gamma$ según:

$$DS = \frac{N^\circ \gamma}{100} \quad (3.12)$$

e) Índice de sal

Es una determinación cualitativa que indica la maduración de la viscosa. En un vaso de precipitados de 100 ml se agregaron 40 ml de solución acuosa de NaCl, en concentraciones decrecientes partiendo de una concentración de 10 % m/v a aproximadamente 1,5 g de viscosa. Si la concentración de la sal es insuficiente, la viscosa se disuelve. Si es muy alta, coagula en forma de flóculos pesados. Cuando la agitación produce turbidez (pequeñas “comas”) y este precipitado ocupa una altura de alrededor de 3 a 5 mm desde el fondo del vaso, la concentración de sal utilizada en este punto, se considera como el “índice de sal”. El resultado es independiente de la cantidad de viscosa agregada, al menos entre 0,5 y 2 g. Es un procedimiento reproducible y no está muy afectado por la concentración de álcali de la viscosa. Por ejemplo, cuando el índice de sal decrece de 8-10 % a 2-4 %, la viscosa se considera madura para la regeneración en la forma convencional de rayón [Whistler, 1963].

f) Viscosidad intrínseca y grado de polimerización promedio viscosimétrico del film de viscosa regenerada

La viscosidad intrínseca se determinó utilizando la metodología descrita en la sección 3.2.5. En este caso se realiza a partir del film de celulosa regenerada obtenido en la determinación de celulosa descrito en la sección 3.6.2 a.

g) Valor de taponamiento de filtro

El valor de taponamiento de filtro (K_w) es un parámetro que muestra la calidad de la viscosa e indirectamente, de la pulpa utilizada respecto de su habilidad de formar partículas de gel [Treiber et al., 1962].

Como se muestra en la Figura 3.13, la viscosa se colocó en un cilindro de acero inoxidable para la filtración, provisto de una camisa de recirculación de agua para termostatar a 25 °C. La viscosa se filtró a través de un filtro Microclar de tamaño de

poro de 4-7 micrones bajo una presión con N₂ de 2 kg/cm². Se cuantificó la masa de viscosa que pasó por el filtro a diferentes tiempos.



Figura 3.13. Equipo de filtración utilizado para la determinación de Kw.

El Kw se determinó aplicando la Ley de filtración de Hermans y Bredee [Dyer y Smith, 1977]

$$\frac{k_w}{2} \times t = \frac{t}{M} - \frac{1}{S_0} \quad (3.13)$$

donde: k_w es la constante de taponamiento, t es el tiempo, M es la masa de filtrado, S_0 es una constante que depende del material del filtro y la viscosidad.

La ecuación (3.13) puede expresarse de la siguiente forma:

$$\frac{t}{M} = \frac{1}{S_0} + \frac{k_w}{2} \times t \quad (3.14)$$

Por lo tanto, a partir de las mediciones de masa y tiempo, se puede graficar t/M en función de t , como se muestra en la Figura 3.14.

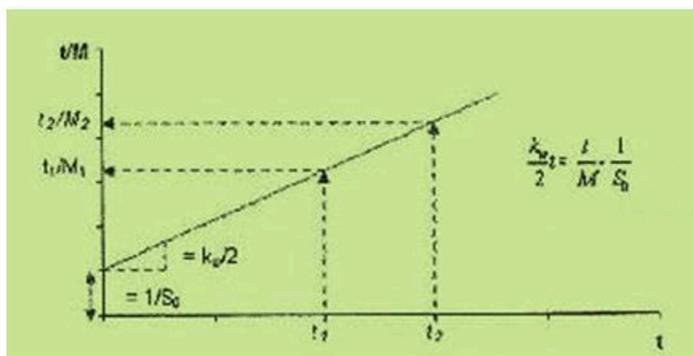


Figura 3.14. Gráfica t/M vs t (Ley de filtración de Hermans-Bredeee [Dyer y Smith, 1977]).

A partir del valor de la pendiente de la recta se obtiene k_w . Como este valor es muy pequeño, se multiplica por 10000, obteniendo de este modo el parámetro K_w .

Sixta y col. realizaron una clasificación para evaluar la calidad de las viscosas en función del K_w como se muestra en la Tabla 3.3 [Sixta et al., 2004].

Tabla 3.3. Clasificación de las viscosas según Sixta y col.

K_w	Calificación
0-300	Muy Buena
300-500	Buena
500-800	Aceptable
800-1500	Pobre
>1500	Inaceptable

En el Anexo 2 se muestra, a modo de ejemplo, la determinación del K_w para una de las viscosas preparadas.

3.7. Obtención y caracterización de soluciones directas de celulosa en NaOH y NaOH/urea

La disolución directa de celulosa en soluciones alcalinas ha cobrado interés en las últimas décadas, debido a su menor costo y a su bajo impacto ambiental. Es un

área de investigación en el campo de la celulosa que ha tomado gran interés en los últimos años como método alternativo al de viscosa.

3.7.1. Solventes utilizados

La pulpa se disolvió en NaOH 8 % m/m y en una mezcla constituida por NaOH 7 % m/m y urea en diferentes concentraciones (8 %, 10 % y 12 %).

3.7.2. Preparación de las soluciones de celulosa

La disolución directa de celulosa en solventes simples a baja temperatura se realizó en el criotermostato mostrado previamente. Los sistemas de solventes se enfriaron a la temperatura del ensayo. Una vez alcanzada la misma, la pulpa se agregó al sistema de solventes (masa total de solución = 100 g) y se agitó el tiempo establecido a 800 rpm. Las fracciones disuelta y sin disolver se separaron por centrifugación durante 15 minutos a baja temperatura. La solución se conservó en refrigerador y el residuo (gel + celulosa insoluble) se trató con H₂SO₄ 3 % m/m, se neutralizó y finalmente se colocó en estufa a 105 °C, hasta peso constante, para su posterior cuantificación.

El porcentaje de solubilidad (S) se calculó como la diferencia entre la masa inicial y el residuo sin disolver con respecto a la masa inicial de celulosa [Qi et al., 2008] [Wang, 2008]:

$$S = \frac{(m_{\text{celulosa inicial}} - m_{\text{celulosa sin disolver}})}{m_{\text{celulosa inicial}}} \times 100 \quad (3.15)$$

Cabe aclarar que en los primeros ensayos de solubilidad se utilizó la centrífuga LUGUIMAC, mencionada anteriormente. La centrifugación se realizó durante 15 minutos a 4000 rpm (máxima velocidad del equipo) y 10 °C. Lamentablemente debido a desperfectos técnicos, esta centrífuga no pudo seguir usándose. Se empleó entonces la centrífuga HEAL FORCE-NEOFUGE 18R con sistema de refrigeración, disponible en Instituto de Tecnología de Alimentos (ITA) de la FIQ (Figura 3.15).

Considerando que esta centrífuga permitía trabajar a mayores velocidades, se realizaron pruebas con 4000, 7000 y 9000 rpm, durante 15 min, 0 °C. Los resultados de solubilidad alcanzados para cada prueba se muestran en la Tabla 3.4.



Figura 3.15. Centrífuga Heal Force-Neofuge 18R con sistema de refrigeración.

Tabla 3.4. Solubilidad de soluciones de celulosa centrifugadas a distintas velocidades.

rpm	4000	7000	9000
$m_{\text{celulosa inicial}} \text{ (g)}$	4,00	4,01	4,00
$m_{\text{celulosa sin disolver}} \text{ (g)}$	1,42	1,22	0,83
S (%)	65	70	79

Por lo tanto se trabajó a 9000 rpm, 15 minutos y 0 °C.

3.7.3. Caracterización de las soluciones directas de celulosa

a) Microscopía óptica

La disolución de celulosa se corroboró mediante microscopía óptica. Se utilizó un microscopio OLYMPUS BX51 con y sin luz polarizada provisto de cámara fotográfica marca Olympus, modelo E-330 (Figura 3.16). En la Figura 3.17 se muestran micrografías de las soluciones directas obtenidas con esta técnica.



Figura 3.16. Microscopio OLYMPUS BX51.

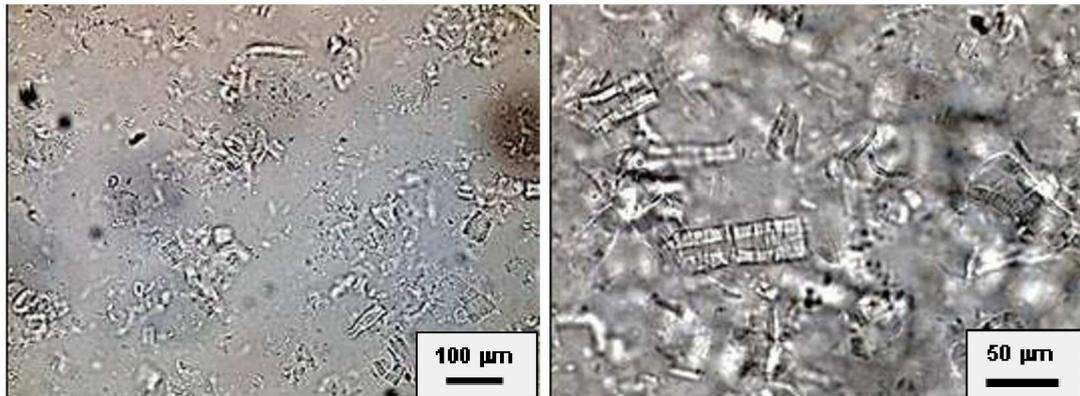


Figura 3.17. Ejemplo de imágenes de las fracciones disueltas, donde se observan gran cantidad de fragmentos hinchados de fibras de celulosa.

3.8. Estudio reológico de las soluciones de celulosa.

3.8.1. Viscosimetría capilar gravitatoria

La reometría capilar permite, en general, calcular la viscosidad de corte η 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 y el caudal se calculan a partir de los datos de la altura del fluido en el depósito en función del tiempo.

En la Figura 3.18 se muestra un dibujo del dispositivo capilar diseñado, el cual permite obtener la función reométrica $\eta(\dot{\gamma})$ en un amplio rango de velocidades de corte y calcular los diferentes parámetros reológicos de distintos modelos.

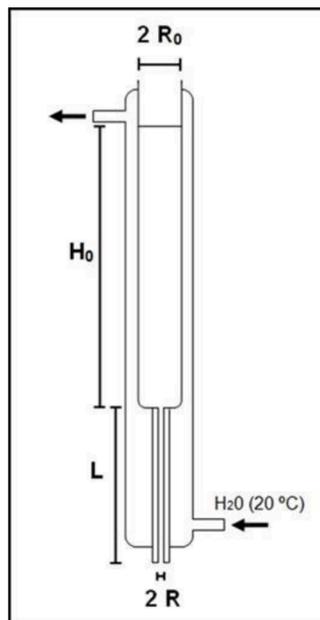


Figura 3.18. Esquema del viscosímetro capilar gravitatorio

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 su parte inferior. Una vez establecido el estado estacionario se comienza a registrar el tiempo que tarda el menisco de líquido en atravesar cada división. Esta medición se puede hacer de

diferentes maneras, dependiendo del sistema de medición adaptado al dispositivo [Berli y Deiber, 2004].

En este trabajo se midió $h(t)$ a partir de las divisiones realizadas en el viscosímetro y el tiempo t con un cronómetro.

La tensión y velocidad de corte reométricos se pueden deducir rigurosamente en términos de la altura de fluido. En estas derivaciones, la fricción viscosa del fluido en el depósito se desprecia en relación a la del capilar. Esta aproximación es bastante buena cuando la relación R_0 / R es lo suficientemente alta. Asimismo, mediante un balance de materia dentro del dispositivo el caudal se puede expresar de la siguiente manera [Berli y Deiber, 2004]

$$Q = A \frac{dh}{dt} = \pi R_0^2 \frac{dh}{dt} \quad (3.16)$$

Para el dispositivo presentado en la Figura 3.18, la caída de presión generalizada está dada por la siguiente expresión

$$\Delta P = \rho g H(t) \quad (3.17)$$

Donde $H(t) = h(t) + L$, 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 tensión de corte τ y la velocidad de corte $\dot{\gamma}$ en la pared del capilar de acuerdo a las expresiones (3.18) y (3.19):

$$\tau = \frac{\rho g (h+L) R}{2L} \quad (3.18)$$

$$\dot{\gamma} = - \frac{R_0^2}{R^3} \frac{dh}{dt} \left[3 + \frac{(h+L) d^2 h / dt^2}{(dh/dt)^2} \right] \quad (3.19)$$

donde: ρ es la densidad del fluido, g es la constante de gravedad, h es la altura efectiva en función del tiempo.

Para este caso, se desprecia la fricción en el reservorio respecto de la que se genera dentro del capilar debido a que $R \ll R_0$ [Berli y Deiber, 2004].

Se utilizaron dos viscosímetros, denominados A y B, construidos en el taller de vidrio de la Facultad de Ingeniería Química (UNL) de acuerdo al diseño mostrado en la Figura 3.18. En la Figura 3.19 se muestra uno de los viscosímetros empleados en este trabajo.



Figura 3.19. Viscosímetro capilar gravitatorio diseñado especialmente para determinar la función reométrica $\eta(\dot{\gamma})$.

3.8.2. Calibración del radio del reservorio (R_0)

Se pesó la masa de agua destilada contenida en tres divisiones del reservorio (D), medidas en cm. Considerando que la densidad del agua es 1 g/cm^3 , R_0 se calculó con la siguiente expresión.

$$R_0 = \sqrt{\frac{V_{H_2O}}{D \pi}} \quad (3.20)$$

Este procedimiento se repitió 10 veces y se promediaron los resultados.

3.8.3. Calibración del radio de capilar (R)

Se utilizó una solución newtoniana de glicerina anhidra 99,5 %, con densidad (ρ) de 1,26134 g/cm³ y viscosidad (μ) de 1410 mPa s, ambos valores correspondientes a una temperatura de 20 °C.

La función $H(t)$ según el modelo de Newton para el viscosímetro capilar gravitatorio utilizado se define según la expresión (3.21) [Berli y Deiber, 2004]:

$$\frac{h(t)+L}{H_0+L} = e^{-t/a_N} \quad (3.21)$$

donde

$$a_N = \frac{8 \mu L R_0^2}{\rho g R^4} \quad (3.22)$$

y donde: g en la constante de aceleración de la gravedad, L y R la longitud y radio del capilar respectivamente, R_0 el radio del reservorio del viscosímetro.

Aplicando logaritmo a la expresión (3.21) se puede obtener la gráfica de una recta.

$$\ln\left(\frac{h(t)+L}{H_0+L}\right) = -\frac{1}{a_N} t \quad (3.23)$$

Del valor de su pendiente, se despeja a_N para calcular el radio del capilar según la expresión.

$$R = \sqrt[4]{\frac{8 \mu L R_0^2}{a_N \rho g}} \quad (3.24)$$

En la Figura 3.20 se muestran los ajustes realizados sobre los resultados experimentales obtenidos con la glicerina para determinar el radio del capilar de cada uno de los viscosímetros utilizados.

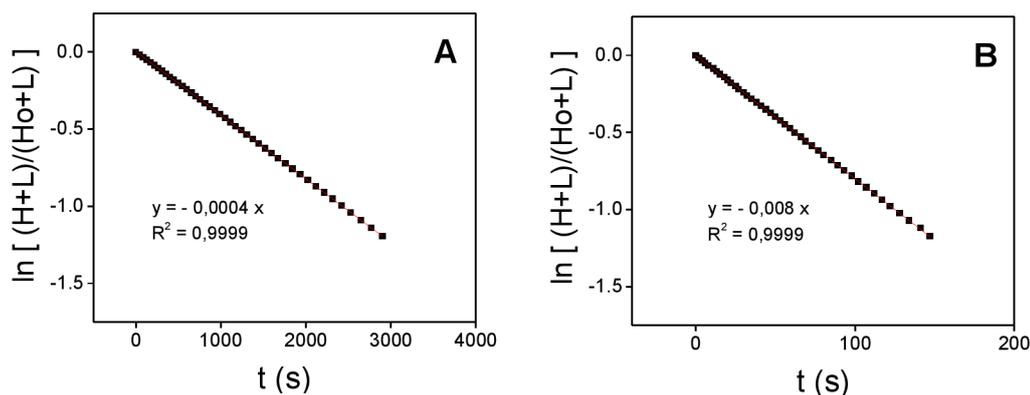


Figura 3.20. Logaritmo de la función $H(t)$ según el modelo de Newton en función del tiempo. Los símbolos corresponden a los datos experimentales. La línea continua representa el ajuste de los datos experimentales de ambos viscosímetros.

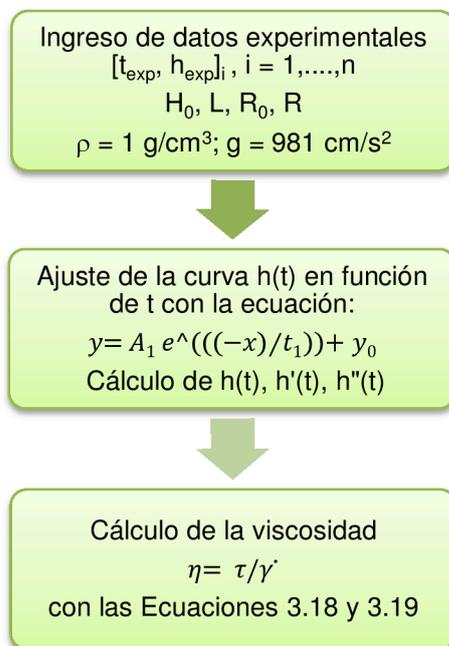
Los resultados de las calibraciones y las longitudes del capilar y del reservorio de ambos viscosímetros se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Características de los viscosímetros

Dimensiones (cm)	Viscosímetro	
	A	B
R_0	0,7367	0,7443
H_0	61,0	59,9
R	0,1171	0,2527
L	9,5	10,1

Con los datos de altura efectiva del fluido en el recipiente $h(t)$ en función del tiempo t , es posible calcular las variables τ y $\dot{\gamma}$ para cada tiempo registrado y evaluar la función viscosidad aparente η . Las mediciones con viscosa se hicieron a 20 °C, mientras que las realizadas con las soluciones directas de celulosa se hicieron a 6 °C. El mejor ajuste de los datos experimentales de $H(t)$ versus t define qué tipo de modelo describe el comportamiento de la solución sometida a flujo de corte.

Se presenta a continuación un esquema del procesamiento de datos obtenidos de altura efectiva en función de tiempo de fluencia, dentro del dispositivo capilar, para calcular la viscosidad de corte η .



En el Anexo 4 se muestra este procesamiento tomando como ejemplo una de las soluciones estudiadas.

3.9. Productos regenerados de celulosa

En los últimos tiempos, ha cobrado gran interés el uso de materiales poliméricos a partir de fuentes renovables, porque constituye un nuevo enfoque tanto a nivel económico como ecológico. Se trata de buscar de procesos químicos “verdes” y el diseño de productos que impliquen la reducción o eliminación de materias primas peligrosas, tanto para las personas como para el medio ambiente.

Por esto, se prepararon esponjas utilizando solución directa de celulosa en NaOH/urea y viscosas con menor dosaje de CS₂ y sin etapa de envejecimiento en su preparación. Por su parte, las esferas de celulosa se elaboraron utilizando soluciones directas en NaOH y NaOH/urea. No obstante, también se utilizó la viscosa de referencia para preparar ambos productos regenerados.

3.9.1. Esponjas de celulosa

3.9.1.1. Preparación de esponjas con solución de viscosa

En general, las esponjas de celulosa se producen mezclando una solución de viscosa, con fibras de refuerzo (FR) y el agregado de cristales de sulfato de sodio decahidratado.

Se trabajó en la puesta a punto de la metodología de preparación de esponjas. En este sentido se evaluaron diferentes patentes y tesis que se tomaron como referencia para encontrar un procedimiento adecuado. Finalmente se adoptó la siguiente metodología.

Las FR deben tener un DP superior a 1100 para evitar la disolución en álcali, por esta razón se utilizó fibra de linters de algodón con un DP_v de 1349. La masa de



Figura 3.21. Mezclado de la viscosa con las fibras de refuerzo hinchadas.

fibras a agregar se calculó a partir del 40 % del valor del contenido de celulosa de la solución de viscosa. Por ejemplo, para una viscosa con 5 % de celulosa, la cantidad de FR sería de 2 g secos cada 100 g de viscosa. Las FR se hincharon en una solución de NaOH 9 % m/v durante 30 minutos, se filtraron y se mezclaron con la solución de viscosa durante 1 hora (Figura 3.21).

Posteriormente, se añadieron los cristales de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ en una proporción igual a 3 veces la masa total del sistema viscosa y FR. La adición de cristales de esta sal permite formar la estructura porosa de las esponjas después de la regeneración de la celulosa y la eliminación de los cristales por fusión. El tamaño de los cristales utilizados fue igual o menor a 0,85 mm. La mezcla de viscosa, FR y sal se

colocó en un molde especialmente diseñado (Figura 3.22 a). Luego se sumergió en el baño de coagulación de Na_2SO_4 2 % m/v, precalentado a 45 °C, ubicado en un baño de aceite de siliconas (Figura 3.22 b). Por último se continuó el calentamiento hasta 80 °C durante 45 minutos, manteniendo esta temperatura durante 240 minutos. El perfil de temperatura se muestra en la Figura 3.23.



Figura 3.22 a) Molde de acero inoxidable utilizado para preparar la esponja. **b)** Solución de coagulación de NaSO_4 2 % m/v ubicada en el baño de aceite se siliconas.

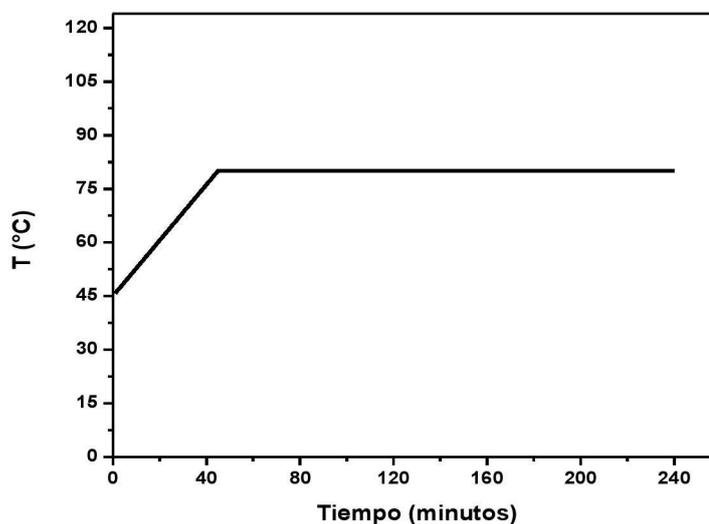


Figura 3.23. Detalle del perfil de temperaturas del baño de coagulación utilizado para elaborar las esponjas.

Después de transcurrido el tiempo se retiró la esponja del molde y se completó la regeneración de la celulosa mediante dos metodologías: (i) Baño de agua destilada a 80 °C durante 60 minutos, (ii) Baño de H_2SO_4 3 % m/m a 50 °C durante 60 minutos y posterior lavado con agua destilada hasta neutralidad.

Finalmente las esponjas se conservaron en agua destilada.

3.9.1.2. Preparación de esponjas con solución de celulosa en NaOH/urea

Las esponjas se formaron a partir de una solución de celulosa en NaOH 7 % y urea 10 %.

La metodología se basó en la propuesta por Egal [2006]. Como FR nuevamente se utilizó el linters de algodón. Estas fibras se hincharon en NaOH 9 % m/v durante 30 minutos y luego se filtraron. A continuación se mezclaron durante 1,5 h con la solución de celulosa termostaticada a -5 °C.

La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 2 h, para retardar el proceso de gelificación. A continuación se agregó Na₂SO₄·10H₂O en una proporción 3:1 con respecto a la solución de celulosa, se agitó durante 30 minutos a -5 °C, posteriormente se volcó en el molde y se mantuvo 14 h a -18 °C. Pasado este tiempo se descongeló a temperatura ambiente. Finalmente el molde se colocó en un baño de agua destilada a 80 °C durante una hora y luego se lavó con agua destilada para eliminar el NaOH y la urea. La esponja se conservó en agua destilada.

3.9.1.3. Determinación de propiedades

La muestra de esponja, de acuerdo al molde utilizado, resultó un prisma rectangular de 15 cm x 5 cm x 1 cm, aproximadamente. La Figura 3.24 muestra la forma en que se separó para su caracterización.

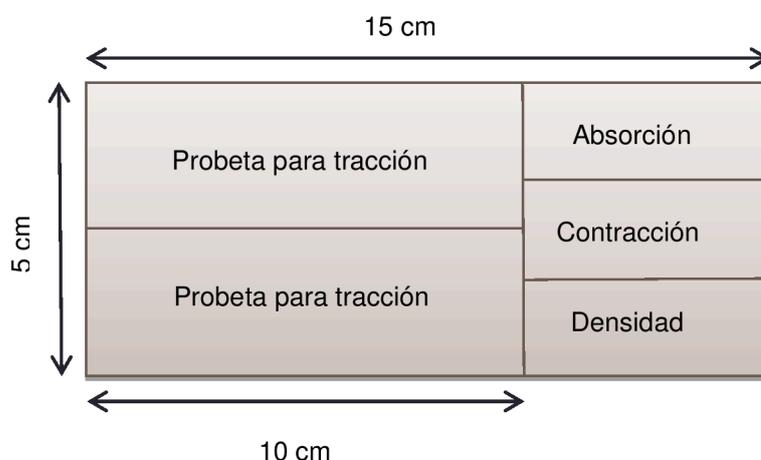


Figura 3.24. Secciones utilizadas para estudiar las diferentes propiedades de la esponja.

a) Densidad

La densidad se determinó utilizando la Norma ASTM D 3574. Las muestras de esponjas se colocaron entre papeles absorbentes, sin prensar, durante 30 minutos, luego se acondicionaron 12 h a 23 ± 1 °C y 50 ± 2 % de humedad relativa.

Para el cálculo, primero se determinó la masa de las probetas y luego se midió con calibre, el largo, ancho y espesor de las mismas. El valor resultante surge del promedio de cinco medidas.

La densidad ρ se calculó de acuerdo a la siguiente expresión

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.25)$$

donde: m es la masa de esponja, en Kg, V es el volumen que resulta de multiplicar: largo x ancho x espesor, en m³.

En el Anexo 5 se muestra un ejemplo de cálculo de densidad en una de las muestras de esponjas

Densidad relativa

La densidad relativa se calculó con la expresión:

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_{cel}} \quad (3.26)$$

donde: ρ corresponde a la densidad de la esponja, ρ_{cel} corresponde la densidad del sólido que la forma, en este caso celulosa, cuyo valor es 1500 Kg/m³.

b) Absorción

La absorción se determinó utilizando la Norma ASTM D 570-98. La metodología fue elegida para aquellos materiales que poseen una velocidad relativamente alta de absorción o materiales delgados que muestran un significativo aumento del peso en 2 h.

Las muestras de esponjas se secaron en estufa durante 24 h a 50 ± 3 °C, se enfriaron en desecador y se pesaron inmediatamente. Luego se colocaron en agua destilada, a una temperatura de 23 ± 1 °C durante 2 h. A continuación se retiraron,

se extrajo el excedente de agua con papel absorbente e inmediatamente se pesaron.

El porcentaje de aumento de peso durante la inmersión se calculó con la siguiente expresión:

$$\text{Absorción} = \frac{(m_h - m_s)}{m_s} \quad (3.27)$$

donde: m_h es la masa de esponja húmeda, m_s es la masa de esponja seca.

En el Anexo 5 se muestra un ejemplo de determinación de absorción en una de las muestras de esponjas.

c) Porosidad

La porosidad (Φ) se calcula con la siguiente expresión:

$$\Phi = \frac{V_p}{V} \quad (3.28)$$

donde: V_p es el volumen de poros, V es el volumen de la muestra.

Dependiendo del tipo de medio poroso, la porosidad puede variar desde valores cercanos a cero para metales y ciertas rocas volcánicas, y valores cercanos a uno, como en el caso de los aerogeles [Collins, 1961].

La porosidad también se calcula con la ecuación (3.29), que determina la fracción de volumen ocupado por el sólido.

$$1 - \Phi = \frac{V_{\text{sólido}}}{V} \quad (3.29)$$

La masa (m) del material poroso conforma la matriz sólida, por lo tanto:

$$m = \rho_{\text{sólido}} V_{\text{sólido}} = \rho_{\text{muestra}} V_{\text{muestra}}$$

Reemplazando en la ecuación (3.29) resulta que la porosidad puede calcularse conociendo la densidad relativa, con la ecuación (3.30).

$$\Phi = (1 - \rho_r) \times 100 \quad (3.30)$$

d) Difracción de Rayos X

Se utilizó el difractómetro Shimadzu XD-D1 (Figura 3.6) mencionado con anterioridad.

e) Microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM)

Las medidas se realizaron en el Laboratorio de Microscopía y Capacidades Afines del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) Castelar, Buenos Aires. Se utilizó un microscopio electrónico FEI Quanta 250 (Figura 3.25). Las condiciones experimentales se fijaron en: Presión: 4,37 Torr, Temperatura: 0,5 °C, Rampa de temperatura: 25 °C/min, Humedad: 92 %, Bajo vacío (0,98 Torr)



Figura 3.25. Microscopio electrónico FEI Quanta 250.

f) Ensayos de tracción

La resistencia a la tracción se determinó utilizando la Norma ASTM D 3574. Las muestras de esponjas se colocaron entre papeles absorbentes, sin prensar, durante 30 minutos y luego se acondicionaron 12 h a 23 ± 1 °C y 50 ± 2 % de humedad relativa. Las propiedades mecánicas se estudiaron utilizando el equipo de ensayo universal marca INSTRON 3344. Las probetas de esponja de aproximadamente 25 mm de ancho y 5 mm de espesor se sujetaron entre las mordazas separadas a 50 mm. El ancho y el espesor de las probetas se obtuvieron a partir del promedio de 5 mediciones realizadas con calibre. La velocidad del ensayo se fijó en 5 mm/min.

Tensión de ruptura

La tensión de ruptura (F_R) en Pa se determinó mediante la ecuación (3.31)

$$F_R = \frac{F}{A} \tag{3.31}$$

donde: F es la fuerza de tracción cuando aparece la rotura, en Newton, A es la sección inicial de la muestra, en m^2 .

En el Anexo 5 se muestra un ejemplo de determinación de la tensión de ruptura en una de las muestras de esponjas.

Módulo de Young. Gráficos de Tensión (σ) vs Deformación (ε)

El estudio de la extensión uniaxial de sólidos compresibles (como es el caso de las esponjas) para deformaciones finitas es un tema complejo que escapa a los propósitos de esta tesis. En efecto abordar este tema implicaría usar como punto de partida el modelo tensorial de Rivlin denominado en la literatura “Neo-Hookean material” [Macosko, 1994]. Con el fin de obtener valores característicos del módulo de Young de las esponjas estudiadas en esta tesis, sin entrar en análisis matemáticos y numéricos complicados, se usó una expansión de la tensión axial en función de la deformación infinitesimal (respuesta lineal) donde la respuesta del material puede ser considerada incompresible (límite de deformación asintóticamente nulo). Las diferentes definiciones de tensión a deformaciones asintóticamente nulas son todas iguales y convergen, esta es precisamente la estrategia del análisis de los experimentos realizados.

Los datos de carga (F) en función de la extensión (δ) se graficaron y se realizó un ajuste con polinomio de grado 5, la ecuación resultó:

$$F = B_0 + B_1 \delta + B_2 \delta^2 + B_3 \delta^3 + B_4 \delta^4 + B_5 \delta^5 \quad (3.32)$$

donde δ es igual a $(l-l_0)$, l_0 es la longitud inicial de la probeta

La Tensión (σ) se define según la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3.33)$$

donde A es el área transversal inicial y se dedujo de los datos de ancho y espesor de las probetas:

Por lo tanto σ puede expresarse de la siguiente forma:

$$\sigma = \frac{B_0}{A} + \frac{B_1}{A} \varepsilon l_0 + \frac{B_2}{A} (\varepsilon l_0)^2 + \frac{B_3}{A} (\varepsilon l_0)^3 + \frac{B_4}{A} (\varepsilon l_0)^4 + \frac{B_5}{A} (\varepsilon l_0)^5 \quad (3.34)$$

donde ε es la deformación y es igual a δ/l_0

Se graficó tensión (σ) en función de la deformación (ε) y el módulo de Young (E_a) se calculó según la ecuación (3.35).

$$E_a = \frac{B_1 l_0}{A} \quad (3.35)$$

En el Anexo 5 se muestra un ejemplo de determinación del módulo de Young asintótico en una de las muestras de esponjas.

g) Contracción con el secado

La contracción de las muestras de esponjas se estudió analizando la variación de la masa y el volumen en distintas etapas de secado [Rey y Vandamme, 2013].

La esponja se suspendió desde un extremo durante 15 minutos para eliminar el exceso de agua. A continuación la muestra se pesó y se determinó el volumen, midiendo con calibre, el largo, ancho y espesor. Luego la esponja se colocó en estufa a 50 °C durante 15 minutos y posteriormente se llevó a un ambiente controlado a 23 ± 1 °C y 50 ± 2 % de humedad relativa durante 30 minutos. El procedimiento de secado en estufa, estabilización en condiciones controladas y determinación de la masa y el volumen se realizó hasta valores de masa constantes. Los valores de volumen se normalizaron respecto al volumen inicial. Asimismo, los valores de masa se normalizaron respecto a la masa inicial. Se graficó el volumen normalizado en función de la masa normalizada.

En el Anexo 5 se muestra un ejemplo de determinación de contracción con el secado para una de las muestras de esponjas.

3.9.2. Esferas de celulosa

La preparación de esferas de celulosa se desarrolló en el marco del proyecto CAI+D Orientado: “Adsorbentes basados en celulosa/óxidos de hierro para remoción de arsénico en aguas”, convocatoria 2013 otorgado por la Universidad Nacional del Litoral. El objetivo general del proyecto es 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 prepararon a partir de soluciones de viscosas y disolución directa en soluciones acuosas de NaOH con y sin urea.

3.9.2.1. Preparación de esferas de celulosa

Para la formación de las esferas 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 mezcla de H₂SO₄ 12,5 % m/v y Na₂SO₄ anhidro 20 % m/v a 25 °C (Figura 3.26). Las esferas formadas se lavaron con abundante agua y se almacenaron en agua destilada [Olmos et al., 2014].

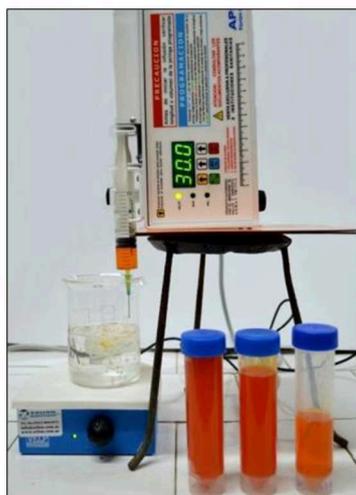


Figura 3.26. Preparación de celulosa esférica con solución de viscosa.

3.9.2.2. Caracterización de las esferas mediante microscopía óptica

Mediante el análisis de las imágenes de partículas húmedas adquiridas con el microscopio óptico marca OLYMPUS BX51 (Figura 3.16) se determinó el tamaño midiendo los diámetros de las mismas utilizando los programas Picasa 3 e Image Tool 3.00. El tamaño promedio y la forma se estudiaron por toma de imágenes de aproximadamente 100 esferas secas en papel absorbente.

3.9.2.3. Preparación del adsorbente compuesto celulosa esférica/akaganita

Las esferas de celulosa se recubrieron con oxihidróxido de hierro (akaganita) mediante un proceso de cargas sucesivas siguiendo la metodología de hidrólisis/precipitación a temperaturas moderadas. Para ello, un volumen de esferas se colocó junto a un volumen de la solución de Fe (III), en relación 1:2, y se

hidrolizaron mediante el agregado de NaOH 1M. La experiencia se llevó a cabo en un baño con temperatura controlada (30 °C) y agitación continua a 200 rpm.

Las esferas se cargaron con akaganita en sucesivas etapas, extrayendo muestras en cada una de ellas. Luego de la última carga, las esferas se colocaron en un volumen de NaOH 0,5 M, en relación 1:2, y se dejaron 4 h en agitación. Las esferas recubiertas se filtraron, se lavaron con agua destilada y se guardaron húmedas.

Se utilizó la técnica de espectrofotometría UV-Vis para cuantificar el contenido de Fe en las esferas recubiertas. Las mediciones se realizaron con un espectrofotómetro Shimadzu UV-160 1PC (Figura 3.27). Las mismas fueron digeridas utilizando HCl concentrado. El producto de la digestión fue diluido para la determinación de Fe mediante la técnica de la ortofenantrolina. La misma se basa en la formación de un complejo coloreado entre el Fe^{2+} y la ortofenantrolina, en un intervalo de pH comprendido entre 2 y 9, susceptible de determinación colorimétrica a 510 nm. El Fe^{3+} se redujo a Fe^{2+} utilizando clorhidrato de hidroxilamina como agente reductor y se adicionó una solución amortiguadora de acetato de sodio/ácido acético para asegurar el pH especificado.



Figura 3.27. Espectrofotómetro UV/Vis de doble haz, marca SHIMADZU modelo UV-1601PC.

3.9.2.4. Microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM)

La superficie de las esferas de celulosa se analizó por microscopía de barrido (ESEM). Las micrografías se realizaron como se describió en el ítems 3.9.1.3 e.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

La producción de derivados de celulosa o de productos regenerados tales como fibras, films, esferas o esponjas, entre otros, requiere de celulosa en un estado altamente purificado. Por lo tanto la materia prima que se utiliza son las pulpas para disolver o también denominadas pulpas de alta pureza. En este caso se utilizó una pulpa para disolver de eucalipto, que fue caracterizada física y químicamente.

4.1. Caracterización de la pulpa Solucell

En la Tabla 4.1 se muestra la caracterización de la pulpa para disolver de eucalipto marca Solucell[®] de acuerdo a los ensayos descritos en el Capítulo 3.

Tabla 4.1. Caracterización de la pulpa Solucell[®].

α -celulosa (%)	β -celulosa (%)	γ -celulosa (%)	S ₁₈ (%)	S ₁₀ (%)	Cenizas (%)	Extractivos (%)	[η] (ml/g)	DP _v	WRV
95,25	3,76	0,99	2,95	6,38	0,09	0,12	428	993	0,89

El grado de pureza de una pulpa celulósica puede expresarse a través del contenido de α -celulosa, que es por definición la fracción no degradada de la celulosa que resiste a la extracción alcalina.

La pulpa analizada presenta un elevado contenido de celulosa de alto peso molecular, expresada como α -celulosa; y bajos porcentajes de β -celulosa y γ -celulosa, bajos porcentajes de cenizas y extractivos y valores de S₁₈ y S₁₀ dentro del rango especificado para los distintos grados de pulpas para disolver Solucell[®].

Los diferentes grados de la pulpa Solucell[®] se clasifican dentro de valores de viscosidad intrínseca entre los límites de 250 y 600 ml/g. Esto permite el uso de la pulpa para la mayoría de las aplicaciones, incluso las que requieren un rango muy estrecho de DP [Manhaes y Ferreira Lima, 2001].

El grado de pureza también puede expresarse por medio de S₁₈, un valor elevado perjudica el rendimiento de la derivatización y la calidad del derivado, por lo tanto cuanto menor sea el S₁₈, mayor será la pureza de la pulpa.

Se analizó la pulpa mediante FTIR y el espectro obtenido se muestra en la Figura 4.1 identificándose los picos que se detallan a continuación. Se observa una banda débil a 897 cm^{-1} característica de polímeros de glucosa con uniones β que puede deberse al modo vibracional del C1 y a los átomos enlazados a él. La intensidad de esta banda puede variar si los átomos de oxígeno unidos a C1 participan en esta vibración. El pico a 1111 cm^{-1} corresponde a una banda fuerte de asociación análoga a la que se encuentra en alcoholes primarios y secundarios, se atribuye al efecto de los enlaces de H sobre las vibraciones del esqueleto que implican el estiramiento (*stretching*) del enlace C—O. La banda a 1163 cm^{-1} se asigna al estiramiento (*stretching*) del enlace C—O o a la flexión (*bending*) del OH del grupo C—OH. El pico a 1277 cm^{-1} se asigna a la flexión (*bending*) de los enlaces C—H. El correspondiente a 1315 cm^{-1} a la flexión cabeceo (*wagging*) de los enlaces C—H, 1335 cm^{-1} se asigna a la flexión en el plano de los grupos O—H, la banda ubicada en 1375 cm^{-1} corresponde a la flexión de los enlaces C—H, mientras que el pico en 1430 cm^{-1} se relaciona a la flexión tijera (*scissoring*) de los enlaces C—H. La banda en 1640 cm^{-1} se atribuye a los grupos C=O. La intensidad de la banda a 2850 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico de los enlaces C—H y también puede identificarse la banda a 3350 cm^{-1} asignada al estiramiento de los grupos O—H.

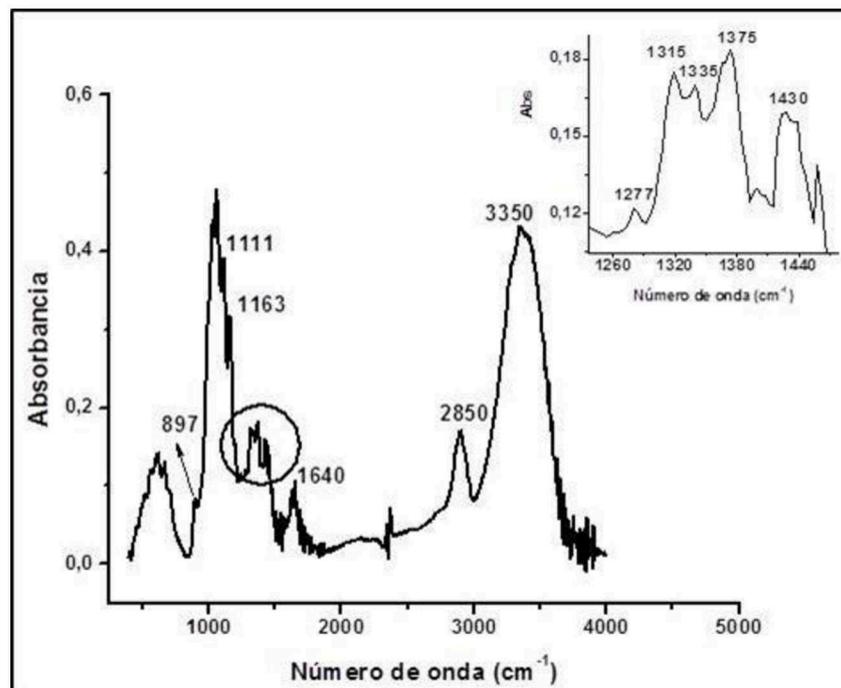


Figura 4.1. Espectro infrarrojo de la pulpa Solucell. El recuadro representa la región marcada con el círculo.

Todas estas bandas están asociadas a la estructura cristalina de la Celulosa I [Nelson y O'Connor, 1964].

También se realizó el análisis mediante DRX, obteniéndose el difractograma que se muestra en la Figura 4.2. El patrón de difracción presenta picos en los ángulos $14,8^\circ$, $16,3^\circ$, $22,5^\circ$ y $34,6^\circ$ 2θ respectivamente [Bolio-López et al., 2011] [Cao y Tan, 2004] [Chen y Yokochi, 2000] [Moharram y Mahmoud, 2007]. La zona desordenada se encuentra entre 18° y 19° 2θ . Estos picos confirman la estructura cristalina correspondiente a Celulosa I.

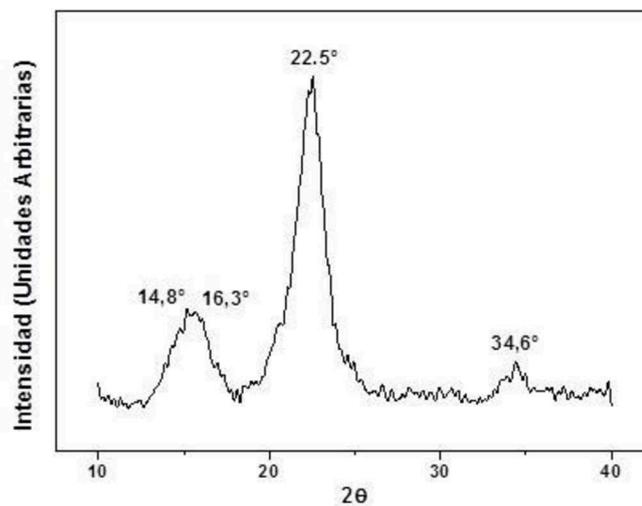


Figura 4.2. DRX de la pulpa Solucell donde se muestran los picos característicos de Celulosa I.

Sobre la base de los ensayos realizados se corroboró que la pulpa de trabajo satisface las demandas requeridas para ser utilizada en la preparación de derivados de celulosa.

4.2. Pre-tratamientos mecánicos y enzimáticos aplicados a la pulpa Solucell

La posibilidad de aplicar tratamientos previos, solos o combinados, a la pulpa para disolver ofrece la posibilidad de mejorar la accesibilidad y en consecuencia la reactividad de estas pulpas. Esto podría favorecer la disminución de la cantidad de CS_2 que se requiere en el procedimiento de preparación de viscosa. Asimismo, el descenso del DP_v a valores semejantes a los que se alcanzan en la etapa de envejecimiento, permitiría considerar la eliminación de la misma, simplificando el proceso de viscosa. A su vez, la reducción del DP_v de la pulpa a valores menores

de 700 facilitaría la solubilidad de la celulosa en solventes comunes que son más amigables con el medio ambiente [Lue y Zhang, 2010]. Los procedimientos que más se han utilizado para modificar las pulpas consisten en tratamientos químicos, mecánicos o enzimáticos. En esta tesis se aplicaron los dos últimos.

4.2.1. Evaluación de las enzimas de trabajo

Una de las ventajas de la hidrólisis enzimática en comparación con la química, es la menor generación de gases de efecto invernadero, contribuyendo a preservar el medio ambiente. Además las enzimas no son tóxicas y el proceso se lleva a cabo en condiciones más suaves que la hidrólisis química [Al-Zuhair, 2008] [Wang et al., 2006].

Se emplearon dos tipos de enzimas: una endoglucanasa monocomponente (Maximzye 2530) y un complejo de celulasas (Celluclast 1,5 L) en las condiciones que se detallan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Condiciones de los tratamientos enzimáticos.

Enzima	Condiciones			
	Temperatura (°C)	pH	Tiempo (h)	Consistencia (%)
Maximzye 2530	45	7	3	5
Celluclast 1,5 L	40	5,4	1	

Los efectos de la hidrólisis sobre la pulpa se evaluaron analizando la evolución de los azúcares reductores, la $[\eta]$ y el DP_v .

Se analizó mediante ensayos preliminares la variación de la viscosidad intrínseca de la pulpa hidrolizada a diferentes dosajes de la enzima Maximzye 2530 (Figura 4.3). Comparando con la pulpa Solucell, a bajos dosajes de enzima no se aprecian cambios significativos en la viscosidad, mientras que cuando se aumenta el dosaje a 9, 18 y 36 % se observó un descenso en la misma de 21, 26 y 24 % respectivamente.

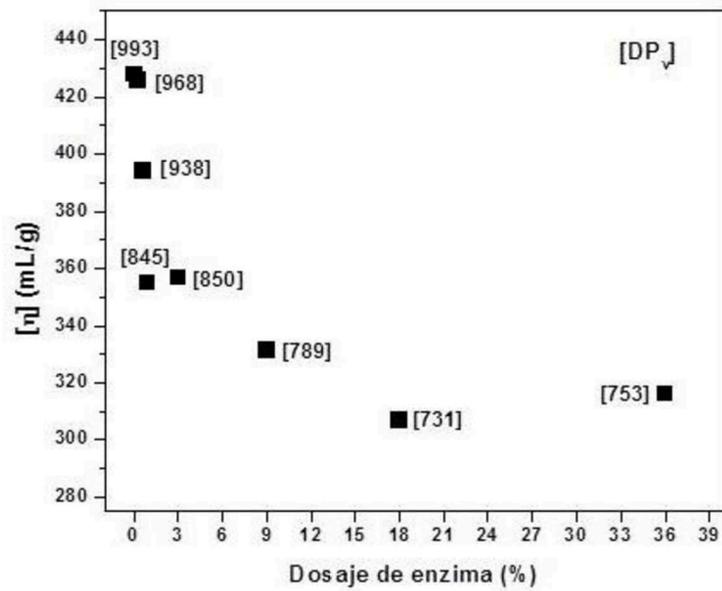


Figura 4.3. Efecto del dosaje de enzima Maximize 2530 sobre la viscosidad intrínseca de la pulpa.

La Figura 4.4 muestra el aumento de los azúcares reductores producidos en la hidrólisis enzimática de la pulpa para disolver a medida que se modifica el dosaje de enzima Maximize 2530, a dos tiempos de tratamiento.

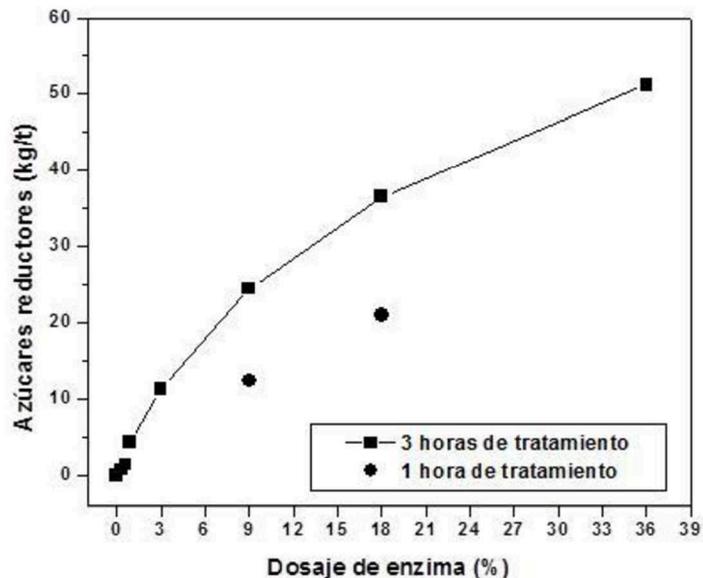


Figura 4.4. Efecto del dosaje de enzima Maximize 2530 y del tiempo de tratamiento sobre la producción de azúcares reductores.

Al disminuir el tiempo de tratamiento de 3 a 1 hora para los dosaje de 9 % y 18 % se verifica menor producción de azúcares reductores.

La Figura 4.5 muestra la variación de la viscosidad intrínseca de la pulpa en función del dosaje aplicado de enzima Celluclast 1,5 L. Este tratamiento presenta similar evolución a la enzima Maximize, es decir, poca variación de viscosidad a bajos dosajes de enzima y al aumentar a 9, 18 ó 36 %, la misma descendió 16, 13 y 19 % respectivamente.

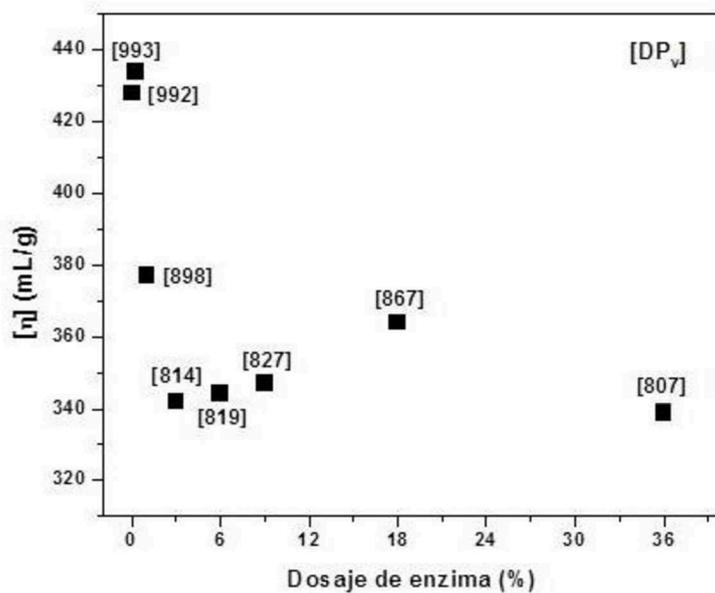


Figura 4.5. Efecto del dosaje de enzima Celluclast 1,5 L sobre la viscosidad intrínseca de la pulpa.

La Figura 4.6 muestra el incremento de los azúcares reductores producidos en la hidrólisis enzimática de la pulpa a medida que se aumenta el dosaje de la enzima Celluclast 1,5 L. Cuando se incrementó el tiempo de 1 a 3 horas se observó una mayor producción de azúcares reductores.

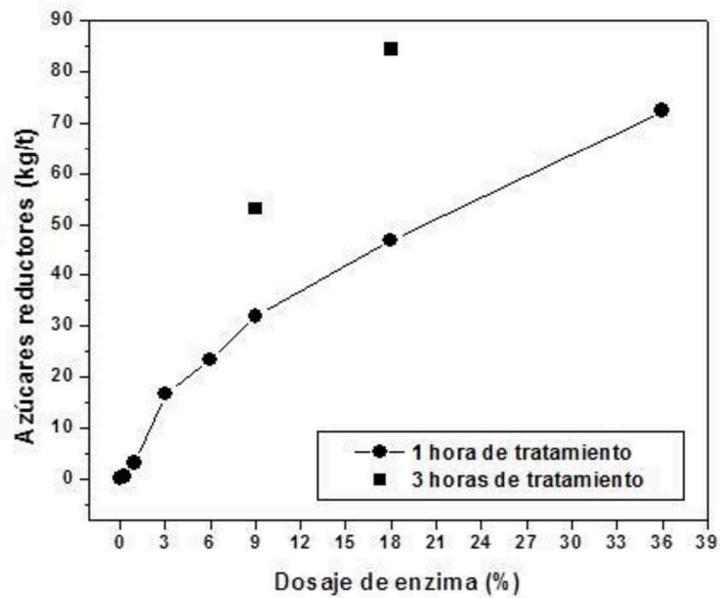


Figura 4.6. Efecto del dosaje de enzima Celluclast 1,5 L y del tiempo de tratamiento sobre la producción de azúcares reductores.

Cabe recordar que los complejos de celulasas no son simplemente un conjunto de enzimas formado por los tres grupos principales: endoglucanasas, exoglucanasas y glucosidasas, sino que en realidad actúan de forma coordinada para hidrolizar eficientemente los enlaces β -1,4-glucosídicos de la celulosa. Las endoglucanasas cortan al azar los sitios amorfos internos en la cadena del biopolímero, generando oligosacáridos de diversas longitudes y en consecuencia nuevos extremos reductores de cadena. Las exoglucanasas actúan de manera progresiva en los extremos reductores o no reductores de las cadenas de celulosa, liberando ya sea glucosa o celobiosa como productos principales. Las glucosidasas hidrolizan celodextrinas y celobiosas a glucosa. La eficacia de la hidrólisis enzimática depende de la acción de la enzima sobre la estructura de las fibras de celulosa que presenta regiones desordenadas y zonas cristalinas [Lynd et al., 2002].

Los resultados experimentales muestran que ambas enzimas logran disminuir el DP_v de la pulpa presentando mayor influencia en el descenso la endoglucanasa. Mientras que el sinergismo de la enzima Celluclast 1,5 L, estaría favoreciendo la mayor producción de azúcares reductores.

De acuerdo a los resultados alcanzados se observó que al aumentar cuatro veces el dosaje de 9 % de enzima sólo se logra una disminución de aproximadamente 2 %

para Celluclast y del 5 % para Maximize. Por consiguiente se seleccionaron los dosajes de 9 % y 18 % para continuar con el trabajo experimental.

4.2.2. Tratamientos previos combinados aplicados a la pulpa Solucell

Para preparar una solución de viscosa es necesario disminuir la $[\eta]$ y correspondiente DP_v de la pulpa a valores de aproximadamente 200 ml/g y 500 respectivamente, previo a la derivatización de la celulosa. Esto se logra en la etapa llamada “envejecimiento” y favorece la posterior disolución del xantato de celulosa en el álcali diluido para obtener la solución de viscosa. Uno de los propósitos de los tratamientos previos realizados a la pulpa Solucell fue disminuir la $[\eta]$ a valores similares a los alcanzados en la etapa de envejecimiento, lo que posibilitaría su eliminación, ya que se partiría de una pulpa con menor DP_v que la original.

Otro objetivo propuesto es la disolución directa de la celulosa en solventes simples, como alternativa al proceso de viscosa. En este caso, también existe un valor límite de DP , fuera del cual, la celulosa no se disolverá. Según la bibliografía estudiada, cuanto menor sea este valor, mayor será el porcentaje de celulosa que se disuelva [Isogai y Atalla, 1998] [Wang et al., 2008] [Zhou et al., 2002].

Con los dosajes aplicados de enzima no se alcanzaron las reducciones de $[\eta]$ y DP_v esperadas, por lo tanto se propuso refinar la pulpa Solucell previo a la hidrólisis enzimática.

La aplicación de refino mecánico produce modificaciones en las propiedades de las fibras, aumentando su superficie específica contribuyendo a una mayor accesibilidad. Por lo tanto se efectuó un pre-tratamiento combinado de refino y enzima. El tratamiento mecánico se realizó en molino de laboratorio PFI, con 2000 y 6000 revoluciones y posteriormente con Maximize con los dosajes seleccionados (9 y 18 %). En el caso de Celluclast se pre-refinó solo a 6000 revoluciones de PFI.

En la Figura 4.7 se observa el efecto de los ensayos preliminares sobre la viscosidad de la pulpa inicial y de las pre-tratadas mecánicamente cuando se utilizó enzima Maximize. La combinación de los mismos favoreció el descenso de la $[\eta]$ inicial de la pulpa Solucell, alcanzándose una disminución de 43 % respecto a la pulpa original, para 6000 revoluciones y 18 % de dosaje de enzima.

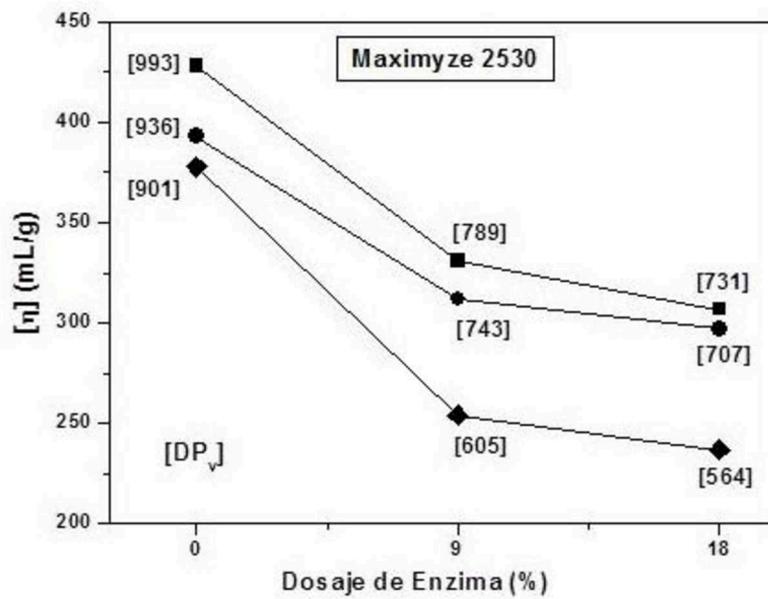


Figura 4.7. Efecto de los pre-tratamientos mecánico y enzimáticos sobre la viscosidad intrínseca cuando se utilizó enzima Maximize 2530, ■ Enzima (ENZ); ● 2000 rev PFI y ENZ; ◆ 6000 rev PFI y ENZ.

La Figura 4.8 muestra el efecto de los pre-tratamientos con enzima Celluclast 1,5L sobre la viscosidad de la pulpa. La combinación del tratamiento también favoreció el descenso de la misma, alcanzándose una disminución de 33 % respecto a la pulpa original, para 6000 revoluciones y 18 % de dosaje de enzima.

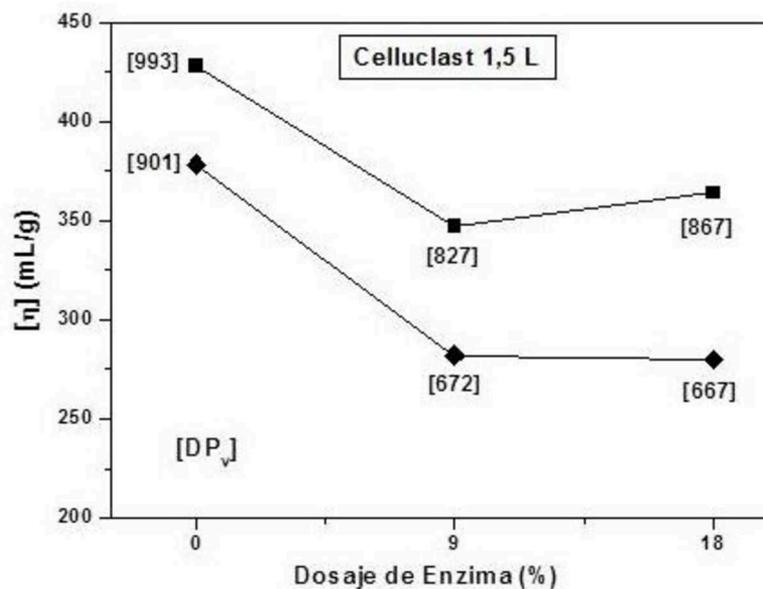


Figura 4.8. Efecto de los ensayos preliminares sobre la viscosidad intrínseca cuando se utilizó enzima Celluclast 1,5L, ■ Enzima (ENZ); ◆ 6000 rev PFI y ENZ.

A partir de los resultados de estos ensayos, se decidió refinar la pulpa con 6000 revoluciones de PFI y realizar los tratamientos enzimáticos en el reactor batch con dosajes de 9 y 18 % para ambas enzimas.

En la Figura 4.9 se muestra la nomenclatura que se adoptó para las pulpas tratadas mecánicamente y enzimáticamente.

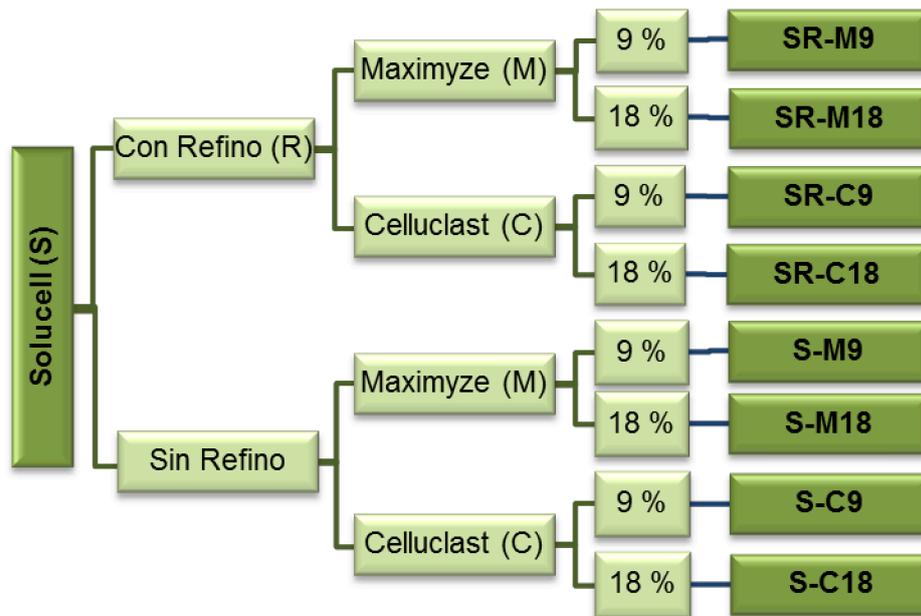


Figura 4.9. Nomenclatura de las pulpas tratadas.

La Figura 4.10 muestra la variación de la $[\eta]$ en función de los azúcares reductores liberados durante los tratamientos enzimáticos de las pulpas con y sin tratamiento mecánico previo. Cuando se realiza sólo tratamiento enzimático, ambas enzimas causan una disminución de la $[\eta]$ de alrededor de 23 %, con excepción del tratamiento con el mayor dosaje de la endoglucanasa (18 %), que se alcanza un 27 %. La combinación de los tratamientos permite conseguir valores más bajos que los anteriores. El menor valor de $[\eta]$ se obtuvo con la endoglucanasa al 18 % y corresponde a un DP_v de 564.

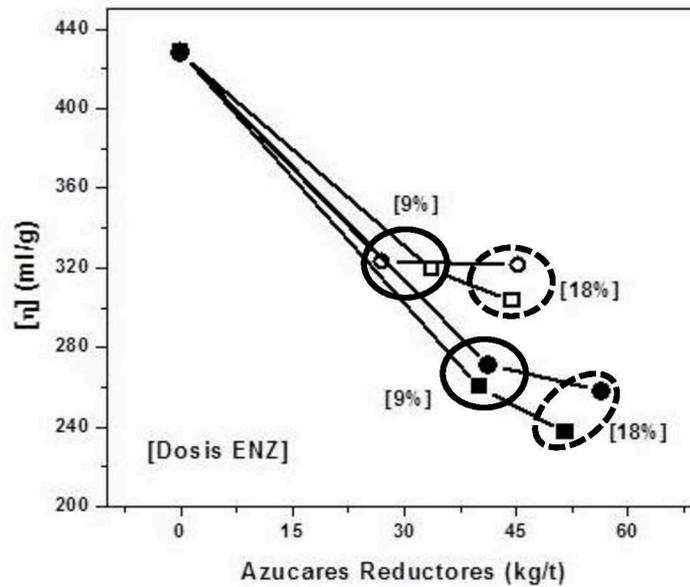


Figura 4.10. Viscosidad intrínseca vs azúcares reductores para los diferentes pre-tratamientos seleccionados: ○ ENZ Celluclast; □ ENZ Maximize; ● Refino y ENZ Celluclast; ■ Refino y ENZ Maximize.

El tratamiento mecánico de refino, que produce delaminación o fibrilación interna, conduce a un aumento en el área superficial reactiva de las fibras, mejorando la accesibilidad de la fracción celulósica [Banavath et al., 2011]. Estos resultados sugieren que el proceso de refino puede modificar la compleja estructura heterogénea de la pared celular facilitando el acceso de la enzima en la superficie de la celulosa [Miao et al., 2015].

Al duplicar el dosaje de enzima empleado, para el caso de Celluclast solo se obtiene una disminución del 5 %, mientras que para Maximize es del 10 %. En cuanto a los azúcares reductores, la combinación de tratamientos generó mayor cantidad respecto a las pulpas sin refino, como se observa en la Figura 4.10.

4.2.3. Caracterización de las pulpas pre-tratadas

Las características químicas de las pulpas pre-tratadas, se muestran en las Tablas 4.3 y 4.4.

Tabla 4.3. Caracterización de las pulpas tratadas con Maximize 2530, con y sin refino.

Pulpa	α-celulosa (%)	β-celulosa (%)	γ-celulosa (%)	S₁₈ (%)
S	95,25	3,76	0,99	2,95
S-M9	92,53	6,96	0,51	3,12
SR-M9	89,62	9,61	0,77	4,48
S-M18	91,02	7,73	1,25	4,33
SR-M18	89,34	9,55	1,11	4,11

Tabla 4.4. Caracterización de las pulpas tratadas con Celluclast 1,5 L, con y sin refino.

Pulpa	α-celulosa (%)	β-celulosa (%)	γ-celulosa (%)	S₁₈ (%)
S	95,25	3,76	0,99	2,95
S-C9	91,43	7,56	1,01	3,05
SR-C9	91,22	7,96	0,81	6,53
S-C18	92,01	6,91	1,08	3,64
SR-C18	90,94	8,39	0,66	4,62

En los últimos años el principal concepto utilizado que permite tipificar una pulpa para disolver, es el contenido de α -celulosa, que es por definición la fracción no degradada de la celulosa y que resiste a la extracción alcalina. Las ocho pulpas analizadas siguen presentando valores elevados de α -celulosa aunque ligeramente menores con respecto a la pulpa Solucell.

El tratamiento de una pulpa con NaOH 18 % y 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 γ -celulosa, mientras que la celulosa degradada por la de β -celulosa.

Como puede observarse en las Tablas 4.3 y 4.4, los valores obtenidos de S₁₈ son mayores comparados con los de γ -celulosa, por lo tanto no puede establecerse la correspondencia mencionada anteriormente.

Esta diferencia podría atribuirse a la degradación producida por la hidrólisis enzimática que aumentaría la fracción de bajo peso molecular y a su vez muy accesible al álcali al 18 %, disolviéndose gran parte de ésta junto con la fracción de hemicelulosas. Miao et al. [2014] también sostienen que el aumento de S_{18} sea debido, posiblemente a que una pequeña cantidad de celulosa fue excesivamente degradada durante la disolución. Esto se ve reflejado en el alto valor de β -celulosa verificado.

Estos ensayos de solubilidad en álcali, deberían completarse con una curva de distribución de masas molares por cromatografía de exclusión de tamaño (HPSEC), ya que a través de los ensayos realizados no se puede establecer cuál es la fracción o fracciones que se solubilizan.

Miao et al. [2014] estudiaron mediante cromatografía de permeación de geles (GPC) la acción de la hidrólisis enzimática sobre las fibras, y observaron una disminución en el peso molecular medio de la celulosa. La viscosidad intrínseca de las fibras analizadas se redujo de 634,8 a 490,8 ml/g después del tratamiento.

Gehmayr et al. [2012] encontraron mediante de HPSEC que los máximos de los picos de las pulpas tratadas con endoglucanasa se desplazaban hacia valores más bajos de masa molecular. Además la fracción de componentes de $DP < 50$ aumentaba con el incremento del dosaje de enzima, lo cual atribuyeron a la escisión preferida de los extremos “suelos” de la cadena de celulosa haciéndose evidente la formación de un hombro en la forma de la distribución. Otros autores encontraron también resultados similares [Engström et al. 2006] [Ibarra et al. 2010] [Kvarnlöf et al. 2008].

Para el análisis de la influencia de los pre-tratamientos sobre la accesibilidad y/o reactividad de las pulpas tratadas se determinaron los valores de WRV, solubilidad en álcali a baja temperatura y reactividad de Fock.

En las Tablas 4.5 y 4.6 se muestran los valores de WRV de las pulpas pre-tratadas con respecto a la referencia. Se observa que las pulpas con tratamientos combinados muestran una mayor accesibilidad al agua con respecto a la pulpa Solucell, aumentando su valor aproximadamente 60 %.

El WRV es una medida indicativa del proceso de refino. La fibrilación interna, la fibrilación externa y la generación de finos secundarios, consecuencias directas del tratamiento mecánico de la pulpa en PFI, tienen el efecto de aumentar la capacidad de retención de agua de las fibras.

Tabla 4.5. WRV de las pulpas con tratamiento enzimático.

Pulpas	S	S-C9	S-C18	S-M9	S-M18
WRV	0,89	1,03	0,98	1,07	1,01

Tabla 4.6. WRV de las pulpas con tratamientos mecánico y enzimático.

Pulpas	S	SR-C9	SR-C18	SR-M9	SR-M18
WRV	0,89	1,39	1,34	1,41	1,43

La accesibilidad de las pulpas de trabajo también puede analizarse mediante el test de solubilidad en NaOH 9 % m/m a -5 °C, determinando la cantidad de material soluble de las mismas [Rahkamo et al., 1998]. En la Figura 4.11 se resumen los

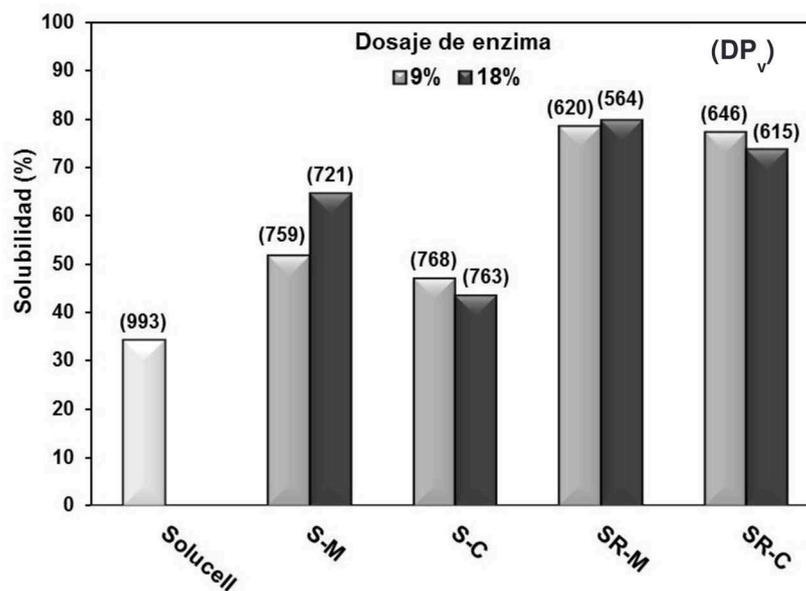


Figura 4.11. Solubilidad en NaOH 9 % m/m a -5 °C de las pulpas tratadas.

cambios de solubilidad en álcali de las pulpas con diferentes tratamientos. A medida que el DP_v disminuye, la solubilidad mejora notablemente, alcanzando valores cercanos al 80 % con el tratamiento combinado con Maximize 2530 e independientemente del dosaje. Con la enzima Celluclast 1,5 L a menor tiempo de tratamiento, también se alcanzan valores elevados de solubilidad en álcali.

Qi et al. [2008] estudiaron la solubilidad en solventes alcalinos a baja temperatura de pulpas de linters de algodón con diferentes masas molares y concluyeron que la misma depende fuertemente del peso molecular y de la cristalinidad. Las muestras con un DP por debajo de 650, aproximadamente, alcanzaron una buena solubilidad en estos solventes.

Cao y Tan, [2002] [2004] analizaron el efecto de tres enzimas, celulasas multicomponentes, endoglucanasas purificadas y celobiohidrolasas que permitieron modificar el material celulósico. Observaron los efectos de la hidrólisis enzimática sobre los cambios en el grado de polimerización promedio viscosimétrico y la solubilidad en solución acuosa alcalina. Concluyeron que la reactividad de la celulosa para algunos procesos de disolución y de derivatización se puede mejorar mediante la hidrólisis enzimática. Las endoglucanasas fueron más eficientes en el descenso del DP_v y en la mejora de la solubilidad alcalina de la celulosa.

La reactividad de la pulpa es otro parámetro importante relacionado a la accesibilidad de los reactivos a la celulosa y depende de la estructura y morfología de las fibras [Wollboldt et al., 2010]. En este trabajo se determinó por el método de Fock, que permite evaluar la calidad de una pulpa destinada a la producción de viscosa para la obtención de productos regenerados [Fock, 1959].

La reactividad de acuerdo a Fock expresada en porcentaje en peso describe la cantidad de pulpa derivatizada que se disuelve durante la preparación de la solución de viscosa. Por lo tanto, altos valores del test de Fock indican alta reactividad de la pulpa. La Figura 4.12 muestra los valores de reactividad, expresados como rendimiento de celulosa regenerada, para las pulpas de trabajo.

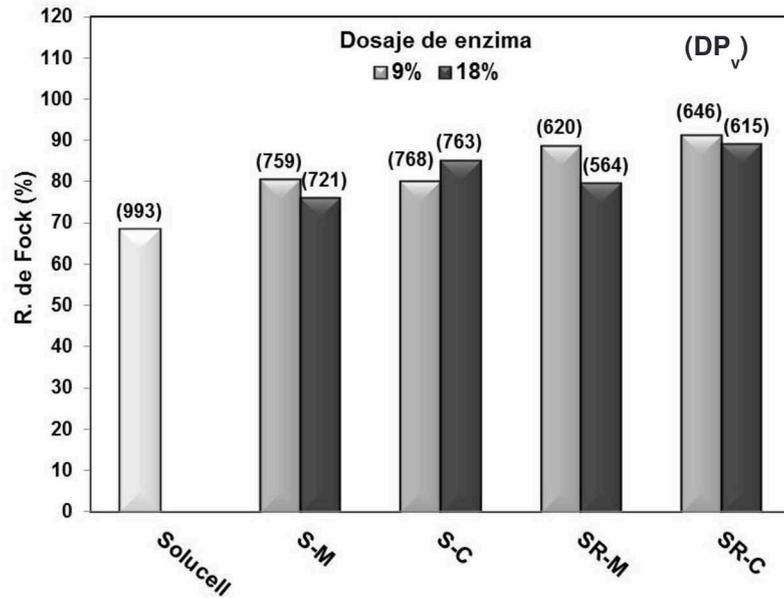


Figura 4.12. Reactividad de Fock de las pulpas.

Con ambas enzimas y menor dosaje (9 %) se alcanzaron incrementos de reactividad del orden de 17 % y en los tratamientos combinados de 30 %. Para el dosaje de enzima de 18 % la reactividad disminuyó respecto al menor dosaje, con la excepción del caso correspondiente a la pulpa tratada sólo con Celluclast 1,5 L que presentó un ligero incremento de 6 %.

Con estos tratamientos combinados se logró disminuir el DP_v y aumentar paralelamente la reactividad de Fock, en diferentes niveles dependiendo de la enzima aplicada y condiciones del tratamiento.

El importante aumento de reactividad observado en la pulpa tratada con enzimas es el comportamiento esperado. Engström et al. [2006] realizaron tratamiento con una endoglucanasa monocomponente y mostraron que la reactividad medida con Fock aumentó con respecto a la pulpa original. Además compararon una pulpa tratada con enzimas con la misma pulpa sujeta a hidrólisis ácida, encontrando que para una misma viscosidad, la pulpa tratada con enzimas presenta mayor reactividad. Este comportamiento parece no estar correlacionado sólo con la disminución de la viscosidad y no pudieron explicarlo aun a partir de las distribuciones de masa molar de las pulpas, por lo que habría otro mecanismo involucrado en la mejora de *swelling* de la estructura de la celulosa durante el tratamiento enzimático.

Según Henriksson et al. [2005], incluso con la menor cantidad de enzima utilizada, las muestras tratadas aumentan la reactividad. Las disminuciones observadas en el grado de polimerización se encontraron dentro de niveles aceptables para formar rayón de buena calidad, en cuyo proceso la viscosidad de la pulpa debe encontrarse en valores de 200 a 300 ml/g durante el proceso de la viscosa. Además, las pérdidas de rendimiento durante los tratamientos enzimáticos fueron bajas y la comparación resultó favorable con respecto de otros métodos para aumentar la reactividad de las pulpas de disolución. En cuanto al mecanismo de activación, sostienen que no se explica sólo con la disminución de la viscosidad. En este caso, suponen que la actividad endoglucanasa podría conducir a un hinchamiento de la pared celular, lo que aumentaría la exposición a los solventes y reactivos de la celulosa. También es posible que las fibrillas de celulosa puedan contener segmentos cortos, con celulosa menos ordenada; entonces las endoglucanasas podrían atacar a estas regiones y, finalmente, cortar la fibrilla.

Miao et al. [2014] investigaron la accesibilidad y reactividad de la pulpa para disolver hacia la xantación suponiendo que dependen de la compacta estructura fibrilar. Sostienen que la mejora de estas propiedades consiste en exponer o crear sitios más accesibles y para lograr esto propusieron el tratamiento enzimático con celulasas. La hipótesis es que la aplicación de este procedimiento conduciría a un aumento de la porosidad y apertura de las fibras de celulosa, resultando en estructuras más reactivas y accesibles. El tratamiento con celulasas puede modificar interna y superficialmente a la fibra, lo que resultaría en la exposición de más grupos hidroxilos para la reacción de derivatización. Corroboraron, mediante el método de Fock, que el tratamiento con celulasas puede mejorar la reactividad de la pulpa.

Los mismos autores aplicaron tratamiento de refino previo al enzimático, logrando mayores aumentos en el área superficial de la fibra y en la cantidad de finos debido a la fibrilación inducida por el refino en molino PFI, lo que condujo a un aumento de la accesibilidad y la eficacia de la posterior hidrólisis enzimática. Como resultado, la reactividad de Fock mejoró aún más con los tratamientos combinados [Miao et al., 2015].

En la Figura 4.13 se muestran los difractogramas de rayos X de la pulpa inicial y de las pulpas tratadas con y sin refino y con dosaje de 9 % para ambas enzimas. Los patrones de difracción de rayos X de las pulpas tratadas son similares a la pulpa Solucell verificándose que no hay cambios en la estructura cristalina de la celulosa.

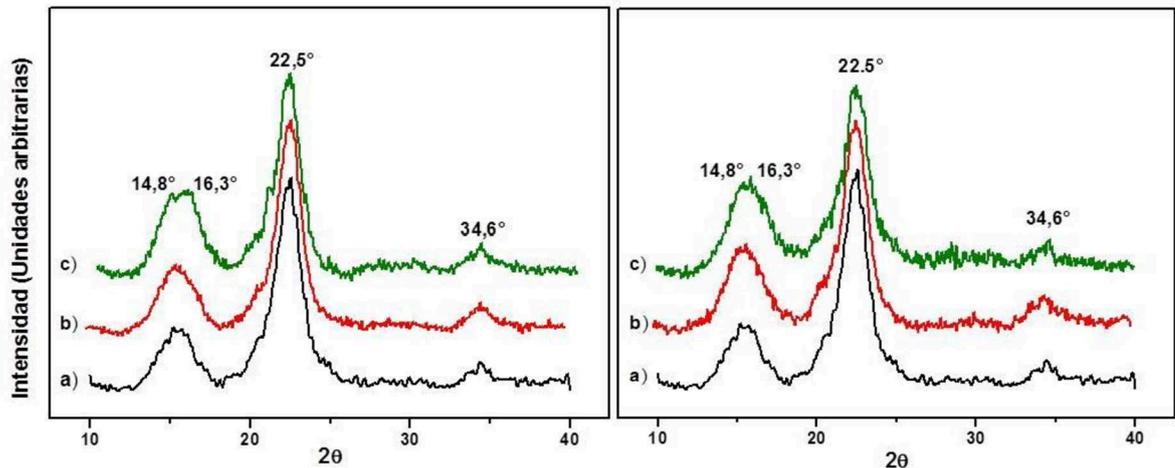


Figura 4.13. Izquierda: Difractogramas de las pulpas: a) Solucell; b) S-M9; c) SR-M9. Derecha: Difractogramas de las pulpas: a) Solucell; b) S-C9; c) SR-C9.

Asimismo, los espectros FTIR de las pulpas tratadas con dosaje de 9 % de ambas enzimas, con y sin refino se muestran en la Figura 4.14 comparados con el espectro correspondiente a la pulpa Solucell, verificándose también que los pre-tratamientos no modifican la estructura cristalina de la celulosa.

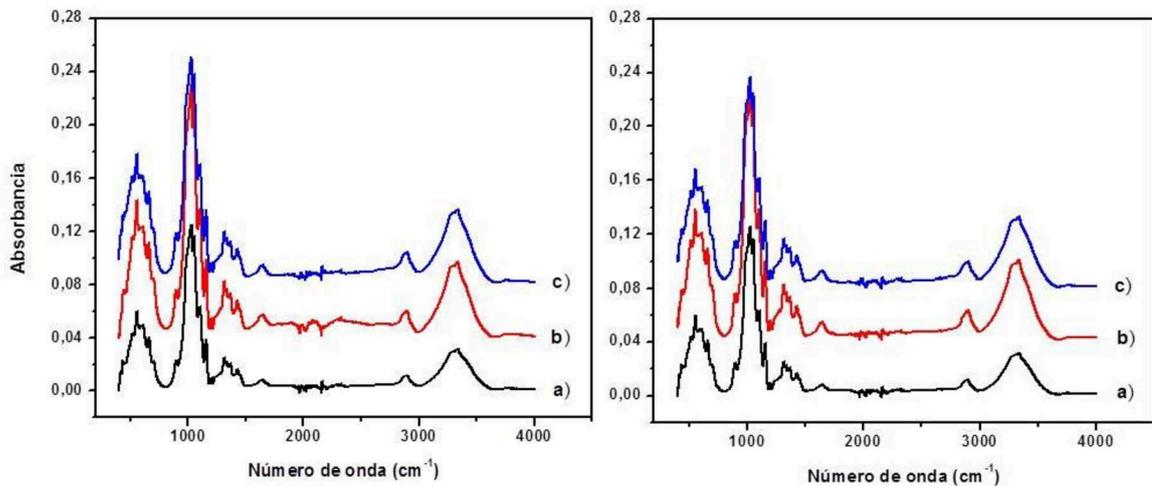


Figura 4.14. Izquierda: FTIR de las pulpas a) Solucell, b) S-M9, c) SR-M9. Derecha: FTIR de las pulpas a) Solucell, b) S-C9, c) SR-C9.

Cao y Tan, [2002] observaron los efectos de la hidrólisis enzimática sobre los cambios en los enlaces cristalinos y en los enlaces puentes de hidrógeno según el análisis por rayos X y por los espectros FTIR. Concluyeron que la variación en la estructura supramolecular estimada a partir de los espectros de infrarrojo de las muestras de celulosa se correlaciona con la reactividad y podría representar amplias variaciones en la conformación causadas por la ruptura de los enlaces puente de hidrógeno de los grupos OH en las zonas de la celulosa hidrolizada con enzimas. Por análisis de rayos X determinaron que la cristalinidad de la celulosa aumenta parcialmente, el ancho de los cristalitos disminuye, mientras que la longitud permanece prácticamente constante durante la hidrólisis enzimática. La estructura cristalina corresponde a celulosa I.

En la Figura 4.15, se pueden observar micrografías de las fibras de Solucell y de las pulpas tratadas con y sin refino empleando 9 % de dosaje de enzima, realizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM). Comparando las superficies de la pulpa Solucell con las pulpas pre-tratadas mecánica y enzimáticamente, se observan pequeñas diferencias, surcos y grietas, que podrían deberse al efecto de ambos tratamientos.

Los pre-tratamientos realizados a la pulpa para disolver mostraron que es posible mejorar tanto la accesibilidad como la reactividad. En los casos de los tratamientos combinados con ambas enzimas y al menor dosaje (9 %), se verificaron aumentos de solubilidad en álcali a baja temperatura a valores cercanos al 80 % y en la reactividad de Fock aumentos del orden de 30 %.

Teniendo en cuenta los resultados alcanzados y que el tiempo de tratamiento con la enzima Celluclast 1,5 L es menor, se continuó el trabajo experimental utilizando sólo esta enzima y con dosaje de 9 %. Por lo tanto se seleccionó la pulpa tratada enzimáticamente en estas condiciones (S-C9) y la pulpa con refino previo a 6000 rev de PFI y posterior tratamiento enzimático (SR-C9).

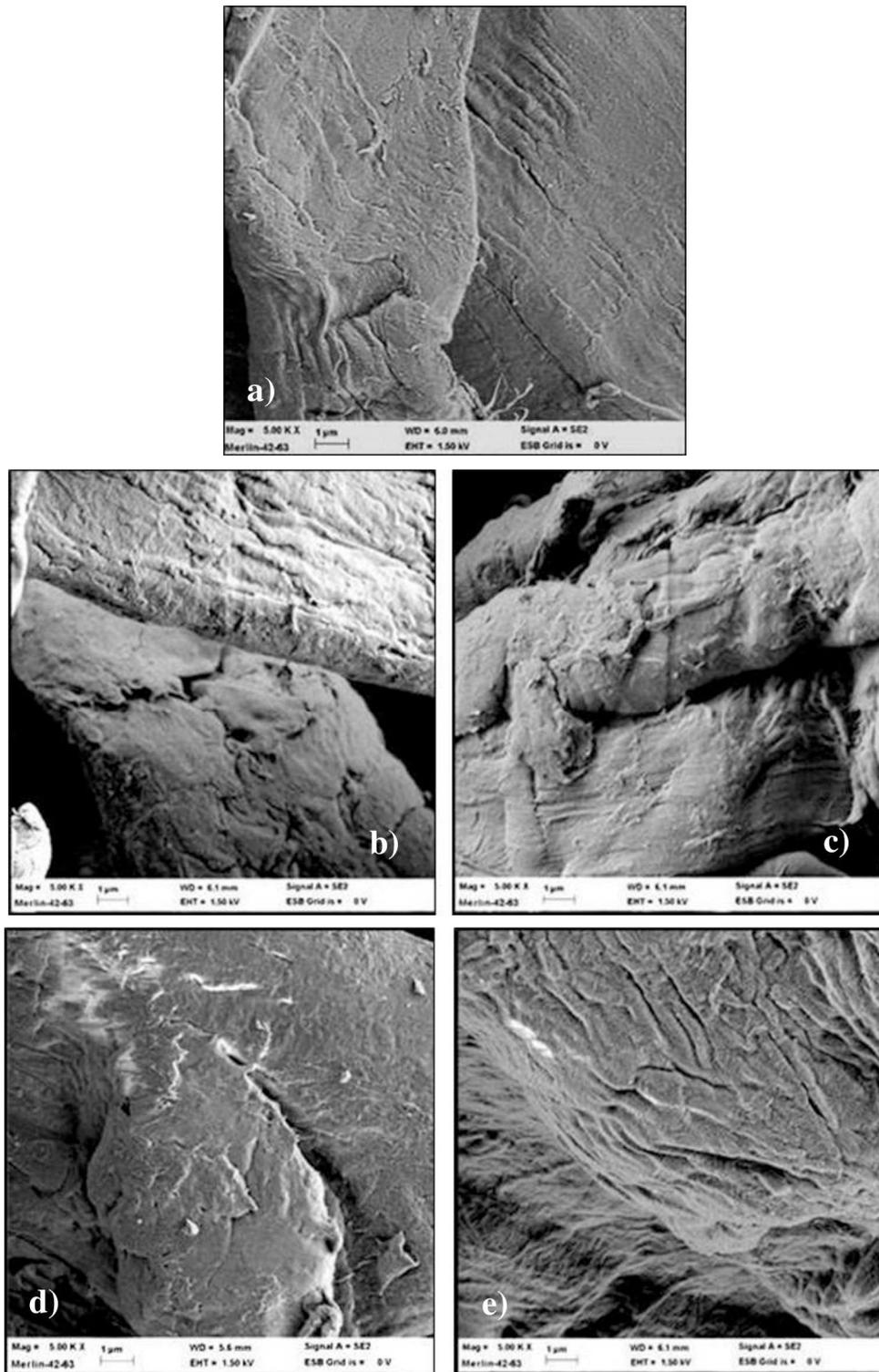


Figura 4.15. Micrografías SEM de las pulpas: a) Solucell, b) S-C9, c) SR-C9, d) S-M9, e) SR-M9.

PARTE A: Solución de viscosa

4.3. Preparación y caracterización de soluciones de viscosa

En el proceso de viscosa, la accesibilidad y la reactividad de la pulpa son de importancia crítica para la producción de los productos regenerados [Christoffersson et al., 2002] [Engström et al., 2006] [Gehmayer et al., 2012] [Henriksson et al., 2005] [Ibarra et al., 2010] [Kvarnlöf et al., 2006]. Una de las ventajas asociada con el incremento de estas propiedades es que podría reducirse la cantidad requerida de sulfuro de carbono, lo que permitiría disminuir las emisiones tóxicas de azufre [Kvarnlöf et al., 2007].

La disminución del DP_v alcanzada en las pulpas tratadas permitiría reducir los costos del proceso de fabricación, simplificando el procedimiento por eliminación de la etapa de envejecimiento.

En la Figura 4.16 se muestra un esquema del proceso de viscosa, donde se indica la etapa de envejecimiento..

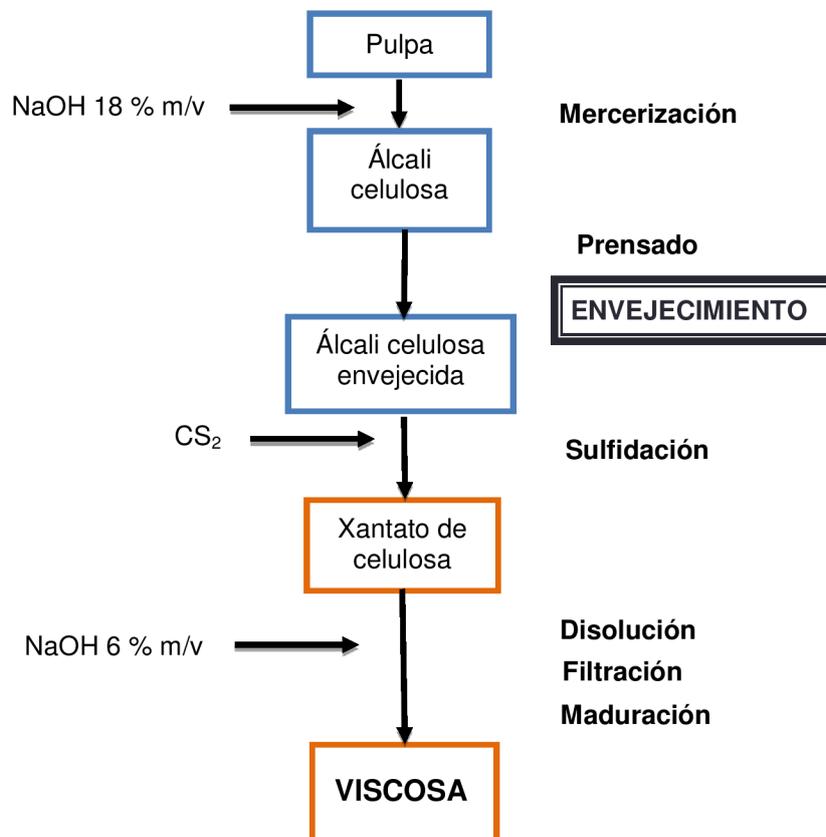


Figura 4.16. Diagrama que representa el proceso de viscosa.

Con el objetivo de evaluar si estas alternativas son viables, se prepararon viscosas en diferentes condiciones con las pulpas seleccionadas. En primer lugar se elaboró la viscosa de referencia con la pulpa Solucell (denominada V), según la metodología descrita en el Capítulo 3, con 25 % de CS₂.

Luego se prepararon viscosas con las pulpas con y sin refino y 9 % de dosaje de enzima (SR-C9 y S-C9), en las siguientes condiciones: i) con y sin etapa de envejecimiento, denominadas CE y SE respectivamente, ii) con 25 % de CS₂ (25) y con un 40 % menos de CS₂ (15). Todas las viscosas se caracterizaron de acuerdo a las técnicas descritas en el Capítulo 3.

En la Tabla 4.7 se muestran las características y nombres de las cuatro viscosas preparadas con la pulpa tratada enzimáticamente (S-C9), junto a la viscosa de referencia.

Tabla 4.7. Caracterización de las viscosas preparadas con la pulpa S-C9.

Viscosa	Celulosa (%)	Álcali _{Total} (%)	CS ₂ _{Total} (%)	IS (%)	DS	Kw
V	6,0	7,4	2,76	10	0,50	<100
VC9-CE25	5,4	7,4	2,81	10	0,49	<100
VC9-SE25	5,0	7,5	2,75	10	0,48	<100
VC9-CE15	5,4	9,5	1,96	7	0,42	<100
VC9-SE15	5,6	9,3	1,76	7	0,36	<100

Del mismo modo, con la pulpa tratada mecánica y enzimáticamente (SR-C9) se elaboraron cuatro viscosas cuya nomenclatura y características se muestran en la Tabla 4.8, junto a la viscosa de referencia.

Tabla 4.8. Caracterización de las viscosas preparadas con la pulpa SR-C9.

Viscosa	Celulosa (%)	Álcali _{Total} (%)	CS _{2Total} (%)	IS (%)	DS	Kw
V	6,0	7,4	2,76	10	0,50	<100
VRC9-CE25	5,0	7,3	2,60	10	0,43	<100
VRC9-SE25	5,1	7,5	2,69	10	0,48	<100
VRC9-CE15	5,5	9,4	1,85	8	0,38	<100
VRC9-SE15	5,6	9,3	1,76	4	0,36	<100

Se observa que la viscosa de referencia presenta los valores más altos de celulosa y DS, mientras que las demás, en todos los casos, presentan valores menores. La disminución de la concentración de celulosa podría deberse a pérdidas de material celulósico por solubilización en el álcali utilizado en las etapas de mercerización y prensado. O bien, en la filtración, por eliminación de celulosa sin derivatizar y que por lo tanto no se disolvió.

Además, como se observó en la Tabla 4.4, la cantidad de α -celulosa disminuyó por efecto de los pre-tratamientos y puede haberse eliminado en alguna de las etapas nombradas anteriormente, mientras que aumentó al doble el valor de β - celulosa, que representa celulosa de bajo peso molecular o degradada,

Se observa que el porcentaje de álcali total es similar a la referencia en las viscosas que se procesaron con el mismo dosaje de CS₂. Este valor aumenta para las elaboradas con 15 %, hecho relacionado a la disminución del dosaje del reactivo y a las condiciones de preparación. El menor dosaje de CS₂ utilizado en la preparación de esas viscosas se ve reflejado en la disminución del porcentaje de CS_{2 Total}.

En lo que respecta a los valores de DS resultaron menores a lo esperado. Esto podría deberse por un lado, a la baja cantidad de reactivo disponible para la esterificación que se observa en la disminución de los valores de CS_{2 Total} y por otro, a las diferencias en la composición de polisacáridos de las pulpas tratadas enzimáticamente. De acuerdo a la reactividad de Fock (Figura 4.10) las pulpas

resultaron más reactivas al proceso de viscosa, por lo que se esperaría que el DS fuera igual o mayor a la referencia. Sin embargo, no sería conveniente comparar estos dos parámetros porque evalúan la reactividad de la celulosa en diferentes escalas de su microestructura. Mientras que el test de Fock lo hace sobre la pulpa, los valores de DS reportados fueron el resultado de la tendencia de la cadena de celulosa para reaccionar con CS_2 [Östberg y Germgard, 2013].

Además, la reactividad de Fock se realiza en condiciones muy favorables, con exceso de reactivo en la preparación de la viscosa. En cambio el DS se determina sobre la solución de viscosa después de siete días de maduración. Durante la maduración la sulfidación continúa, la distribución de la esterificación se vuelve más uniforme a la vez que el DS disminuye. Según Schwaighofer et al. [2010], todos los tipos de reacciones al azar que se dan durante este proceso conducen a tener una solución de viscosa inestable que continuamente va modificando su grado de sustitución y su distribución dentro de la cadena celulósica. Por esto, resulta fundamental conocer la nueva distribución de pesos moleculares promovida por los pre-tratamientos, ya que cadenas más cortas y con mayor movilidad podrían hacer más lábiles los grupos xantatos y en consecuencia el DS sería menor.

La Figura 4.17 muestra los valores de la reactividad de Fock de las pulpas (S, S-C9 y SR-C9) y los DS de las soluciones de viscosas resultantes. Se observa que no existe correlación entre ambos parámetros. Por ejemplo, viscosas preparadas con pulpas con diferente reactividad de Fock presentan el mismo DS.

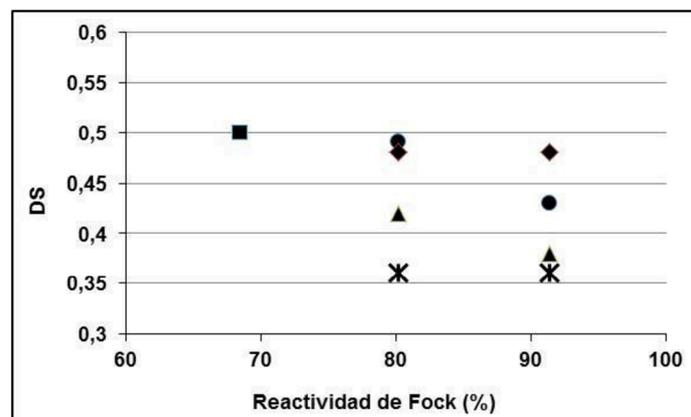


Figura 4.17. Grado de sustitución (DS) de las viscosas preparadas vs reactividad de las pulpas según Fock: ■ viscosa de referencia (V), ● Viscosas CE y con 25 % de CS_2 , ◆ Viscosas SE y con 25 % de CS_2 , ▲ Viscosas CE y con 15 % de CS_2 , * Viscosas SE y con 15 % de CS_2 .

Los valores de índice de sal (IS) indican que las viscosas con menor dosaje de CS₂ maduran más rápido. Esto podría deberse a la menor cantidad de grupos xantatos presentes como consecuencia de la menor cantidad de CS₂ utilizada en el procedimiento.

En cuanto al valor de taponamiento de filtro (Kw), todas las viscosas analizadas presentaron valores menores a 100, lo que indica que son de muy buena calidad de acuerdo a la clasificación de Sixta et al. [2004]. Los valores alcanzados indican que estos pre-tratamientos son viables para reducir la cantidad de CS₂. Con referencia a lo anterior, la viscosa elaborada sin etapa de envejecimiento (VC9-SE15) presentaría ventajas en su procesamiento, porque simplifica la preparación eliminando la etapa de envejecimiento y además posee ventajas medioambientales, debido a que utiliza menor dosaje de CS₂.

En la Figura 4.18 se muestran los valores de $[\eta]$ de los films de celulosa regenerada de todas las viscosas analizadas, preparadas con los dosajes de 25 % y 15 % de CS₂. Como se aprecia para ambos dosajes de CS₂, al eliminar la etapa de envejecimiento se alcanzan valores de $[\eta]$ similares a la referencia. En el caso de incluir esta etapa, se produce un descenso muy marcado de $[\eta]$ y del DP_v, que influiría posteriormente en las propiedades de resistencia del producto regenerado.

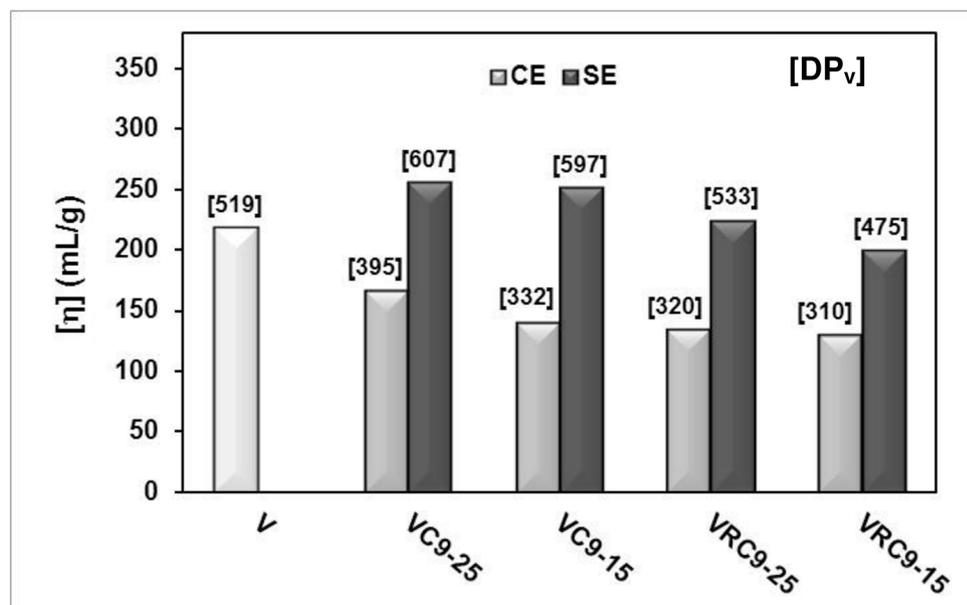


Figura 4.18. Viscosidad intrínseca de los film de celulosa regenerada de las viscosas preparadas con 25 % y 15 % de CS₂, con y sin etapa de envejecimiento.

Por ejemplo, en el caso del film de viscosa preparada con pulpa tratada enzimáticamente, con envejecimiento y 15 % de CS₂ (VC9-CE15), la $[\eta]$ descendió un 36 % con respecto al film de la viscosa de referencia. Mientras que para el film de la viscosa preparada en las mismas condiciones que la anterior pero sin etapa de envejecimiento (VC9-SE15), el valor de $[\eta]$ resultó 15 % mayor que el correspondiente al film de referencia. En el caso de las viscosas preparadas a partir de pulpas con tratamientos combinados, la $[\eta]$ descendió un 8 % respecto del film de la viscosa de referencia cuando se elimina el envejecimiento. Mientras que el descenso es del 40 % cuando se incluye esta etapa. Estos resultados confirman que con pulpa Solucell pre-tratada mecánicamente y enzimáticamente es posible eliminar la etapa de envejecimiento del proceso de viscosa.

PARTE B: Disolución directa de celulosa en solventes simples a baja temperatura

En los últimos años ha cobrado gran interés el estudio de nuevos solventes económicos y amigables con el medio ambiente, denominados “verdes”, con la finalidad de desarrollar nuevos procesos sostenibles para la elaboración de productos regenerados de celulosa.

Se han estudiado soluciones acuosas de NaOH a baja temperatura que pueden disolver celulosa sin ningún tratamiento previo y/o derivatización y que constituyen un nuevo método simple y de bajo costo. Sin embargo, sólo celulosa de bajo DP, como la celulosa microcristalina, puede ser casi completamente disuelta, con muy pocas partículas insolubles presentes. Isogai y Atalla [1998], Zhang et al. [2002] y Zhou y Zhang [2000] comprobaron que la celulosa con un valor de DP mayor a 800 no puede disolverse en estos sistemas. En los últimos años numerosos autores han logrado avances significativos mediante la adición de urea o tiourea en la solución de NaOH [Lue y Zhang, 2010] [Luo y Zhang, 2010] [Navard et al., 2012] [Zhang et al., 2013].

Según Luo y Zhang [2010] en el caso de la disolución directa en sistemas acuosos alcalinos a bajas temperaturas, es conveniente que el DP sea menor a 700. Qin et al. [2013] y Kihlman et al. [2011] sostienen que pueden prepararse soluciones,

estables por debajo de 0 °C, de hasta 6 % de celulosa de un DP de 510. Sin embargo, la falta de comprensión suficiente del proceso de disolución en soluciones acuosas de NaOH, restringe significativamente sus aplicaciones.

El refinado mecánico y el tratamiento enzimático con enzima Celluclast 1,5 L disminuyeron la $[\eta]$ de la pulpa Solucell a 270 ml/g, aproximadamente un DP_v de 640, además de aumentar la reactividad y accesibilidad.

El poder de disolución de los sistemas acuosos de NaOH con y sin el agregado de urea, se evaluó mediante la cuantificación de la solubilidad de celulosa de la fracción disuelta de acuerdo a la metodología descrita en el Capítulo 3 (3.7.2). Cada sistema de disolventes se preparó usando una composición específica de acuerdo con la capacidad de los solventes individuales para disolver celulosa, basado en la literatura y en experimentos preliminares.

Se analizaron estas opciones de disolución mediante diseños experimentales, de modo de estudiar el comportamiento de las variables elegidas en el proceso de disolución de la celulosa en estos solventes más amigables con el medio ambiente.

4.4. Disolución en NaOH

4.4.1. Ensayos preliminares

Se utilizó como solvente NaOH 8 % m/m y se seleccionaron las siguientes condiciones experimentales: (i) Concentración de celulosa: 3 %, 4 %, 5 % y 7 % (ii) Temperatura: -5 °C y -10 °C y (iii) Tiempo de agitación: 30 minutos y 60 minutos.

En estos ensayos, las fracciones disueltas y sin disolver se separaron por centrifugación a 4000 rpm, 15 minutos y 10 °C. Se realizó el seguimiento de las fracciones disueltas mediante microscopía óptica. Las micrografías se tomaron con una magnificación total de 500x con luz incidente y sin polarización.

En la Figura 4.19 se muestra una solución de celulosa en NaOH 8 % m/m preparada en el laboratorio.



Figura 4.19. Solución de celulosa en NaOH 8 % m/m.

En las Figuras 4.20, 4.21 y 4.22 se muestran micrografías en donde se indican las condiciones y solubilidades alcanzadas en cada ensayo cuando las concentraciones de celulosa fueron 3 %, 4 % y 5 % respectivamente, con las combinaciones de tiempo y temperatura seleccionadas.

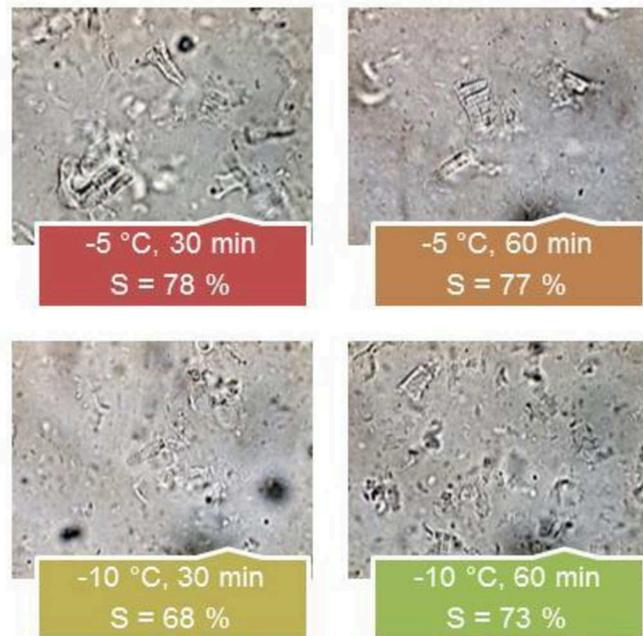


Figura 4.20. Micrografías de las disoluciones de 3 % de celulosa en NaOH.

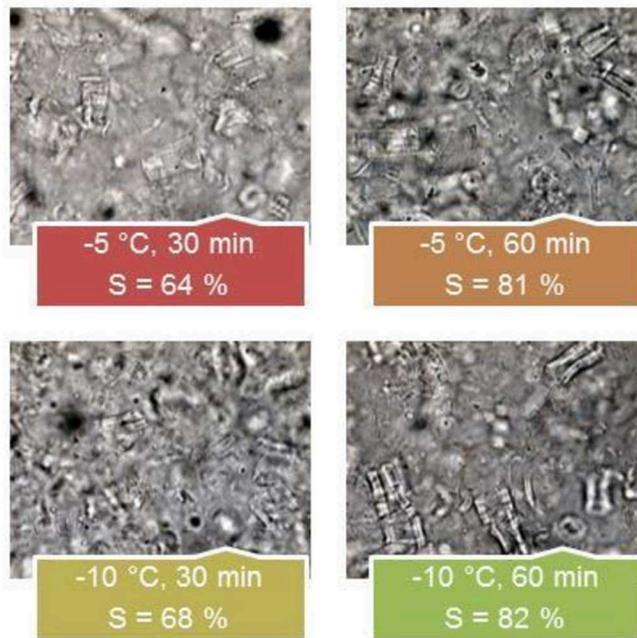


Figura 4.21. Micrografías de las disoluciones de 4 % de celulosa en NaOH.

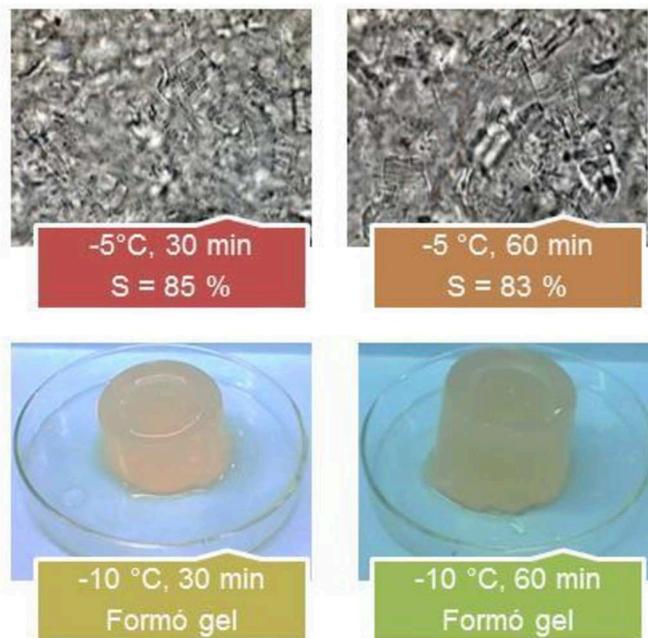


Figura 4.22. Micrografías de las disoluciones de 5 % de celulosa en NaOH.

La celulosa no se disolvió cuando la concentración de celulosa fue 5 % y la temperatura -10 °C. Además las soluciones realizadas a -5 °C gelificaron a los pocos días, a pesar de estar guardadas en refrigerador. Cuando la concentración de

celulosa fue de 7 %, no se logró la disolución en ninguna de las condiciones establecidas, debido a la formación de gel.

Algunos autores sostienen que la concentración máxima de celulosa puede estar en el orden de 7-8 %, pero sólo se pueden disolver si las masas molares son bajas. Además, se presenta el problema de la inestabilidad de las soluciones que gelifican rápidamente con el aumento de la temperatura y cuando la concentración y / o la masa molar es grande. Varios autores estudiaron el fenómeno de gelificación encontrando que se trata de un fenómeno físico irreversible [Isobe et al., 2012] [Qin et al., 2013] [Roy et al., 2003].

Cai y Zhang [2006] hallaron que la gelificación es un proceso irreversible en el sistema de disolución de celulosa. El gel una vez formado no pudo volver a disolverse, incluso cuando se enfría a -10 °C, temperatura a la que se disolvió previamente. Por lo tanto, esto indica que, o el calentamiento o el enfriamiento no podrían romper dichos geles estables. Además observaron que la gelificación de las soluciones de celulosa ocurrió mucho más fácilmente a temperaturas bajas (por debajo de -3 °C) o temperaturas altas (por encima de 30 °C), verificando un mayor grado de *entanglement* de las cadenas que conduce a la formación de geles elásticos.

Ruan et al. [2008] también encontraron que la temperatura de gelificación de la solución de celulosa con un $DP \approx 740$ disminuyó con el aumento de la concentración. Indicaron los efectos significativos de la concentración y la masa molar del polímero en la formación del gel de celulosa. Observaron que el tiempo de gelificación de la solución de 4 % m/m de celulosa fue menor a temperaturas por debajo de -5 °C o por encima de 30 °C. Asimismo concluyeron que la transición sol gel de la solución de celulosa es muy sensible a la variación de la temperatura y un proceso irreversible.

Los resultados de los ensayos preliminares mostraron que para la pulpa analizada cuyo DP_v es de alrededor de 640, resulta conveniente trabajar con concentraciones de celulosa menores a 5 %.

4.4.2. Análisis de las variables tiempo, temperatura y concentración de celulosa sobre la solubilidad

Se empleó un diseño experimental central compuesto 2^3 + estrellas para el análisis de las variables sobre la solubilidad de celulosa en solución de NaOH. Mediante la metodología de superficie de respuesta (RSM) se estableció el efecto de cada uno de los factores sobre la solubilidad (S) y la posible interacción entre ellos. Los rangos seleccionados fueron: (i) concentración de celulosa (C): 3 % y 4 %, (ii) tiempo (t): 30 y 60 minutos y (iii) temperatura (T): -10 °C y -5 °C. Las fracciones disueltas y sin disolver se separaron por centrifugación a 4000 rpm durante 15 minutos y 10 °C.

En la Tabla 4.9 se muestran las combinaciones de los tratamientos, el orden en que se hicieron los mismos, las variables de las 16 experiencias realizadas según el diseño escogido y los valores de solubilidad.

Tabla 4.9. Condiciones de los diferentes ensayos de disolución en NaOH 8 % m/m.

N° orden	C (%)	t (min)	T (°C)	S (%)
1	3,5	45	-7,5	73
2	3,5	45	-7,5	72
3	2,7	45	-7,5	68
4	4,3	45	-7,5	82
5	3	30	-5	81
6	3	60	-5	80
7	3,5	45	-3,3	75
8	4	60	-5	83
9	3	30	-10	71
10	3	60	-10	76
11	4	30	-10	70
12	4	60	-10	84
13	3,5	70,2	-7,5	81
14	3,5	19,8	-7,5	80
15	4	30	-5	65
16	3,5	45	-11,7	65

Los factores en estudio y la interacción entre ellos no presentaron ningún efecto significativo sobre la solubilidad con un nivel de confianza del 95 %.

En la Figura 4.23 se muestran los valores de solubilidad alcanzados en todas las pruebas en función de la concentración de celulosa utilizada.

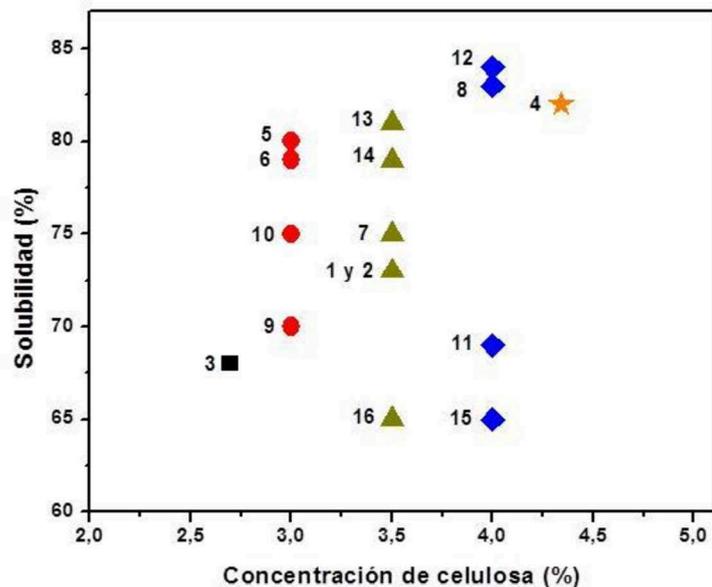


Figura 4.23. Solubilidad en función de la concentración de celulosa. Se indica el número de orden de cada ensayo.

Se observaron valores elevados de solubilidad (> 80 %) cuando se trabaja con 4 % (orden 12 y 8 del diseño) y 4,3 % (orden 4 del diseño) de pulpa. Esto es alentador porque lo que se intenta es disolver la mayor cantidad de celulosa. Sin embargo, no se encontró relación con el tiempo de disolución y con la temperatura. Mientras que en los dos primeros ensayos considerados el tiempo es el mismo (60 minutos), la mayor solubilidad ocurre a la menor temperatura (-10 °C) y si comparamos con el tercer ensayo son diferentes ambos factores (-7,5 °C y 45 minutos).

4.4.3. Observación de las soluciones directas mediante microscopía óptica

Todas las soluciones preparadas se observaron en el microscopio óptico con y sin luz polarizada. En la Figura 4.24, a modo de ejemplo, se muestran micrografías de la fracción disuelta de una de las disoluciones. El total de las micrografías se pueden observar en el Anexo 3.

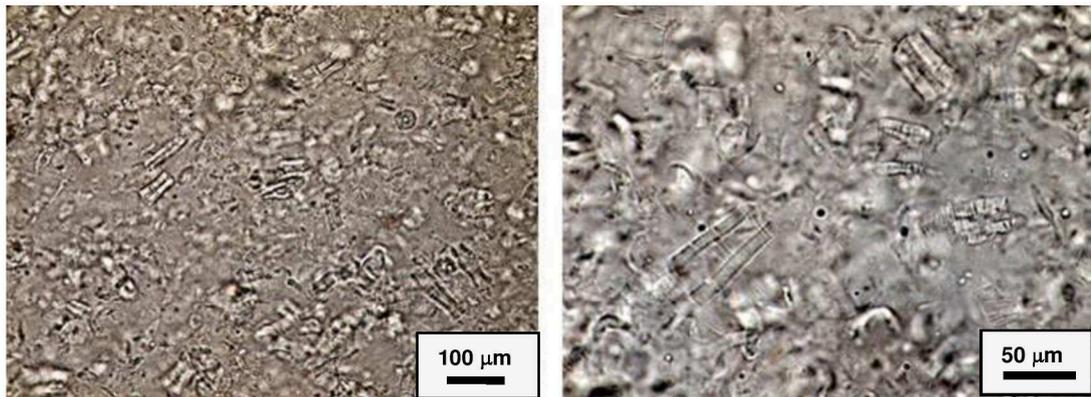


Figura 4.24. Solución de 4,3 % de pulpa en NaOH 8 % m/m a -7,5 °C y 45 minutos (orden 4).

Las fracciones disueltas presentaron una gran cantidad de fragmentos de fibras muy hinchados, de diferentes formas y tamaños, que van desde los pocos micrones hasta aproximadamente 100 μm. Se observaron además, fragmentos de forma circular, con forma de anillos planos. También se distinguieron muchos trozos más pequeños que resultarían de la rotura de las fibras, de los anillos planos y de los fragmentos más grandes. Se observó un gran hinchamiento de las fibras favorecido por la desaparición de la pared primaria, que se comprueba por la casi ausencia de la formación de hinchamiento en forma de globo (*ballooning*), como lo menciona Le Moigne [2008]. Además, se visualizaron numerosos cortes transversales al eje de las fibras.

Según Le Moigne y Navard [2010], la eliminación de las paredes exteriores y la desestructuración macroestructural de las fibras son factores claves en la mejora de la disolución de fibras de celulosa. Esta desestructuración causada por las enzimas permite conservar un grado de polimerización relativamente alto, a la vez que se logra una buena solubilidad alcalina.

En las fibras con *ballooning*, es posible identificar claramente el comportamiento de las tres paredes principales de las fibras: la pared primaria, la pared S1 y la S2, como menciona Cuissinat y Navard [2006 a y b]. En este trabajo, sí se verificó la formación de estos globos, en la observación de fibras de pulpa inicial Solucell, sin pre-tratamientos, en solución de NaOH, como se muestra en la Figura 4.25.

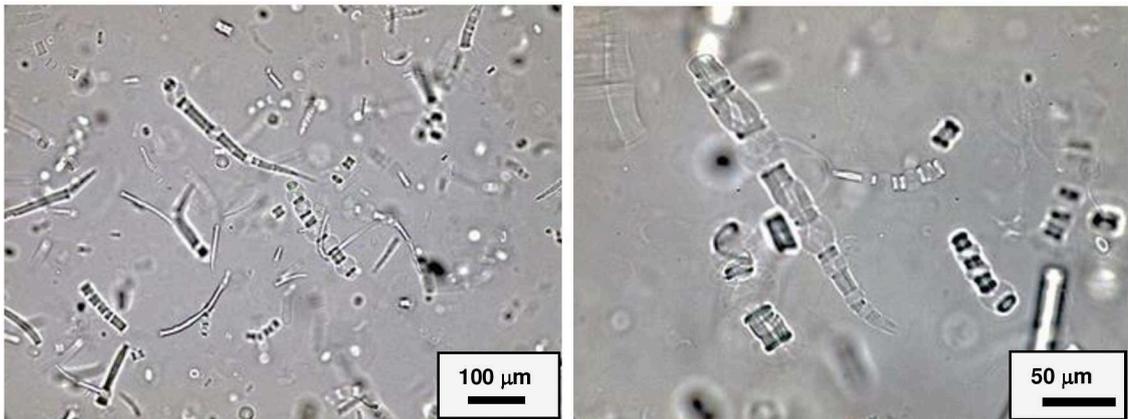


Figura 4.25. Fibras de pulpa Solucell tratadas con NaOH.

Las observaciones realizadas sobre las soluciones preparadas con la pulpa SR-C9, muestran que la disolución de estas fibras de celulosa en NaOH 8 % m/m comenzaría con el hinchamiento y la rotura de la estructura original en segmentos más pequeños, continuando en etapas sucesivas de fragmentación. Se puede suponer que la pared primaria se ha eliminado por la acción de las enzimas, y en consecuencia no se presenta el fenómeno de globo.

Este hinchamiento implica la rotura regular de la pared S1, aproximadamente cada 5 μm como puede observarse en la Figura 4.26 y en forma ampliada en la Figura 4.27. Estos numerosos cortes y secciones transversales al eje de la fibra (líneas más claras) se observan a lo largo de fibras altamente hinchadas.



Figura 4.26. Fracción disuelta donde se observa el hinchamiento y los cortes en la pared S1 de las fibras de celulosa de la pulpa SR-C9.

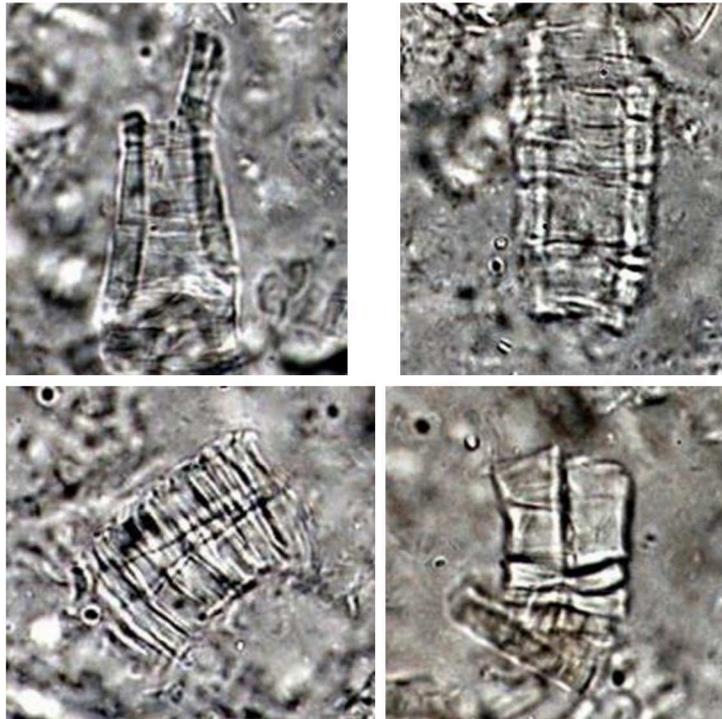


Figura 4.27. Micrografías ampliadas donde se observan los numerosos cortes de las fibras de celulosa de la pulpa SR-C9 en NaOH 8 % m/m.

Según Le Moigne y Navard [2010] y Le Moigne [2008] la pared exterior S1 se corta porque sus microfibrillas son casi perpendiculares al eje de la fibra. Estas zonas de cortes pueden ser considerados como puntos débiles en los que la fibra puede romperse en secciones y anillos planos. La pared S2 se corta transversalmente (sus microfibrillas son casi paralelas al eje de la fibra), entonces la estructura compacta original no se conserva porque esta zona está muy hinchada y disuelta parcialmente. Por lo tanto la eliminación de la pared primaria favorece el gran hinchamiento de la pared S2 y el posterior corte en anillos planos, como se observó en la Figura 4.28.

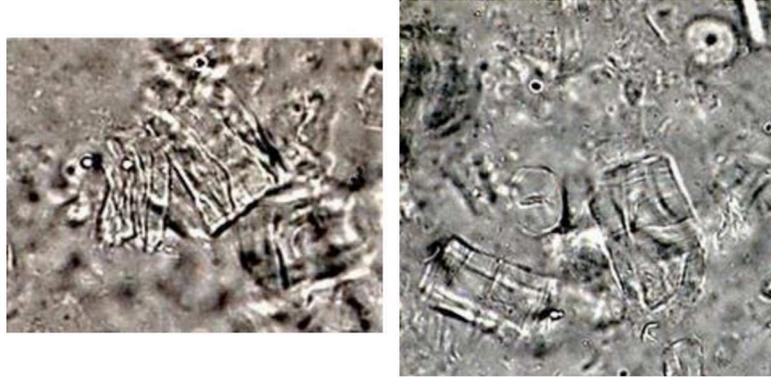


Figura 4.28. a) Fibra hinchada donde se observan los cortes que darán origen a los anillos planos.

En la Figura 4.29 se observa que en algunas fibras el hinchamiento no es uniforme, esto podría deberse a que el tratamiento enzimático no sería totalmente homogéneo.

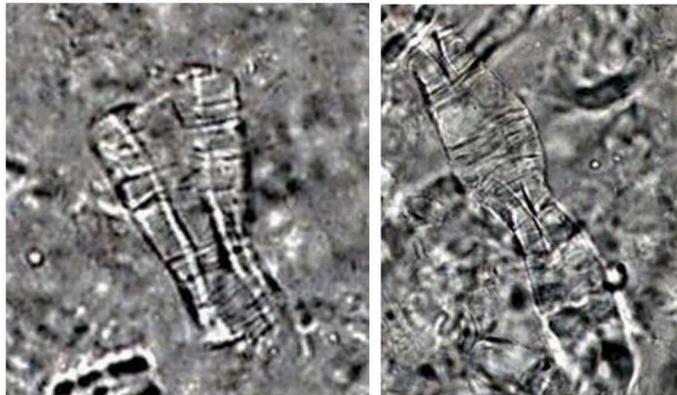


Figura 4.29. Hinchamiento no uniforme de las paredes de las fibras.

En las Figuras 4.30 y 4.31 se muestran micrografías realizadas con y sin luz polarizada, donde las partes iluminadas indican las zonas anisotrópicas de las fibras.



Figura 4.30. Solución de 3,5 % de pulpa a $-3,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 45 minutos (orden 7).



Figura 4.31. Solución de 3,5 % de pulpa a $-11,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 45 minutos (orden 16).

Si se considera que el tratamiento enzimático realizado a la pulpa Solucell produjo en parte la eliminación de la pared primaria, se podría representar el proceso de disolución de las muestras tratadas en NaOH 8% m/m como se muestra esquemáticamente en la Figura 4.32.

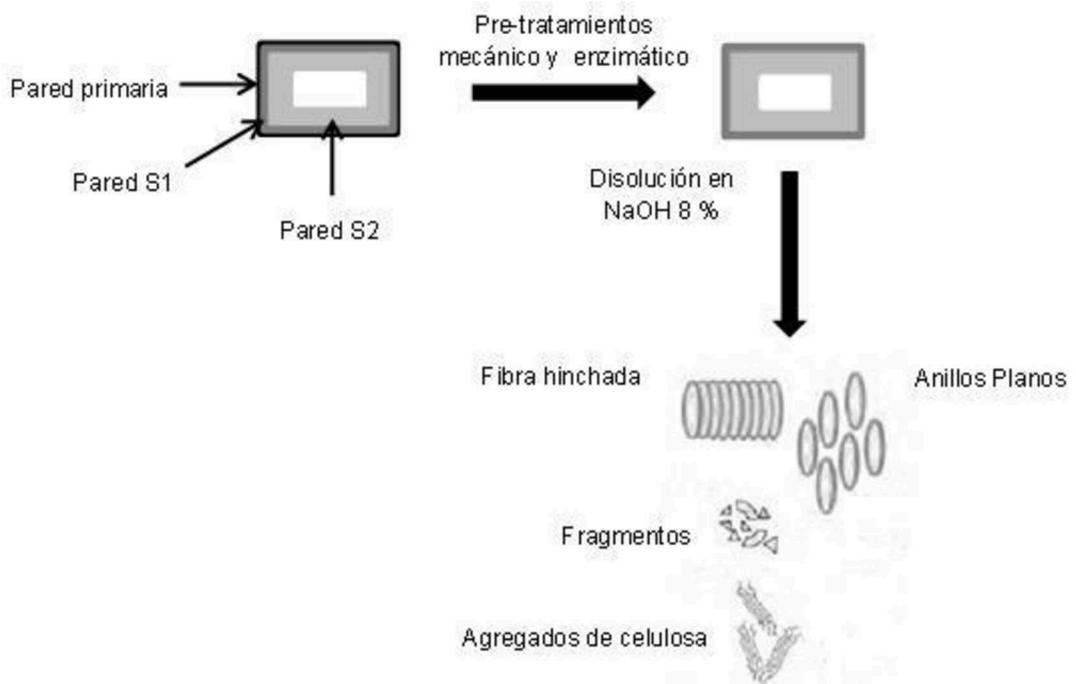


Figura 4.32. Representación esquemática de los pasos de disolución de la pulpa SR-C9 en NaOH 8 % m/m. (Esquema reconstruido con ilustraciones tomadas de Le Moigne [2008]).

En consecuencia la eliminación de las paredes externas permitió un mayor hinchamiento de las fibras y facilitó su fragmentación durante la disolución mejorando la solubilidad. Esto constituiría un factor muy importante en la disolución de fibras en NaOH 8 % m/m.

Como puede observarse en las imágenes la aparente disolución de celulosa, es en realidad un sistema disperso. Las fracciones disuelta y sin disolver se separaron por centrifugación a 4000 rpm, pero es evidente que esta etapa no fue suficientemente efectiva. La fracción “disuelta” consiste en una suspensión formada por fragmentos celulósicos hinchados y por celulosa disuelta en el solvente. A su vez, Le Moigne et al [2010] sostienen que la fracción disuelta estaría compuesta de agregados de cadenas de celulosa y fragmentos muy pequeños del orden de los micrones. No obstante, tienen en cuenta que las cadenas de celulosa estarían siempre en un estado agregado incluso cuando se utiliza un muy buen disolvente tal como la N-óxido-N-metilmorfolina.

Rosenberg et al. [2010] estudiaron mediante citometría de flujo la evidencia de partículas sin disolver en una solución de pulpa tratada enzimáticamente en NaOH 7,6 %. El recuento de estas partículas mostró un tamaño promedio de 0,6 μm , con tamaños que varían entre 0,3 y 1,7 μm . Esta es una clara evidencia de la presencia de material insoluble en estas soluciones, lo que las convierte en suspensiones de entidades dispersas formadas por especies de nano-geles a base de celulosa hinchada. Consideran que la combinación del tratamiento enzimático con la disolución en NaOH sigue siendo un método de procesamiento de la celulosa relativamente simple, rentable y respetuoso del medio ambiente.

Como se describirá más adelante, en este trabajo también fue posible preparar productos regenerados de celulosa a partir de estas suspensiones, tales como esferas de celulosa.

4.5. Disolución en NaOH/urea

Cai y Zhang [2005] encontraron que una solución acuosa de NaOH 7 % m/m y urea 12 % m/m pre-enfriada a -12 °C puede disolver rápidamente la celulosa con un DP menor a 740 en 2 minutos. Sugirieron que esta disolución tan rápida constituye un proceso de auto-ensamblaje dinámico impulsado por enlaces puente de hidrógeno.

Los hidratos de NaOH pueden ser más fácilmente atraídos a las cadenas de celulosa a través de la formación de nuevas redes de enlaces puente de hidrógeno unidos a bajas temperaturas, mientras que las moléculas de hidratos de urea no se asocian directamente con la celulosa, pero pueden ser auto-ensamblados en la superficie de la misma para formar un complejo de inclusión (CI). Por lo tanto, la disolución a baja temperatura surge como resultado de un proceso de auto-ensamblaje dinámico rápido entre las pequeñas moléculas de disolvente (NaOH, urea y agua) y las macromoléculas de celulosa.

Según Isobe et al. [2013] la urea podría ayudar al hidrato de álcali a penetrar en la región cristalina de la celulosa mediante la estabilización de las moléculas hinchadas, lo que llevaría a un aumento en la fracción disuelta de celulosa. Esta estabilización podría deberse a la acumulación de urea en la superficie hidrofóbica previniendo la asociación de las moléculas de celulosa disuelta.

Xiong et al. [2014] estimaron que la urea puede actuar sobre la solubilidad estabilizando la disolución de celulosa en soluciones acuosas alcalinas. También consideran que la urea no tiene una interacción directa con la celulosa, como sí ocurre con el NaOH. Al igual que Isobe et al., consideran que la urea conforma regiones hidrofóbicas sobre la celulosa para prevenir que las moléculas vuelvan a unirse.

En el presente trabajo se evaluó el agregado de urea a la solución acuosa de NaOH, midiendo la solubilidad de la celulosa en este nuevo sistema. Se realizaron ensayos preliminares basados en la bibliografía consultada. Posteriormente mediante un diseño experimental, se analizaron diferentes factores que podrían afectar la solubilidad de la celulosa en estos solventes.

4.5.1. Ensayos preliminares

Se utilizó como solvente NaOH 7 % m/m y urea 12 % m/m. Se seleccionaron las siguientes condiciones experimentales: 3 %, 5 % y 6 % de celulosa, -5 °C y -10 °C de temperatura, 15 y 45 minutos de tiempo. Las fracciones disueltas y sin disolver se separaron en las mismas condiciones que los ensayos realizados con NaOH (4000 rpm, 15 minutos, 10 °C).

En la Figura 4.33, se muestran micrografías de las fracciones disueltas junto a los valores de solubilidad de cada ensayo cuando la concentración de celulosa fue de 3 % con las combinaciones de tiempo y temperatura seleccionadas. En la Figura 4.34, se muestran los valores de solubilidad de cada ensayo cuando la concentración de celulosa fue de 5 %, la temperatura $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y las combinaciones de tiempo seleccionadas. En todos los casos las micrografías se tomaron con una magnificación total de 500 x con luz incidente.

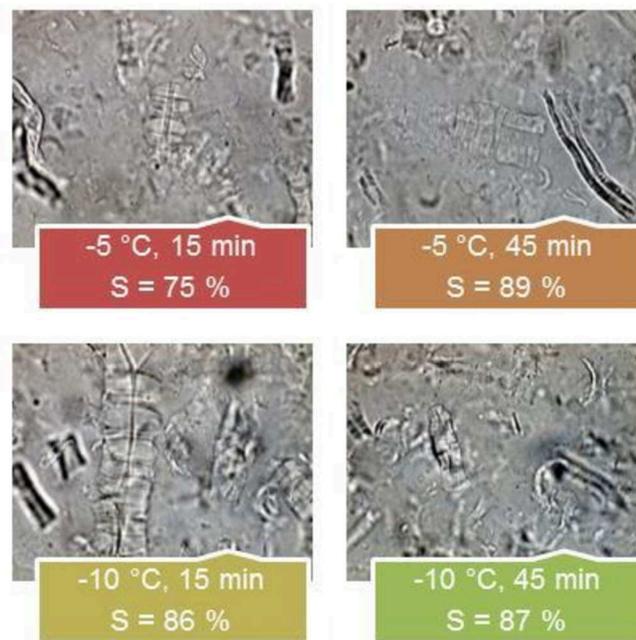


Figura 4.33. Micrografías de las disoluciones de 3 % de celulosa en NaOH/urea.

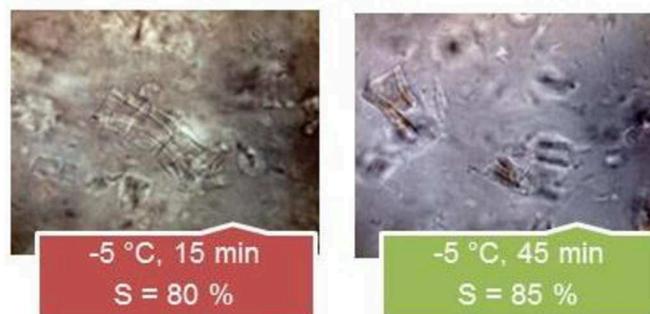


Figura 4.34. Micrografías de las disoluciones de 5 % de celulosa en NaOH/urea.

Cuando se utilizó 6 % de celulosa no se logró la disolución, formándose una masa hinchada de fibras.

Los resultados experimentales indican que con el agregado de urea es posible trabajar a concentraciones mayores de celulosa con respecto a la disolución en NaOH.

4.5.2. Análisis de las variables temperatura, concentración de celulosa y concentración de urea sobre la solubilidad

Las soluciones se llevaron a cabo mediante un diseño Box-Behnken y los factores seleccionados fueron: concentración de celulosa (C), temperatura (T) y concentración de urea (U). El tiempo de disolución se fijó en 30 minutos. En estos ensayos, las fracciones se separaron por centrifugación a 9000 rpm, durante 15 minutos y 0 °C. Los rangos de los factores a analizar se fijaron en: 4 % y 5 % de celulosa, 8 % y 12 % de urea y -10 °C y -5 °C de temperatura.

En la Tabla 4.10 se muestran las combinaciones de los tratamientos, el orden en que se hicieron los mismos, las variables de las 15 experiencias realizadas según el diseño escogido y los valores de solubilidad (S) alcanzados en cada ensayo.

Tabla 4.10. Condiciones de los diferentes ensayos de disolución en NaOH 7 % m/m y urea.

N° orden	C (%)	U (%)	T (°C)	S (%)
1	4,5	10	-7,5	84
2	4,5	12	-10	76
3	4	10	-10	83
4	5	12	-7,5	81
5	4	10	-5	81
6	4,5	10	-7,5	85
7	4,5	10	-7,5	84
8	5	10	-10	79
9	4	8	-7,5	86
10	4,5	8	-10	81
11	4	12	-7,5	80
12	5	8	-7,5	86
13	5	10	-5	87
14	4,5	8	-5	84
15	4,5	12	-5	87

En la Tabla 4.11 se muestra un resumen del análisis estadístico de los efectos de los factores estudiados sobre la solubilidad de la pulpa tratada después de haber eliminado los efectos no significativos. Se puede apreciar que la solubilidad, con un nivel de confianza del 95 %, fue influenciada significativamente por la temperatura en su término cuadrático y lineal, por la concentración de urea y por las interacciones de la temperatura con la concentración de celulosa y con la concentración de urea.

Tabla 4.11. Efectos significativos que resultaron del análisis del diseño

Efecto	Valor p ^(a)
T	0,0002
U	0,0010
C-T	0,0008
T ²	0,0063
U-T	0,0018

(a) $\alpha = 0,05$

El coeficiente de determinación R^2 , cuyo valor es 86,4 % indica que el modelo explicaría el 86,4 % de la variabilidad en la solubilidad. La ecuación de regresión fue la siguiente:

$$S (\%) = -11,3 + 15,0 \cdot C - 15,5 \cdot T + 2,2 \cdot U + 2,0 \cdot C \cdot T - 0,2 \cdot T^2 + 0,4 \cdot T \cdot U$$

No obstante, la prueba de falta de ajuste resultó significativa (valor p = 0,0109), por lo tanto, tal vez, implique considerar reformas en el modelo.

Se investigó la normalidad, la homogeneidad de varianzas y la independencia para evaluar si los supuestos del modelo se cumplen en término de los residuos.

Normalidad: la Figura 4.35 muestra que la gráfica obtenida, se asemeja a una línea recta, por lo que se puede considerar que los residuos siguen una distribución

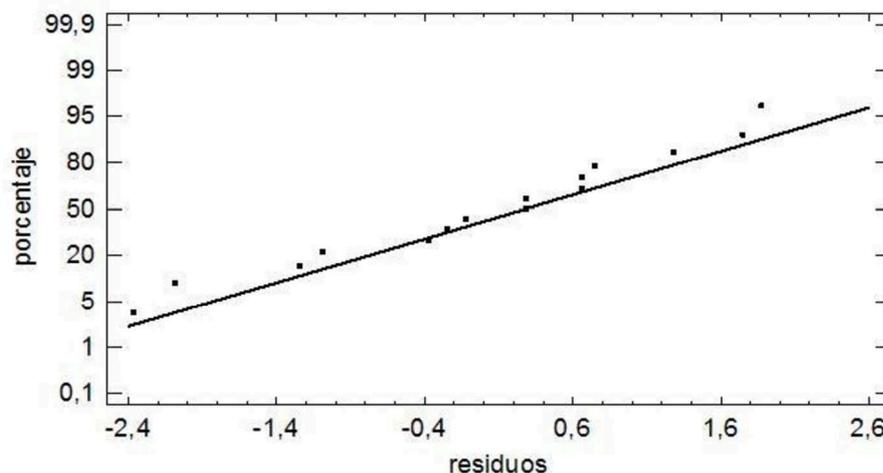


Figura 4.35. Gráfico de probabilidad normal para los residuos.

normal, si bien algunos puntos parecen alejarse.

También se efectuó la prueba de hipótesis de Shapiro Wilks. El estadístico W de Shapiro Wilks observado en la muestra resultó ser igual a 0,941589; mayor al valor $p = 0,391306$, por lo que no se rechaza la hipótesis de normalidad.

Homogeneidad de varianzas: La Figura 4.36 muestra la gráfica de los residuos en función de los valores predichos como una manera de verificar que la varianza es constante o igual en todos los tratamientos. Se observa que estos puntos se

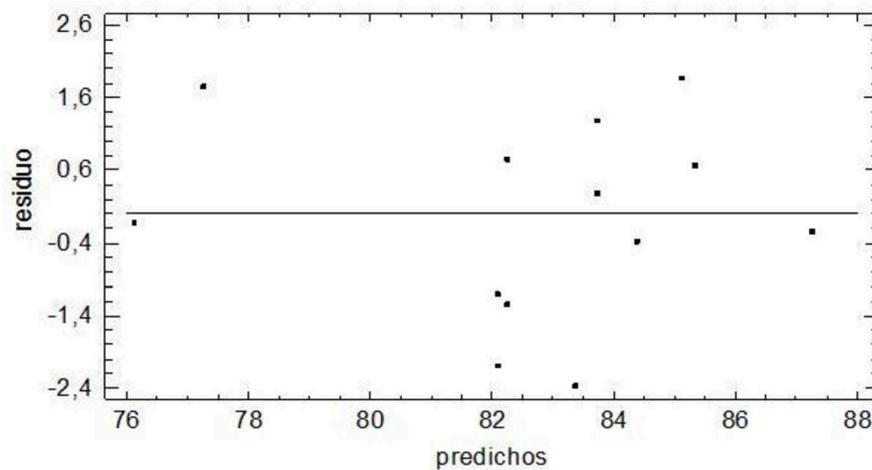


Figura 4.36. Gráfica de residuos en función de los valores predichos para la solubilidad.

distribuyen relativamente en forma aleatoria en una banda horizontal, aunque no se observa un patrón específico alguno, por lo que podría considerarse que los tratamientos tienen igual varianza.

Independencia: La suposición de independencia en los residuos se puede verificar al graficar el orden en que se recolectaron los datos y los residuos correspondientes. En la Figura 4.37 no se identifica un patrón definido por lo tanto puede considerarse que se cumple con el supuesto de independencia.

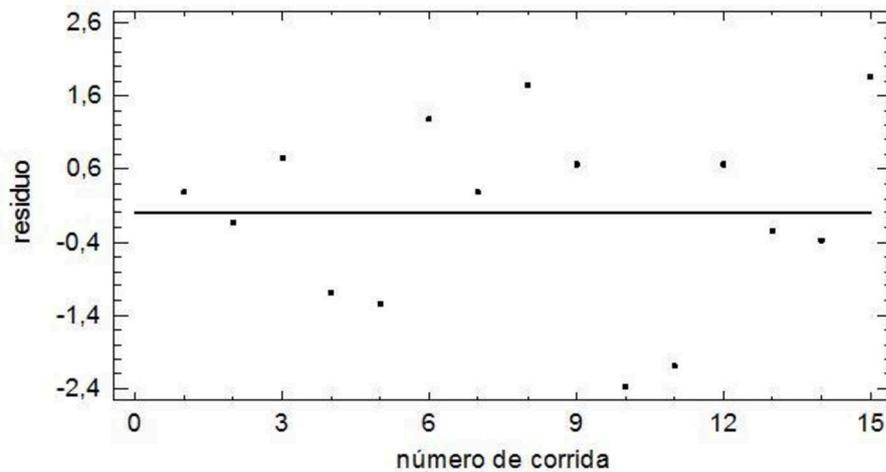


Figura 4.37. Gráfica de residuos en función del orden del experimento.

Se realizó la prueba de Durbin-Watson (DW) que permite diagnosticar la presencia de correlación de los residuales ordenados en el tiempo.

El estadístico DW resultó igual a 1,66074. De acuerdo a las tablas de este estadístico las dos cotas para 15 determinaciones, una variable y nivel de significancia de 5 %, son 1,08 y 1,36. Por lo tanto como DW resultó mayor a la segunda cota se concluye que no existe autocorrelación entre los residuos.

Si bien el ajuste del modelo no resultó óptimo, se verificaron los supuestos del mismo, por lo tanto se lo considera como una primera aproximación al estudio de las condiciones de disolución directa de la celulosa en NaOH y urea.

Se examinaron a continuación las gráficas de interacción entre los factores para interpretar la relevancia sobre los efectos principales.

La Figura 4.38 muestra la interacción entre el porcentaje de urea y la temperatura. Se observa que la solubilidad disminuye cuando la urea aumenta y se trabaja a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. En cambio se observa un leve incremento cuando la temperatura es de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

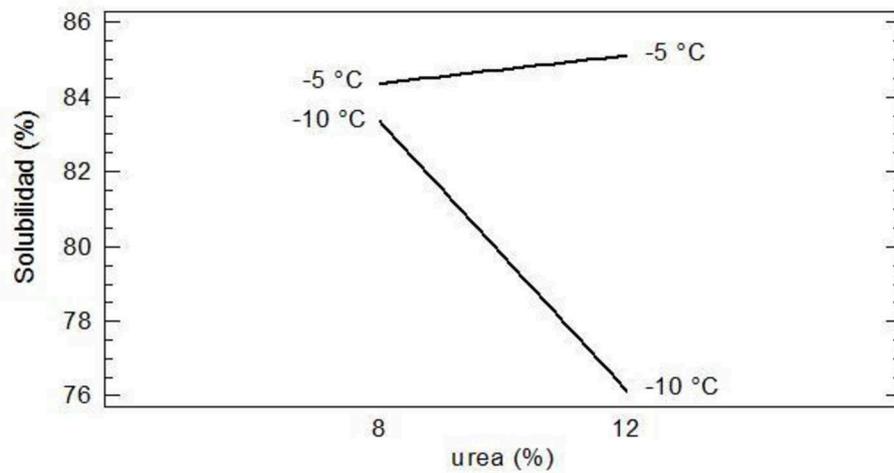


Figura 4.38. Gráfica de interacción entre los factores urea y temperatura.

La Figura 4.39 muestra la interacción entre el porcentaje de celulosa y la temperatura. Se observa que la solubilidad crece cuando aumenta la concentración de celulosa y se trabaja a -5 °C. Mientras que disminuye cuando la temperatura es de -10 °C. Este análisis demuestra que a pesar de que el efecto principal concentración de celulosa no resultó significativo, tiene gran influencia cuando

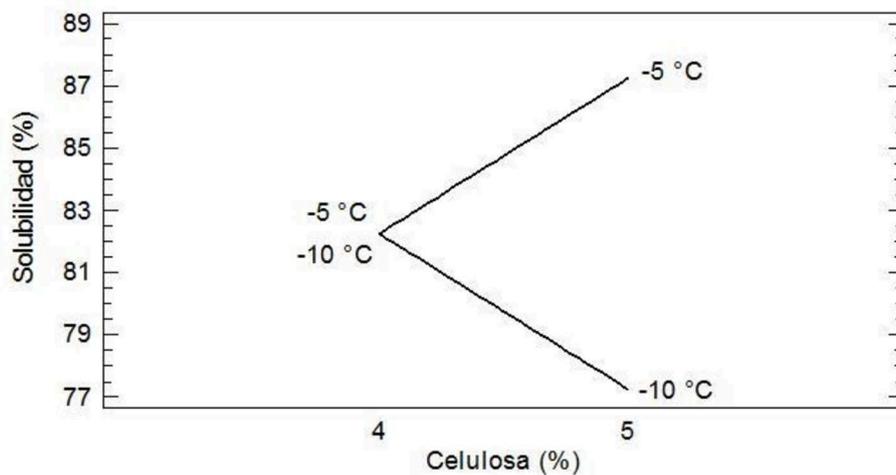


Figura 4.39. Gráfica de interacción entre los factores celulosa y temperatura.

interactúa con la temperatura.

En la superficie de respuesta de la Figura 4.40 se observa que la solubilidad aumenta hacia valores altos de concentración de celulosa y de temperatura cuando la concentración de urea es de 12 %.

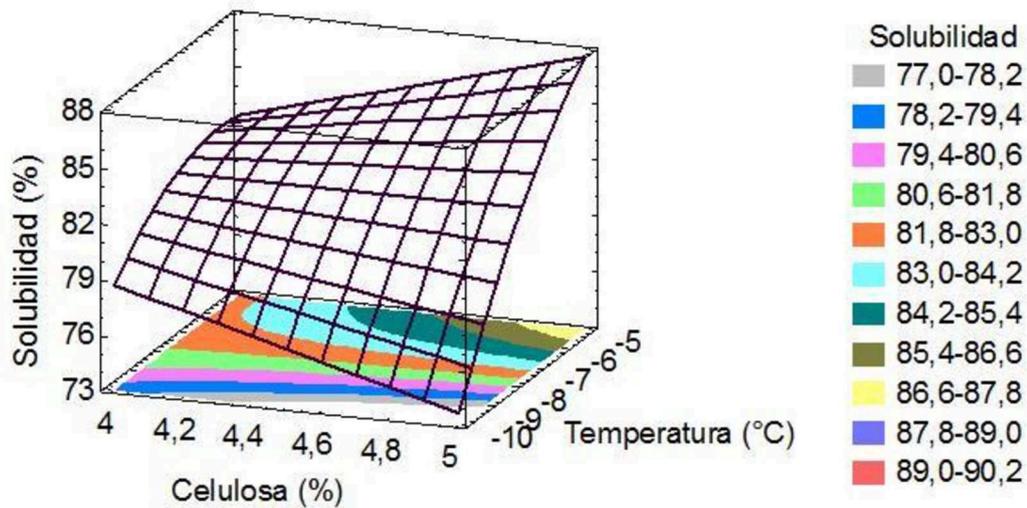


Figura 4.40. Superficie de respuesta y curvas de nivel correspondientes a la solubilidad en función de los factores celulosa y temperatura cuando el porcentaje de urea es 12 %.

En la superficie de respuesta de la Figura 4.41 se observa que para 5 % de celulosa, los valores más altos de solubilidad se obtienen a mayor temperatura y mayor concentración de urea.

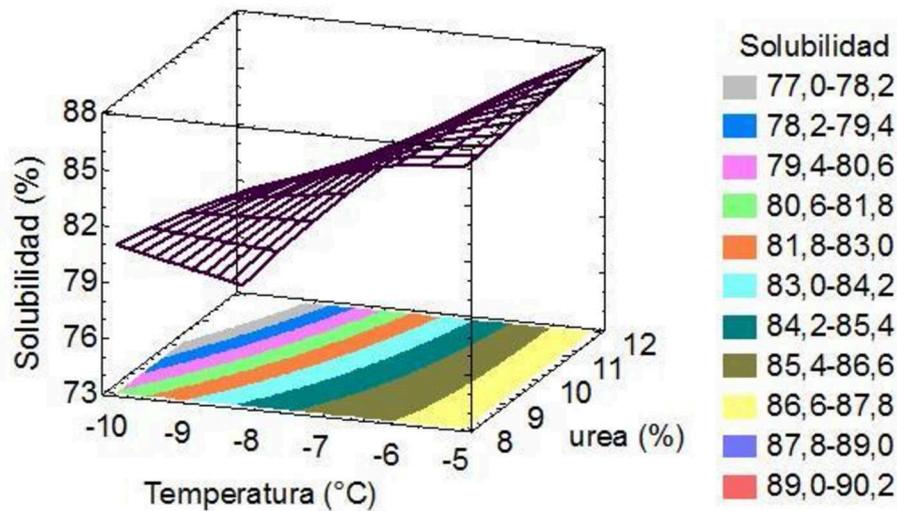


Figura 4.41. Superficie de respuesta y curvas de nivel correspondientes a la solubilidad en función de los factores urea y temperatura cuando el porcentaje de celulosa es 5 %.

En las gráficas de superficies de respuesta se puede apreciar que pueden obtenerse valores elevados de solubilidad trabajando a -5 °C y a los valores más altos de concentración de celulosa y urea elegidos.

Las interacciones entre factores que resultaron estadísticamente significativas confirman lo observado en los ensayos preliminares con respecto a que la incorporación de urea favorece la disolución de concentraciones mayores de celulosa, comparado con la disolución en NaOH.

En el Anexo 3 pueden observarse las superficies de respuesta para 8 % y 10 % de urea y para 4 % y 4,5 % de celulosa.

4.5.3. Observación de las soluciones directas con microscopía óptica

Del mismo modo que en las disoluciones en NaOH, se realizó un seguimiento mediante microscopía óptica. En las Figuras 4.42, 4.43 y 4.44 se muestra la micrografía de una de las soluciones donde se distinguen mayor cantidad de fragmentos de fibras muy hinchados, de diferentes formas y tamaños, en comparación con la disolución en NaOH. Esto podría deberse, por un lado, que el agregado de urea favoreció la disolución y por otro, la separación de las fracciones por centrifugado a 9000 rpm fue más eficaz que a 4000 rpm. Se observan además, anillos planos y muchos pedazos más pequeños que resultarían de la rotura de las fibras, de los anillos planos y de los fragmentos más grandes.

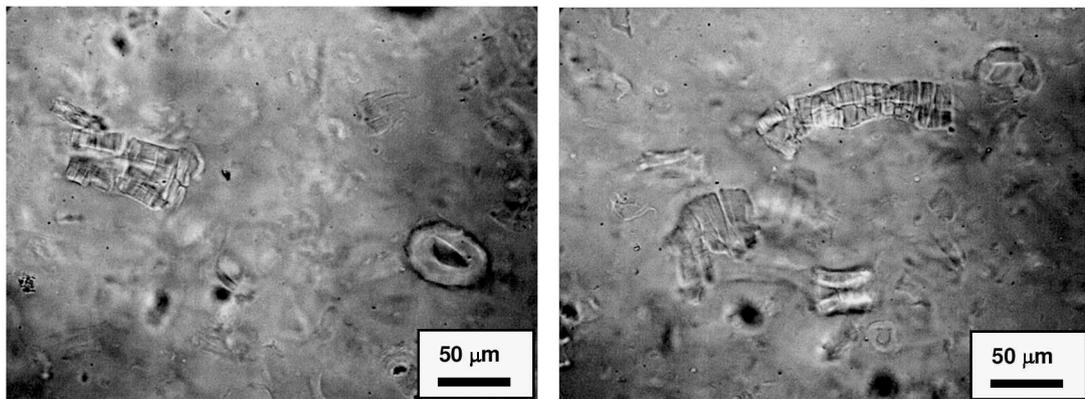


Figura 4.42. Solución de 5 % de celulosa en NaOH 7 % / urea 10 % a -5 °C (orden 13)

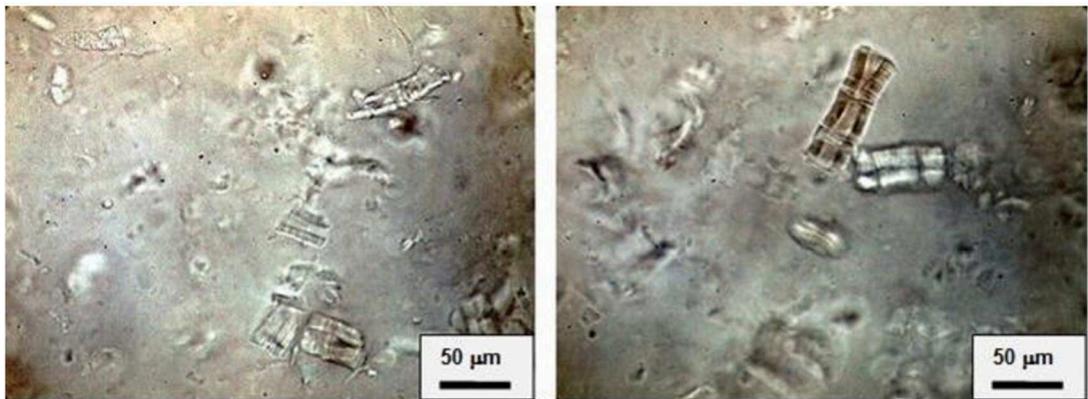


Figura 4.43. Solución de 4,5 % de celulosa en NaOH 7 % / urea 10 % a -7,5 °C (orden 6).

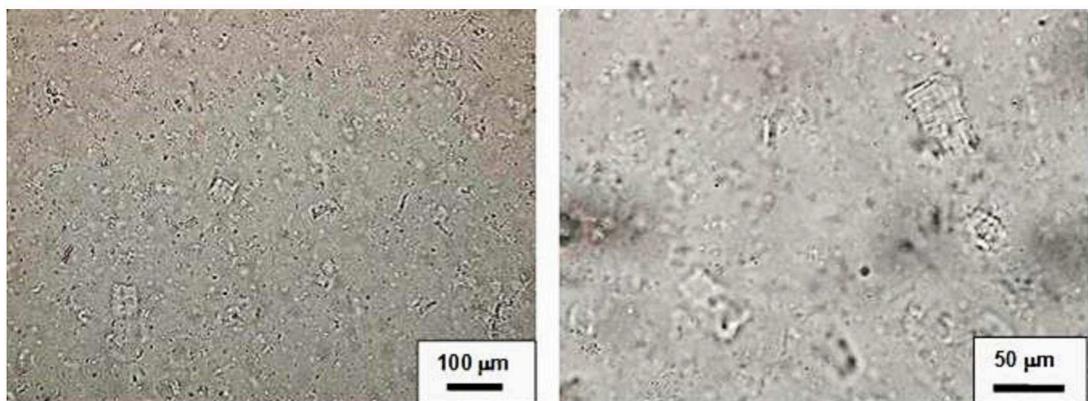


Figura 4.44. Solución de 4,5 % de celulosa en NaOH 7 % / urea 12 % a -10 °C (orden 2).

En una disolución perfecta las cadenas de celulosa deberían estar completamente separadas entre sí. De acuerdo a Schulz et al. [2000]. en la práctica, este objetivo rara vez se logra y en su lugar quedan en el disolvente grandes agregados de celulosa que no son visibles a simple vista. La celulosa y sus derivados en general, forman soluciones molecularmente dispersas.

Las micrografías muestran que las fracciones consideradas como disueltas en realidad son sistemas dispersos formados por la suspensión de fibras muy hinchadas y fragmentadas. El análisis del diseño experimental sugiere que la urea favoreció la disolución de la pulpa pre-tratada, permitiendo la utilización de mayor cantidad de celulosa en la preparación de estas soluciones, sin que gelifiquen rápidamente contribuyendo, de este modo, a su estabilidad en el tiempo.

Precisamente, una característica de las soluciones de celulosa en estos sistemas de solventes simples es que gelifican fácilmente porque son inestables y sensibles a la

temperatura, concentración de celulosa y tiempo de almacenamiento. Esto constituye una de las principales restricciones que dificultarían la utilización a nivel industrial de estos sistemas. Sin embargo, presentan la ventaja de la utilización de solventes denominados “verdes”, los cuales no producen emanaciones de compuestos tóxicos y con subproductos que se pueden separar fácilmente y reciclar para ser reutilizados. Por lo tanto, esta vía es una de las llamadas actualmente “Tecnologías verdes”, ya que es fácil de reciclar y no resulta contaminante [Luo y Zhang, 2010] [Zhou y Zhang, 2000] [Zhang et al., 2002].

En este trabajo se ha verificado que la aplicación de pre-tratamientos mecánicos y enzimáticos a la pulpa para disolver produjo dos efectos muy importantes que favorecieron la solubilidad posterior en los solventes alcalinos utilizados: descenso del grado de polimerización e incremento de la accesibilidad corroborado por el test de solubilidad en álcali a baja temperatura.

En la actualidad, el consenso es que ni el peso molecular ni la cristalinidad determinan completamente la solubilidad de celulosa. En algunos trabajos se discute la morfología de la fibra como posible factor determinante para la solubilidad [Le Moigne y Navard, 2010], otros sostienen que el DP y la composición de los carbohidratos serían los únicos parámetros que influyen, en forma significativa, la solubilidad de las fibras [Kihlman et al., 2012].

Varios autores indicaron que la disolución a baja temperatura es un proceso de auto-ensamblaje dinámico entre los disolventes que poseen moléculas pequeñas (NaOH, urea y agua) y las macromoléculas de celulosa formando un complejo de inclusión. La formación de este complejo reduce la auto-asociación de las moléculas de celulosa, lo que lleva al aumento de la solubilidad y estabilidad de la solución [Liebert, 2010] [Lue y Zhang, 2010] [Luo y Zhang, 2010] [Qin et al., 2013]. Tal efecto estabilizador puede ser consecuencia de la acción de la urea que impediría la asociación mutua hidrofóbica de la celulosa. Esto contribuye a apoyar la hipótesis que se debate actualmente, que sugiere que la insolubilidad de la celulosa se debe a su hidrofobicidad (“hipótesis Lindman”). Glasser et al. [2012] afirman que el comportamiento y las propiedades de la celulosa se ven influenciadas de manera significativa por su carácter hidrófobo y anfifílico. Para Lindman et al. [2010] el comportamiento de un sistema complejo se debe a un equilibrio entre diferentes

interacciones intermoleculares, en este caso deben considerarse, el enlace puente de hidrógeno, las fuerzas de Van der Waals y las interacciones hidrofóbicas. Sin embargo, en el campo de celulosa, la discusión se ha centrado en el enlace puente de hidrógeno como el factor que relaciona a la celulosa con su baja solubilidad en agua. Lindman y colaboradores sostienen que si la anfifilicidad de la celulosa es significativa, y las interacciones hidrófobas son importantes, se puede predecir que la solubilidad aumentaría en disolventes que también son anfifílicos, tales como los líquidos iónicos y NMMO. Además mencionan que cosolutos como la urea y sus derivados y el polietilenglicol, que tienen tendencia a debilitar las interacciones hidrofóbicas, favorecerían la solubilidad acuosa de celulosa mediante la reducción de la viscosidad, mejorando la estabilidad térmica del sistema (retraso de la gelificación) [Lindman et al., 2010] [Medronho et al., 2012].

En este trabajo, con la incorporación de urea, se alcanzaron niveles de solubilidad de celulosa mayores al 80 %, prácticamente en todas las condiciones experimentales. Empleando 12 % de urea, 4,5 - 5 % de celulosa y la mayor temperatura de trabajo se alcanzaron los valores más altos de solubilidad, del orden de 87 %. La presencia de urea permitió preparar soluciones de 5 % de celulosa más estables, sin que se observe la formación de gel, como ocurrió con las soluciones sólo con NaOH. A partir de estas soluciones se realizaron pruebas para la obtención de diferentes productos regenerados, en especial esponjas que se compararon con las correspondientes a partir de viscosa.

PARTE C: Estudio reológico de las soluciones de celulosa.

4.6. Caracterización reológica

El comportamiento reológico de las diferentes soluciones se evaluó a través de parámetros reométricos y a partir de la interpretación de los mismos se intentó deducir la microestructura de las macromoléculas que forman estas soluciones.

Los dispositivos diseñados y mostrados en el Capítulo 3, que operan bajo flujo de corte, permitieron obtener la función reométrica $\eta(\dot{\gamma})$ en un amplio rango de

velocidades de corte y calcular los diferentes parámetros reológicos de distintos modelos a partir de la variación de la altura del fluido.

4.6.1. Soluciones de viscosa

La viscosidad de corte η en función de la velocidad de corte $\dot{\gamma}$ a 20 °C de las viscosas se estudió con los viscosímetros gravitatorios descritos en el Capítulo 3. Se analizó el comportamiento reológico de la viscosa de referencia y de las soluciones de viscosa cuyas características se muestran en las Tablas 4.7 y 4.8.

Las viscosas preparadas con pulpa tratada mecánica y enzimáticamente, con etapa de envejecimiento y dosajes de 25 % y 15 % de CS₂ (VRC9-CE25 y VRC9-CE15) se evaluaron con el viscosímetro A, las demás soluciones se analizaron con el viscosímetro B. La adecuación de cada viscosímetro a las distintas soluciones estudiadas está relacionada al cumplimiento de ciertos requisitos experimentales como el flujo continuo a la salida del capilar.

En primer lugar se investigaron las propiedades de flujo de la viscosa de referencia V. La Figura 4.45 muestra la respuesta η en función de $\dot{\gamma}$ para esta solución. Los datos experimentales se ajustaron con el modelo de la ley de potencia cuyo comportamiento de flujo puede ser descrito mediante la expresión $\eta = K (\dot{\gamma})^{n-1}$. El coeficiente de correlación fue $R^2 \approx 0,952$ y se obtuvo $n \approx 0,973$ y $K \approx 1,727 \text{ Pa s}^n$. Si bien el valor de R^2 es aceptable, se puede ver en la Figura 4.46 que este modelo cruza dos veces la línea de datos experimentales indicando la inconsistencia del modelo. Además el valor de n es relativamente alto.

Se realizó, entonces, el ajuste de los datos experimentales con el modelo de Bingham cuya expresión está dada por $\eta = \eta_p + \tau_y (\dot{\gamma})^{-1}$. Para este modelo el coeficiente de correlación fue $R^2 \approx 1$, indicando un excelente ajuste como puede observarse en la Figura 4.45.

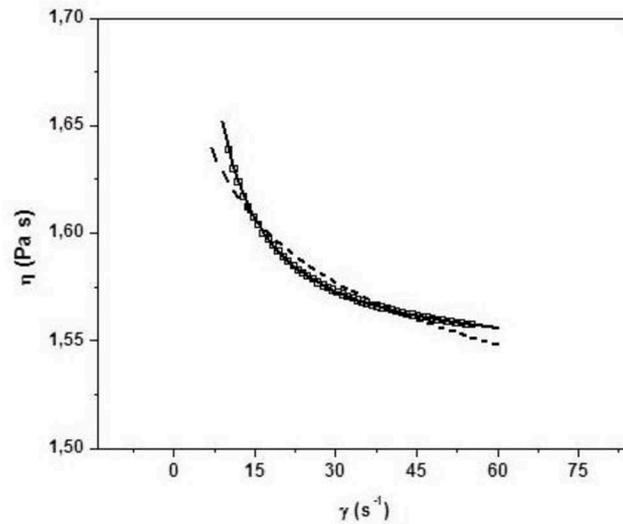


Figura 4.45. Viscosidad de corte en función de la velocidad de corte para la viscosa V. La línea continua representa el ajuste de Bingham y la línea de puntos representa el ajuste de la ley de potencia.

Esto indica que la viscosa de referencia con una concentración de celulosa de 6 % a 20 °C puede ser caracterizada por dos parámetros reológicos: la viscosidad plástica η_p y la tensión de corte τ_y .

La Figura 4.46 muestra la evolución de la viscosidad de corte η como función de la velocidad de corte $\dot{\gamma}$ tanto para la viscosa de referencia como las cuatro viscosas sin la etapa de envejecimiento. La Tabla 4.12 muestra los parámetros reológicos de las viscosas.

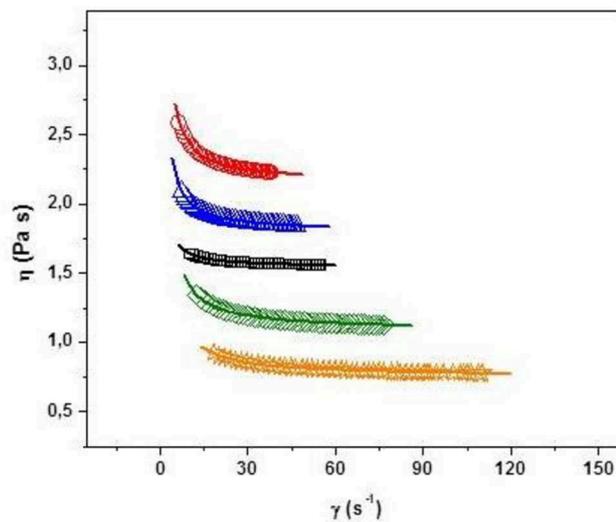


Figura 4.46. Viscosidad de corte en función de la velocidad de corte para las viscosas: \circ VC9-SE25, \triangle VC9-SE15, \square V, \diamond VRC9-SE25, \star VRC9-SE15. La línea continua representa el ajuste de Bingham.

Tabla 4.12. Parámetros reológicos y DP_v de viscosas que excluyen la etapa de envejecimiento, comparadas con V.

VISCOSA	DP_v	η_p (Pa s)	τ_y (Pa)
VC9-SE25	607	2,152	2,830
VC9-SE15	597	1,798	2,133
V	519	1,539	1,016
VRC9-SE25	533	1,078	3,320
VRC9-SE15	475	0,748	3,105

Considerando los resultados de estas viscosas, se verificó que cuando el DP_v es mayor, la viscosidad de corte (η_p) aumenta (Tabla 4.12). Las viscosas sin envejecer y con tratamiento enzimático (VC9-SE25 y VC9-SE15) presentaron mayores valores de viscosidad de corte (η_p) que la viscosa de referencia (V). Puede inferirse para estas muestras, que el envejecimiento es más efectivo que el tratamiento enzimático en cuanto a la modificación del DP_v y por ende de η_p .

En cambio con la incorporación de la etapa de refino al tratamiento enzimático, se favoreció el descenso del DP_v lográndose valores cercanos al de la viscosa de referencia. No obstante, las viscosas VRC9-SE25 y VRC9-SE15 presentaron menor viscosidad de corte (η_p) que la referencia, esto se podría deber a la menor concentración de celulosa (< 6 %) presente en estas soluciones (Tablas 4.7 y 4.8).

La Figura 4.47 muestra la evolución de la viscosidad de corte η como función de la velocidad de corte $\dot{\gamma}$ de las cuatro viscosas con etapa de envejecimiento. El ajuste de estos datos experimentales con el modelo de Bingham (línea continua en la gráfica) generó en todos los casos un coeficiente de correlación $R^2 \approx 1$, al igual que la viscosa de referencia.

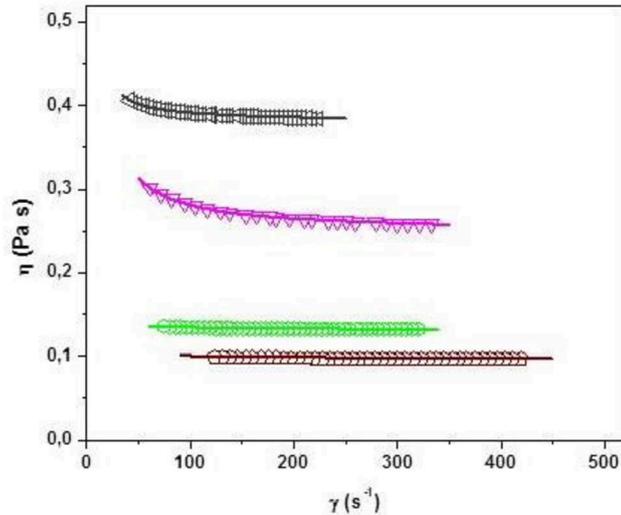


Figura 4.47. Viscosidad de corte en función de la velocidad de corte para las viscosas: \triangleleft VC9-CE25, ∇ VC9-CE15, \triangleleft VRC9-CE25, \triangleleft VRC9-CE15. La línea continua representa el ajuste de Bingham.

En la Tabla 4.13 se muestran los parámetros reológicos tanto para la viscosa de referencia como las viscosas con etapa de envejecimiento. Los valores de la DP_v para todas estas viscosas con pre-tratamientos resultaron más bajos que la viscosa de referencia.

Tabla 4.13. Parámetros reológicos y DP_v de viscosas que incluyen la etapa de envejecimiento, comparadas con V.

VISCOSA	DP_v	η_p (Pa s)	τ_y (Pa)
V	519	1,539	1,016
VC9-CE25	395	0,380	1,091
VC9-CE15	332	0,248	3,266
VRC9-CE25	320	0,130	0,331
VRC9-CE15	310	0,096	0,363

En estos casos, con la inclusión de la etapa de envejecimiento, se verificó en todas las viscosas la disminución del DP_v respecto de la referencia. Se observa que el descenso fue aproximadamente del 40 % para las viscosas preparadas con la pulpa pre-tratada mecánica y enzimáticamente.

En la Figura 4.47 se ve claramente que las viscosas preparadas con las pulpas pre-tratadas, que incluyeron la etapa de envejecimiento, resultaron todas con menor η_p que la referencia como consecuencia de sus menores DP_v , siendo VRC9-CE15 la que presenta el valor más bajo.

Por su parte, con respecto al efecto del dosaje de CS_2 , para los mismos pasos de preparación de las muestras, se observó que las viscosas con menor dosaje presentan menores valores de viscosidad plástica, precisamente porque poseen menores DP_v .

De este modo, por ejemplo, VC9-CE15 tiene un DP_v de 332 y η_p de 0,248; mientras que VC9-CE25 tiene un DP_v de 395 y η_p de 0,380. O bien VRC9-SE15 que presentó un DP_v de 475 y η_p de 0,748 en comparación con VRC9-SE25 que presentó un DP_v de 533 y η_p de 1,078.

El modelo de Bingham se aplica generalmente en soluciones del tipo suspensión, las cuales pueden estar constituidas idealmente por partículas con configuraciones moleculares esféricas. Los resultados 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 CS_2 con contra iones Na^+ , sumando a ello el agua ligada vía enlaces del tipo puente hidrógeno. En la Figura 4.48 se esquematiza la posible estructura molecular de las cadenas de celulosa presentes en la solución de viscosa como un dominio cadena-partícula esférica.

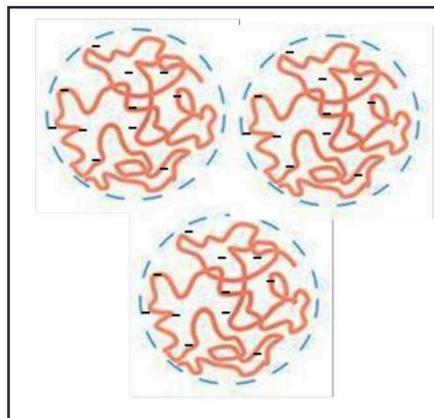


Figura 4.48 Dominio cadena-partícula presente en la solución de viscosa.

Taitt et al. [1950] encontraron, de acuerdo a sus datos experimentales, que la estructura molecular de la solución de viscosa no se ajustaba adecuadamente al tipo de estructura “*rods*” (bastones) sino que era mejor una estructura de cadena semejante a una “*random coil*” con simetría esférica.

4.6.2. Soluciones de celulosa en solventes acuosos alcalinos

a) Disolución en NaOH 8 % m/m

La solución de celulosa se preparó con la pulpa SR-C9 ($DP_v = 644$) en un baño termostático a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min y 1000 rpm de agitación. Las fracciones disueltas y sin disolver se separaron por centrifugación a 9000 rpm. La solubilidad alcanzó un valor de 79 % y el contenido de celulosa fue de 4 %. En la Figura 4.49 se observa una micrografía adquirida mediante microscopía óptica con una magnificación total de 200 X.

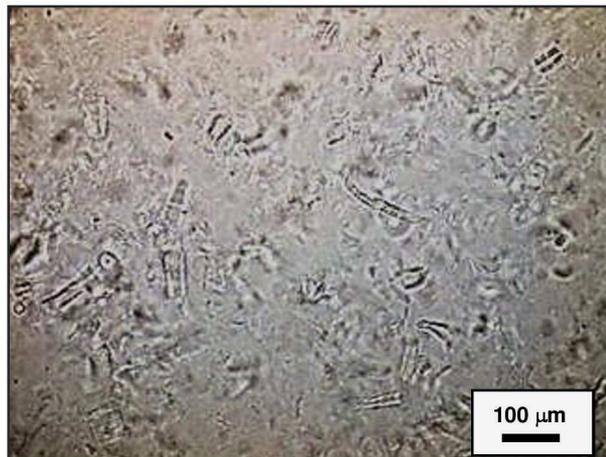


Figura 4.49. Micrografía de la solución de celulosa en NaOH 8 % m/m.

La solución se evaluó reométricamente utilizando el viscosímetro B y la temperatura se fijó en $6\text{ }^\circ\text{C}$.

La Figura 4.50 muestra la respuesta η en función de $\dot{\gamma}$ para esta solución. De la misma manera que la solución de viscosa, los datos experimentales se ajustaron en primer lugar con el modelo de *power-law*. El coeficiente de correlación fue $R^2 \approx 0,969$ y se obtuvo un $n \approx 0,881$ y $K \approx 1,796\text{ Pa s}^n$. Si bien el valor de R^2 es aceptable, se puede ver en la Figura 4.50 que este modelo también cruza dos veces

la línea de datos experimentales indicando la inconsistencia del modelo y además el valor de n es relativamente alto.

Se realizó, entonces, el ajuste de los datos experimentales con el modelo de Bingham. Este ajuste generó un coeficiente de correlación $R^2 \approx 1$. Esto indica que la solución de celulosa en NaOH 8 % m/m, con una concentración de celulosa de 4 % a 6 °C puede ser caracterizada por η_p y τ_y .

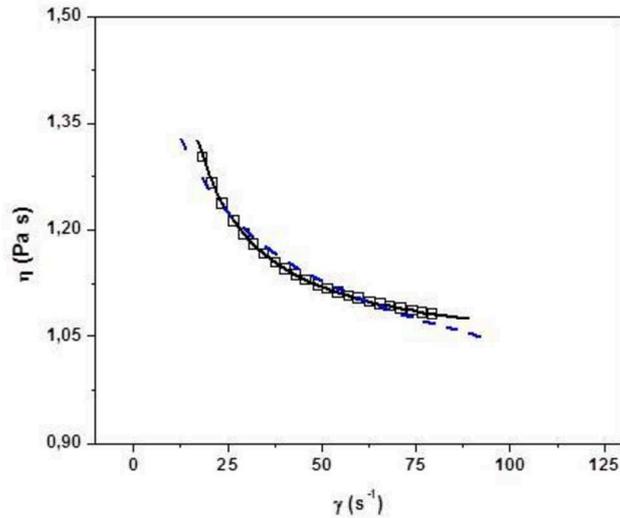


Figura 4.50. Viscosidad de corte en función de la velocidad de corte de la solución de celulosa en NaOH. La línea continua es el ajuste del modelo de Bingham y la línea de puntos representa el ajuste del modelo de *power-law*.

La Tabla 4.14 muestra los valores alcanzados por estos parámetros.

Tabla 4.14. Parámetros reológicos y DP_v de la solución de celulosa en NaOH.

DP_v	η_p (Pa s)	τ_y (Pa)
342	1,0152	5,262

b) Disolución en NaOH 7 % m/m / urea 12 % m/m

La solución de celulosa se preparó con pulpa SR-C9 ($DP_v = 630$) en un baño termostático a -5 °C durante 30 min y 1000 rpm de agitación. Las fracciones

disuelta y sin disolver se separaron por centrifugación a 9000 rpm. La solubilidad alcanzó un valor de 80 % y el contenido de celulosa fue de 5 %. En la Figura 4.51 se observa una micrografía adquirida mediante microscopía óptica con una magnificación total de 200 X.

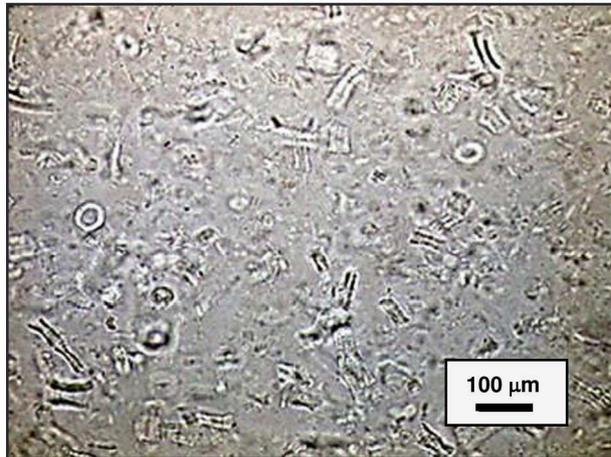


Figura 4.51. Micrografía de la solución de celulosa en NaOH/urea.

La solución se evaluó reométricamente utilizando el viscosímetro B y la temperatura se fijó en 6 °C.

La Figura 4.52 muestra la respuesta η vs $\dot{\gamma}$ de la solución de celulosa estudiada. En primera instancia, los datos experimentales se ajustaron evaluando el modelo de *power-law*. El coeficiente de correlación fue $R^2 \approx 0,998$ y se obtuvo un $n \approx 0,9078$ y $K \approx 5,1074 \text{ Pa s}^n$. El valor de R^2 es muy bueno, sin embargo el valor de n sigue siendo alto.

Se realizó, entonces, el ajuste de los datos experimentales con el modelo de Bingham. Este ajuste generó un coeficiente de correlación $R^2 \approx 1$. Esto indica que la solución de celulosa en NaOH 7 % m/m / urea 12 % m/m, con una concentración de celulosa de 5 % a 6 °C puede ser caracterizada por los parámetros reológicos η_p y τ_y .

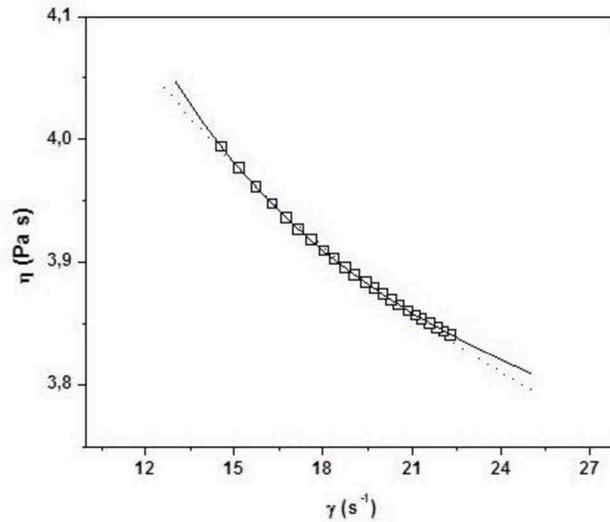


Figura 4.52 .Viscosidad de corte en función de la velocidad de corte de la solución de celulosa en NaOH/urea. La línea continua es el ajuste del modelo de Bingham y la línea de puntos representa el ajuste del modelo de *power-law*.

La Tabla 4.15 muestra los resultados alcanzados de los parámetros reológicos η_p y τ_y .

Tabla 4.15. Parámetros reológicos y DP_v de la solución de celulosa en NaOH/urea.

DP_v	η_p (Pa s)	τ_y (Pa)
430	3,5508	6,4626

En el análisis que se realizó de las disoluciones directas de celulosa en solventes acuosos alcalinos, se concluyó que las fracciones disueltas estudiadas son suspensiones de fragmentos de fibras muy hinchadas. Este comportamiento puede observarse claramente en las Figuras 4.49 y 4.51.

Los estudios reológicos mostraron que las soluciones directas analizadas pueden ser caracterizadas por los parámetros reológicos η_p y τ_y , correspondientes al modelo de Bingham, indicando la existencia de una microestructura discreta del tipo “suspensión” diferente a la que se encuentra en la mayoría de las soluciones macromoleculares.

PARTE D: Preparación de productos regenerados de celulosa.

Como se mostró en las secciones anteriores, los pre-tratamientos mecánico y enzimáticos realizados aumentaron la accesibilidad y reactividad de la pulpa para disolver. Esto permitió preparar viscosas con menor dosaje de CS₂ y también simplificar el proceso de obtención eliminando la etapa de envejecimiento. Asimismo el descenso verificado en el DP_v favoreció la disolución directa de la celulosa en mezcla de solventes simples. Por consiguiente, con las diferentes soluciones de celulosa se prepararon dos clases de productos regenerados: esponjas y esferas de celulosa.

4.7. Esponjas de celulosa

4.7.1. Ensayos preliminares con solución de viscosa

En general, las esponjas tradicionales de celulosa se producen mezclando una solución de viscosa, con fibras de refuerzo (FR) y el agregado de cristales de una sal como material formador de poros.

La puesta a punto de la metodología de preparación de esponjas involucró diferentes etapas en el trabajo experimental hasta definir una metodología de preparación de las mismas. Esto comprendió la evaluación de diversas patentes y tesis que se tomaron como base para ello.

Se realizaron los primeros ensayos basados en la U.S. Patent 3131076 donde se mencionaban, en forma general, los parámetros constituyentes de la preparación de esponjas, citando entre ellos que la viscosa debe tener entre 5-9 % de celulosa, puede usarse recién preparada o madura, con un DS entre 0,2 y 0,5 y con agregado de Na₂SO₄·10 H₂O como formador de poros. Además que las FR (algodón o pulpa de madera) deben tener un DP superior a 1100, para evitar su disolución en álcali [Richardson y Bohnhoff, 1964].

En este trabajo se adoptó como FR, fibras de linters de algodón con un DP_v de 1349 que se trataron con NaOH 9 % m/v. La solución de viscosa se mezcló con las FR y por último se agregó la sal. La mezcla se homogeneizó y se distribuyó en moldes que se calentaron en un baño de aceite de silicona a 70 °C. Se realizaron diferentes pruebas, variando los porcentajes de los componentes y los tiempos de calentamiento. Estos ensayos no resultaron satisfactorios.

Se introdujeron cambios basados en el trabajo de Coda [2005] y en US Patent 3382303 [Stieg, 1968]. En las siguientes pruebas, los moldes con la mezcla se colocaron en un baño de coagulación precalentado a 45 °C durante 15 minutos y luego se realizó una rampa de temperatura durante 90 minutos hasta alcanzar 95 °C y se continuó durante 90 minutos a temperatura constante. A partir de algunas de estas pruebas se obtuvieron esponjas, que se lavaron con abundante agua destilada y se conservaron húmedas. En la Figura 4.53 se muestran las primeras esponjas logradas a partir de una mezcla de 29 % de viscosa, 0,4 % de FR de linters de algodón y 67 % de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.



Figura 4.53. Esponjas de celulosa

Sobre la base de las consideraciones anteriores, se analizó la metodología propuesta por Egal [2006] de modo de introducir cambios que mejoren la formación de las mismas. La viscosa se mezcló con las FR hinchadas y se agitó durante 1 hora. Luego se añadieron los cristales de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ en una cantidad igual a 3 veces la masa total del sistema FR + viscosa. La adición de cristales de esta sal permite formar la estructura porosa de las esponjas después de la regeneración de la celulosa y la eliminación de los cristales por fusión. La mezcla se dispuso en un molde de acero inoxidable especialmente diseñado, que se colocó en un baño termostático a una temperatura inicial, en algunas experiencias de 25 °C y en otras de 45 °C. Luego se realizó una rampa de temperatura hasta alcanzar 85 o 90 °C. Las muestras se lavaron con agua caliente y se conservaron en agua destilada.

En la Tabla 4.16 se muestran las condiciones experimentales de algunos ensayos realizados aplicando esta metodología, donde se observa la composición de la

mezcla empleada para realizar la esponja y las características del baño de coagulación. En todos los casos se obtuvieron esponjas celulósicas.

Tabla 4.16. Condiciones experimentales de los ensayos.

Composición de la mezcla			Baño de coagulación		
FR (%)	Viscosa (%)	Sal (%)	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	Tiempo _{total} (h)
0,5	24,4	74,6	25	90	3
0,6	24,0	74,8		90	3
0,5	24,2	74,7		85	3
0,5	24,1	74,8		85	3
0,5	23,7	75,2		90	4
0,6	24,1	74,7	45	85	3
0,6	24,4	74,5		85	3
0,5	24,1	74,8		85	4

Los resultados alcanzados a partir de estos ensayos preliminares permitieron adoptar la metodología de preparación de esponjas utilizando solución de viscosa, como se describe en el Capítulo 3.

Con respecto a las esponjas preparadas con solución directa en mezcla de NaOH y urea, la metodología adoptada es diferente, y fue descrita también en el Capítulo 3.

4.7.2. Preparación y caracterización de esponjas de celulosa

Las esponjas de celulosa se prepararon a partir de soluciones de viscosas y solución de celulosa en mezcla de NaOH y urea. Diferentes parámetros de procesamiento se evaluaron, tales como tipo de pulpa, distinta preparación de viscosas, grado de maduración en viscosa, baño de regeneración y su influencia sobre las propiedades finales de los productos. La Tabla 4.17 muestra la nomenclatura y caracterización química de las soluciones de viscosa utilizadas en la preparación de las esponjas de celulosa.

Tabla 4.17. Caracterización química de las viscosas y nomenclatura de las esponjas preparadas.

Viscosa	Celulosa (%)	Álcali _{total} (%)	Sulfuro _{total} (%)	DS	$[\eta]^{(a)}$ (mL/g)	$DP_v^{(a)}$	IS (%)	Esponjas
V1	5,4	7,3	3,04	0,59	188	447	10	(A)(B)(C) ^{#1} (D)(E)(F) ^{#2}
V2	5,9	7,5	2,96	0,49	200	477	7	(G)(H)(I) ^{#2}
V3	5,7	7,4	2,13	0,49	246	586	5	(J)(K)(L) ^{#2}
V4	5,4	9,1	1,51	0,40	244	581	8	(M)(N)(Ñ) ^{#2}

(a) Film de celulosa regenerada, #1 baño de regeneración H₂O, #2 baño de regeneración H₂SO₄.

Con la metodología de referencia se prepararon, con pulpa Solucell, dos viscosas denominadas **V1** y **V2**. A partir de V1 se prepararon seis esponjas y con ellas se analizaron dos formas de regeneración de la celulosa, en H₂O destilada a 80 °C, obteniéndose las esponjas **A**, **B** y **C**; y en H₂SO₄ 3 % m/m a 50 °C, obteniéndose las esponjas **D**, **E** y **F**. El índice de sal (IS) de V1 al momento de preparar las seis esponjas fue igual a 10 %.

Se prepararon esponjas con la viscosa V2 con IS igual a 7 % con la finalidad de analizar la influencia del grado de madurez de la misma y se regeneraron en ácido, nombradas como **G**, **H** e **I**.

La viscosa **V3** se preparó con la pulpa tratada enzimáticamente (S-C9), con un dosaje de CS₂ de 25 % y sin la etapa de envejecimiento. El IS al momento de elaborar las esponjas fue de 5 % y se obtuvieron las muestras **J**, **K** y **L**.

Además, considerando que las viscosas preparadas con menor dosaje de CS₂ resultaron con similares características, la viscosa **V4** se preparó en las mismas condiciones que **V3**, pero con 15 % de CS₂. En este caso el IS alcanzó el valor de 8 % y se obtuvieron las esponjas **M**, **N** y **Ñ**.

Las esponjas preparadas con V3 y V4 se regeneraron en baño de ácido sulfúrico.

Por otra parte, se preparó una esponja, denominada **DD**, utilizando solución directa de celulosa en NaOH 7 % m/m y urea 10 % m/m, cuya concentración de celulosa fue de 4,2 %.

En la Figura 4.54 pueden observarse muestras de esponjas obtenidas con ambas soluciones.

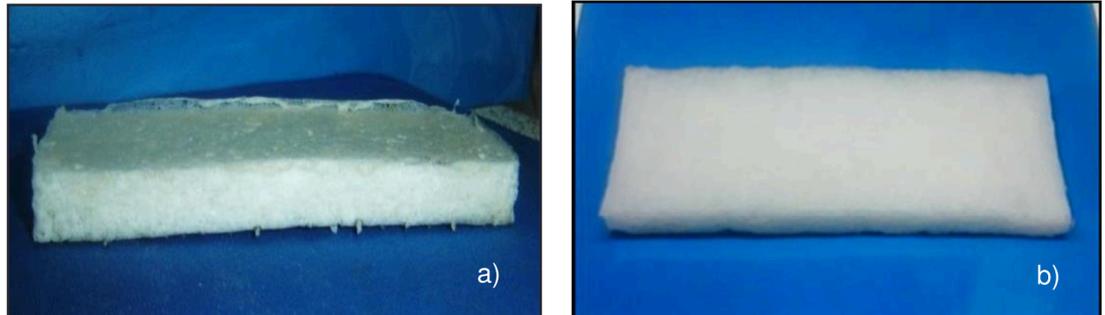


Figura 4.54. Esponjas preparadas a) con solución de viscosa b) con solución directa de celulosa.

En la Figura 4.55 se comparan los difractogramas de rayos X de una esponja preparada con solución de viscosa con el correspondiente a la pulpa Solucell. Se observan los picos característicos de Celulosa II en los ángulos 2θ igual a $21,7^\circ$; $19,8^\circ$ y $11,6^\circ$. Por lo tanto, confirma el tipo de estructura cristalina característico de un producto de celulosa regenerada. Cabe recordar que el patrón de difracción para Celulosa I, presenta picos en los ángulos $14,8^\circ$, $16,3^\circ$, $22,5^\circ$ y $34,6^\circ$. La zona desordenada se encuentra entre 18° y 19° [Moharram y Mahmoud, 2007] [Cao y Tan, 2004] [Bolio-López et al., 2011] [Chen y Yokochi, 2000].

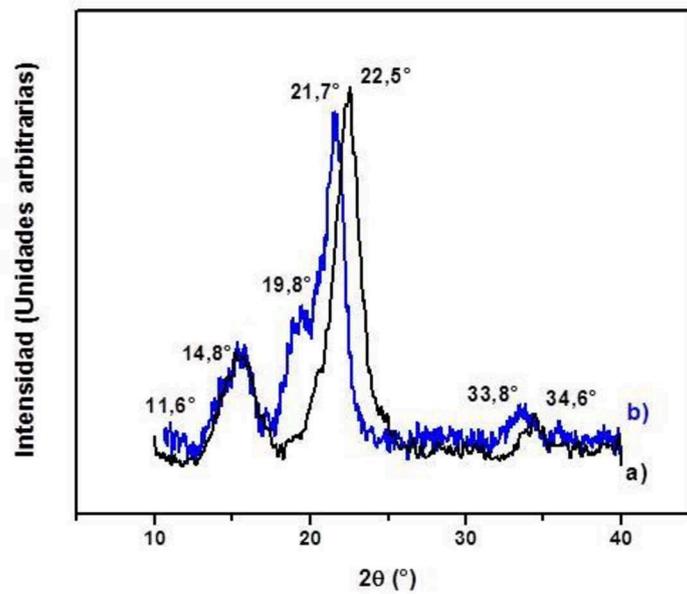


Figura 4.55. Diffractogramas: a) pulpa Solucell
b) Esponja de celulosa.

Las esponjas de celulosa pueden ser consideradas como una clase de materiales denominados sólidos celulares, que consiste de un conjunto de celdas (o células) unidas y ensambladas que poseen bordes o superficies sólidas. En la Figura 4.56 (a) puede observarse la micrografía obtenida mediante ESEM de una de las muestras de esponja de celulosa preparada con solución de viscosa, donde se observan las celdas abiertas que la conforman. En la misma figura se compara con dos materiales celulares, como son el hueso esponjoso (b) y la espuma de poliuretano (c).

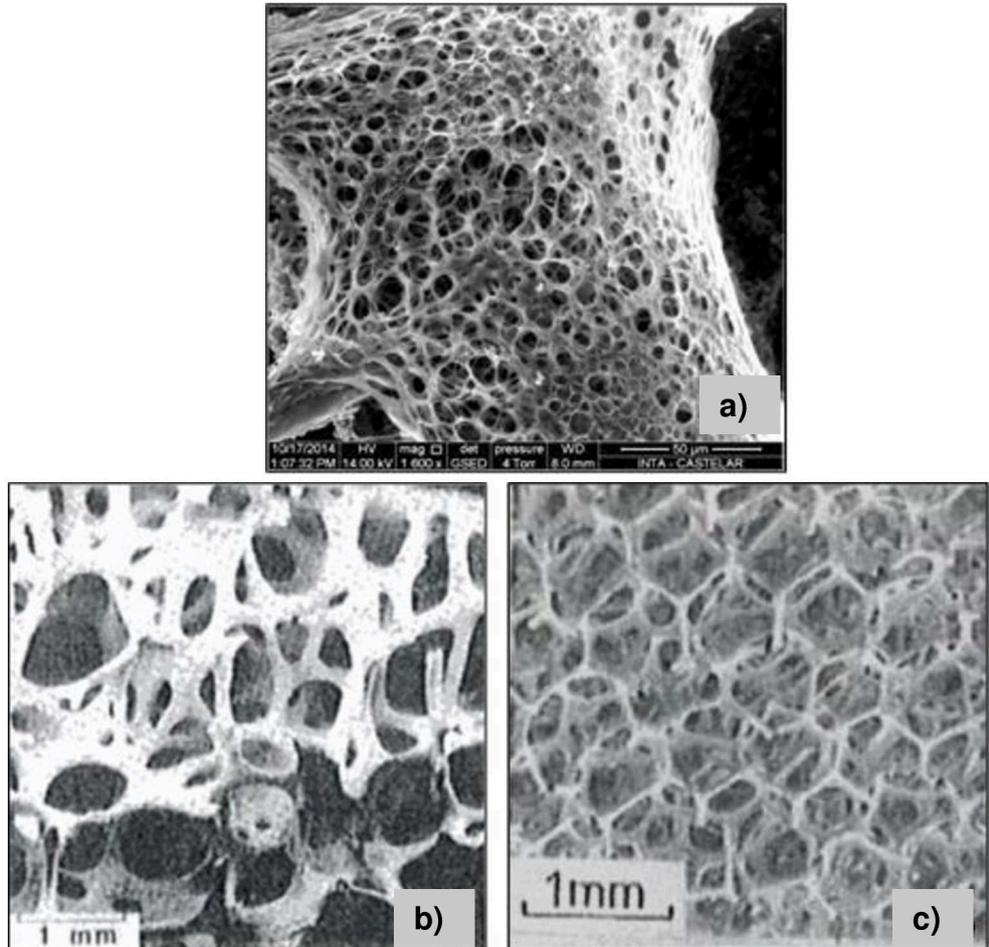


Figura 4.56. Micrografías de materiales celulares de celda abierta: a) esponja de celulosa obtenida en el laboratorio b) hueso esponjoso c) espuma de poliuretano [Gibson y Ashby, 1997]

4.7.3. Propiedades de las muestras de esponja

Según Ashby [2006] las características que presenten las esponjas, como por ejemplo la estructura o propiedades mecánicas, son relevantes para sus posteriores aplicaciones. Hay tres factores fundamentales que influyen sobre las propiedades de las esponjas i) las propiedades del sólido que la forman, (ii) la topología (conectividad) y forma de los bordes de las celdas y caras, (iii) la densidad relativa.

En las muestras de esponjas se determinaron las siguientes propiedades: densidad, porosidad, absorción de agua, contracción por secado y resistencia a la tracción, cuantificando tensión de ruptura y módulo de Young asintótico.

a) Densidad, densidad relativa, porosidad y absorción de agua

Los valores de estas propiedades, medidos para cada esponja, se muestran en la Tabla 4.18.

Tabla 4.18. Densidad relativa (ρ_r), densidad (ρ), Porosidad (Φ) y Absorción de agua (A) de las muestras de esponjas.

Solución	Esponja	ρ_r	ρ (kg/m ³)	Φ (%)	A
V1	A	0,05	71	95	13,1
	B	0,05	74		13,0
	C	0,05	75		11,5
	D	0,06	83	94	14,1
	E	0,05	82	95	12,9
	F	0,06	86	94	11,1
V2	G	0,09	135	91	13,3
	H	0,09	136	91	11,6
	I	0,08	127	92	13,4
V3	J	0,14	208	86	6,3
	K	0,15	221	85	5,4
	L	0,14	214	86	5,4
V4	M	0,12	184	88	6,2
	N	0,13	202	87	5,3
	Ñ	0,13	189	87	6,4
NaOH/urea	DD	0,10	157	90	10,7

La densidad relativa (ρ_r) es el principal parámetro que determina las propiedades de un material celular. En general ρ_r es $< 0,3$ y puede ser tan pequeña como 0,01. [Rosa, 2008] [Gibson y Ashby, 1997] [Ashby, 2006]. Los valores experimentales estarían dentro de los rangos informados por la bibliografía para este tipo de materiales (Figura 4.57).

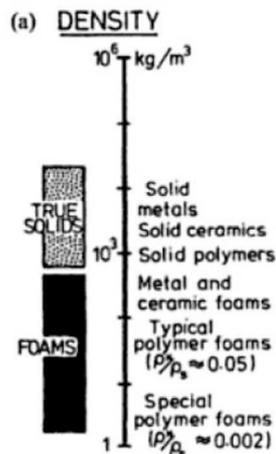


Figura 4.57. Rango de densidades para diferentes materiales de acuerdo a [Gibson y Ashby, 1997].

Las esponjas, a partir de la viscosa V1 y mayor IS, son las que poseen las densidades más bajas y mostraron poca diferencia con el baño de regeneración, agua o ácido sulfúrico. Al aumentar el grado de maduración en la viscosa, como es el caso de V2, las densidades entre las esponjas regeneradas en ácido presentaron aumentos cercanos al 37 % respecto a V1.

Las muestras de esponjas preparadas con viscosas obtenidas con pulpa tratada con enzima (S-C9) y sin etapa de envejecimiento (V3 y V4) fueron las que presentaron las mayores densidades. Al comparar todas las muestras se observó que la densidad aumentó cuando el grado de maduración de la viscosa (IS) resultó mayor.

La esponja preparada con la disolución de celulosa en NaOH y urea presentó un valor intermedio con respecto a las preparadas con viscosas.

Las esponjas son materiales porosos, es decir, una matriz sólida que en su interior posee un sistema de huecos (poros) que pueden o no estar interconectados entre sí. Estos últimos pueden tener geometrías, tamaños y topologías variadas, dependiendo del origen de su formación. En la Tabla 4.18 se exponen los valores de porosidad para todas las muestras.

De acuerdo a Gibson y Ashby [1997], cuando la densidad relativa aumenta, las paredes celulares serían más gruesas por lo que el espacio de los poros se contraería, disminuyendo la porosidad. Se verificó que las esponjas experimentales

preparadas con viscosa y que presentaron las densidades más bajas, alcanzaron una porosidad de 95 %. A medida que la densidad aumenta se observa un descenso en la porosidad del material.

En la Figura 4.58 se muestran micrografías ESEM de una esponja preparada con solución de viscosa elaborada con pulpa Solucell sin ningún pre-tratamiento, donde se observan diferentes tamaños de los macroporos que la forman.

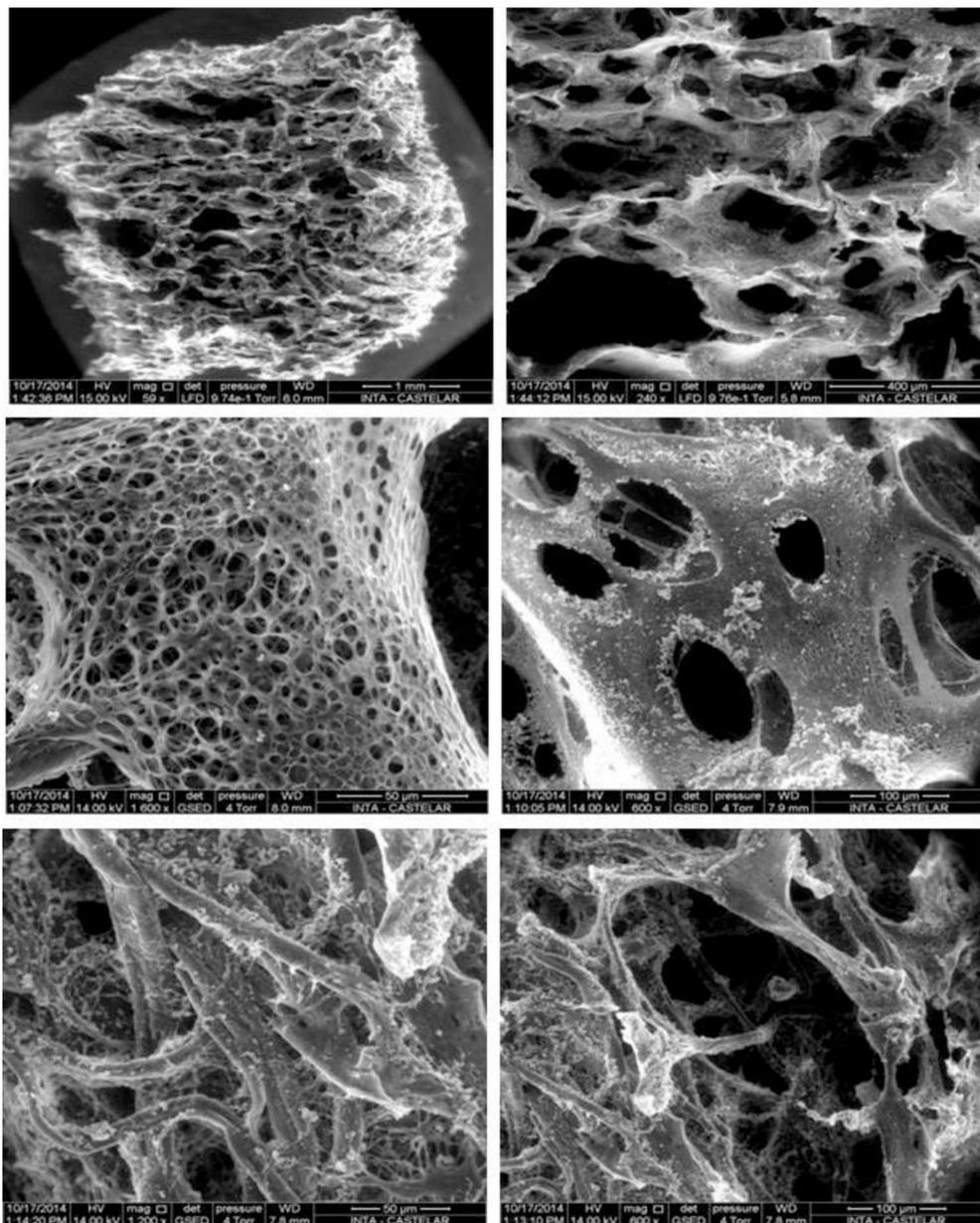


Figura 4.58. Micrografías ESEM de esponja de celulosa preparada con solución de viscosa.

El modo en que el sólido se distribuye en la superficie y borde de los poros, la forma, tamaño, y la topología, es decir la conectividad de las paredes y los espacios, pueden tener un efecto muy importante sobre las propiedades de los sólidos celulares [Gibson y Ashby, 1997].

En muchas aplicaciones resulta necesario que la esponja se hinche rápidamente en un fluido. La capacidad de absorber grandes cantidades de líquido resulta muy útil tanto en usos cotidianos como en especializados, como puede ser el medicinal. Con este ensayo puede determinarse la cantidad de absorción de agua, que sirve como guía para conocer la capacidad que posee la esponja para contener y retener grandes cantidades de líquido. Los valores de absorción se muestran en la Tabla 4.18. Las esponjas preparadas con V1 y V2 presentan mejor comportamiento que las realizadas con viscosa elaborada con pulpa tratada enzimáticamente (V3 y V4). Las primeras mostraron que absorben aproximadamente 13 veces su masa en agua, mientras que las segundas aumentan 5 veces. La absorción está estrechamente relacionada con la porosidad del material, y en este sentido, los resultados muestran que las esponjas con mayor porosidad son las que presentan mayor absorción de agua. La esponja DD alcanza un valor de absorción semejante al de las muestras correspondientes a las viscosas V1 o V2, aumentando 10 veces su masa.

Egal [2006] evaluó la absorción de esponjas preparadas con viscosa, informando un valor de aproximadamente 25 para una densidad de 35 Kg/m³. También preparó esponjas con solución directa en NaOH 7,6 % m/m, informando valores cercanos a 20 para una densidad de 25 Kg/m³. Comprobó que las esponjas de viscosa muestran mejor comportamiento respecto a la absorción, que las preparadas con solución directa. Sin embargo estos valores no están muy alejados entre sí. Sostiene que la absorción está asociada principalmente a la porosidad y la forma en que se estructuran los poros. En base a los estudios realizados mediante SEM, comparó el tamaño de los poros observados en las distintas muestras. Concluyó que en las esponjas elaboradas con viscosa, la presencia de poros mucho más pequeños que los generados por los cristales de la sal, podrían deberse a los gases (CS₂, H₂S) que se liberan durante la etapa de coagulación / regeneración, cuando la estructura de la celulosa se recupera. En esponjas preparadas a partir de

soluciones de celulosa en NaOH la cantidad de poros pequeños es baja y no se distribuyen regularmente. De hecho, en el proceso de NaOH, no se produce reacción química y por lo tanto no se libera ningún gas de la muestra que podría conducir a la formación de los microporos. Esto explicaría el valor de absorción más bajo.

b) Ensayos de tracción

El objetivo de este estudio fue determinar las características mecánicas de las esponjas e investigar las relaciones entre estas propiedades y su estructura..

Las propiedades mecánicas de las esponjas dependen de una gran cantidad de parámetros [Ramsteiner y col., 2001] [Rosa, 2008], como por ejemplo la estructura, es decir, si es de celda abierta o cerrada, el material que compone la matriz de la esponja, la densidad, orientación de las células y dirección de la fuerza de deformación (tensión o compresión).

A continuación se presentan los resultados experimentales obtenidos en ensayos de tracción realizados a las esponjas preparadas vía solución de viscosa y de NaOH/urea A partir de las curvas de Tensión (σ) vs Elongación (ϵ) se dedujeron características mecánicas como el módulo de Young y la tensión de ruptura.

Las Figuras 4.59; 4.60; 4.61; 4.62; 4.63 y 4.64 muestran estas curvas para las dos probetas ensayadas correspondientes a cada esponja.

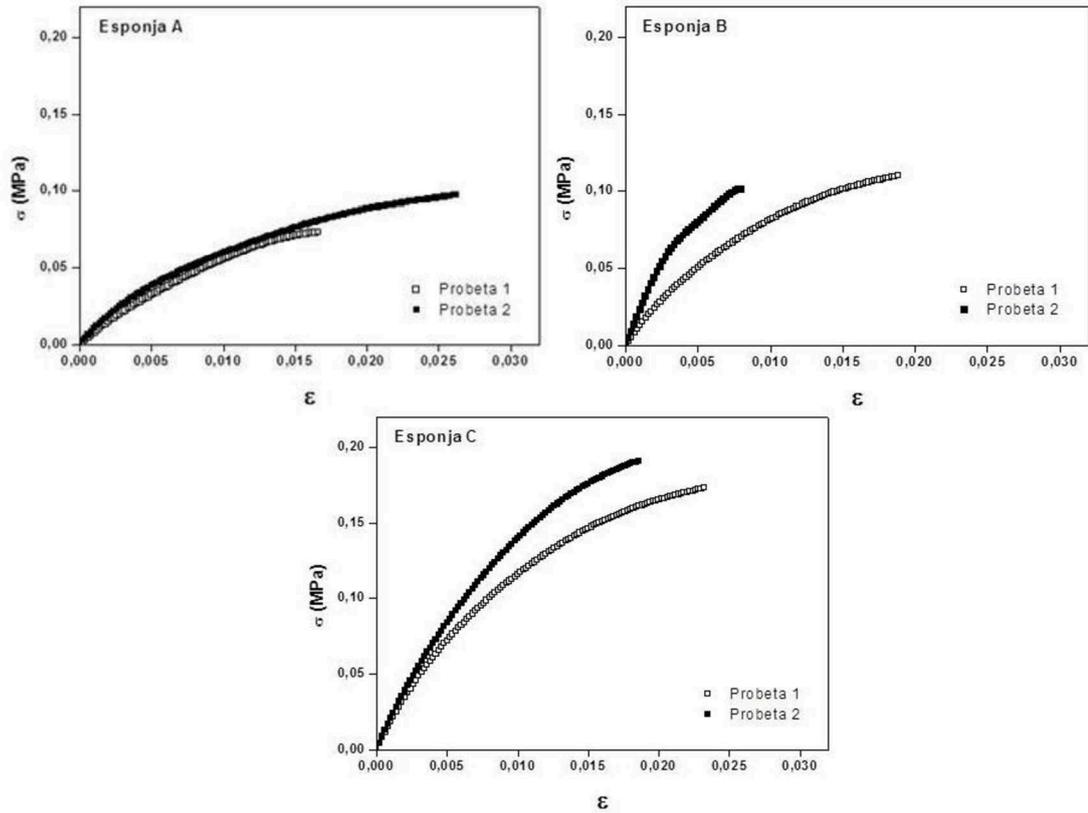


Figura 4.59. Curvas Tensión (σ) vs Elongación (ϵ) de esponjas preparadas con viscosa V1 (Baño de regeneración: H_2O).

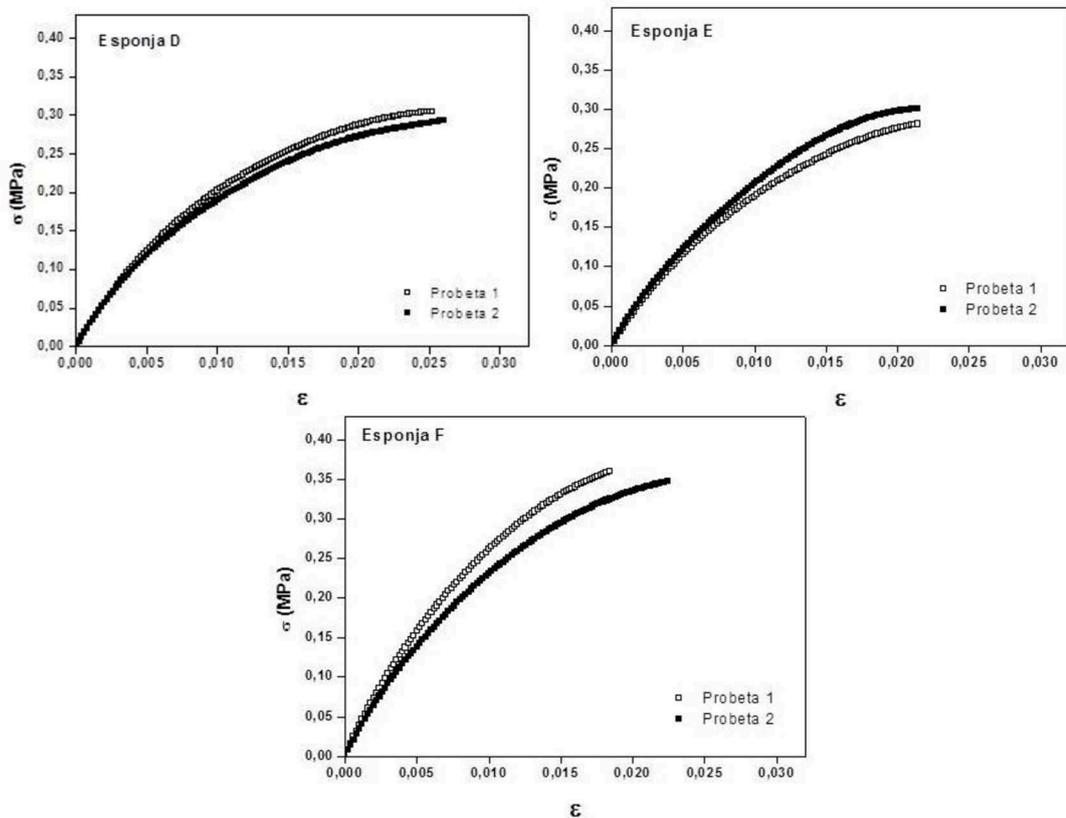


Figura 4.60. Curvas Tensión (σ) vs Elongación (ϵ) de esponjas preparadas con viscosa V1 (Baño de regeneración: H_2SO_4).

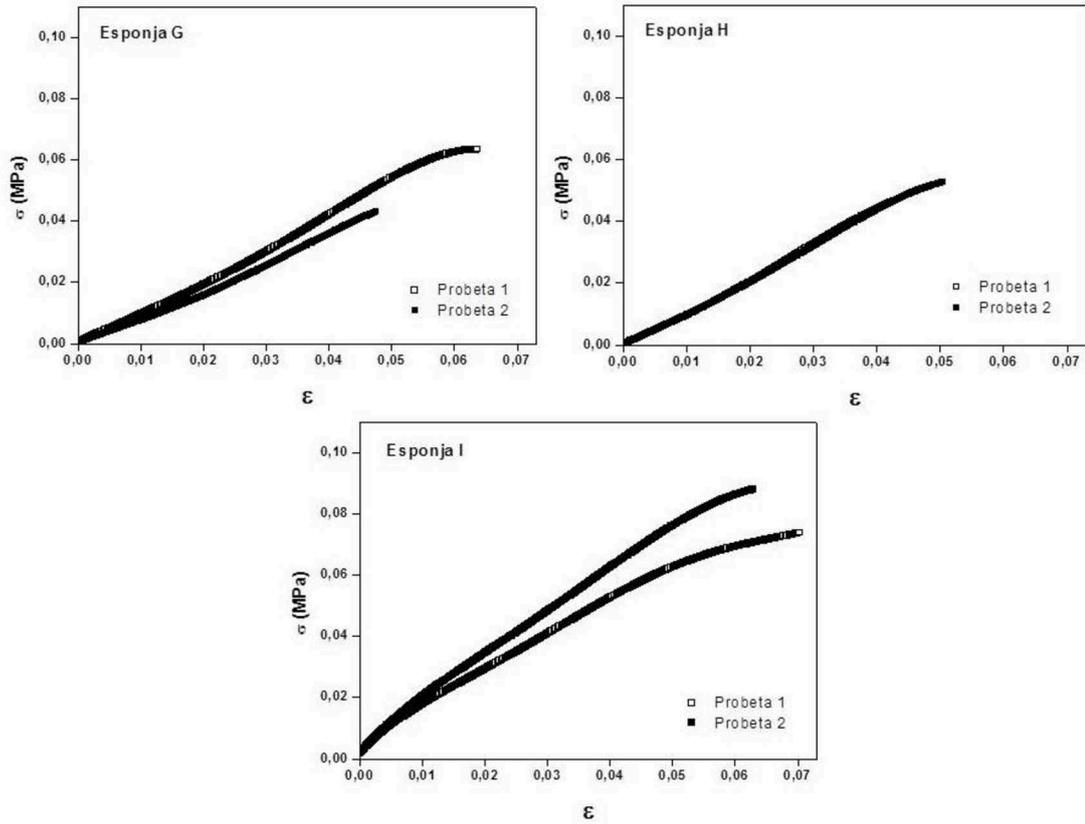


Figura 4.61. Curvas Tensión (σ) vs Elongación (ϵ) de esponjas preparadas con viscosa V2.

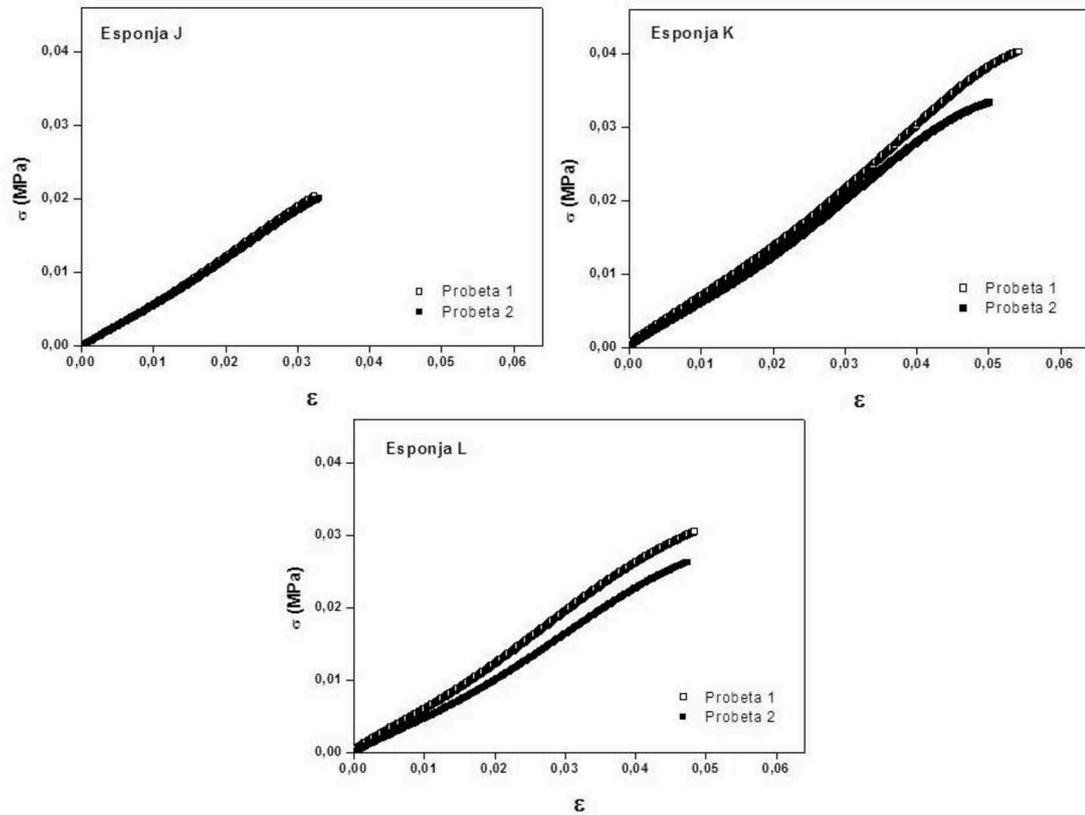


Figura 4.62. Curvas Tensión (σ) vs Elongación (ϵ) de esponjas preparadas con viscosa V3.

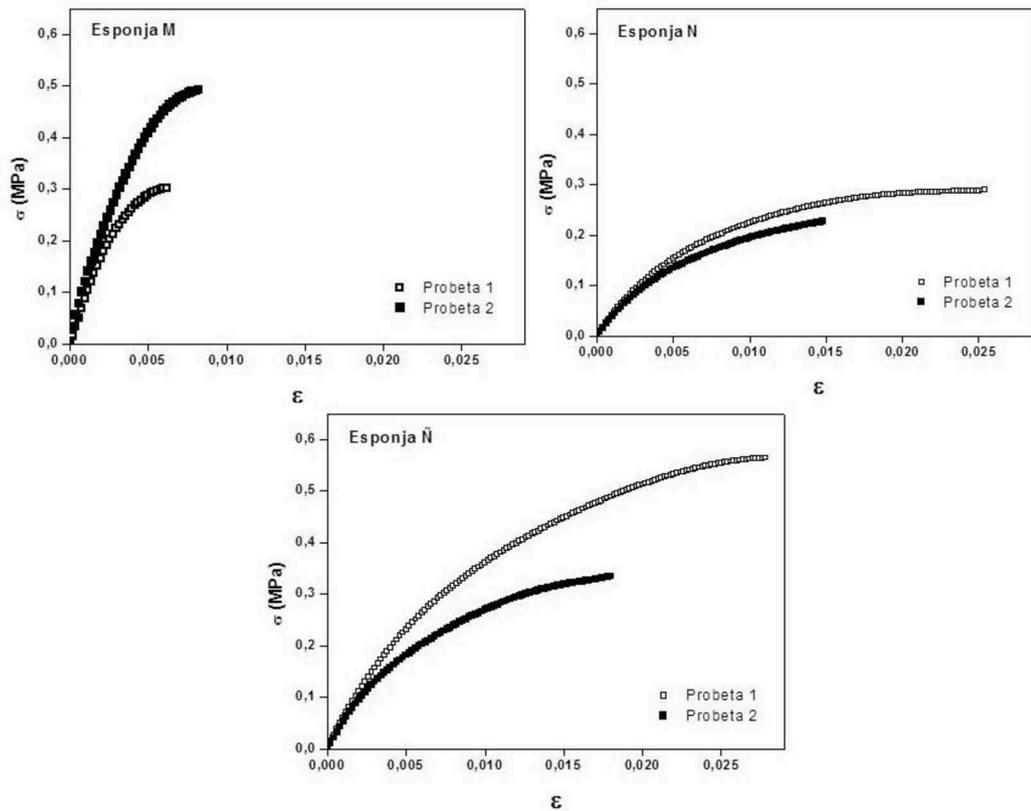


Figura 4.63. Curvas Tensión (σ) vs Elongación (ϵ) de esponjas preparadas con viscosa V4.

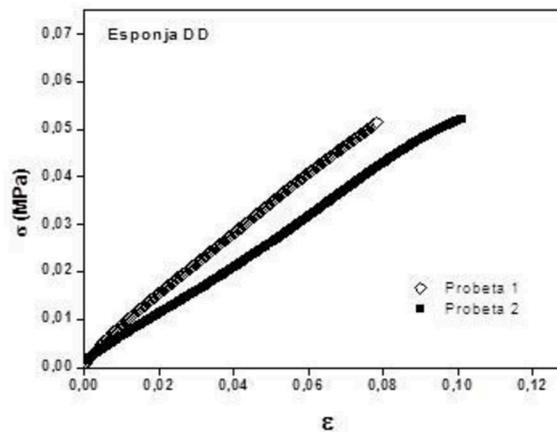


Figura 4.64. Curvas Tensión (σ) vs Elongación (ϵ) de esponja preparada con solución de celulosa en NaOH/urea.

Todas las curvas se caracterizaron por tener un régimen elástico lineal a muy bajas tensiones, en esta zona es posible calcular un módulo de Young asintótico (E_a). Luego las curvas pierden linealidad, presentando una zona de deformación plástica

y finalmente el esfuerzo por tracción causa una fractura o falla debido a la propagación de un simple *crack*. En esta zona se midió la tensión de ruptura.

A medida que la deformación avanza, los bordes se alinean y estiran, en lugar de flexionarse. Con el aumento de la tensión, se alcanza finalmente la ruptura de la probeta de esponja. El efecto concentrado de la tensión de un *crack*, puede causar la falla de la pared de la celda que se propaga rápidamente dando lugar a la ruptura.

Este comportamiento fue descrito por Gibson y Ashby [1997], e indica que la elasticidad lineal se debe a la flexión de las paredes de las celdas, por lo tanto tiene gran influencia el material sólido con el que está hecha la esponja. La respuesta elástica de la esponja permitió calcular E_a (asintótico).

En la Figura 4.65 se muestra un esquema que representa la propagación del crack a lo largo del sólido celular.

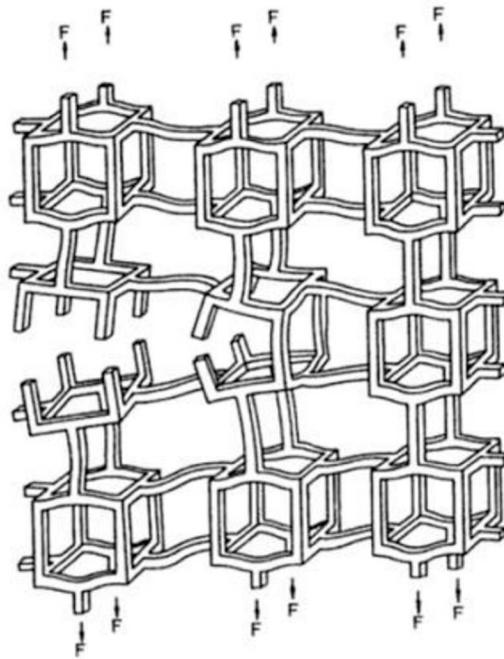


Figura 4.65. Propagación de un *crack* a través de una espuma de celda abierta [Gibson y Ashby, 1997].

Se observó que las curvas Tensión vs Elongación, en general, difieren para las probetas ensayadas de cada esponja. Estos resultados experimentales sugieren la importancia de la estructura de la esponja sobre el comportamiento mecánico.

Las celdas que forman la esponja, como la mayoría de los materiales celulares, no siempre son regulares e idénticas, como se mostró en la Figura 4.58. Las diferencias en la forma de la curva, en el módulo de Young o en el valor de la tensión máxima de ruptura indican la dependencia de estas propiedades con factores tales como tamaño y forma de los poros, conectividad de los bordes y superficies de las celdas, forma en que se distribuye el sólido en la estructura de la esponja y la densidad [Rosa, 2008] [Gibson y Ashby, 1997] [Ashby, 2006].

Los valores de E_a y Tensión de ruptura de todas las esponjas se detallan en las tablas que se muestran a continuación.

Tabla 4.19. Esponjas preparadas con V1 (regeneración en H_2O).

Esponja	A		B		C	
	1	2	1	2	1	2
E_a (MPa)	8,69	10,85	14,04	19,85	19,46	21,64
Tensión de ruptura (MPa)	0,08	0,10	0,12	0,12	0,19	0,20

Tabla 4.20. Esponjas preparadas con V1 (regeneración en H_2SO_4).

Esponja	D		E		F	
	1	2	1	2	1	2
E_a (MPa)	31,64	32,09	29,53	31,51	41,26	35,63
Tensión de ruptura (MPa)	0,30	0,30	0,27	0,29	0,39	0,37

Tabla 4.21. Esponjas preparadas con V2.

Esponja	G		H		I	
	1	2	1	2	1	2
E_a (MPa)	0,91	0,76	0,94	0,88	2,13	2,31
Tensión de ruptura (MPa)	0,06	0,04	0,05	0,06	0,08	0,09

Tabla 4.22. Esponjas preparadas con V3.

Esponja	J		K		L	
	1	2	1	2	1	2
E_a (MPa)	0,63	0,57	0,65	0,67	0,63	0,54
Tensión de ruptura (MPa)	0,02	0,02	0,04	0,03	0,03	0,03

Tabla 4.23. Esponjas preparadas con V4.

Esponja	M		N		Ñ	
	1	2	1	2	1	2
E_a (MPa)	92,63	133,7	45,48	44,47	62,82	61,99
Tensión de ruptura (MPa)	0,31	0,42	0,27	0,20	0,48	0,36

Tabla 4.24. Esponja preparada con Solución NaOH/urea.

Esponja	DD	
	1	2
E_a (MPa)	0,98	0,57
Tensión de ruptura (MPa)	0,05	0,05

Los resultados de las Tablas 4.20 y 4.21 muestran que las esponjas que se regeneran en ácido presentaron valores de E_a y de Tensión de ruptura mayores que las que fueron regeneradas en agua. Durante la preparación de las esponjas, se observó la formación de una cubierta en la superficie de las muestras regeneradas en ácido.

Según estudios realizados por Gavillon [2007], la regeneración en ácido reduce la porosidad, disminuye el tamaño de poro, densificando el material. Esta densificación se puede explicar por la formación de una cubierta causada por el gradiente de la concentración de ácido durante el proceso de neutralización. De alguna manera en presencia de ácido, más cadenas de celulosa se agregan sobre la superficie, dando lugar a la formación de una capa gruesa y por lo tanto a la disminución de la

porosidad y aumento de la densidad. Si bien la densidad para estas muestras no mostró diferencias notables cuando se cambió el baño de regeneración, la formación de esta cubierta en el caso de las muestras D, E y F podría favorecer el aumento en las propiedades mecánicas, mejorando la resistencia de las esponjas.

Egal [2006] también sostiene que la regeneración en ácido es relativamente más eficiente para obtener buenas propiedades mecánicas. La regeneración de la celulosa es más rápida y se forma una cubierta alrededor de las muestras de esponjas.

Para el resto de las muestras se observó, a pesar de haber sido regeneradas en ácido, que sólo las preparadas con V4 presentaron los valores más altos en las propiedades mecánicas.

Por otra parte, cabe considerar que en algunas muestras no hubo diferencias entre las probetas ensayadas, como por ejemplo la esponja H (Figura 4.61, Tabla 4.21), sin embargo presentó menor E_a que la esponja I que fue preparada con la misma viscosa y en las mismas condiciones. Este comportamiento se verifica también en otros grupos de esponjas.

Asimismo, esponjas preparadas con la misma metodología presentaron tensiones de ruptura diferentes. Esto puede deberse a que esponjas con poros más interconectados demuestran una ruptura posterior a las que presenten menor conectividad. Por su parte, las probetas de la esponja DD presentaron igual tensión de ruptura de 0,05 MPa, pero comportamiento diferente en la zona elástica.

Según Egal [2006] las esponjas obtenidas con el proceso de NaOH tuvieron resistencia a la ruptura muy baja, presentando valores menores a 0,02 MPa.

En principio, el estudio mecánico realizado a las esponjas demuestra que es difícil obtener muestras uniformes y pone en evidencia la complejidad de la estructura de estos productos regenerados. Como se mencionó anteriormente, es muy importante la dependencia de estas propiedades de factores como: tamaño y forma de los poros, la conectividad de los bordes y superficies de las celdas, la forma en que se distribuye el sólido en la estructura de la esponja, la densidad, influencia del tipo de pulpa utilizado en la elaboración de las viscosas, madurez de estas soluciones al momento de preparar la esponja, tipo de baño de regeneración, entre otros.

c) Ensayos de contracción con el secado.

Rey y Vandamme [2013] estudiaron este mecanismo, comparándolo con la contracción por secado del hormigón. Estudiaron la modelización del comportamiento mecánico de una esponja de celulosa después del secado, considerándola como un sólido poroso parcialmente saturado. Desarrollaron un modelo poro-mecánico para una esponja parcialmente saturada y lo compararon con los datos experimentales.

En esta tesis, la contracción se analizó mediante la variación de la masa y el volumen de las muestras de esponjas en distintas etapas de secado, como se detalló en el Capítulo 3. La evolución del secado de las esponjas A, B y C se muestra a continuación.

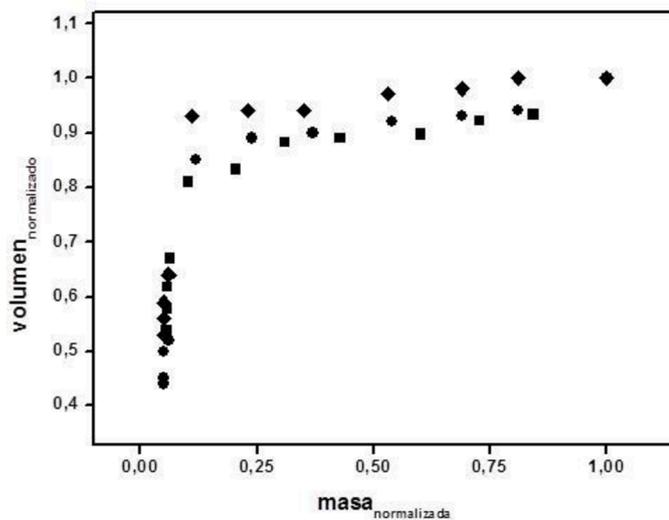


Figura 4.66 Evolución del secado de las esponjas A (■), B (●) y C (◆).

Se realizó el ajuste matemático de los datos experimentales de la esponja A (Figura 4.67) a modo de ejemplo. En la Tabla 4.25 se detalla la ecuación, los valores de las constantes y el coeficiente generado por este ajuste.

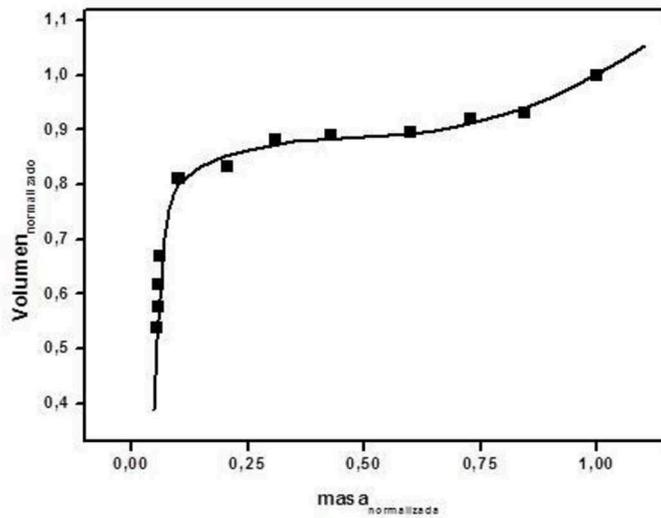


Figura 4.67. Evolución del secado de la esponja A. La línea continua indica el ajuste de los datos experimentales (símbolos).

Tabla 4.25. Ecuación de ajuste de los datos experimentales de la esponja

$y = a + b x + c x^{0,5} \ln x + d / x^{0,5} + e \ln x / x^2$					
constantes	a	b	c	d	e
	-14,193	13,676	-12,441	1,518	0,001
R^2	0,9633				

Rey y Vandamme midieron y modelaron la contracción de la esponja a medida que pierde agua por secado y propusieron explicar este comportamiento utilizando el modelo poromecánico de Biot-Coussy. Si bien el desarrollo matemático realizado es extenso, el modelo propuesto no es representativo para los ensayos experimentales de las esponjas presentadas en este trabajo. Como se observa en la Tabla 4.25 es necesario un modelo más complejo para describir el comportamiento de la esponja durante este proceso.

Analizando las curvas de secado se observó que todas las esponjas ensayadas se comportaron de modo semejante. Los resultados experimentales podrían interpretarse, de forma sencilla, teniendo en cuenta los conceptos básicos referidos

al secado de un sólido. En general, el secado es el procedimiento adoptado para eliminar el líquido de un producto, en general por evaporación y con ayuda de calor [Álvarez Cruz y Bagué Serrano, 2013]. En todas las gráficas, pueden identificarse tres regiones (I, II y III), que se destacan en la Figura 4.68.

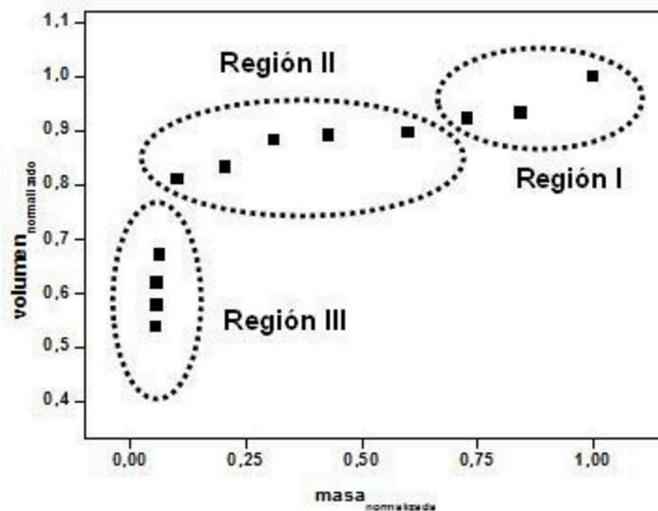


Figura 4.68. Evolución del secado de la esponja A.

En la **Región I**, cuando comienza el secado, se estaría eliminando el agua no ligada. Se denomina así a la humedad del material que tiene una presión de vapor en equilibrio igual a la presión de vapor del agua pura a la misma temperatura.

En la **Región II** se eliminaría el agua ligada. El agua combinada o ligada es aquella que ejerce una presión de vapor menor que la del agua líquida a la misma temperatura. El agua está ligada a la esponja por fuerzas mecánicas o fisicoquímicas que dificultan su evaporación. En esta región el volumen permanece aproximadamente constante.

Tanto el agua ligada como la no ligada, constituyen la denominada humedad libre que es aquella contenida en un material por encima de la humedad de equilibrio. Puesto que el contenido del agua de equilibrio es el límite hasta el que puede secarse un material bajo una serie de condiciones determinadas, la humedad que contenga por encima de este punto es la que puede extraerse por el proceso de secado pero no representa el contenido total de humedad.

Finalmente la **Región III** sería la correspondiente al agua de equilibrio presente en la esponja. La humedad de equilibrio es la que alcanza un sólido cuando se pone en contacto con una corriente de aire de temperatura y humedad constantes, un tiempo de exposición suficientemente largo para que se alcance el equilibrio entre ambos. El sólido alcanza un contenido de humedad definido que no cambia por posterior exposición a esta corriente de aire. El agua de equilibrio está unida con mayor solidez a la esponjas y sólo puede eliminarse calentando el material hasta altas temperaturas o como resultado de una reacción química. Esta humedad no puede ser eliminada del material por secado. Por eso, en esta región se verifica que la masa de la esponja permanece constante, mientras varía el volumen por contracción del material.

La contracción también puede representarse como el porcentaje de pérdida de superficie entre la muestra húmeda inicial y la muestra seca al final de las etapas de secado y puede calcularse con la siguiente expresión:

$$\text{Contracción} = \frac{(\text{Superficie}_{hum} - \text{Superficie}_{seca})}{\text{Superficie}_{hum}} \times 100$$

Las superficies consideradas en esta ecuación se calcularon con los datos de largo y ancho de las muestras de esponjas medidas para determinar el volumen en el análisis anterior. En la Tabla 4.26 se muestran los valores de contracción de las muestras de esponjas preparadas con viscosa.

Tabla 4.26. Valores de contracción expresados en porcentaje de las esponjas de viscosa.

Esponja	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	Ñ
Contracción (%)	25	38	32	34	31	35	51	49	54	58	61	61	55	54	56

Se observa que las esponjas que presentan mayor contracción con el secado poseen mayor densidad, menor porosidad y menor absorción. Según Egal [2006] el valor de la contracción debe ser tan bajo como sea posible, de lo contrario estaría indicando que una gran cantidad de poros se han cerrado.

4.8. Esferas de celulosa

Se prepararon esferas de celulosa a partir de solución de viscosa que se utilizaron como soporte para el desarrollo del adsorbente celulosa/oxihidróxido de hierro para la remoción de arsénico en agua. Posteriormente se compararon con esferas obtenidas con disolución directa en NaOH y en NaOH/urea.

La viscosa utilizada en la preparación de esferas presentó 5,9 % de celulosa; 7,8 % de álcali total; 3,2 % de CS_{2total} , DS de 0,5 y una $[\eta]$ de 200 ml/g ($DP_v = 477$) correspondiente al film de celulosa regenerada. Se prepararon esferas con esta solución de viscosa (muestra A) y con una dilución de aproximadamente 4,4 % de contenido de celulosa (muestra B).

Asimismo, se prepararon esferas a partir de dos disoluciones directas: i) solución de 4 % de celulosa en NaOH 8 % m/m, ii) solución de 4 % de celulosa en NaOH 7 % m/m y urea 10 % m/m. Ambas soluciones se realizaron a -5 °C, durante 30 minutos y 1000 rpm de agitación. Las solubilidades alcanzaron los valores de 79 % y 81 % respectivamente.

La Figura 4.69 muestra esferas de celulosa preparadas con solución de viscosa y con solución de celulosa en NaOH/urea.

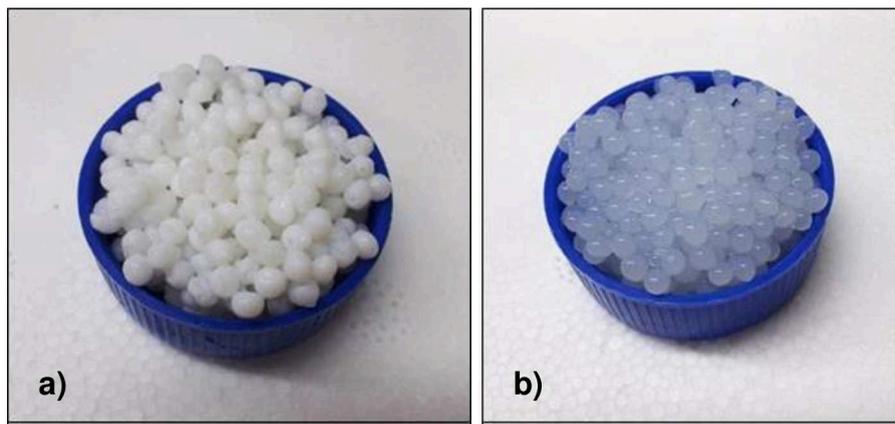


Figura 4.69. Esferas de celulosa preparadas con a) solución de viscosa b) solución de celulosa en NaOH/urea.

En la Tabla 4.27 se muestran los resultados estadísticos de los diámetros determinados por análisis de imágenes de las esferas de celulosa a partir de viscosa y de disolución directa.

Tabla 4.27. Análisis estadístico del diámetro de las esferas de celulosa obtenidas con las diferentes soluciones.

Muestra	Media (mm)	Desviación estándar	Mínimo (mm)	Máximo (mm)
A	2,211	0,038	1,774	2,565
B	2,402	0,015	2,247	2,699
NaOH	2,780	0,098	2,591	3,106
NaOH/urea	2,688	0,055	2,553	2,908

La Figura 4.70 muestra micrográficas electrónicas de barrido ambiental donde se puede observar, con diferentes magnificaciones, la forma y superficie de una esfera de celulosa obtenida con viscosa.

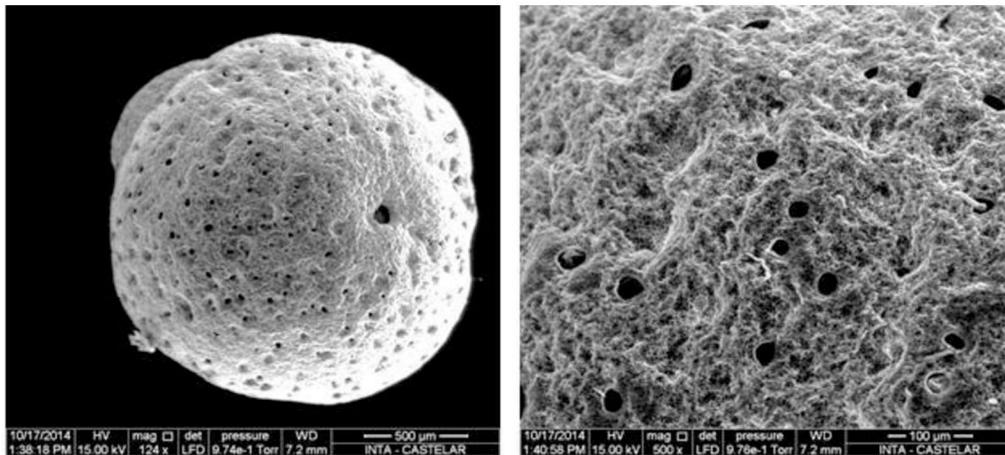


Figura 4.70. Micrográficas de una esfera de celulosa por ESEM.

Las esferas preparadas con 4,4 % celulosa en viscosa se cargaron con akaganita en sucesivas etapas extrayendo muestras luego de la tercera, cuarta, quinta y sexta carga. Las partículas de celulosa preparadas con 5,9 % de celulosa en viscosa se recubrieron con 6 cargas.

Como se mencionó en el Capítulo 3, se cuantificó el contenido de Fe en esferas, mediante la técnica de la ortofenantrolina. En la Tabla 4.28 se muestran los

resultados de la cuantificación del hierro en las esferas en función del número de cargas. Para todos los casos se observa que a medida que aumenta el número de cargas, el contenido de akaganita depositado aumenta.

Tabla 4.28. Cuantificación de Fe en las esferas en función del número de cargas

mg Fe/ml esferas				
Nº de cargas	Muestra			
	A	B	NaOH	NaOH/urea
3	--	53	56	46
4	--	68	--	66
5	--	76	92	--
6	73	109	--	97

Capítulo 5

Conclusiones

Conclusiones

Los tratamientos enzimáticos realizados con la endoglucanasa Maximyze 2530 y el complejo de celulasas Celluclast 1,5L produjeron una reducción moderada de la viscosidad intrínseca y en consecuencia del grado de polimerización promedio viscosimétrico de la pulpa Solucell, materia prima tradicional para la elaboración de derivados o productos de celulosa regenerada. Cuando se realizó sólo tratamiento enzimático, ambas enzimas causaron una disminución de la $[\eta]$ de alrededor de 23 %.

La aplicación de pre-tratamientos combinados de refinado mecánico y enzima aumentaron la reactividad de la pulpa y la accesibilidad evaluadas por el método de Fock y el test de solubilidad en NaOH 9 % a baja temperatura, respectivamente. Con respecto a la reactividad, se verificó un aumento del 30 % para el dosaje de 9 % de ambas enzimas. A medida que el DP_v disminuyó, la accesibilidad mejoró notablemente, alcanzando la solubilidad valores cercanos al 80 %. Asimismo, los valores de $[\eta]$ resultaron más bajos, obteniéndose por ejemplo, una disminución de 43 % respecto a la pulpa original, para 6000 revoluciones de PFI y 18 % de dosaje de enzima Maximyze 2530.

El aumento de la reactividad y accesibilidad de las pulpas tratadas permitió la preparación de viscosas con un 40 % menos de CS_2 , manteniendo las características apropiadas para la preparación de productos regenerados. Todas las viscosas analizadas presentaron valores de taponamiento de filtro (K_w) menores a 100, lo que indica que son de muy buena calidad.

Las viscosas preparadas eliminando la etapa de envejecimiento en su preparación, presentaron valores de $[\eta]$ del film de celulosa regenerada similares a la referencia, aportando la posibilidad de simplificar el procedimiento sin alterar las características de la solución. Al eliminar el envejecimiento se observó, cuando se utilizaron pulpas con tratamientos combinados, que la $[\eta]$ descendió un 8 % respecto del film de la viscosa de referencia, mientras que el descenso fue del 40 % cuando se incluyó esta etapa.

La disminución de la $[\eta]$ de la pulpa Solucell alcanzada con los pre-tratamientos combinados permitió preparar disoluciones directas de celulosa en NaOH y

NaOH/urea a muy bajas temperaturas. La adición de urea favoreció la preparación de soluciones con mayores concentraciones de celulosa, sin que se observe la formación de gel, como ocurrió con las soluciones preparadas sólo con NaOH. Mediante microscopía óptica y a partir de los estudios reológicos se verificó que las soluciones directas son en realidad suspensiones formadas por fragmentos de fibras, sumados a la fracción de celulosa disuelta. En estas condiciones se alcanzaron valores de solubilidad mayores a 80 %. La disolución de celulosa utilizando este tipo de solventes más amigables con el medio ambiente ofrece la posibilidad de desarrollar procesos denominados “verdes” que permitirían una utilización integral de los materiales celulósicos.

Las esponjas de celulosa preparadas con la viscosa de referencia presentaron mejores propiedades que las obtenidas con viscosa a partir de pulpas tratadas con enzimas. Mientras que la esponja preparada con solución directa en NaOH/urea presentó propiedades intermedias. Estas propiedades mostraron que estos productos regenerados son materiales de estructura compleja y que dependen del tamaño y forma de los poros, la conectividad de los bordes y superficies de las celdas, la forma en que se distribuye el sólido en la estructura de la esponja, la densidad, la pulpa utilizada en la elaboración de las viscosas, madurez de estas soluciones al momento de la preparación o del tipo de baño de regeneración.

Los ensayos preliminares de preparación de esferas de celulosa, tanto con solución de viscosa de referencia como con soluciones directas en NaOH y en NaOH/urea, resultaron satisfactorios y convenientes para utilizar estas esferas como soporte en materiales compuestos.

Capítulo 6

Bibliografía

- [Álvarez Cruz y Bagué Serrano, 2013] N. S. Álvarez Cruz, A. J. Bagué Serrano, Tecnología farmacéutica, Editorial Club Universitario, San Vicente, Alicante, España (2013).
- [Al-Zuhair, 2008] S. Al-Zuhair, The effect of crystallinity of cellulose on the rate of reducing sugars production by heterogeneous enzymatic hydrolysis, *Bioresource Technology* 99: 4078–4085 (2008).
- [Ashby, 2006] M. F. Ashby, The properties of foams and lattices, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 364: 15–30 (2006).
- [Banavath et al, 2011] H. N. Banavath, N. K. Bhardwaj, A.K. Ray, A comparative study of the effect of refining on charge of various pulps, *Bioresource Technology*, 102: 4544–4551(2011).
- [Barba Pacheco, 2002] C. Barba Pacheco, Síntesis de carboximetilcelulosa (CMC) a partir de pastas de plantas anuales,. Tesis de Dr. Ingeniería Química. Universitat Rovira I Virgili. Tarragona (2002).
- [Barthélemy y Williams, 1945] H. Barthélemy, L. Williams, Determination of total sulphur and of the gamma number of viscose, *Industrial and Engineering Chemistry*, 17 (10): 624-626 (1945).
- [Berli y Deiber, 2004] C. Berli, J. Deiber, Theoretical analysis of the gravity-driven capillary viscometers, *Review of Scientific Instruments*, 75: 976-982 (2004).
- [Bolio-López et al, 2011] G.I. Bolio-López, A. Valadez-González, L. Veleza y A. Andreeva, Whiskers de celulosa a partir de residuos agroindustriales de banano: obtención y caracterización, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 10 (2): 291-299 (2011).
- [Cai et al, 2004] J. Cai, L. Zhang, J. Zhou, H. Li, H. Chen, H. Jin, Novel Fibers Prepared from Cellulose in NaOH/Urea Aqueous Solution, *Macromolecular, Rapid Communications*, 25: 1558–1562 (2004).
- [Cai et al, 2007] J. Cai, L. Zhang, C. Chang, G. Cheng, X. Chen, B. Chu, Hydrogen-Bond-Induced Inclusion Complex in Aqueous Cellulose/LiOH/Urea Solution at Low Temperature, *Chemical Physics and Physical Chemistry*, 8: 1572–1579 (2007).

- [Cai et al, 2008] J. Cai, L. Zhang, S. Liu, Y. Liu, X. Xu, X. Chen, B. Chu, X. Guo, J. Xu, H. Cheng, C. Han, S. Kuga, Dynamic Self-Assembly Induced Rapid Dissolution of Cellulose at Low Temperatures, *Macromolecules*, 41: 9345-9351 (2008).
- [Cai y Zhang, 2005] J. Cai, L. Zhang, Rapid Dissolution of Cellulose in LiOH/Urea and NaOH/Urea Aqueous Solutions, *Macromolecular Bioscience*, 5: 539–548 (2005).
- [Cai y Zhang, 2006] J. Cai, L. Zhang, Unique Gelation Behavior of Cellulose in NaOH/Urea Aqueous Solution, *Biomacromolecules*, 7: 183-189 (2006).
- [Cao y Tan, 2002] Y. Cao, H. Tan, Effects of cellulase on the modification of cellulose, *Carbohydrate Research*, 337: 1291-1296 (2002).
- [Cao y Tan, 2004] Y. Cao, H. Tan, Structural characterization of cellulose with enzymatic treatment, *Journal of Molecular Structure*, 705: 189–193 (2004).
- [Chen y Yokochi, 2000] H-L. Chen, A. Yokochi, X-ray Diffractometric Study of Microcrystallite Size of Naturally Colored Cottons, *Journal of Applied Polymer Science*, 76: 1466–1471 (2000).
- [Christoffersson et al, 2002] K.E. Christoffersson, M. Sjöström, U. Edlund, A. Lindgren, M. Dolk, Reactivity of dissolving pulp: characterization using chemical properties, NMR spectroscopy and multivariate data analysis, *Cellulose*, 9: 159–170 (2002).
- [Ciechańska, 2015] D. Ciechańska, Biocelsol, Institute of Biopolymers and Chemical Fibres (Polonia), Jena, Alemania (2015).
- [Coda, 2005] R. Coda, A study of cellulose based biodegradable foams and sponges, MS.Thesis, Georgia Institute of Technology (2005).
- [Commission on Biotechnology, 1984] Commission on Biotechnology, International Union of Pure and Applied Chemistry, Measurement of Cellulase Activities, New Delhi (1984).
- [Cuissinat et al, 2008] C. Cuissinat, P. Navard, T. Heinze; Swelling and dissolution of cellulose. Part IV: Free floating cotton and wood fibres in ionic liquids, *Carbohydrate Polymers* 72: 590–596 (2008).

[Cuissinat y Navard, 2006 a] C. Cuissinat, P. Navard, Swelling and Dissolution of Cellulose Part 1: Free Floating Cotton and Wood Fibres in N-Methylmorpholine-N-oxide–Water Mixtures, *Macromolecular Symposia*, 244: 1–18 (2006).

[Cuissinat y Navard, 2006 b] C. Cuissinat, P. Navard, Swelling and Dissolution of Cellulose Part II: Free Floating Cotton and Wood Fibres in NaOH–Water–Additives Systems, *Macromolecular Symposia*, 244: 19–30 (2006).

[Determann et al, 1971] H. Determann, F. Main, T. Wieland. Gel filtration process. US Patent 3597350 (1971).

[Dos Santos, 2013] N. M. Dos Santos, Influence of chemical and enzymatic treatments on a variety of wood pulps on their dissolution in NaOH-water, PhD Thesis, MINES ParisTech, Centre de Mise en Forme des Matériaux, Paris, Francia (2013).

[Dyer y Smith, 1977] Dyer, Smith, Studying particles in viscose. In *Textile and Paper Chemistry and Technology*. J. Arthur. ACS Symposium. American Chemical Society. Washington, DC (1977).

[Egal et al, 2008] M. Egal, T. Budtova, P. Navard, The dissolution of microcrystalline cellulose in sodium hydroxide-urea aqueous solutions, *Cellulose*, 15: 361–370 (2008).

[Egal, 2006] M. Egal, Structure and properties of cellulose/NaOH aqueous solutions, gels and regenerated objects, PhD Thesis, MINES ParisTech, Centre de Mise en Forme des Matériaux, Paris, Francia (2006).

[Engström et al, 2006] A. C. Engström, M. Ek, G. Henriksson, Improved accessibility of dissolving pulp for the viscose process: pretreatment with monocomponent endoglucanase, *Biomacromolecules*, 7: 2027-2031 (2006).

[FAO] Food and Agriculture Organization of the United Nations. <http://faostat.fao.org/site/626/default.aspx#ancor>, última consulta diciembre 2016.

[Feng y Chen, 2008] L. Feng, Z-I. Chen; Research progress on dissolution and functional modification of cellulose in ionic liquids, *Journal of Molecular Liquids* 142, 1–5 (2008).

- [Fengel y Wegener, 1984] D. Fengel, G. Wegener. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Ed. Walter de Gruyter. Berlin - New York (1984).
- [Fink et al, 2014] H-P Fink, J. Ganster, A. Lehmann, Progress in cellulosic shaping: 20 years industrial case studies at Fraunhofer IAP, Cellulose, 21:31-51 (2014).
- [Fisher et al, 2003] K. Fisher, H. Mobius, T. Poggi, Manufacture of viscose and articles therefrom, US Patent 6, 538, 130 (2003).
- [Fock, 1959] W. Fock, Eine modifizierte Method zur Bestimmung der Reaktivität von Zellstoffen für die Viskoseherstellung, Das Papier, 13 (3): 92-95 (1959).
- [Gavillon, 2007] R. Gavillon, Preparation et caracterisation de materiaux cellulosiques ultra poreux, PhD Thesis, Ecole Des Mines, Paris (2007).
- [Gehmayr et al, 2012] V. Gehmayr, A. Potthast, H. Sixta, Reactivity of dissolving pulps modified by TEMPO-mediated oxidation, Cellulose, 19: 1125–1134 (2012).
- [Gibson y Ashby, 1997] L.J. Gibson and M.F. Ashby, Cellular Solids – Structure and Properties, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, UK (1997).
- [Glasser et al, 2012] W. G. Glasser , R. H. Atalla, J. Blackwell, R. M. Brown Jr., W. Burchard, A. D. French, D. O. Klemm, Y. Nishiyama, About the structure of cellulose: debating the Lindman hypothesis, Cellulose, 19: 589–598 (2012).
- [Heinze y Koschella, 2005] T. Heinze, A. Koschella, Solvents applied in the field of cellulose chemistry: A mini review; Polímeros, 15 (2): 84–90 (2005).
- [Henriksson et al, 2005] G. Henriksson, M. Christiernin, R. Agnemo, Monocomponent endoglucanase treatment increases the reactivity of softwood sulphite dissolving pulp, Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 32: 211-214 (2005).
- [Hoikkala, 2007] S. Hoikkala, BIOCELSOL, Biotechnological Process for Manufacturing Cellulosic Products with Added Value, Tamlink Ltd, FINAL REPORTS Part of D43, Public (2007).
- [Ibarra et al, 2010] D. Ibarra, V. Köpcke, M. Ek, Behavior of different monocomponente endoglucanases on the accessibility and reactivity of dissolving-

grade pulp for viscose process, *Enzyme and Microbial Technology*, 47: 355–362 (2010).

[Illera et al, 2007] E. Illera, H. Stupińskab, P. Starostka, Properties of cellulose derivatives produced from radiation—Modified cellulose pulps, *Radiation Physics and Chemistry*, 76: 1189–1194 (2007).

[Isobe et al, 2012] N. Isobe, S. Kimura, M. Wada, S. Kuga, Mechanism of cellulose gelation from aqueous alkali-urea solution, *Carbohydrate Polymers*, 89: 1298–1300 (2012).

[Isobe et al, 2013] N. Isobe, K. Noguchi, Y. Nishiyama, S. Kimura, M. Wada, S. Kuga, Role of urea in alkaline dissolution of cellulose, *Cellulose*, 20: 97–103 (2013).

[Isogai y Atalla, 1998] A. Isogai, R. H. Atalla, Dissolution of cellulose in aqueous NaOH solutions, *Cellulose*, 5: 309-319 1998).

[Kamide et al, 1984] K. Kamide, K. Okajima, T. Matsui, K. Kowsaka, Study on the solubility of cellulose in aqueous alkali solution by deuteration IR and ¹³C NMR, *Polymer Journal*, 16 (12): 857-866 (1984).

[Kamide et al, 1990] K. Kamide, K. Yasuda, T. Matsui, K. Okajima, T. Yamashiki, Structural change in alkali-soluble cellulose solid during its dissolution into alkaline solutions, *Cellulose Chemistry and Technology*, 24: 23-31(1990).

[Kamide et al, 1992] K. Kamide, K. Okajima, K. Kowsaka, Dissolution of natural cellulose into aqueous alkali solution: role of super-molecular structure of cellulose, *Polymer Journal*, 24 (1): 71-86 (1992).

[Kihlman et al, 2011] M. Kihlman, O. Wallberg, L. Stigsson, U. Germgård, Dissolution of dissolving pulp in alkaline solvents after steam explosion pretreatments, *Holzforschung*, 65: 613–617 (2011).

[Kihlman et al, 2012] M. Kihlman, F. Aldaeus, F. Chedid, U. Germgård, Effect of various pulp properties on the solubility of cellulose in sodium hydroxide solutions, *Holzforschung*, 66: 601–606 (2012).

[Kihlman et al, 2013] M. Kihlman, B. F. Medronho, A. L. Romano, U. Germgård and B. Lindman, Cellulose Dissolution in an Alkali Based Solvent: Influence of Additives

and Pretreatments, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24 (2): 295-303 (2013).

[Klemm et al, 1998] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry, Volume 1: Fundamentals and Analytical Methods*. Weinheim: WILEY-VCH (1998).

[Klemm et al, 2005] D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink, A. Bohn, *Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material*, *Angewandte Chemie International Edition*, 44:3358-3393 (2005).

[Köpcke, 2008] V. Köpcke, *Improvement on cellulose accessibility and reactivity of different wood pulps*, *Licenciate Thesis, KTH Chemical Science and Engineering* (2008).

[Kotek, 2007] R. Kotek, Chapter 10: Regenerated cellulose fibres. In M. Lewin Ed., *Handbook of Fiber Chemistry*. New York: Taylor & Francis Group (2007).

[Kunze y Fink, 2005] J. Kunze, H. P. Fink, *Structural changes and activation of cellulose by caustic soda solution with urea*, *Macromolecular Symposia*, 223: 175-187(2005).

[Kvarnlöf et al, 2006a] N. Kvarnlöf, C. A. Söderlund, U. Germgard, *The effect of modifying the oxidative pre-aging conditions in the manufacture of viscose from wood pulp*, *Paperi Ja Puu – Paper and Timber*, 88(3):175-180 (2006).

[Kvarnlöf et al, 2006b] N. Kvarnlöf, U. Germgard, L. J. Jönsson, C. A. Söderlund, *Enzymatic treatment to increase the reactivity of a dissolving pulp for viscose preparation*, *Appita Journal*, 59(3): 242-246 (2006).

[Kvarnlöf et al, 2007] N. Kvarnlöf, U. Germgard, L. J. Jönsson, C. A. Söderlund, *Optimization of the enzymatic activation of a dissolving pulp before viscose manufacture*, *Tappi Journal*, 6(6): 14-19 (2007).

[Kvarnlöf, 2007] N. Kvarnlöf, *Activation of dissolving pulps prior to viscose preparation*, *Dissertation, Karlstad University Studies* (2007).

[Le Moigne et al, 2010] N. Le Moigne, K. Jardeby, P. Navard, *Structural changes and alkaline solubility of wood cellulose fibers after enzymatic peeling treatment*, *Carbohydrate Polymers*, 79: 325–332 (2010).

[Le Moigne y Navard, 2010] N. Le Moigne, P. Navard, Dissolution mechanisms of wood cellulose fibres in NaOH-water, *Cellulose*, Springer Verlag, 17 (1): 31-45 (2010).

[Le Moigne, 2008] N. Le Moigne, Mecanismos de gonflement et de dissolution des fibres de cellulose. Swelling and dissolution mechanisms of cellulose fibres, PhD Thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Paris, Francia (2008).

[Liebert, 2010] Tim Liebert, 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, 3-54 (2010).

[Lindman et al, 2010] B. Lindman, G. Karlström, L. Stigsson, On the mechanism of dissolution of cellulose, *Journal of Molecular Liquids*, 156: 76-81 (2010).

[Liu et al, 2011] W. Liu, T. Budtova, P. Navard, Influence of ZnO on the properties of dilute and semi-dilute cellulose-NaOH-water solutions, *Cellulose*, 18: 911–920 (2011).

[Liu y Sun, 2010] C-F. Liu, R-C. Sun, Capítulo 5: Cellulose en Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels, Elsevier, Oxford, UK, 131-167 (2010).

[Loth y Fanter, 1996] F. Loth, C. Fanter, Bead-shaped cellulose products for separating and carrier materials and their manufacture. US Patent 5527902 (1996).

[Loth, 2005] F. Loth, Method for producing cellulose carbamate, U.S. Patent 2005/0107602 (2005).

[Lu et al, 2011] A. Lu, Y. Liu, L. Zhang, A. Potthast, Investigation on Metastable Solution of Cellulose Dissolved in NaOH/Urea Aqueous System at Low Temperature, *Journal of Physical Chemistry B*, 115: 12801–12808 (2011).

[Lue et al, 2011] A. Lue, Y. Liu, L. Zhang, A. Potthas, Light scattering study on the dynamic behaviour of cellulose inclusion complex in LiOH/urea aqueous solution, *Polymer*, 52: 3857-3864 (2011).

[Lue y Zhang, 2010] A. Lue, L. Zhang, *Advances in Aqueous Cellulose Solvents*, Chapter 3, en el libro *Cellulose solvents: For analysis, Shaping and chemical*

modification, T. Liebert, et al, ACS Symposium series, American Chemical Society, Washington, DC, 67-89 (2010).

[Luo y Zhang, 2010] X. Luo, L. Zhang, New solvents and functional materials prepared from cellulose solutions in alkali/urea aqueous system, *Food research international*, 52 (1): 387-400 (2010).

[Lynd et al, 1999] L. R. Lynd, C. E. Wyman, and T. U. Gerngross, *Biocommodity Engineering, Biotechnology Progress*, 15: 777-793 (1999).

[Lynd et al, 2002] L. R. Lynd, P. J. Weimer, W. H. van Zyl, and I. S. Pretorius, *Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology, Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 66 (3): 506–577 (2002).

[Macosko, 1994] C. W. Macosko, *Rheology: principles, measurement and applications*, VCH Publishers (1994).

[Mäki-Arvela et al, 2010] P. Mäki-Arvela, I. Anugwom, P. Virtanen, R. Sjöholm, J.P. Mikkola, Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic liquids—A review, *Industrial Crops and Products*, 32: 175–201 (2010).

[Manhaes y Ferreira Lima, 2001] G. F. Manhaes, A. Ferreira Lima, Solucell: a special dissolving pulp from eucalyptus, 7th Brazilian Symposium on the Chemistry of lignins and other wood components (2001).

[Mansfield y Meder, 2003] S. D. Mansfield and R. Meder, Cellulose hydrolysis – the role of monocomponent cellulases in crystalline cellulose degradation, *Cellulose*, 10: 159–169 (2003).

[Marx-Figini y Schull, 1962] Von M. Marx-Figini, G. V. Schull, Die viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung von Cellulosen und Cellulosenitraten unter Standardbedingungen, *Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz*, 102-118 (1962).

[Marx-Figini, 1987] M. Marx-Figini, The acid-catalyzed degradation of cellulose linters in distinct ranges of degree of polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 33: 2097-2105 (1987).

[Medicure Instruments] Medicure Instruments, New Delhi, India. <http://www.opthalmic-instruments-india.com/surgical-sponges.html>, último acceso octubre de 2016.

[Medronho et al, 2012] B. Medronho, A. Romano, M. G. Miguel, L. Stigsson, B. Lindman, Rationalizing cellulose (in)solubility: reviewing basic physicochemical aspects and role of hydrophobic interactions, *Cellulose*, 19: 581–587 (2012).

[Medronho y Lindman, 2014] B. Medronho, B. Lindman, Competing forces during cellulose dissolution: From solvents to mechanisms, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 19: 32-40 (2014).

[Miao et al, 2014] Q. Miao, L. Chen, L. Huang, C. Tian, L. Zheng, Y. Ni, A process for enhancing the accessibility and reactivity of hardwood kraft-based dissolving pulp for viscose rayon production by cellulose treatment, *Bioresource Technology*, 154: 109-113 (2014).

[Miao et al, 2015] Q. Miao, C. Tian, L. Chen, L. Huang, L. Zheng, Y. Ni, Combined mechanical and enzymatic treatments for improving the Fock reactivity of hardwood kraft-based dissolving pulp, *Cellulose*, 22: 803-809 (2015).

[MINSAs] Guía técnica para el análisis microbiológico de superficies en contacto con alimentos y bebidas, Resolución ministerial N° 461-2007/MINSAs, Ministerio de salud, Dirección general de salud ambiental e inocuidad alimentaria. Perú (2007).

[Moharram y Mahmoud, 2007] M. A. Moharram, Osama M. Mahmoud, X-Ray Diffraction Methods in the Study of the Effect of Microwave Heating on the Transformation of Cellulose I into Cellulose II During Mercerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 105: 2978–2983 (2007).

[Morimoto et al, 1998] Y. Morimoto, N. Tsukida, H. Saga, H. Saito. Method of manufacturing cellulose beads. European Patent Application 0850979 A2 (1998).

[Muñoz et al., 2002] J. A. Muñoz, A. Gonzalo, M. Valiente; Arsenic Adsorption by Fe(III)-Loaded Open-Celled Cellulose Sponge. Thermodynamic and Selectivity Aspects, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3405-3411 (2002).

[Navard et al, 2012] P. Navard, F. Wendler, F. Meister, M. Bercea, T. Budtova, Chapter 5: Preparation and properties of cellulose solutions En: P. Navard (Editor),

The European Polysaccharide Network of Excellence (EPNOE). Research initiatives and results (2012).

[Nelson y O'Connor, 1964] M. L. Nelson, R. T. O'Connor, 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, *Journal of Applied Polymer Science*, 8: 1311-1324 (1964).

[Olmos et al, 2014] G. Olmos, M. C. Taleb, D. Lanieri, M. C. Balbi, M. Maximino, Obtención de productos regenerados de celulosa a partir de solución de viscosa, 14° SAM-CONAMET / IBEROMAT 2014 - XIII SIMPOSIO MATERIA (2014).

[O'Neill Jr. et al, 1951] J. J. O'Neill Jr., R. Reichardt, E. P. Reichardt. Method of producing cellulose pellets. US Patent 2543928 (1951).

[Östberg et al, 2012] L. Östberg, H. Hakansson, U. Germgard, Some aspects of the reactivity of pulp intended for high-viscosity viscose, *BioResources*, 7(1):743-755 (2012).

[Östberg y Germgard, 2013] L. Ostberg, U. Germgard, Some aspects on the activation of dissolving pulps and the influence on the reactivity in a following viscose stage, *Cellulose Chemistry and Technology*, 47(3-4): 165-169 (2013).

[Ottone et al, 2009] M. L. Ottone, M. B. Peirotti, J. A. Deiber, Rheokinetic model to characterize the maturation process of gelatin solutions under shear flow, *Food Hydrocolloids*, 23 (5): 1342-1350 (2009).

[Peska et al, 1977] J. Peska, J. Stamberg, Z. Blace. Method for manufacturing of spherical cellulose particles. US Patent 4055510 (1977).

[Pinkert et al, 2010] A. Pinkert, K. N. Marsh, S. Pang, Reflections on the Solubility of Cellulose, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49: 11121–11130 (2010).

[Postek et al, 2011] M. T. Postek, A. Vladár, J. Dagata, N. Farkas, B. Ming, R. Wagner, A. Raman, R. J Moon, R. Sabo, T. H Wegner, J. Beecher, Development of the metrology and imaging of cellulose nanocrystals, *Measurement Science and Technology*, 22 (2011).

- [Qi et al, 2008] H. Qi, C. Chang, L. Zhang, Effects of temperature and molecular weight on dissolution of cellulose in NaOH/urea aqueous solution, *Cellulose*, 15: 779-787 (2008).
- [Qin et al, 2013a] X. Qin, A. Lu, J. Cai, L. Zhang, Stability of inclusion complex formed by cellulose in NaOH / urea aqueous solution at low temperature, *Carbohydrate Polymers*, 92: 1315-1320 (2013).
- [Qin et al, 2013b] X. Qin, A. Lu, L. Zhang, Gelation behavior of cellulose in NaOH/urea aqueous system via cross-linking, *Cellulose* 20:1669–1677 (2013).
- [Rahkamo et al, 1998a] L. Rahkamo, L. Viikari, J. Buchert, T. Paakkari, T. Suortti, Enzymatic and alkaline treatments of hardwood dissolving pulp, *Cellulose*, 5: 79-88 (1998).
- [Rahkamo et al, 1998b] L. Rahkamo, M. Siika-aho, L. Viikari, T. Leppanen, J. Buchert, Effects of cellulases and hemicellulase on the alkaline solubility of dissolving pulps, *Holzforschung*, 52: 630-634 (1998).
- [Ramsteiner et al, 2001] F. Ramsteiner, N. Fell, S. Forster, Testing the deformation behaviour of polymer foams, *Polymer Testing*, 20: 661–670 (2001).
- [Rey y Vandamme, 2013] J. Rey, M. Vandamme, On the shrinkage and stiffening of a cellulose sponge upon drying, *Journal of Applied Mechanics*, 80: 1-6 (2013).
- [Richardson y Bohnhoff, 1964] W. Richardson, R. Bohnhoff, Process for making cellulose sponge, US Patent 3131076 (1964).
- [Roffael, 1988] E. Roffael, Study on reactivity of different prepared viscose pulps, *Holzforschung*, 42 (2): 135-136 (1988).
- [Rosa, 2008] M. E. Rosa, An introduction to solid foams, *Philosophical Magazine Letters*, Vol. 88, N° 9–10, 637–645 (2008).
- [Rosenberg et al, 2010] P. Rosenberg, T. Budtova, M. Rom, P. Fardim, Effect of Enzymatic Treatment on Solubility of Cellulose in 7.6%NaOH-Water and Ionic Liquid, Chapter 12, en *Cellulose solvents: For analysis, Shaping and chemical modification*, T. Liebert, et al, ACS Symposium series, American Chemical Society, Washington, DC, 213-226 (2010).

- [Roy et al, 2003] C. Roy, T. Budtova, P. Navard, Rheological properties and gelation of aqueous cellulose-NaOH solutions, *Biomacromolecules*, 4: 259-264 (2003).
- [Ruan et al, 2004] D. Ruan, L. Zhang, J. Zhou, H. Jin, H. Chen, Structure and properties of novel fibers spun from cellulose in NaOH/Thiourea aqueous solution, *Macromolecular Bioscience*, 4: 1105-1112 (2004).
- [Ruan et al, 2008] D. Ruan, A. Lue, L. Zhang, Gelation behaviors of cellulose solution dissolved in aqueous NaOH/thiourea at low temperature, *Polymer* 49: 1027-1036 (2008).
- [SAG] SAG (Servicio Agrícola y Ganadero), Muestreo microbiológico de canales y carcazas en plantas faenadoras de exportación, Ministerio de agricultura, Chile.
- [Schulz et al, 2000] L. Schulz, B. Seger, W. Burchard, Structures of cellulose in solution, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 201: 2008–2022 (2000).
- [Schwaighofer et al, 2010] A. Schwaighofer, G. Zuckerstätter, J. Schlagnitweit, H. Sixta, N. Müller, Determination of the xanthate group distribution on viscose by liquid-state ^1H NMR spectroscopy, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2010).
- [Siau, 1984] J. Siau, Capítulo 2: Wood Structure and Chemical Composition.” En Siau, J “Transport Processes in Wood, Springer-Verlag. Berlin Heidelberg New York Tokyo (1984).
- [Sixta et al, 2004] H. Sixta, H. Harms, S. Dapia, J. C. Parajo, J. Puls, B. Saake, H. P. Fink, T. Röder, Evaluation of new organosolv dissolving pulps. Part I: Preparation. analytical characterization and viscose processability, *Cellulose*, 11:73-83 (2004).
- [Sjöström, 1993] E. Sjöström, Capítulo 1: The Structure of wood y Capítulo 3: “Wood Polysaccharides en Sjöström, E. “Wood Chemistry. Fundamentals and Applications Segunda edición. Academic Press Inc., San Diego, California (1993).
- [Sobue et al, 1939] H. Sobue, H. Kiessig, KZ, Hess The cellulose-sodium hydroxide-water system as a function of the temperature. *Physical Chemistry B*, 43: 309-328 (1939).
- [Stamberg y Peska, 1983] J. Stamberg, J. Peska. Preparation of porous spherical cellulose, *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents (Short communication)*, 1 (2): 145-147 (1983).

[Stieg, 1968] F. Stieg, Process and apparatus for making regenerated cellulose sponges, US Patent 3382303 (1968).

[Suchy, 2011] M. Suchy, Accessibility and enzymatic degradation of native and model cellulose substrates, PhD Thesis, Aalto University, Finlandia (2011).

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

[Tan et al, 2012] H. T. Tan, K. T. Lee; Understanding the impact of ionic liquid pretreatment on biomass and enzymatic hydrolysis, *Chemical Engineering Journal* 183: 448– 458 (2012).

[Treiber et al, 1962] E. Treiber, J. Rehnström, C. Ameen, F. Kolos, Über eine Laboratoriums-Viskose-Kleinstanlage zur Testung von Chemiefaserzellstoffen, *Das Papier*, 85-94 (1962).

[Trygg et al, 2013] J. Trygg, P. Fardim, M. Gericke, E. Mäkilä, J. Salonen, Physicochemical design of the morphology and ultrastructure of cellulose beads, *Carbohydrate Polymers*, 93: 291-299 (2013).

[Turbak, 2003] A. F. Turbak, High purity pulps. Testing, accessibility and reactivity, TAPPI Press (2003).

[Vehviläinen et al, 2008] M. Vehviläinen, T. Kamppuri, M. Rom, J. Janicki, D. Ciechańska, S. Grönqvist, M. Siika-Aho, K. Christoffersson, P. Nousiainen, Effect of wet spinning parameters on the properties of novel cellulosic fibres, *Cellulose*, 15: 671–680 (2008).

[Vitz et al, 2010] Jürgen Vitz, Natalia P. Yevlampieva, Evgeny Rjuntsev, Ulrich S. Schubert; Cellulose molecular properties in 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquid mixtures with pyridine, *Carbohydrate Polymers* 82: 1046–1053 (2010).

[Waddle, 1966] C. Waddle, Manufacture of colored cellulose sponge, US Patent 3284229 (1966).

[Wang et al, 2006] L. Wang, Y. Zhang, P. Gao, D. Shi, H. Liu, H. Gao, Changes in the Structural Properties and Rate of Hydrolysis of Cotton Fibers During Extended Enzymatic Hydrolysis, *Biotechnology and Bioengineering*, 93 (3): 443-456 (2006).

[Wang et al, 2008] Y. Wang, Y. Zhao, Y. Deng, Effect of enzymatic treatment on cotton fiber dissolution in NaOH/urea solution at cold temperature, *Carbohydrate Polymers*, 72: 178-184 (2008).

[Wang, 2008] Y. Wang, Cellulose fiber dissolution in sodium hydroxide solution at low temperature: dissolution kinetics and solubility improvement, PhD Thesis, Georgia Institute of Technology, Atlanta, EEUU (2008).

[Whistler, 1963] R. Whistler, *Methods in Carbohydrates Chemistry*, Vol. III Cellulose, Academic Press Inc., New York & London, 43: 238-250 (1963).

[Wollboldt et al, 2010] R. P. Wollboldt, G. Zuckerstätter, H. K. Weber, P. T. Larsson, H. Sixta, Accessibility, reactivity and supramolecular structure of *E. Globulus* pulps with reduced xylan content, *Wood Science and Technology*, 44 (4): 533-546 (2010).

[Woodings, 2001] C. Woodings, Capítulo 3: The Viscose process en Regenerated cellulose fibres, 1^o ed., Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC, U.S.A. (2001).

[Xiong et al, 2014] B. Xiong, P. Zhao, K. Hu, L. Zhang, G. Cheng, Dissolution of cellulose in aqueous NaOH/urea solution: role of urea, *Cellulose* (2014).

[Zhang et al, 2002] L. Zhang, D. Ruan, S. Gao, Dissolution and Regeneration of Cellulose in NaOH/Thiourea Aqueous Solution, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 40: 1521–1529 (2002).

[Zhang et al, 2013] S. Zhang, W-C. Wang, F-X. Li, J-Y. Yu, Swelling and dissolution of cellulose in NaOH aqueous solvent systems, *Cellulose Chemistry and Technology*, 47(9-10):671-679 (2013).

[Zhou et al, 2002] J. Zhou, L. Zhang, H. Shu, F. Chen, Regenerated cellulose films from NaOH/urea aqueous solution by coagulating with sulfuric acid, *Journal of Macromolecular Science-Physics B*, 41(1):1-15 (2002).

[Zhou y Zhang, 2000] J. Zhou, L. Zhang, Solubility of cellulose in NaOH / Urea aqueous solution, *Polymer Journal*, 32(10): 866-870 (2000).

Norma ASTM D 3574-01 “Standard the methods for flexible cellular materials-slab, bonded and molded urethane foams” (2001).

Norma ASTM D 570-98 "Standard test method for water absorption of plastics" (1998).

Norma SCAN-C 62:00: "Water Retention Value" (2000).

Norma TAPPI T 204 cm-97: "Solvent extractives of wood and pulp" (1997).

Norma TAPPI T 211 cm-02: "Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C" (2002).

Norma TAPPI T 248 sp-00: "Laboratory beating of pulp (PFI Mill method)" (2000).

Norma TAPPI T203 cm-99. "Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp" (1999).

Norma TAPPI T235 cm-00. "Alkali solubility of pulp at 25°C" (2000).

Anexos

Anexo 1: Pre-tratamientos aplicados a la pulpa Solucell

Ejemplo de hidrólisis enzimática realizada en vaso de precipitados y para un dosaje de 9 % de enzima Celluclast 1,5L.

Las condiciones de tratamiento enzimático con enzima Celluclast 1,5 L fueron: 40 °C, 1 hora, pH 5,4 y 5 % de consistencia. Siendo el dosaje de 9 %, para 10 g de pulpa seca se necesitan 0,9 ml de enzima para realizar la hidrólisis requerida.

El V_{final} ($V_{\text{final}} = V_{\text{H}_2\text{O}_{\text{pasta}}} + V_{\text{enzima}} + V_{\text{H}_2\text{O}_{\text{agregar}}}$) para 5 % de consistencia y 10 g de pulpa es de 190 ml, referido a 100 ml se tiene una concentración de enzima de 0,474 % en el sistema.

Para este ensayo se preparó una solución de enzima 12 % m/v con buffer fosfato pH 5,4, de la cual se tomaron 7,5 ml, se agregaron a los 10 g secos de pulpa y se completó el volumen con 171,5 ml de agua filtrada. Se realizó la hidrólisis en las condiciones detalladas anteriormente.

Finalizado el tiempo del tratamiento, se recogió el licor residual para medir el pH y determinar los azúcares reductores. La pulpa se colocó en un recipiente con agua en ebullición y se mantuvo en esta condición durante 10 minutos con el fin de cortar la reacción de las enzimas. Luego se trasvasó cuantitativamente a una bolsa de tela, se lavó con abundante cantidad de agua filtrada, se centrifugó y se desmenuzó manualmente. La pulpa tratada enzimáticamente se almacenó en doble bolsa plástica a baja temperatura.

Además, se preparó una solución, denominada blanco de enzima, tomando 0,395 ml de la solución de enzima 12 % m/v y llevando a 10 ml de volumen final con buffer fosfato pH 5,4 para obtener la concentración de 0,474 %. Esta solución se utilizó posteriormente en la determinación de los azúcares reductores.

Curva de calibrado con estándares de glucosa

Esta curva, a concentraciones conocidas de glucosa, es necesaria para cuantificar los azúcares reductores producidos durante la hidrólisis enzimática realizada a la pulpa para disolver.

Se prepararon soluciones de glucosa de concentraciones conocidas entre 0,3 y 1,1 mg de glucosa por 0,5 ml y en paralelo un blanco. Para lo cual se partió de una solución de 10 mg/ml, luego se preparó una solución de 5 mg/ml y por último las diluciones de los tubos teniendo en cuenta la cantidad de glucosa deseada en cada uno en mg/0,5 ml.

Se utilizaron tubos de 25 ml de capacidad. En el tubo correspondiente al blanco se agregaron 1 ml de buffer y 3 ml de DNS y en cada tubo correspondiente a los estándares de glucosa, se agregaron 0,5 ml de buffer, 0,5 ml de solución estándar de concentración conocida de glucosa y 3 ml de DNS. Todos los tubos se mezclaron y se llevaron exactamente 5 minutos a ebullición vigorosa. Inmediatamente después, se colocaron en un baño de agua fría, se agregaron 20 ml de agua destilada y se mezclaron por inversión varias veces. Se acondicionaron a 30°C y se midió la absorbancia a 540 nm con el espectrofotómetro UV/Vis de doble haz, marca SHIMADZU modelo UV-1601PC (Figura 3.27).

La Figura 1 muestra la preparación de los tubos para la realización de la curva de calibrado glucosa/buffer.

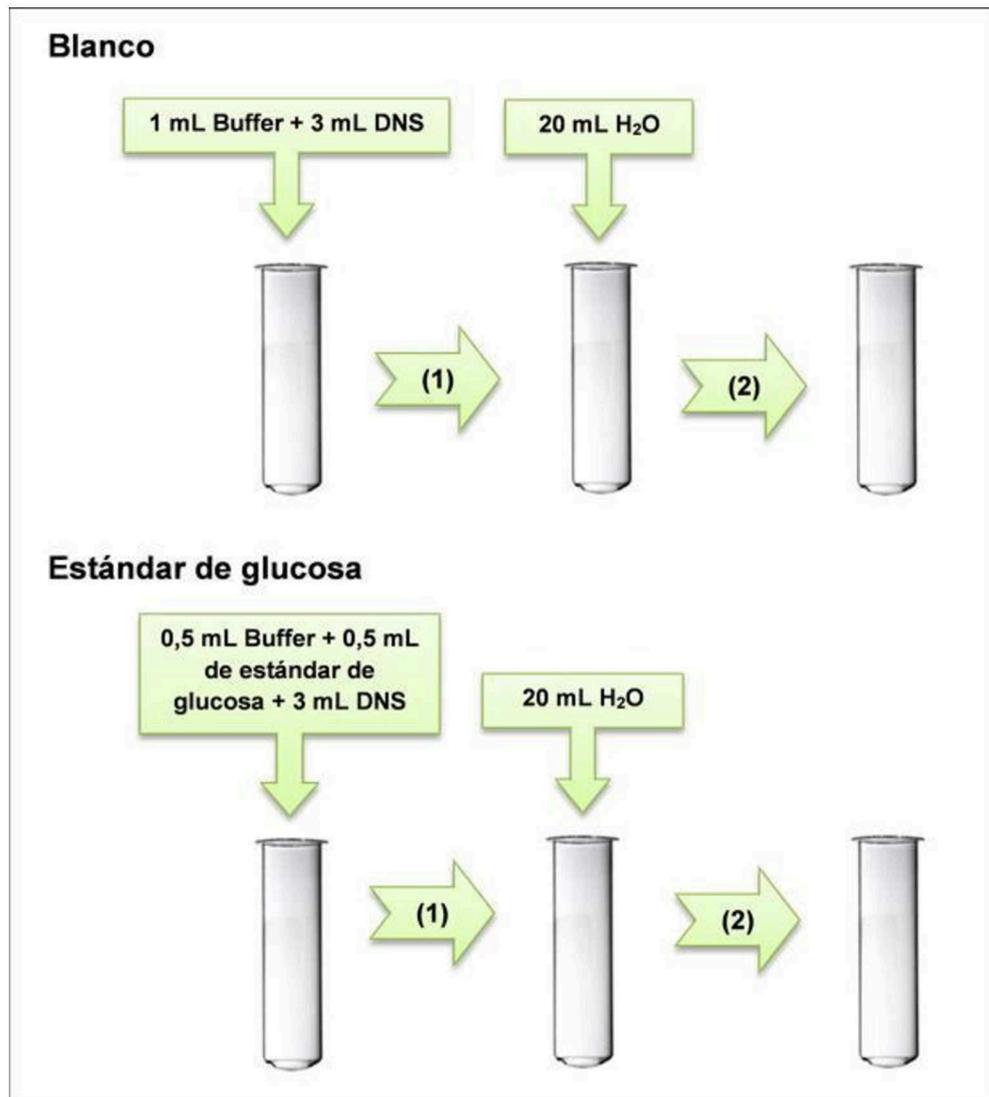


Figura 1. Esquema de la metodología seguida para la curva de calibrado con Glucosa/buffer.

donde **(1)**: 5 minutos de ebullición y enfriamiento y **(2)**: acondicionamiento a 30 °C y medición de la absorbancia a 540 nm.

Con los datos de absorbancia se realizó una gráfica de A_{540} en función de la concentración conocida de estándar de glucosa y se obtuvo una curva de calibrado lineal como se muestra en la Figura 2.

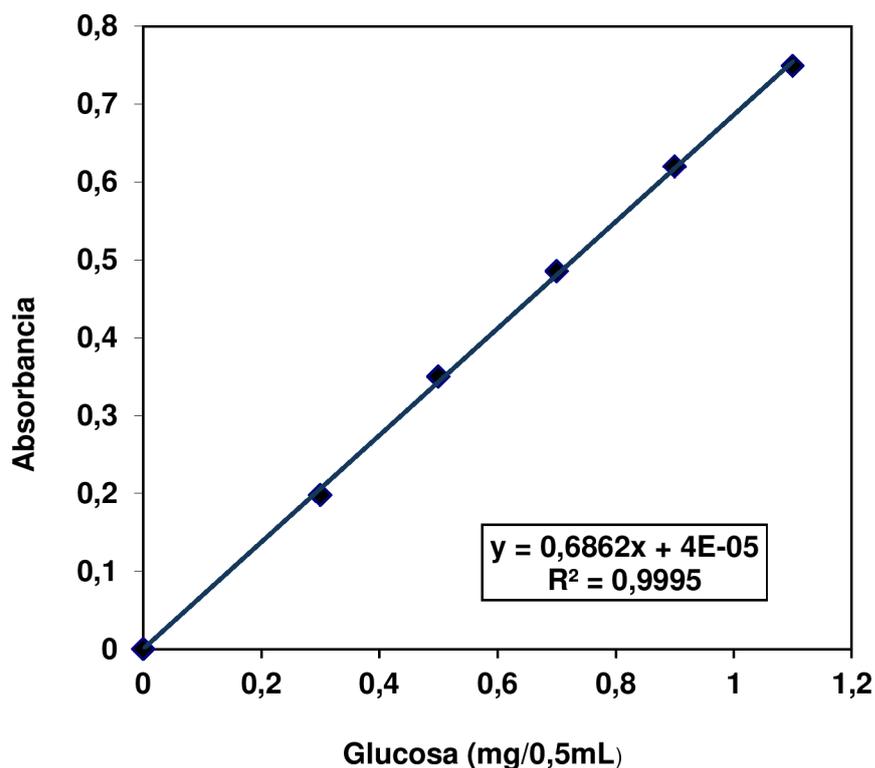


Figura 2. Curva de calibrado con estándares de glucosa.

Con los datos de la regresión lineal se obtiene la siguiente ecuación para calcular la glucosa producida en la hidrólisis enzimática:

$$A_{540} = 0,6862 \times [\text{glucosa}_{\text{producida}}] + 0,00004 \quad (1)$$

Determinación de azúcares reductores

Los azúcares reductores se determinaron con el método del ácido dinitrosalicílico (DNS) establecido por la Comisión de Biotecnología de la IUPAC [Commission on Biotechnology, 1984]

En tubos de ensayo de 25 ml, se prepararon: un blanco, un blanco de enzima y dos con el licor residual. En el tubo del blanco se agregó 1 ml de buffer fosfato de pH correspondiente a cada enzima. En el tubo del blanco de enzima se agregaron 0,5 ml de buffer y 0,5 ml de blanco de enzima. En los tubos de licor se agregaron 0,5 ml de buffer y 0,5 ml del licor residual. La Figura 3 muestra el procedimiento de preparación de los tubos.

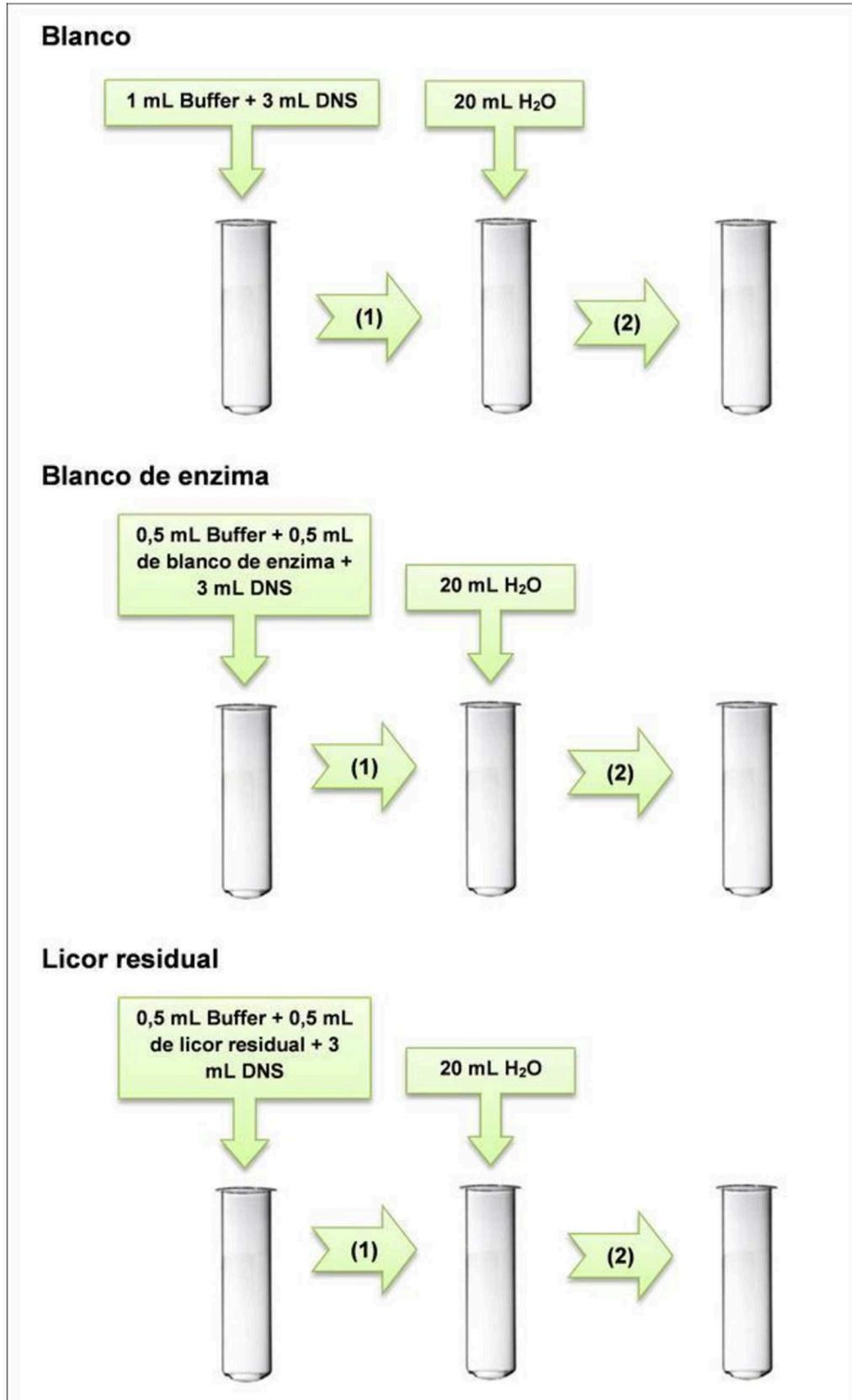


Figura 3. Esquema de la metodología seguida para determinar azúcares reductores en el licor residual.

donde **(1)**: 5 minutos de ebullición y enfriamiento y **(2)**: acondicionamiento a 30°C y medición de la absorbancia a 540 nm.

Con los datos de absorbancia y utilizando la Ecuación 1 se calculó la cantidad de glucosa producida durante la hidrólisis. Los azúcares reductores en kg/t se determinaron según la siguiente ecuación:

$$\text{Az. red.} = \frac{\text{glucosa producida (mg)}}{0,5 \text{ (ml)}} V_{\text{final}} \text{ (ml)} \frac{1 \text{ (kg)}}{10^6 \text{ (mg)}} \frac{1}{g_{\text{pasta seca}}} \frac{10^6 g_{\text{pasta seca}}}{t}$$

Resultados de los análisis realizados a las pulpas tratadas

Tratamientos enzimáticos preliminares con enzima Maximyze 2530 (3 horas)

Dosaje enzima (%)	Azúcares reductores (kg/t)	[η] (ml/g)	DP _v	WRV (g _{H2O} /g _{Pulpa})	R. Fock (%)	Solubilidad en Álcali (%)
0	0,0	428	993	0,89	79,4	34,2
0,3	0,7	426	968	--	--	--
0,6	1,4	394	938	--	--	--
0,9	4,3	355	845	--	--	--
3	11,3	357	850	--	--	--
9	24,5	331	789	1,08	91,1	35,6
18	36,5	307	731	1,01	88,1	32,7
36	51,2	316	753	1,02	79,1	

Tratamientos enzimáticos preliminares con enzima Maximyze 2530 (1 hora)

Dosaje enzima (%)	Azúcares reductores (kg/t)	[η] (ml/g)	DP _v
9	12,4	331	788
18	21,0	333	793

Tratamientos enzimáticos preliminares con enzima Celluclast 1,5 L (1 hora)

Dosaje (%)	Azúcares reductores (kg/t)	[η] (ml/g)	DP_v
0	0	428	993
0,3	0,3	434	992
1	3	377	898
3	16,6	342	814
6	23,3	344	819
9	32	347	827
18	46,8	364	867
36	72,4	339	807

Tratamientos enzimáticos preliminares con enzima Celluclast 1,5 L (3 horas)

Dosaje (%)	Azúcares reductores (kg/t)	[η] (ml/g)	DP_v
9	52,9	349	831
18	84,4	331	787

Tratamientos de refino

rev PFI	[η] (ml/g)	DP_v	WRV (g_{H2O}/g_{Pulpa})	Solubilidad en Álcali (%)
2000	393	936	1,20	32,6
6000	378	901	1,46	44,7

Tratamientos preliminares combinados con dosajes de 9 % y 18 % de ambas enzima.

rev PFI	Enzima	Dosaje enzima (%)	Azúcares reductores (kg/t)	[η] (ml/g)	DP _v
2000	Maximzyze	9	16,7	312	743
		18	30,1	297	707
6000		9	31,9	254	605
		18	48,7	237	564
6000	Celluclast	9	43,6	282	672
		18	73,6	280	667

Tratamientos combinados realizados en reactor batch, 6000 rev PFI, 9 % y 18 % de dosaje para ambas enzimas.

Pulpa	Dosaje enzima (%)	Azúcares reductores (kg/t)	[η] (ml/g)	DP _v	WRV (g _{H2O} /g _{Pulpa})	R. Fock (%)	Solubilidad en Álcali (%)
S-C9	9	27,1	323	768	1,03	80,2	46,9
S-C18	18	45,3	321	763	0,98	85,2	43,5
SR-C9	9	37,7	271	646	1,39	91,4	77,2
SR-C18	18	56,4	258	615	1,34	89,2	73,6
S-M9	9	33,7	319	759	1,07	80,6	51,8
S-M18	18	44,6	303	721	1,01	76,1	54,7
SR-M9	9	40,1	260	620	1,41	88,8	58,9
SR-M18	18	51,7	237	564	1,43	79,7	79,6

Anexo 2: Viscosa

Cálculo de la cantidad de CS₂ a agregar de acuerdo al dosaje seleccionado

Previamente es necesario conocer el contenido de celulosa en álcali celulosa (AC) [Fisher et al., 2003] Para esta determinación se pesaron aproximadamente 2,5 g de AC prensado, se agregaron 100 ml de agua destilada y se llevó a pH 7 con ácido acético 10 % m/v. La masa de AC neutralizada se filtró cuantitativamente utilizando embudo Büchner y papel de filtro de sequedad conocida, previamente tarado. Se llevó a estufa a 105 °C hasta pesada constante. Paralelamente, se realizó una determinación del factor de sequedad del AC.

Finalmente, el porcentaje de contenido de celulosa en AC se calculó según:

$$Celulosa_{AC} = \frac{ms_N \times 100}{mh_{SN} \times f_{seq}(AC)} \quad (1)$$

donde: ms_N es el peso seco de AC neutralizado, en gramos, mh_{SN} es el peso húmedo de AC sin neutralizar, en gramos, $f_{seq}(AC) = (m_{seca} / m_{húmeda})_{AC}$ es el factor de sequedad del AC.

Con esta información, los ml de CS₂ a agregar se determinó según:

$$V_{CS_2} = \frac{m_{AC}(g_{AC}) \times \frac{m_{Celulosa_{AC}}(g_{cel})}{100(g_{AC})} \times \frac{m_{CS_2}(g_{CS_2})}{100(g_{cel})}}{1,266 \left(\frac{g}{ml} CS_2\right)} \quad (2)$$

donde: 1,266 g/ml es la densidad del CS₂

O bien de forma simplificada:

$$V_{CS_2} = \frac{[CS_2](\%) \times m_{AC} \times [Celulosa_{AC}](\%)}{12660} \quad (3)$$

donde: $[CS_2](\%)$ es el porcentaje de dosaje de CS₂ elegido, m_{AC} es la masa de AC a reaccionar, en gramos, $[Celulosa_{AC}](\%)$ es la porcentaje de celulosa determinada con la expresión (1).

Cálculo de la cantidad de NaOH 6 % m/v para obtener la solución de viscosa

Considerando que la masa seca de pasta consiste en un 100 % de celulosa, la cantidad de viscosa total sería:

$$m_{viscosa\ total} = \frac{m_{seca\ inicial} \times 100\ g_{viscosa}}{6\ g} \quad (4)$$

donde: 6 g es la cantidad de celulosa adoptada por cada 100 g de solución de viscosa.

La masa de viscosa total corresponde a la suma de los siguientes componentes:

$$m_{viscosa\ total} = m_{NaOH\ 6\ \%} + m_{AC} + m_{CS_2} \quad (5)$$

Si despejamos la masa de álcali de la expresión (5):

$$m_{NaOH\ 6\ \%} = m_{viscosa\ total} - [m_{AC}\ (g) + m_{CS_2}] \quad (6)$$

Por lo tanto, dividiendo por la densidad del álcali (1,0648 g/ml) se obtiene el volumen necesario para la disolución.

Ejemplo de cálculo del valor de taponamiento de filtro (Kw)

Se muestra el cálculo correspondiente a la viscosa VRC9-SE15, preparada a partir de pulpa Solucell con refino a 6000 rev PFI y tratamiento enzimático con 9 % de enzima Celluclast 1,5 L. El dosaje de CS₂ fue de 15 % y en el procedimiento se excluyó la etapa de envejecimiento.

El Kw se determinó aplicando la Ley de filtración de Hermans y Bredee [Dyer y Smith, 1977]

$$\frac{k_w}{2} \times t = \frac{t}{M} - \frac{1}{S_0} \quad (7)$$

donde: k_w es la constante de taponamiento, t es el tiempo, M es la masa de filtrado, S_0 es una constante que depende del material del filtro y la viscosidad.

La expresión (7) se escribe de la siguiente forma

$$\frac{t}{M} = \frac{1}{S_0} + \frac{k_w}{2} \times t \quad (8)$$

Por lo tanto, a partir de las mediciones de masa y tiempo, se puede graficar t/M en función de t . En la Tabla 1 se muestran los valores observados y los cálculos realizados para obtener la gráfica.

Tabla1. Valores observados para el cálculo de Kw.

tiempo (seg)	masa vaso vacío (g)	masa vaso + viscosa (g)	masa viscosa (g)	masa viscosa acumulada (g)	tiempo/masa
40	35,34	47,05	11,71	54,00	0,7407
50	34,37	44,18	9,81	63,81	0,7836
60	29,37	38,69	9,32	73,13	0,8205
70	33,62	42,12	8,50	81,63	0,8575
80	33,90	41,97	8,07	89,70	0,8919
90	49,74	57,39	7,65	97,35	0,9245
100	26,63	34,11	7,48	104,83	0,9539
110	25,43	32,30	6,87	111,70	0,9848
120	28,86	35,45	6,59	118,29	1,0145
130	28,08	33,99	5,91	124,20	1,0467
140	32,97	38,52	5,55	129,75	1,0790
150	27,88	33,30	5,42	135,17	1,1097
160	34,37	39,64	5,27	140,44	1,1393
170	30,57	35,82	5,25	145,69	1,1669

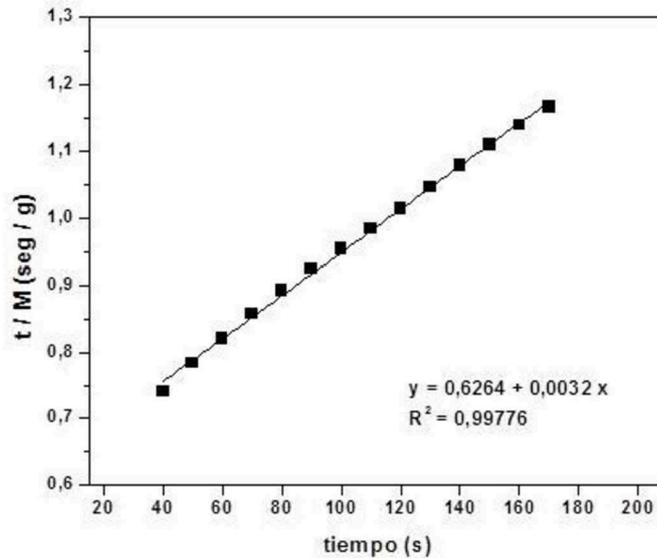


Figura 1. Gráfica t/M vs

A partir del valor de la pendiente de la recta se obtiene k_w . Como este valor es muy pequeño, se multiplica por 10000, obteniendo de este modo el parámetro Kw.

$$k_w/2 = 0,0032 \quad \Rightarrow \quad k_w = 0,0064$$

$$K_w = k_w \times 10000 \Rightarrow K_w = 64$$

El valor de taponamiento de filtro para la viscosa VRC9-SE15 es 64. Esta viscosa sería de una calidad muy buena de acuerdo a la clasificación de [Sixta et al., 2004].

Anexo 3: Disolución directa en NaOH y NaOH/urea

Disolución directa en NaOH 8 % m/m

Las siguientes figuras muestran micrografías, obtenidas mediante microscopía óptica, de las soluciones preparadas en las condiciones de tiempo, temperatura y concentración de celulosa establecidas según el diseño escogido.

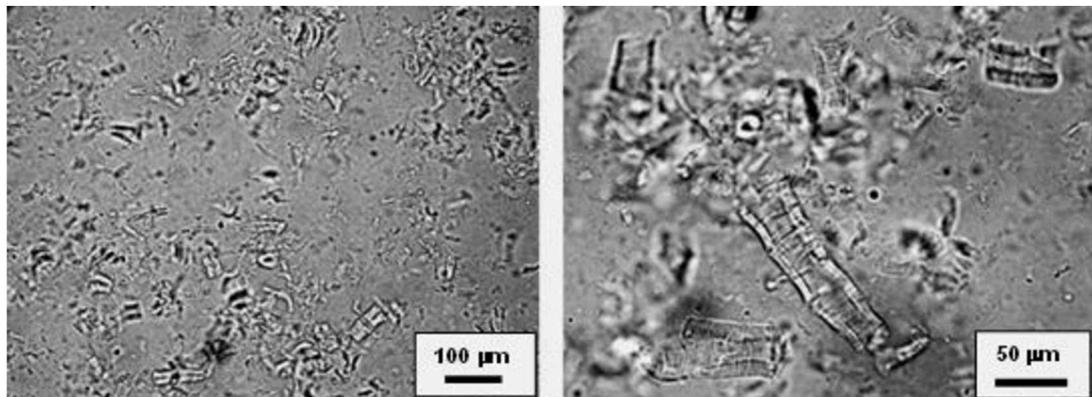


Figura 3.1. Solución de 3,5 % de pulpa a -7,5 °C durante 45 minutos (orden 1).

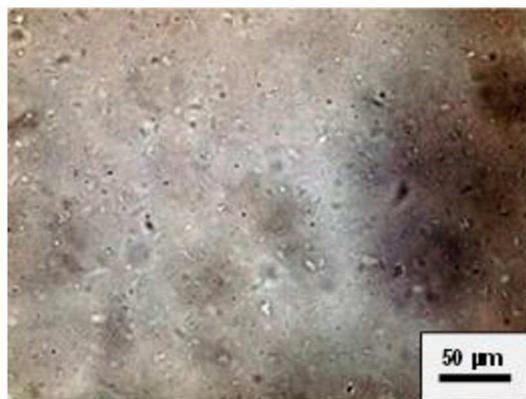


Figura 3.2. Solución de 2,7 % de pulpa a -7,5 °C durante 45 minutos (orden 3).

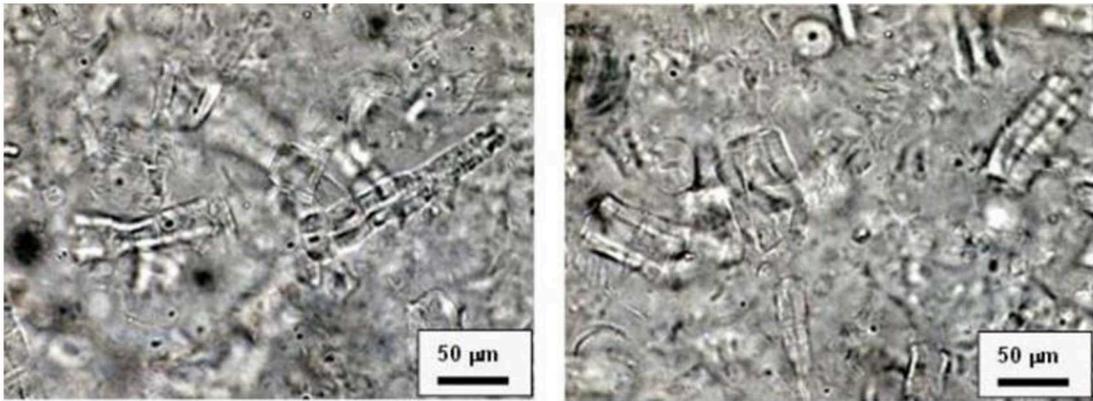


Figura 3.3. Solución de 4 % de celulosa a -5 °C durante 30 minutos (orden 15).

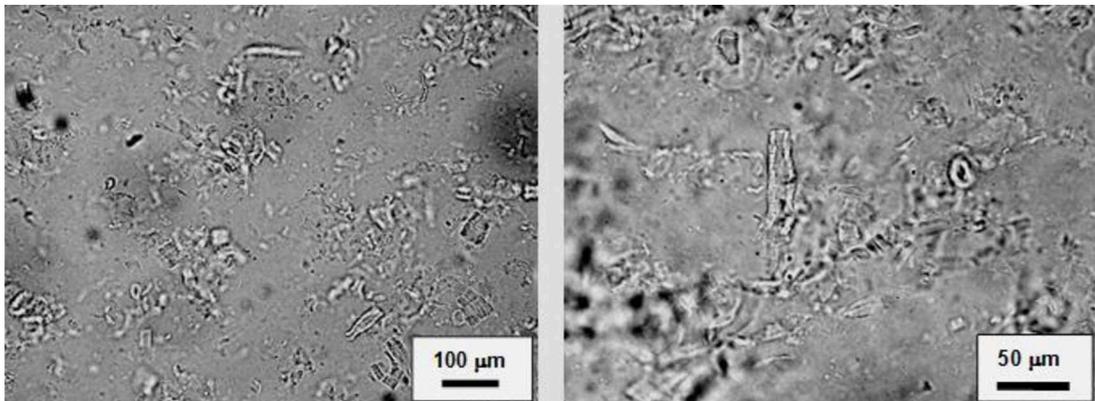


Figura 3.4. Solución de 3 % de pulpa a -5 °C durante 30 minutos (orden 5).

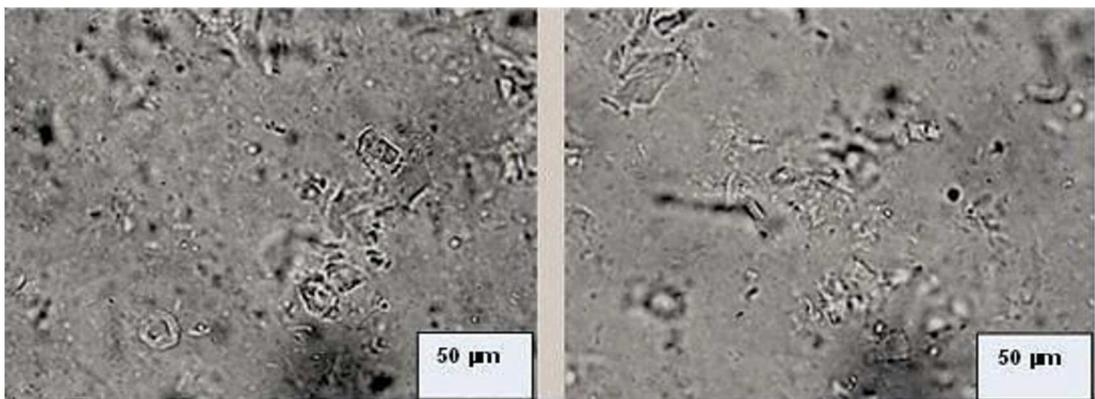


Figura 3.5. Solución de 3 % de pulpa a -5 °C durante 60 minutos (orden 6).

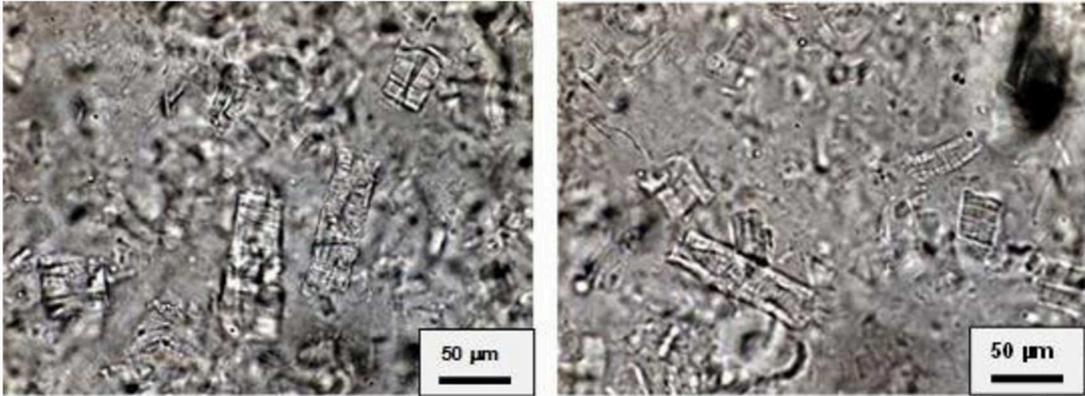


Figura 3.6. Solución de 4 % de pulpa a -5 °C durante 60 minutos (orden 8).

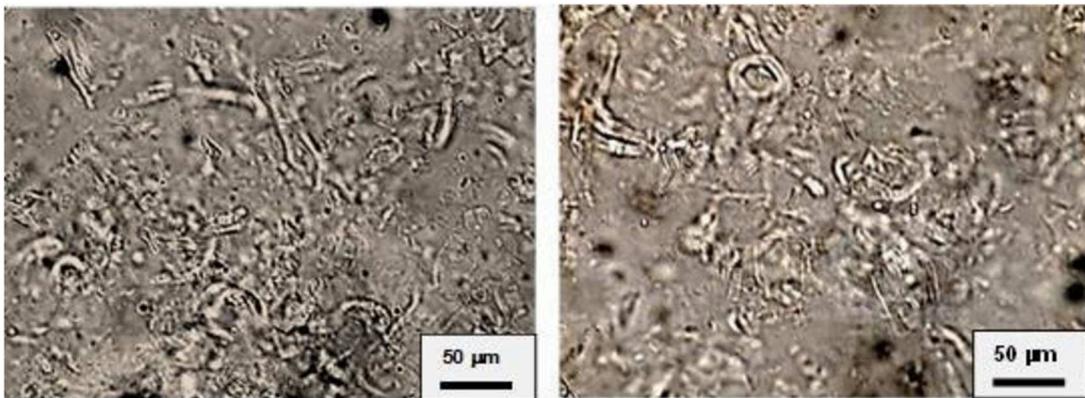


Figura 3.7. Solución de 3 % de pulpa a -10 °C durante 30 minutos (orden 9).

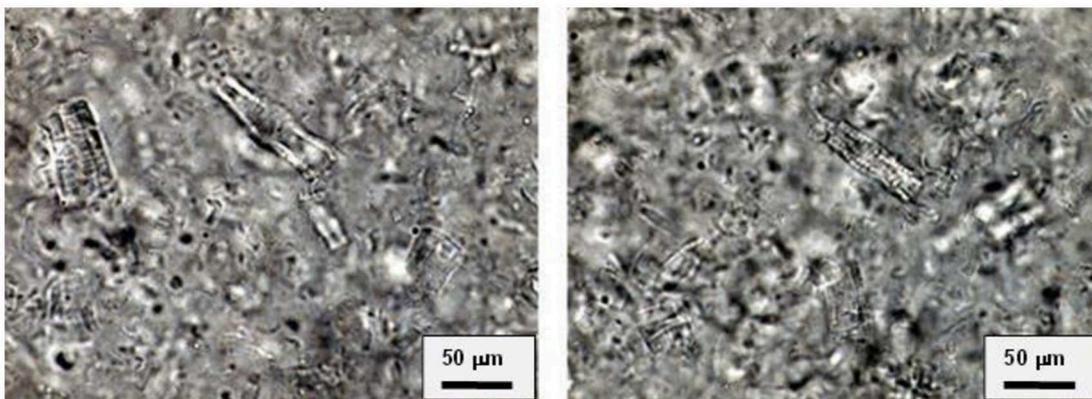


Figura 3.8. Solución de 4 % de pulpa a -10 °C durante 30 minutos (orden 11).

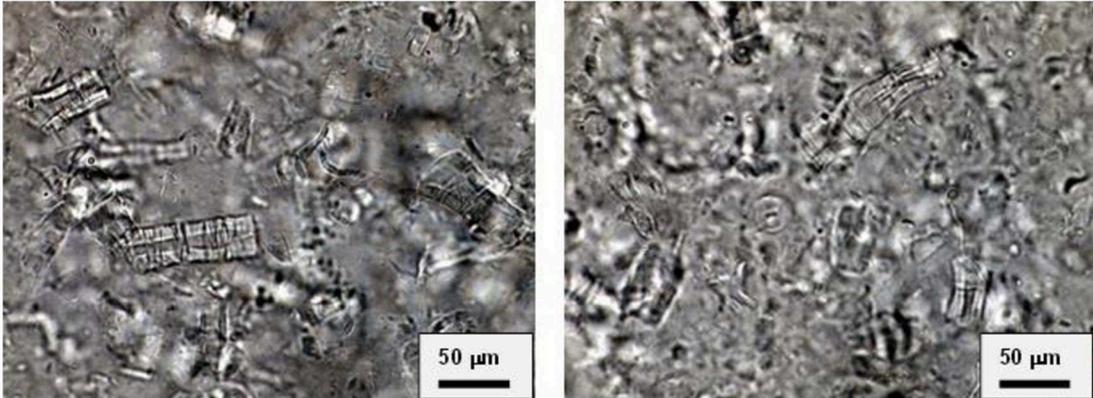


Figura 3.9. Solución de 4 % de pulpa a -10 °C durante 60 minutos (orden 12).

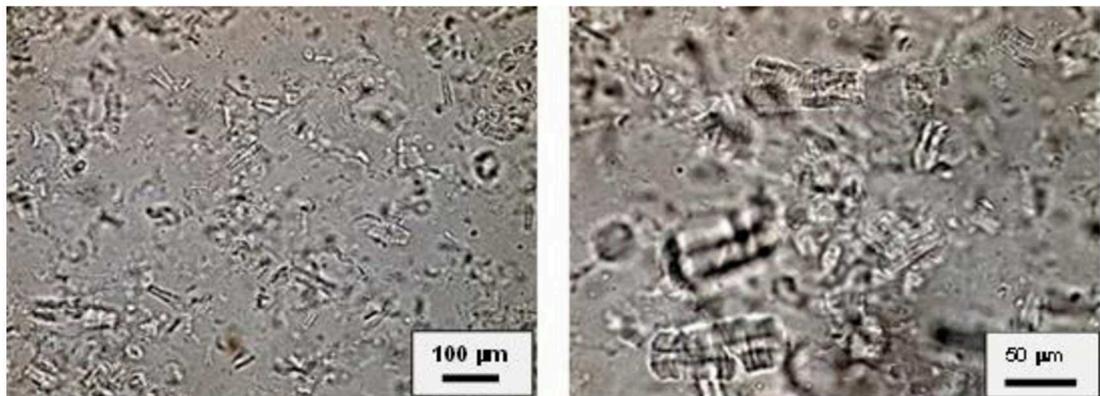


Figura 3.10. Solución de 3,5 % de pulpa a -7,5 °C durante 70,2 minutos (orden 13).

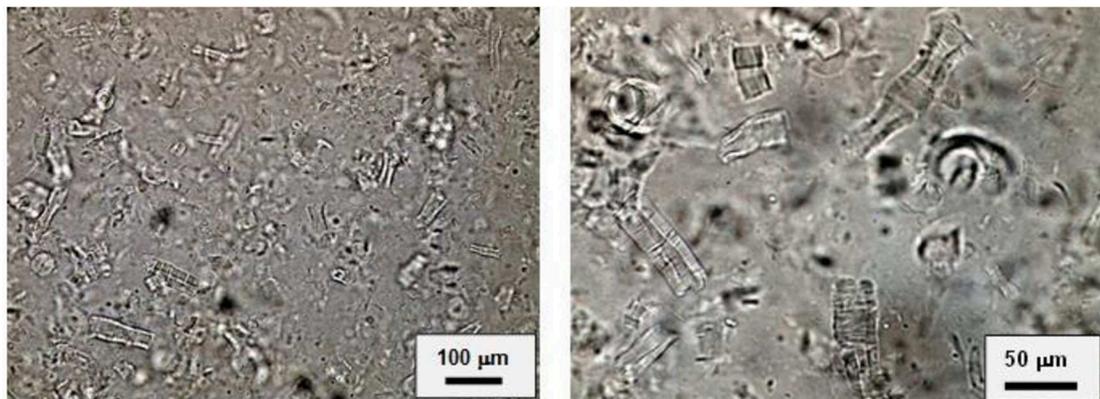


Figura 3.11. Solución de 3,5 % de pulpa a -7,5 °C durante 19,8 minutos (orden 14).

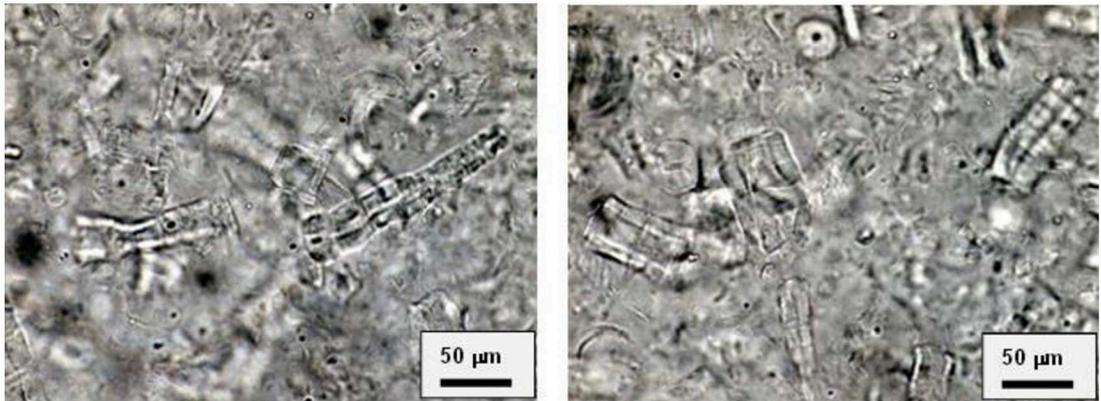


Figura 3.12. Solución de 4 % de pulpa a -5 °C durante 30 minutos (orden 15).

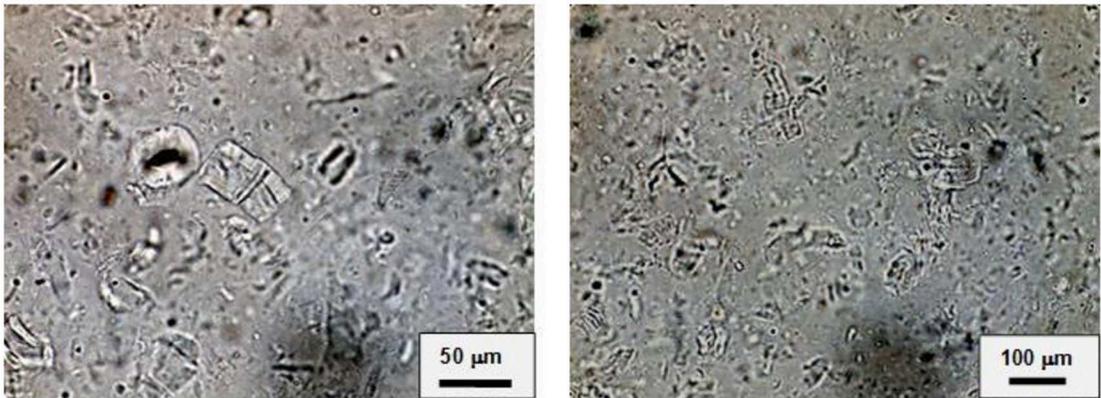


Figura 3.13. Solución de 3 % de pulpa a -10 °C durante 60 minutos (orden 10).

Disolución directa en NaOH / urea

A partir del diseño experimental elegido se utilizó la metodología de superficie de respuesta (RSM) para analizar el efecto de las variables temperatura, concentración de celulosa y concentración de urea sobre la solubilidad de la celulosa.

Las siguientes figuras muestran las superficies de respuestas de la solubilidad en función de la temperatura y la concentración de celulosa.

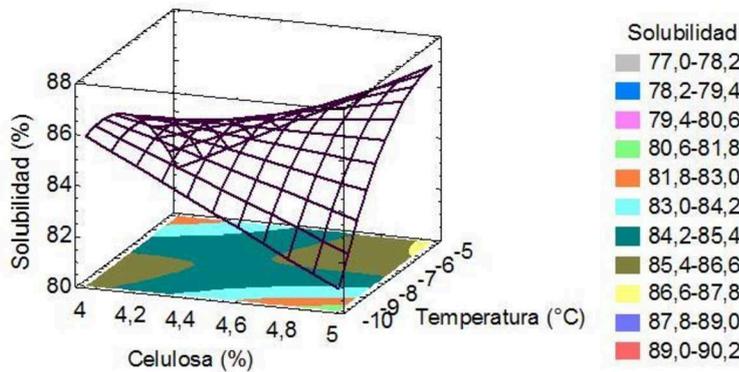


Figura 3.14. Superficie de respuesta y curvas de nivel correspondientes a la solubilidad en función de los factores celulosa y temperatura cuando el porcentaje de urea es 8 %.

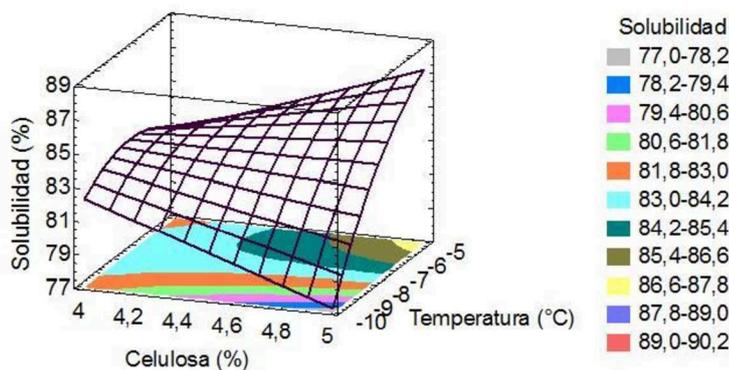


Figura 3.15. Superficie de respuesta y curvas de nivel correspondientes a la solubilidad en función de los factores celulosa y temperatura cuando el porcentaje de urea es 10 %.

Las siguientes figuras muestran las superficies de respuestas de la solubilidad en función de la temperatura y la concentración de urea.

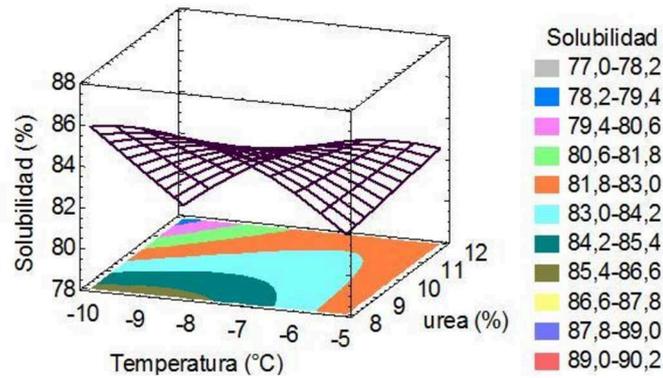


Figura 3.16. Superficie de respuesta y curvas de nivel correspondientes a la solubilidad en función de los factores urea y temperatura cuando el porcentaje de celulosa es 4 %.

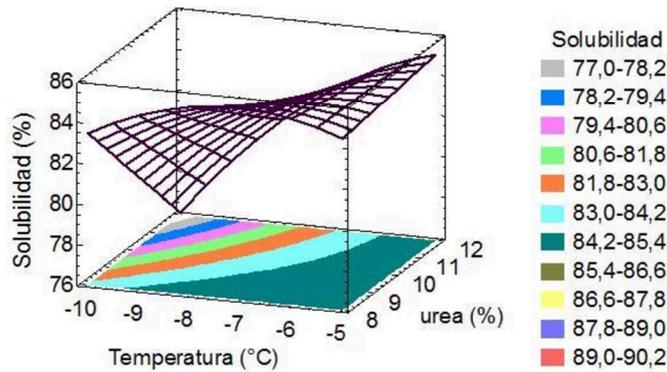


Figura 3.17. Superficie de respuesta y curvas de nivel correspondientes a la solubilidad en función de los factores urea y temperatura cuando el porcentaje de celulosa es 4,5 %.

Las siguientes figuras muestran micrografías, obtenidas mediante microscopía óptica con magnificación total de 200x y 500x, de las soluciones preparadas en las condiciones de temperatura, concentración de urea y concentración de celulosa establecidas según el diseño experimental escogido.

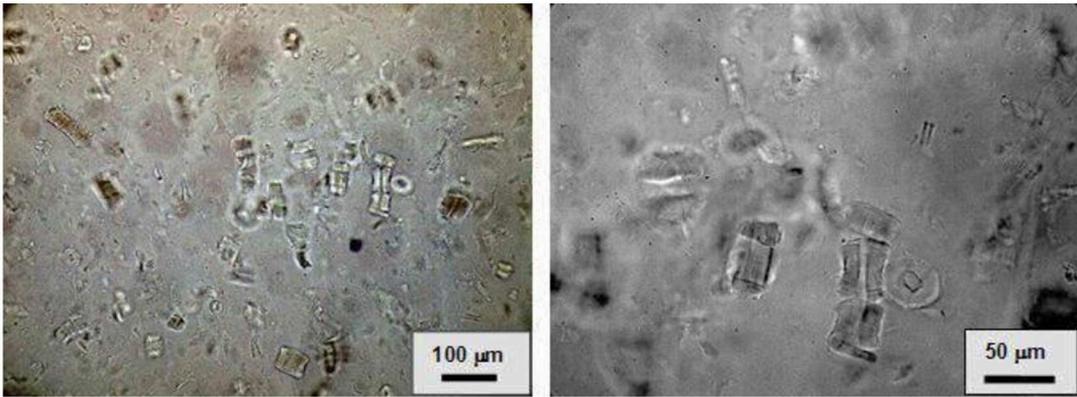


Figura 3.18. Solución de 5 % de celulosa en NaOH 7 % / urea 8 % a -7,5 °C (orden 1).

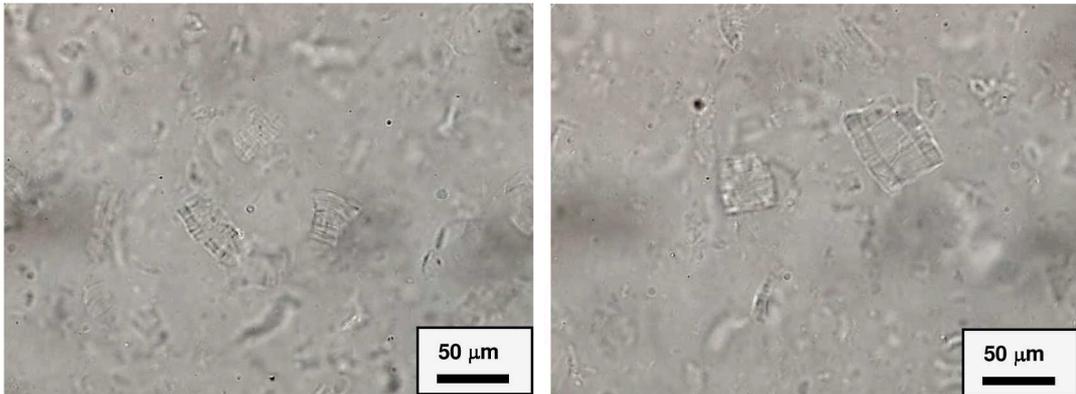


Figura 3.19. Solución de 4 % de celulosa en NaOH 7 % / urea 10 % a -10 °C (orden 2).

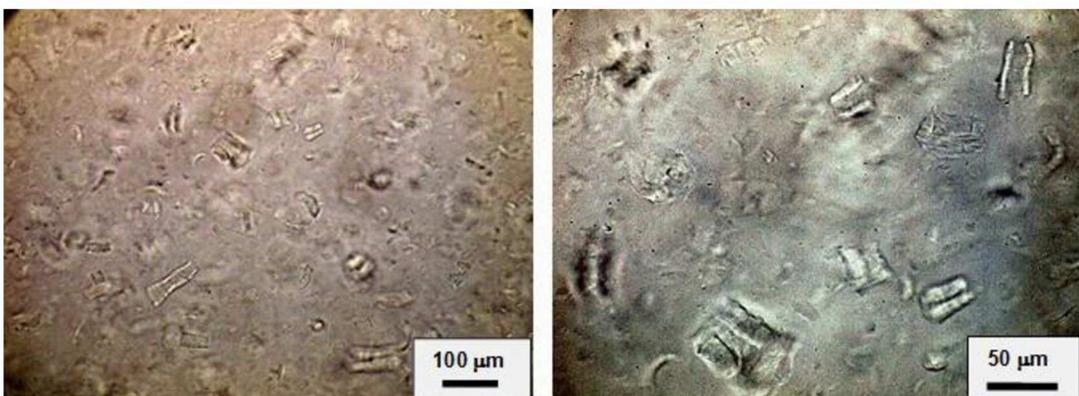


Figura 3.20. Solución de 4,5 % de celulosa en NaOH 7 % / urea 12 % a -5 °C (orden 3).

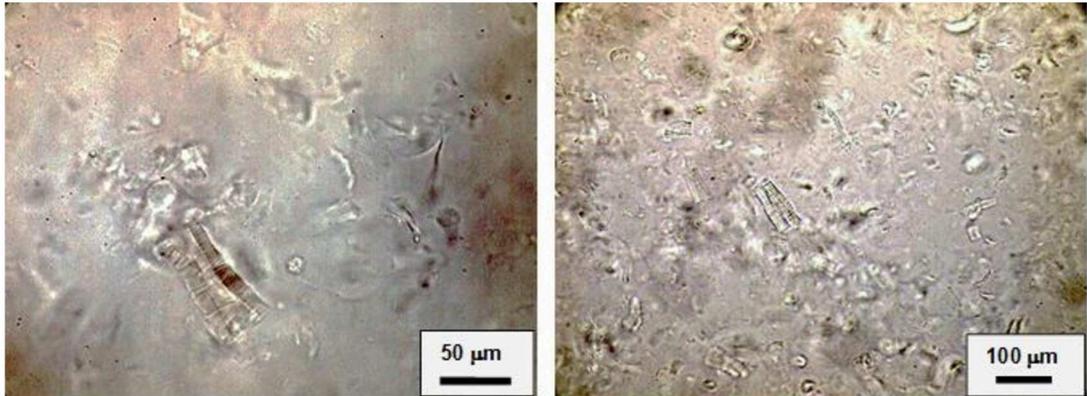


Figura 3.21. Solución de 4 % de celulosa en NaOH 7 % / urea 8 % a -7,5 °C (orden 8).

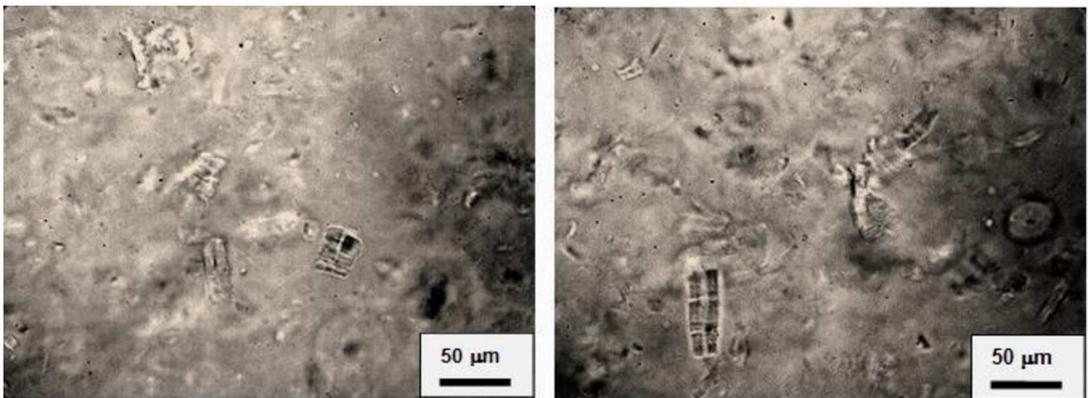


Figura 3.22. Solución de 4,5 % de celulosa en NaOH 7 % / urea 10 % a -7,5 °C (orden 4).

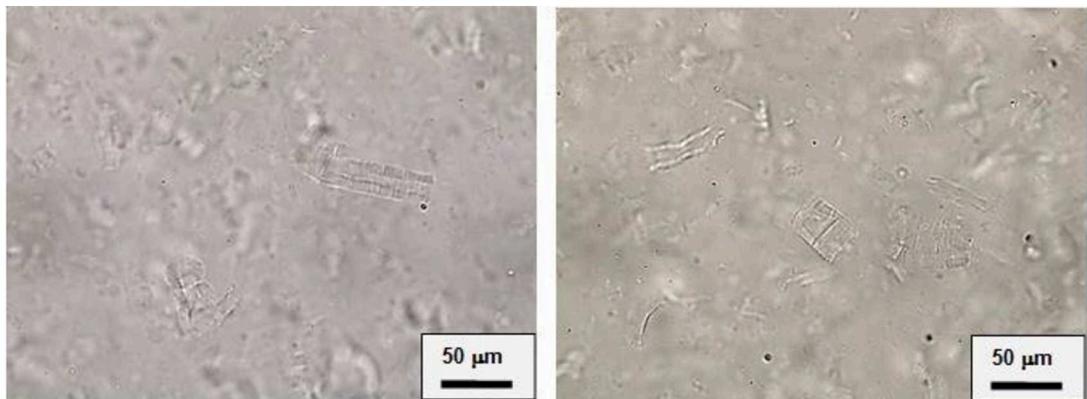


Figura 3.23. Solución de 4,5 % de celulosa en NaOH 7 % / urea 8 % a -10 °C (orden 7).



Figura 3.24. Solución de 4,5 % de celulosa en NaOH 7 % / urea 10 % a -7,5 °C (orden 14).

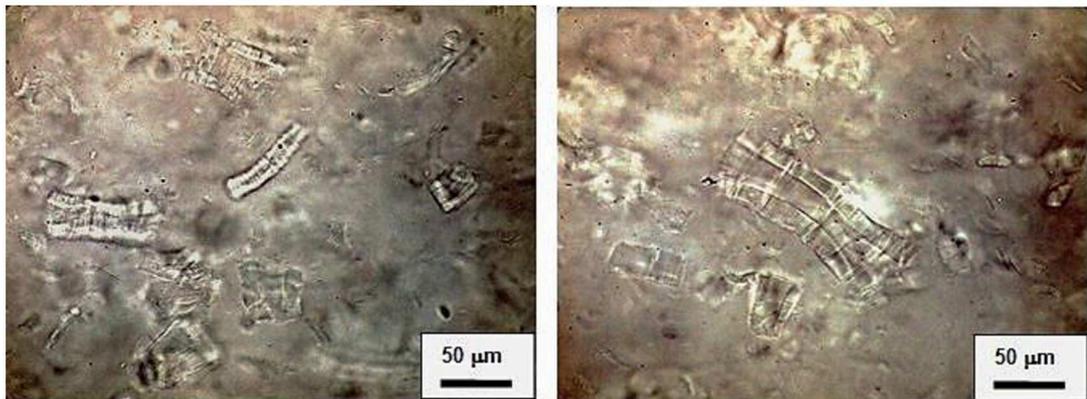


Figura 3.25. Solución de 5 % de celulosa en NaOH 7 % / urea 10 % a -10 °C (orden 5).

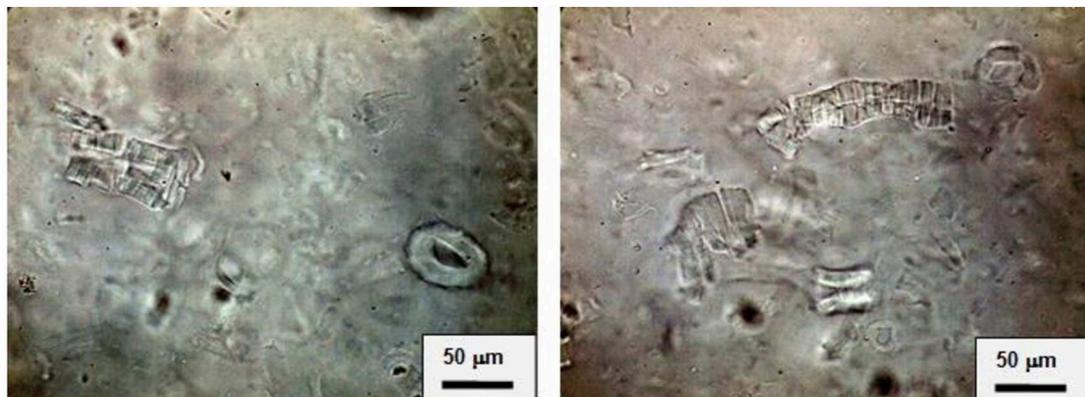


Figura 3.26. Solución de 5 % de celulosa en NaOH 7 % / urea 10 % a -5 °C (orden 9).

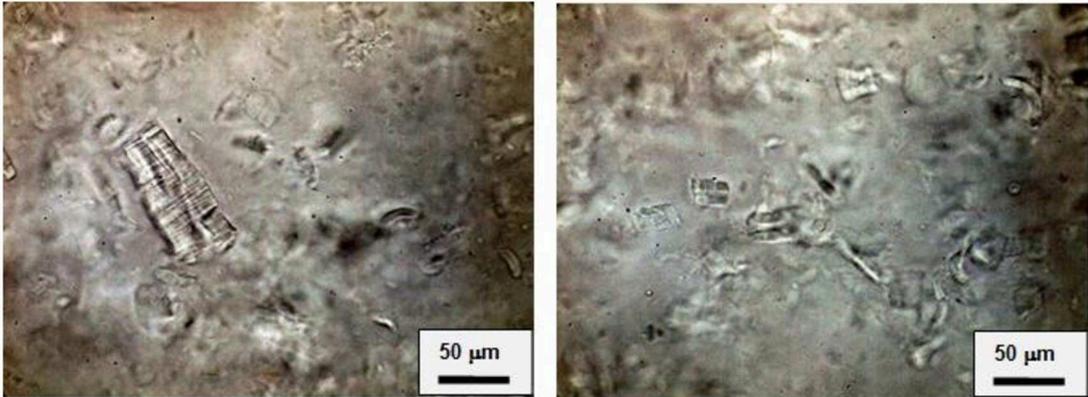


Figura 3.27. Solución de 5 % de celulosa en NaOH 7 % / urea 12 % a -7,5 °C (orden 11).

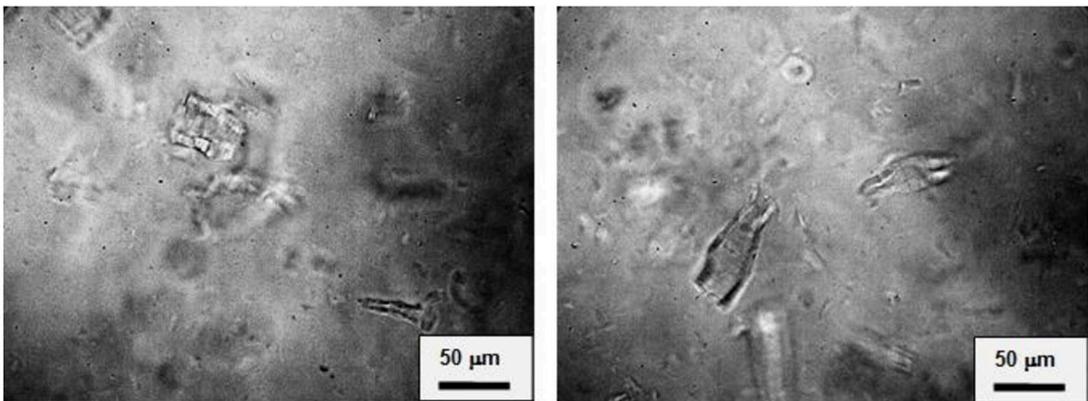


Figura 3.28. Solución de 4 % de celulosa en NaOH 10 % / urea 8 % a -5 °C (orden 10).

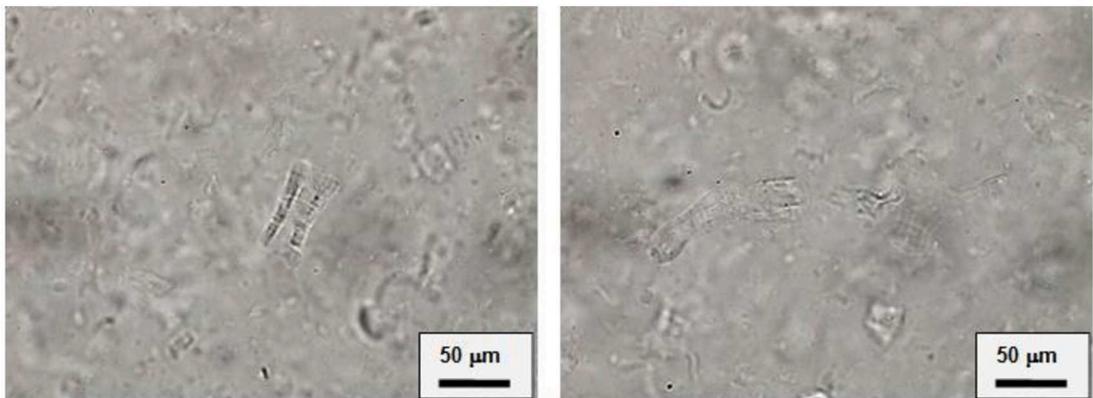


Figura 3.29. Solución de 4 % de celulosa en NaOH 7 % / urea 12 % a -7,5 °C (orden 12).

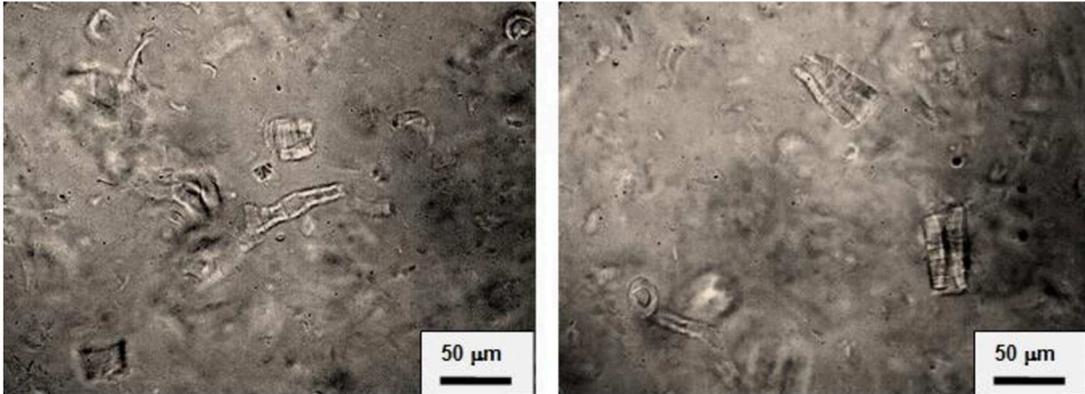
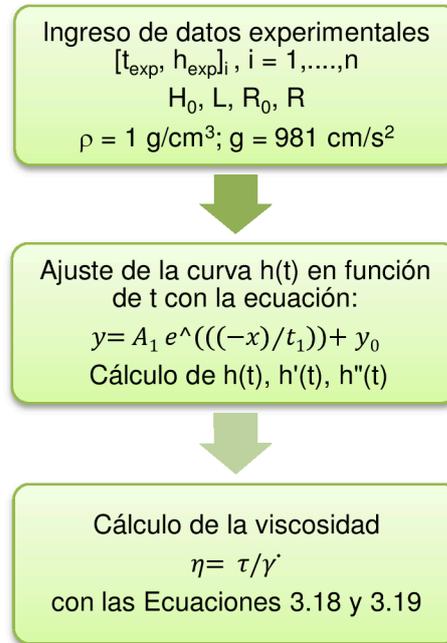


Figura 3.30. Solución de 4,5 % de celulosa en NaOH 7 % / urea 8 % a -5 °C (orden 15).

Anexo 4: Reología

En el Capítulo 3 se presentó el siguiente esquema representando los pasos a seguir



en el procesamiento de los datos para calcular la viscosidad de corte η , después de medir la altura efectiva y el tiempo de fluencia, dentro del dispositivo capilar.

Se muestra a continuación, a modo de ejemplo, el procesamiento realizado para la viscosa de referencia (V). En la Tabla 1 se enumeran los datos experimentales de tiempo y altura.

Tabla 1. Datos obtenidos de altura efectiva y tiempo de fluencia.

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		

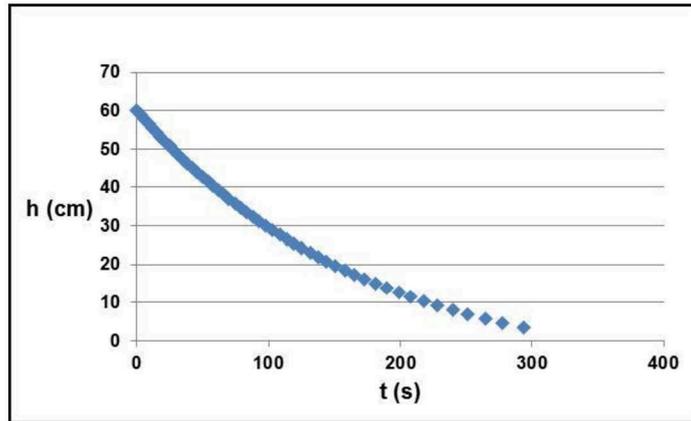


Figura 1. Altura efectiva vs. tiempo de fluencia.

La ecuación de ajuste de los datos experimentales fue la siguiente:

Ecuación: $y = A_1 \cdot \exp(-x/t_1) + y_0$

$R^2 = 0,99998$

Constantes

$y_0 = -8,99609$

$A_1 = 68,9129$

$t_1 = 172,19461$

Los resultados de las calibraciones y las longitudes del capilar y del reservorio de ambos viscosímetros se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Características de los viscosímetros

Dimensiones (cm)	Viscosímetro	
	A	B
R_0	0,7367	0,7443
H_0	61,0	59,9
R	0,1171	0,2527
L	9,5	10,1

Las expresiones para calcular la tensión de corte τ , la velocidad de corte $\dot{\gamma}$ y la viscosidad η se detallan a continuación:

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

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

Con estos datos pueden calcularse $h(t)$, $h'(t)$, $h''(t)$, $\dot{\gamma}$, τ y η . En la Tabla 3 se muestran los valores obtenidos

Tabla 3. Cálculos realizados para obtener la tensión de corte τ , la velocidad de corte $\dot{\gamma}$ y la viscosidad η .

h ajustado (cm)	h'	h''	(h+L) h'' / (h') ²	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	τ (Pa)	η (Pa s)	1/ $\dot{\gamma}$
59,92	-0,40	0,002324	1,01602	55,17687	85,92612	1,55729	0,01812
58,73	-0,39	0,002284	1,01630	54,22769	84,46547	1,55761	0,01844
57,56	-0,39	0,002245	1,01659	53,29491	83,03004	1,55794	0,01876
56,41	-0,38	0,002206	1,01688	52,37825	81,61940	1,55827	0,01909
55,28	-0,37	0,002168	1,01718	51,47741	80,23313	1,55861	0,01943
54,17	-0,37	0,002130	1,01748	50,59213	78,87080	1,55895	0,01977
53,08	-0,36	0,002093	1,01778	49,72214	77,53200	1,55931	0,02011
52,00	-0,35	0,002057	1,01810	48,86718	76,21632	1,55966	0,02046
50,60	-0,35	0,002010	1,01852	47,75015	74,49737	1,56015	0,02094
49,57	-0,34	0,001975	1,01885	46,92925	73,23410	1,56052	0,02131
48,56	-0,33	0,001941	1,01918	46,12252	71,99266	1,56090	0,02168
47,24	-0,33	0,001897	1,01963	45,06852	70,37068	1,56142	0,02219
46,27	-0,32	0,001864	1,01997	44,29393	69,17869	1,56181	0,02258
45,00	-0,31	0,001821	1,02044	43,28192	67,62133	1,56235	0,02310
43,76	-0,31	0,001779	1,02092	42,29314	66,09973	1,56289	0,02364
42,55	-0,30	0,001738	1,02142	41,32707	64,61307	1,56346	0,02420
41,37	-0,29	0,001699	1,02192	40,38318	63,16054	1,56403	0,02476
40,21	-0,29	0,001660	1,02243	39,46096	61,74137	1,56462	0,02534
39,08	-0,28	0,001621	1,02296	38,55992	60,35478	1,56522	0,02593
37,98	-0,27	0,001584	1,02350	37,67957	59,00004	1,56584	0,02654
36,90	-0,27	0,001548	1,02405	36,81943	57,67640	1,56647	0,02716
35,58	-0,26	0,001503	1,02476	35,77198	56,06451	1,56727	0,02795
34,56	-0,25	0,001469	1,02534	34,95564	54,80827	1,56794	0,02861

Tabla 3. Cálculos realizados para obtener τ , $\dot{\gamma}$ y η . (Continuación).

Anexo 4: Reología

33,56	-0,25	0,001435	1,02594	34,15805	53,58088	1,56862	0,02928
32,34	-0,24	0,001394	1,02670	33,18677	52,08620	1,56949	0,03013
31,16	-0,23	0,001354	1,02749	32,24328	50,63430	1,57038	0,03101
30,01	-0,23	0,001316	1,02830	31,32680	49,22395	1,57130	0,03192
28,89	-0,22	0,001278	1,02913	30,43654	47,85396	1,57225	0,03286
27,60	-0,21	0,001234	1,03017	29,40180	46,26163	1,57343	0,03401
26,55	-0,21	0,001199	1,03106	28,56664	44,97642	1,57444	0,03501
25,53	-0,20	0,001164	1,03197	27,75538	43,72800	1,57548	0,03603
24,35	-0,19	0,001125	1,03311	26,81245	42,27696	1,57677	0,03730
23,02	-0,19	0,001080	1,03448	25,75311	40,64676	1,57832	0,03883
21,92	-0,18	0,001043	1,03570	24,87875	39,30123	1,57971	0,04019
20,87	-0,17	0,001007	1,03697	24,03433	38,00179	1,58115	0,04161
19,68	-0,17	0,000967	1,03850	23,08566	36,54190	1,58288	0,04332
18,53	-0,16	0,000928	1,04010	22,17477	35,14016	1,58469	0,04510
17,44	-0,15	0,000891	1,04176	21,30018	33,79427	1,58657	0,04695
16,24	-0,15	0,000851	1,04375	20,34322	32,32164	1,58882	0,04916
15,09	-0,14	0,000812	1,04583	19,42970	30,91585	1,59116	0,05147
13,87	-0,13	0,000771	1,04829	18,45147	29,41048	1,59394	0,05420
12,70	-0,13	0,000732	1,05088	17,52305	27,98177	1,59685	0,05707
11,60	-0,12	0,000694	1,05361	16,64192	26,62581	1,59992	0,06009
10,43	-0,11	0,000655	1,05681	15,71540	25,20003	1,60352	0,06363
9,34	-0,11	0,000618	1,06021	14,84116	23,85468	1,60733	0,06738
8,10	-0,10	0,000577	1,06456	13,85693	22,34008	1,61220	0,07217
7,05	-0,09	0,000541	1,06882	13,01303	21,04143	1,61695	0,07685
5,79	-0,09	0,000499	1,07464	12,01408	19,50418	1,62344	0,08324
4,72	-0,08	0,000463	1,08050	11,15646	18,18441	1,62994	0,08963
3,50	-0,07	0,000421	1,08834	10,18606	16,69108	1,63862	0,09817

Ajuste de los datos experimentales con el modelo *power-law*

El comportamiento de flujo puede ser descrito mediante la siguiente expresión:

$$\eta = K (\dot{\gamma})^{n-1}$$

Se realiza la siguiente transformación matemática:

$$\log \eta = \log K + (n - 1) \log \dot{\gamma}$$

Se grafica $\log \eta$ vs $\log \dot{\gamma}$, de manera de conocer a partir de un ajuste lineal, los valores de K y (n-1).

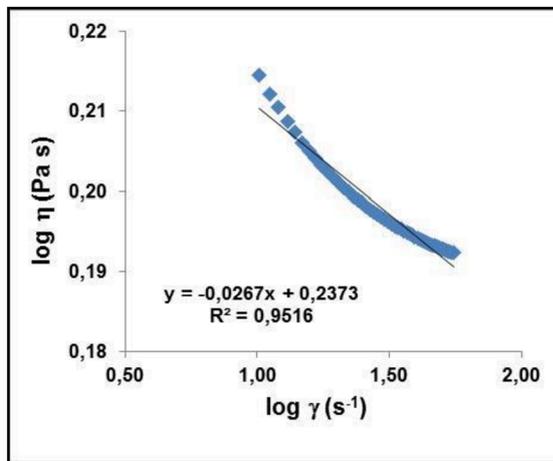


Figura 2. Log η vs log

$\text{Log } K = 0,2373 \Rightarrow K = 1,727$

$(n-1) = -0,0267$

Tabla 4. Valores de $\log \dot{\gamma}$ y $\log \eta$

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	η (Pa s)	$\log \dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	$\log \eta$ (Pa s)
55,1769	1,5573	1,7418	0,1924
54,2277	1,5576	1,7342	0,1925
53,2949	1,5579	1,7267	0,1925
52,3782	1,5583	1,7192	0,1926
51,4774	1,5586	1,7116	0,1927
50,5921	1,5590	1,7041	0,1928
49,7221	1,5593	1,6965	0,1929
48,8672	1,5597	1,6890	0,1930
47,7502	1,5601	1,6790	0,1932
46,9292	1,5605	1,6714	0,1933
46,1225	1,5609	1,6639	0,1934

Tabla 4. Valores de $\log \gamma$ y $\log \eta$ (continuación)

45,0685	1,5614	1,6539	0,1935
44,2939	1,5618	1,6463	0,1936
43,2819	1,5623	1,6363	0,1938
42,2931	1,5629	1,6263	0,1939
41,3271	1,5635	1,6162	0,1941
40,3832	1,5640	1,6062	0,1942
39,4610	1,5646	1,5962	0,1944
38,5599	1,5652	1,5861	0,1946
37,6796	1,5658	1,5761	0,1947
36,8194	1,5665	1,5661	0,1949
35,7720	1,5673	1,5535	0,1951
34,9556	1,5679	1,5435	0,1953
34,1581	1,5686	1,5335	0,1955
33,1868	1,5695	1,5210	0,1958
32,2433	1,5704	1,5084	0,1960
31,3268	1,5713	1,4959	0,1963
30,4365	1,5723	1,4834	0,1965
29,4018	1,5734	1,4684	0,1968
28,5666	1,5744	1,4559	0,1971
27,7554	1,5755	1,4433	0,1974
26,8125	1,5768	1,4283	0,1978
25,7531	1,5783	1,4108	0,1982
24,8787	1,5797	1,3958	0,1986
24,0343	1,5811	1,3808	0,1990
23,0857	1,5829	1,3633	0,1994
22,1748	1,5847	1,3459	0,1999
21,3002	1,5866	1,3284	0,2005
20,3432	1,5888	1,3084	0,2011
19,4297	1,5912	1,2885	0,2017
18,4515	1,5939	1,2660	0,2025
17,5231	1,5969	1,2436	0,2033
16,6419	1,5999	1,2212	0,2041
15,7154	1,6035	1,1963	0,2051
14,8412	1,6073	1,1715	0,2061
13,8569	1,6122	1,1417	0,2074
13,0130	1,6170	1,1144	0,2087
12,0141	1,6234	1,0797	0,2104
11,1565	1,6299	1,0475	0,2122
10,1861	1,6386	1,0080	0,2145

Se grafican entonces los valores de η vs γ ajustados con el modelo *power law* comparados a los valores experimentales.

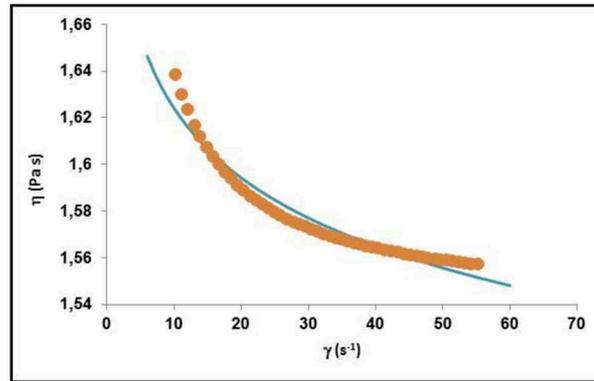


Figura 3. Viscosidad de corte vs. velocidad de corte para la viscosa V. La línea continua representa el ajuste de *power law*.

Tabla 5. Valores experimentales y ajustados de η y γ .

γ (s^{-1})	η (Pa s)	γ ajustados (s^{-1})	η ajustados (Pa s)
55,1769	1,5573	60	1,5481
54,2277	1,5576	59	1,5488
53,2949	1,5579	58	1,5495
52,3782	1,5583	57	1,5502
51,4774	1,5586	56	1,5510
50,5921	1,5590	55	1,5517
49,7221	1,5593	54	1,5525
48,8672	1,5597	53	1,5532
47,7502	1,5601	52	1,5540
46,9292	1,5605	51	1,5548
46,1225	1,5609	50	1,5557
45,0685	1,5614	49	1,5565
44,2939	1,5618	48	1,5574
43,2819	1,5623	47	1,5582
42,2931	1,5629	46	1,5591
41,3271	1,5635	45	1,5600
40,3832	1,5640	44	1,5610
39,4610	1,5646	43	1,5619
38,5599	1,5652	42	1,5629
37,6796	1,5658	41	1,5639
36,8194	1,5665	40	1,5650
35,7720	1,5673	39	1,5660
34,9556	1,5679	38	1,5671
34,1581	1,5686	37	1,5682
33,1868	1,5695	36	1,5694
32,2433	1,5704	35	1,5706

Tabla 5. Valores experimentales y ajustados de η y $\dot{\gamma}$. (continuación)

31,3268	1,5713	34	1,5718
30,4365	1,5723	33	1,5730
29,4018	1,5734	32	1,5743
28,5666	1,5744	31	1,5756
27,7554	1,5755	30	1,5770
26,8125	1,5768	29	1,5785
25,7531	1,5783	28	1,5799
24,8787	1,5797	27	1,5815
24,0343	1,5811	26	1,5831
23,0857	1,5829	25	1,5847
22,1748	1,5847	24	1,5865
21,3002	1,5866	23	1,5883
20,3432	1,5888	22	1,5901
19,4297	1,5912	21	1,5921
18,4515	1,5939	20	1,5942
17,5231	1,5969	19	1,5964
16,6419	1,5999	18	1,5987
15,7154	1,6035	17	1,6011
14,8412	1,6073	16	1,6037
13,8569	1,6122	15	1,6065
13,0130	1,6170	14	1,6094
12,0141	1,6234	13	1,6126
11,1565	1,6299	12	1,6161
10,1861	1,6386	11	1,6198
		10	1,6240
		9	1,6285
		8	1,6337
		7	1,6395
		6	1,6463

Ajuste de los datos experimentales con el modelo de Bingham

El comportamiento de flujo puede ser descrito mediante la expresión:

$$\eta = \eta_p + \tau_y (\dot{\gamma})^{-1}$$

Se grafica η vs $(\dot{\gamma})^{-1}$:

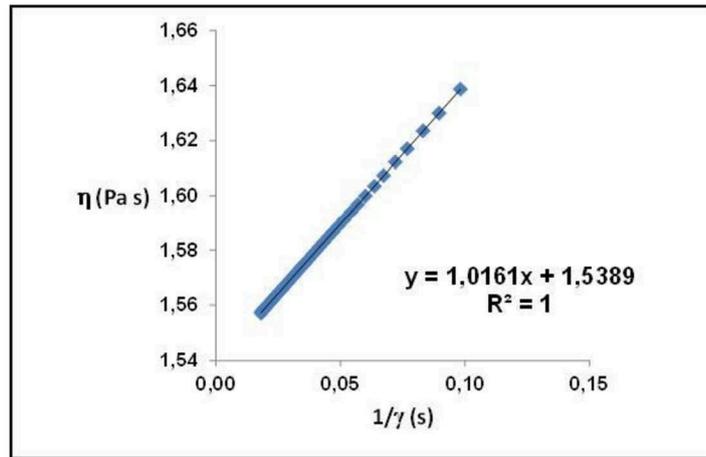


Figura 4. η vs $(\dot{\gamma})^{-1}$

De la regresión lineal se obtienen los valores de:

$$\eta_p = 1,5389$$

$$\tau_y = 1,0161$$

Se grafican entonces los valores de η vs γ ajustados con el modelo de Bingham comparados a los valores experimentales.

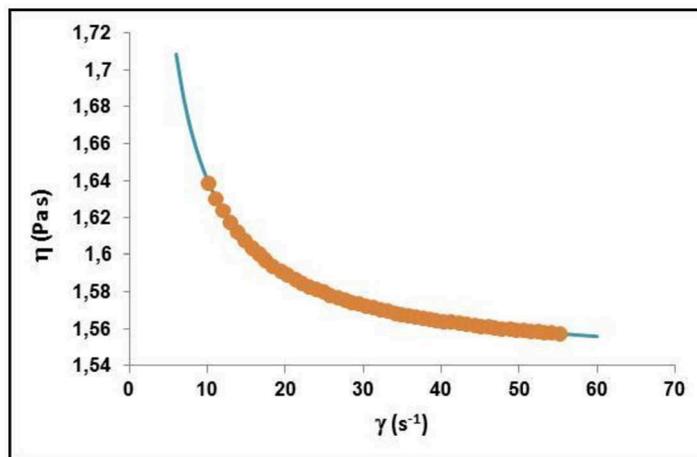


Figura 5. Viscosidad de corte vs. velocidad de corte para la viscosa V. La línea continua representa el ajuste de Bingham.

Tabla 5. Valores experimentales y ajustados de η y γ .

γ (s^{-1})	η (Pa s)	γ ajustado (s^{-1})	η ajustado (Pa s)
55,1768	1,5572	60	1,5559
54,2276	1,5576	59	1,5562
53,2949	1,5579	58	1,5565
52,3782	1,5582	57	1,5568
51,4774	1,5586	56	1,5571
50,5921	1,5589	55	1,5574
49,7221	1,5593	54	1,5578
48,8671	1,5596	53	1,5581
47,7501	1,5601	52	1,5585
46,9292	1,5605	51	1,5589
46,1225	1,5609	50	1,5593
45,0685	1,5614	49	1,5597
44,2939	1,5618	48	1,5601
43,2819	1,5623	47	1,5606
42,2931	1,5628	46	1,5610
41,3270	1,5634	45	1,5615
40,3831	1,5640	44	1,5620
39,4609	1,5646	43	1,5626
38,5599	1,5652	42	1,5631
37,6795	1,5658	41	1,5637
36,8194	1,5664	40	1,5644
35,7719	1,5672	39	1,5650
34,9556	1,5679	38	1,5657
34,1580	1,5686	37	1,5664
33,1867	1,5694	36	1,5672
32,2432	1,5703	35	1,5680
31,3267	1,5713	34	1,5688
30,4365	1,5722	33	1,5697
29,4018	1,5734	32	1,5707
28,5666	1,5744	31	1,5717
27,7553	1,5754	30	1,5728
26,8124	1,5767	29	1,5740
25,7531	1,5783	28	1,5752
24,8787	1,5797	27	1,5766
24,0343	1,5811	26	1,5780
23,0856	1,5828	25	1,5796
22,1747	1,5846	24	1,5813
21,3001	1,5865	23	1,5831
20,3432	1,5881	22	1,5851
19,4296	1,5911	21	1,5873
18,4514	1,5939	20	1,5898

Tabla 5. Valores experimentales y ajustados de η y γ .
(continuación)

17,5230	1,5968	19	1,5924
16,6419	1,5999	18	1,5954
15,7154	1,6035	17	1,5987
14,8411	1,6073	16	1,6025
13,8569	1,6121	15	1,6067
13,0130	1,6169	14	1,6115
12,0140	1,6234	13	1,6171
11,1564	1,6299	12	1,6236
10,1860	1,6386	11	1,6313
		10	1,6406
		9	1,6518
		8	1,666
		7	1,6841
		6	1,7083

ANEXO 5: Productos regenerados

Ejemplo de cálculo de densidad para una muestra de esponja

Para el cálculo, primero se determinó la masa de las probetas y luego se midió con calibre, el largo, ancho y espesor de las mismas. El valor resultante surge del promedio de cinco medidas. En todos los casos se realizó la prueba de Dixon para determinar el rechazo de alguno de los datos experimentales. Para $n = 5$, el estadístico r de esta prueba es 0,642. El r calculado surge de la siguiente expresión:

$$r = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$$

Si el r calculado es mayor a r de tabla, el valor extremo se rechaza.

Tabla 1. Determinación de la densidad de una muestra de esponja.

Esponja	ancho (mm)	largo(mm)	espesor(mm)
A	14,43	36,48	5,24
	14,54	36,35	5,25
	14,32	36,44	5,14
	14,22	36,42	5,23
	14,45	36,42	5,42
promedio	14,39	36,42	5,26
Volumen (mm³)	2755,12		
Volumen (m³)	2,76 10 ⁻⁶		
m_{seca} (g)	0,1949		
m_{seca} (kg)	1,949 10 ⁻⁴		
Densidad (kg/m³)	71		

Ejemplo de cálculo de absorción para una muestra de esponja.

Se determinó la masa de la muestra de esponja seca en estufa a 50 ± 3 °C durante 24 h. Luego se colocaron en agua destilada, a una temperatura de 23 ± 1 °C durante 2 h. A continuación se retiraron, se extrajo el excedente de agua con papel absorbente e inmediatamente se pesaron. La absorción de agua se calcula con la siguiente expresión:

$$\text{Absorción} = \frac{(m_h - m_s)}{m_s}$$

Tabla 2. Determinación de absorción de una muestra de esponja.

Esponja	A
m húmeda (g)	2,5461
m seca a 50 °C (g)	0,1809
Absorción	13

Ejemplo de cálculo de tensión de ruptura para una muestra de esponja.

Se midió con calibre el ancho y el espesor de las muestras. Se realizaron cinco mediciones de cada uno, se aplicó la prueba de Dixon a los datos experimentales y luego se realizó el promedio. Posteriormente se calculó la superficie.

Tabla 3. Superficie de las probetas de esponja.

Esponja	Probeta A1		Probeta A2	
	ancho(mm)	espesor(mm)	ancho(mm)	espesor(mm)
A	20,29	4,91	18,62	6,23
	20,79	5,68	18,68	5,95
	20,83	4,29	19,27	6,06
	20,4	4,85	19,15	5,15
	20,35	4,99	19,05	5,18
promedio	20,53	4,94	18,95	5,71
Superficie (mm²)	101,51		108,30	
Superficie (m²)	0,000102		0,000108	

Cálculo de la Tensión de ruptura

El programa del equipo de ensayo universal marca INSTRON 3344 brinda los valores de la carga máxima.

La tensión de ruptura (F_R) en Pa se determinó con la siguiente expresión:

$$F_R = \frac{F}{A}$$

Donde F es la fuerza de tracción cuando aparece la rotura, en N y A es la sección inicial de la muestra, en m².

Tabla 4. Determinación de tensión de ruptura.

Esponja	A	
probeta	1	2
Carga máxima (N)	7,95	11,03
Superficie (m ²)	0,000102	0,000108
velocidad (mm/min)	5,0	
Tensión de ruptura (Pa)	78033	102475
Tensión de ruptura (MPa)	0,08	0,10

Ejemplo de cálculo de Módulo de Young para una muestra de esponja.

El programa del equipo de ensayo universal marca INSTRON 3344 brinda los datos de extensión (mm) y carga máxima (N), que se muestran en la Tabla 5. En la gráfica carga vs extensión se consideran sólo los datos hasta valores cercanos al punto de ruptura de la probeta. En este ejemplo el máximo de carga fue de 7,95 N.

Tabla 5. Datos obtenidos del equipo de ensayo universal de la probeta A1 correspondiente a la esponja A.

Extensión (mm)	Carga máxima (N)	Extensión (mm)	Carga máxima (N)	Extensión (mm)	Carga Maxima (N)
0	0	0,36	4,37	0,72	7,16
0,01	0,04	0,37	4,46	0,72	7,19
0,02	0,23	0,37	4,52	0,73	7,22
0,02	0,38	0,38	4,61	0,74	7,23
0,03	0,52	0,39	4,69	0,75	7,22
0,04	0,65	0,4	4,77	0,76	7,25
0,05	0,78	0,41	4,84	0,77	7,28
0,06	0,9	0,42	4,93	0,77	7,31
0,07	1,02	0,43	5,01	0,78	7,35
0,07	1,14	0,43	5,07	0,79	7,37
0,08	1,26	0,44	5,15	0,8	7,43
0,09	1,38	0,45	5,24	0,81	7,45
0,1	1,48	0,46	5,3	0,82	7,45
0,11	1,59	0,47	5,37	0,82	7,47
0,12	1,7	0,47	5,44	0,83	7,49
0,12	1,81	0,48	5,52	0,84	7,51
0,13	1,92	0,49	5,58		
0,14	2,02	0,5	5,66		
0,15	2,11	0,51	5,73		
0,16	2,21	0,52	5,79		
0,17	2,32	0,52	5,86		
0,17	2,42	0,53	5,92		
0,18	2,51	0,54	5,99		
0,19	2,61	0,55	6,06		
0,2	2,7	0,56	6,12		
0,21	2,79	0,57	6,2		
0,22	2,89	0,57	6,26		
0,22	2,98	0,58	6,3		
0,23	3,07	0,59	6,36		
0,24	3,16	0,6	6,43		
0,25	3,26	0,61	6,49		
0,26	3,35	0,62	6,55		
0,27	3,44	0,62	6,62		
0,28	3,52	0,63	6,68		
0,28	3,61	0,64	6,73		
0,29	3,7	0,65	6,76		
0,3	3,79	0,66	6,82		
0,31	3,86	0,67	6,86		
0,32	3,95	0,67	6,9		
0,32	4,04	0,68	6,94		
0,33	4,12	0,69	6,98		
0,34	4,2	0,7	7,03		
0,35	4,28	0,71	7,09		

Se graficó carga vs extensión (δ) y se realizó el ajuste de la curva con polinomios de grado 5, grado 6 y grado 7. El ajuste realizado con el polinomio de menor grado resultó muy bueno ($R^2 = 0,99978$) y además la ecuación resultante es menos compleja, por lo que fue adoptado para el análisis de todas las muestras.

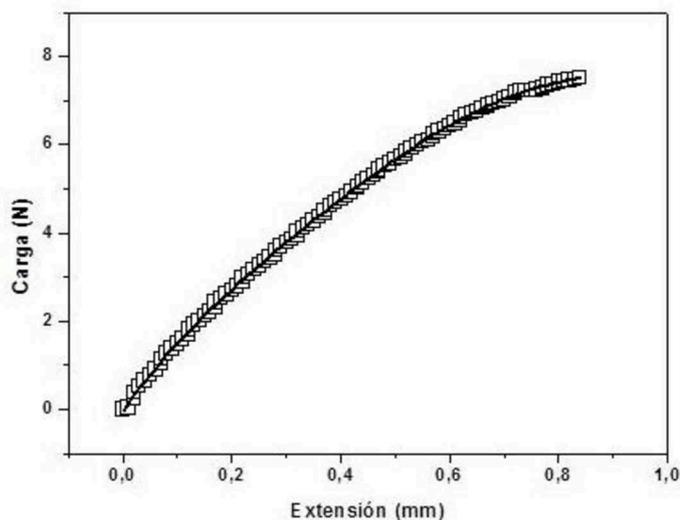


Figura 1. Carga vs extensión de la probeta A1. Los símbolos corresponden a los datos experimentales, la línea continua representa el ajuste realizado con el polinomio de grado 5.

La ecuación resultante del ajuste resultó: $y = B_0 + B_1 \cdot x + B_2 \cdot x^2 + B_3 \cdot x^3 + B_4 \cdot x^4 + B_5 \cdot x^5$

Tabla 6. Parámetros resultantes del ajuste con polinomio de grado 5.

R^2	0,99978
Parámetro	Valor
B0	-0,03842
B1	17,71891
B2	-29,15983
B3	5,82E+01
B4	-6,15E+01
B5	22,24479

Entonces

$$F = B_0 + B_1 \cdot \delta + B_2 \cdot \delta^2 + B_3 \cdot \delta^3 + B_4 \cdot \delta^4 + B_5 \cdot \delta^5$$

donde δ es la extensión y es igual a $(l - l_0)$, siendo l la longitud efectiva y l_0 la longitud inicial. Los parámetros correspondientes se muestran en la Tabla 6.

Con la ecuación de ajuste obtenida, la longitud inicial (l_0) igual a 50 mm y la superficie inicial de A1 igual a 0,000102 m², se calculó la tensión de corte (σ) con la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{B_0}{A} + \frac{B_1}{A} \varepsilon l_0 + \frac{B_2}{A} (\varepsilon l_0)^2 + \frac{B_3}{A} (\varepsilon l_0)^3 + \frac{B_4}{A} (\varepsilon l_0)^4 + \frac{B_5}{A} (\varepsilon l_0)^5$$

donde ε es la deformación y se calcula de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\varepsilon = \frac{(l - l_0)}{l_0} = \frac{\delta}{l_0}$$

Luego se puede graficar tensión de corte (σ) vs deformación (ε).

Tabla 7. Valores obtenidos de σ (Pa) y ε .

ε	σ	ε	σ	ε	σ
0,0002	1,33E+03	0,0058	3,61E+04	0,0114	6,11E+04
0,0004	2,99E+03	0,006	3,71E+04	0,0114	6,11E+04
0,0004	2,99E+03	0,0062	3,81E+04	0,0116	6,18E+04
0,0006	4,60E+03	0,0064	3,91E+04	0,0118	6,25E+04
0,0008	6,16E+03	0,0064	3,91E+04	0,012	6,32E+04
0,001	7,67E+03	0,0066	4,01E+04	0,0122	6,39E+04
0,0012	9,14E+03	0,0068	4,11E+04	0,0124	6,46E+04
0,0014	1,06E+04	0,007	4,20E+04	0,0124	6,46E+04
0,0014	1,06E+04	0,0072	4,30E+04	0,0126	6,52E+04
0,0016	1,20E+04	0,0074	4,40E+04	0,0128	6,58E+04
0,0018	1,33E+04	0,0074	4,40E+04	0,013	6,64E+04
0,002	1,47E+04	0,0076	4,49E+04	0,0132	6,70E+04
0,0022	1,60E+04	0,0078	4,58E+04	0,0134	6,75E+04
0,0024	1,72E+04	0,008	4,68E+04	0,0134	6,75E+04
0,0024	1,72E+04	0,0082	4,77E+04	0,0136	6,81E+04
0,0026	1,85E+04	0,0084	4,86E+04	0,0138	6,86E+04
0,0028	1,97E+04	0,0086	4,95E+04	0,014	6,91E+04
0,003	2,09E+04	0,0086	4,95E+04	0,0142	6,96E+04
0,0032	2,21E+04	0,0088	5,04E+04	0,0144	7,00E+04
0,0034	2,33E+04	0,009	5,13E+04	0,0144	7,00E+04
0,0034	2,33E+04	0,0092	5,22E+04	0,0146	7,04E+04
0,0036	2,44E+04	0,0094	5,31E+04	0,0148	7,08E+04
0,0038	2,55E+04	0,0094	5,31E+04	0,015	7,12E+04
0,004	2,66E+04	0,0096	5,39E+04	0,0152	7,16E+04
0,0042	2,77E+04	0,0098	5,48E+04	0,0154	7,19E+04
0,0044	2,88E+04	0,01	5,56E+04	0,0154	7,19E+04
0,0044	2,88E+04	0,0102	5,64E+04	0,0156	7,22E+04
0,0046	2,99E+04	0,0104	5,73E+04	0,0158	7,25E+04
0,0048	3,10E+04	0,0104	5,73E+04	0,016	7,28E+04
0,005	3,20E+04	0,0106	5,81E+04	0,0162	7,30E+04
0,0052	3,30E+04	0,0108	5,88E+04	0,0164	7,32E+04
0,0054	3,41E+04	0,011	5,96E+04	0,0164	7,32E+04
0,0056	3,51E+04	0,0112	6,04E+04	0,0166	7,34E+04
0,0056	3,51E+04				

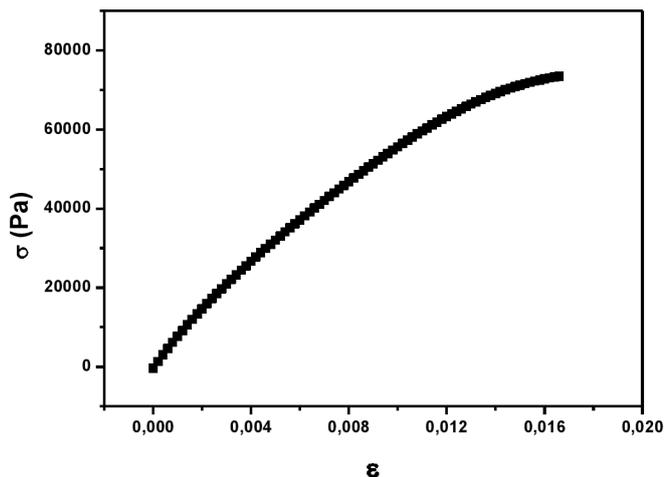


Figura 2. Tensión de corte vs deformación.

El módulo de Young asintótico (E_a) se calcula según:

$$E_a(Pa) = \frac{B_1 l_0}{A}$$

donde: $B_1 = 17,71891$, $l_0 = 50$ mm y $A = 0,000102$ m²

$$\mathbf{E_a = 8695971 Pa = 8,69 MPa}$$

Contracción con el secado

La esponja húmeda se suspendió desde un extremo durante 15 minutos para eliminar el exceso de agua. A continuación se determinaron el volumen y la masa. El volumen se calculó a partir del promedio de cinco medidas realizadas con calibre del largo, ancho y espesor de la esponja. Luego la muestra se colocó en estufa a 50 °C durante 15 minutos y posteriormente se dejó estabilizar 30 min a 23 ± 1 °C y 50 ± 2 % de humedad relativa. El procedimiento de secado en estufa, estabilización en condiciones controladas y determinación de la masa y el volumen se realizó hasta valores de masa constantes. Los valores de volumen y masa se normalizaron con respecto al volumen inicial y masa inicial respectivamente, posteriormente se graficó el volumen normalizado en función de la masa normalizada.

Anexo 5: Productos regenerados de celulosa

Tabla 8. Determinación del volumen y masa en las distintas etapas de secado de la muestra de esponja A.

Esponja A	húmeda	secado 1	secado 2	secado 3	secado 4	secado 5	secado 6	secado 7	secado 8	secado 9	secado 10	secado 11
largo (mm)	43,91	44,05	43,49	42,72	43,07	43,43	43,48	41,83	38,62	37,94	37,66	37,02
	43,97	44,16	43,54	42,95	43,04	43,33	43,5	41,81	38,56	37,95	37,71	37,08
	44,03	44,18	43,55	42,85	42,87	43,21	43,4	41,87	38,55	38,01	37,73	37,06
	44,04	44,07	43,57	42,84	42,95	42,92	43,51	41,89	38,47	37,8	37,73	37,03
	43,93	44,18	43,41	42,95	42,99	43,14	43,39	41,71	38,39	37,91	37,81	37,16
promedio	43,98	44,13	43,51	42,86	42,98	43,21	43,46	41,82	38,52	37,92	37,73	37,07
ancho (mm)	16,39	16,12	16,11	16,06	16,07	16,04	16,13	15,97	14,53	13,98	14,35	14,03
	16,4	16,19	16,13	16,03	16,01	16,09	16,19	16,05	14,58	13,92	14,47	13,98
	16,45	16,28	16,05	16,04	16,03	16,13	16,14	16,06	14,48	13,99	14,66	14,06
	16,44	16,27	16,09	16,09	16,06	15,92	16,22	16	14,63	13,97	14,42	14,05
	16,57	16,2	16	16,05	16,09	16,14	16,12	16,08	14,42	13,96	14,44	14,07
promedio	16,45	16,21	16,08	16,05	16,05	16,06	16,16	16,03	14,53	13,96	14,47	14,04
espesor (mm)	6,66	6,23	6,09	6,18	6,01	6,04	6,29	6,06	5,77	5,27	5,56	4,96
	6,77	6,24	6,22	6,23	5,96	6,08	6,52	5,97	5,9	5,34	5,46	4,95
	6,44	6,27	6,35	6,14	6,04	6,19	6,55	6,09	5,85	5,29	5,47	5,09
	6,64	6,18	6,26	6,29	6,09	6,35	6,26	6,03	5,89	5,26	5,54	4,97
	6,75	6,13	6,34	6,13	6,1	6,47	6,43	6,02	5,76	5,33	5,6	5,04
promedio	6,65	6,21	6,25	6,19	6,04	6,23	6,41	6,03	5,83	5,30	5,53	5,00
Volumen (cm ³)	4,81	4,44	4,37	4,26	4,17	4,32	4,50	4,05	3,26	2,81	3,02	2,60
masa (g)	4,13	3,48	3,01	2,48	1,77	1,28	0,85	0,42	0,26	0,24	0,24	0,23

La gráfica correspondiente a la evolución del secado se muestra a continuación

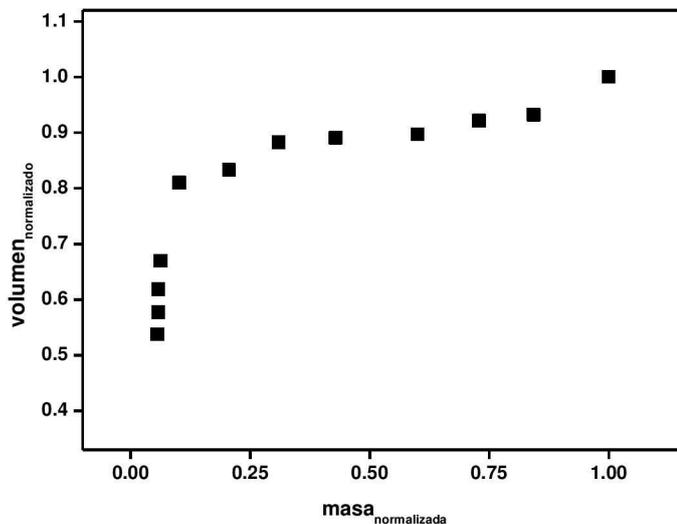


Figura 3. Evolución del volumen y la masa con el secado de la esponja A.

Las siguientes graficas corresponden a la evolución del volumen y la masa con secado, de todas las esponjas ensayadas

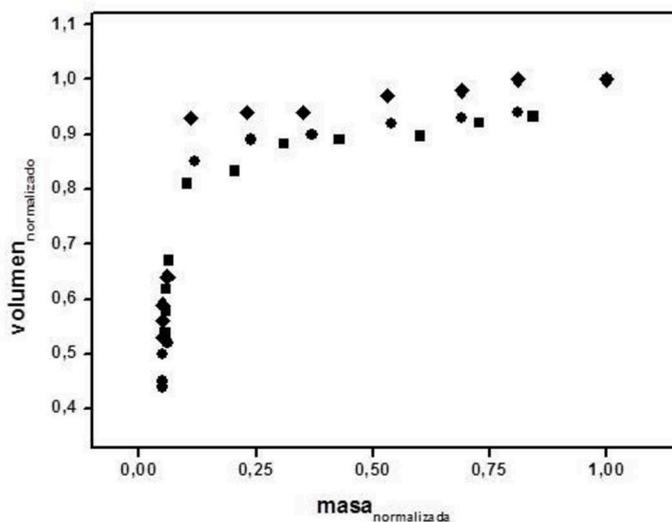


Figura 4. Evolución del secado de las esponjas A (■), B (●) y C (◆).

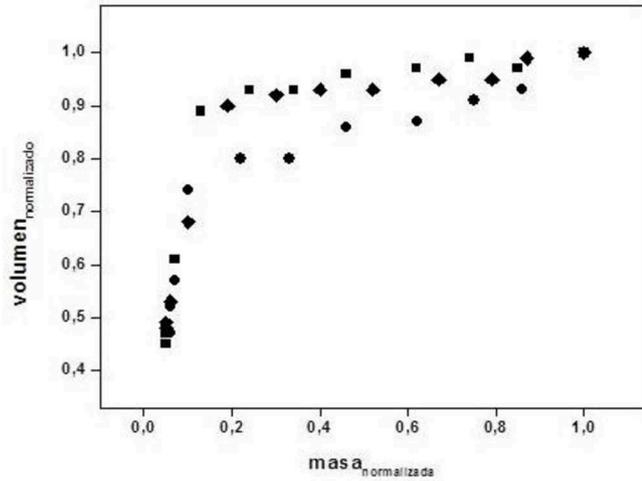


Figura 5. Evolución del secado de las esponjas D (■), E (●) y F (◆)

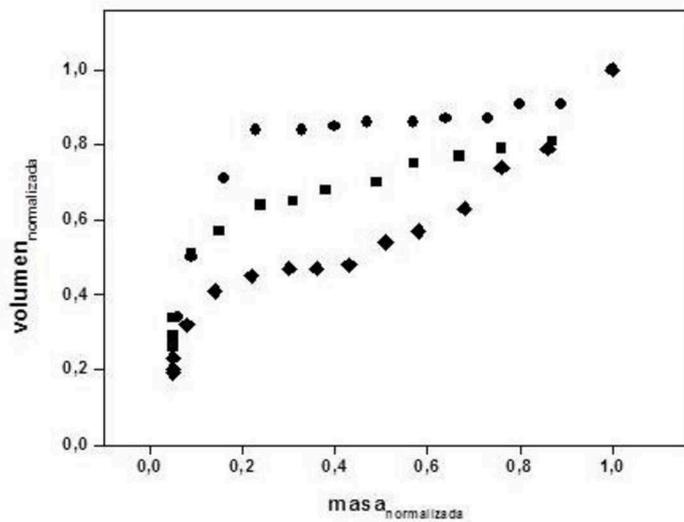


Figura 6. Evolución del secado de las esponjas G (■), H (●) y I (◆).

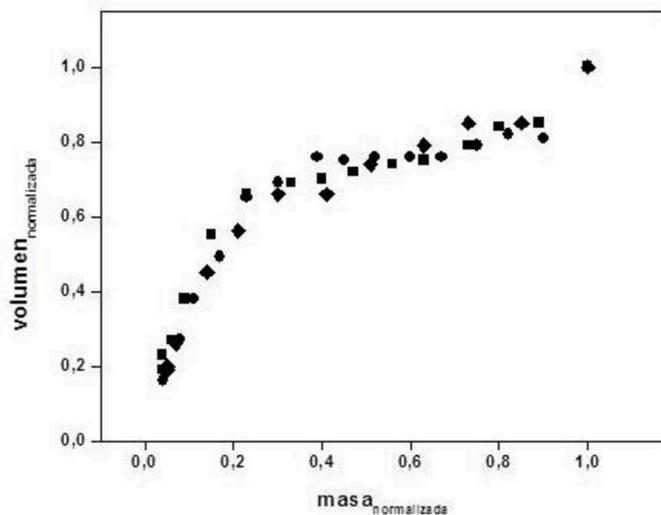


Figura 7. Evolución del secado de las esponjas J (■), K (●) y L (◆).

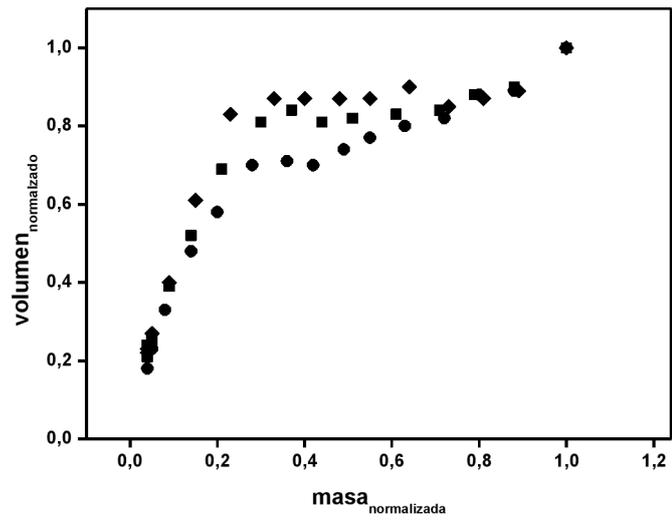


Figura 8. Evolución del secado de las esponjas M (■), N (●) y Ñ (◆).