



**UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA
DE TABASCO**

“ESTUDIO EN LA DUDA, ACCIÓN EN LA FE



DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
MATERIALES

**“EFECTO DE LA MOLIENDA SOBRE EL TAMAÑO Y
REACTIVIDAD DE OLIGÓMEROS DE CELULOSA,
NECESARIOS PARA LA REACCIÓN DE
PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES”**

PRESENTA:

VALENTÍN FLORES VELÁZQUEZ

DIRECTOR:

DRA. CLAUDIA GUADALUPE ESPINOSA GONZÁLEZ
Cátedras CONACYT-UJAT-DACB

CODIRECTOR:

DR. SALVADOR FERNÁNDEZ TAVIZÓN
(LNMG-CIQA)

Cunduacán Tabasco, septiembre de 2019



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

“ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE”



División
Académica
de Ciencias
Básicas



DIRECCIÓN

18 de septiembre de 2019

Ing. Valentín Flores Velázquez
Pasante de la Maestría en Ciencias
con Orientación en Materiales
P r e s e n t e.

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **“Efecto de la molienda sobre el tamaño y reactividad de Oligómeros de celulosa, necesarios para la reacción de producción de biocombustibles”**, en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL POR TESIS DE MAESTRÍA para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

Atentamente.

Dr. Gerardo Delgadillo Piñón
Director



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

C.c.p.- Archivo
Dr'GDP/Dr'MAVR/emt

Miembro CUMEX desde 2008
Consortio de
Universidades
Mexicanas

UNA ALIANZA DE CALIDAD POR LA EDUCACIÓN SUPERIOR

Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tab., México.
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx
www.ujat.mx

Carta de autorización

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de maestría: **Efecto de la molienda sobre el tamaño y reactividad de oligómeros de celulosa, necesarios para la reacción de producción de biocombustibles**, de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa mas no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada para los fines estipulados en éste documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa Tabasco a los 27 días del mes de Septiembre del año 2019.

Autorizó



Valentín Flores Velázquez

172A16001

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT) por la oportunidad que me brindó para estudiar en sus instalaciones y a los maestros del área de materiales por la impartición de las materias y hacer posible este sueño.

A la Dra. Alejandra Elvira Espinosa de los Monteros Reyna por su valiosa aportación durante la impartición de la clase de seminario de tesis.

Al grupo de trabajo formado por: Dr. José Gilberto Torres Torres, Dr. Filiberto Ortiz Chi y al Dr. Srinivas Godavarthi por sus valiosos comentarios en la preparación de los seminarios de tesis.

A la M.C. Nayi Castillo Gallegos encargada del laboratorio de materiales catalíticos.

Al Dr. David Salvador García Zaleta encargado del equipo de DRX ubicado en la División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez (DAMJM-UJAT).

Al Dr. Salvador Fernández Tavizón encargado de Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG) ubicado en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) de Saltillo, Coahuila.

A mis compañeros de generación Manuel Antonio Alcudia Ramos, Manuel Octavio Fuentes Torres, David Salazar Marín y Lenin Badal Torres.

A CONACYT-SENER-SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA Fideicomiso 2138.

CRÉDITOS

El siguiente trabajo fue realizado con el auspicio de la beca nacional CONACYT-SENER-Sustentabilidad Energética, Fideicomiso 2138, con una duración de dos años; con el apoyo del proyecto CONACYT-CB13264 y el Proyecto Cátedras CONACYT-2016 No. 1024 Estudio de Nanomateriales para Aplicaciones Energéticas.

Trabajos de experimentación y caracterización se realizaron en las instalaciones y laboratorios del Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco CICTAT de la División Académica de Ciencias Básicas de la UJAT, de la División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez y en el Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG) del Centro de Investigación en Química Aplicada, ubicado en Saltillo Coahuila.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Dedicado a mi hija Ximena Arantza

RESUMEN

Se aisló celulosa del raquis de la variedad de plátano Tabasco para obtener materia prima y producir biocombustible mediante una reacción catalítica y así obtener una alternativa de biocombustible derivado de fuentes renovables para la producción verde de energía. Para el aislamiento se usó una combinación de tratamientos químicos suaves para obtener fibras de celulosa. Después de que se recolectó material lignocelulósico del raquis de plátano, se extrajeron las fibras de celulosa y se fragmentaron mecánicamente con un molino de bolas de alta energía, se utilizaron periodos de tiempo de 0.5 hasta 5.0 h, y una frecuencia constante de 60 Hz para la molienda. La espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR) y la resonancia magnética nuclear (^1H RMN) se utilizaron para estudiar los efectos de la molienda sobre la estructura molecular y la despolimerización de la celulosa molida. Los cambios en la morfología, el índice de cristalinidad, el tamaño de las partículas, las propiedades térmicas y la solubilidad se estudiaron en celulosa sin moler y celulosa molida. Se utilizó un catalizador preparado en el laboratorio ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ con 5% en peso de W) con una relación de sitios ácido-base de 2.3 probado anteriormente con éxito en la producción de hidroximetilfurfural (5-HMF) a partir de glucosa. En el presente trabajo, el catalizador se usó para la transformación de celulosa en 5-HMF; se estudiaron materiales celulósicos obtenidos con diferentes tiempos de molienda de 0.5 hasta 5.0 h en 5-HMF. La reactividad del catalizador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ en la conversión de celulosa en 5-HMF fue exitosa para todas las muestras de celulosa molida; el catalizador no funcionó al probarlo con celulosa comercial, posiblemente debido al alto grado de polimerización de ésta. Para la mayoría de las muestras, la concentración más alta de 5-HMF obtenida fue de aproximadamente 50 mg/mL a 60 min de reacción y las variaciones en la producción de 5-HMF fueron asociadas a la falta de homogeneidad en el tamaño de partícula obtenido a los diferentes tiempos de molienda. La celulosa extraída del raquis de Plátano Tabasco mediante la metodología establecida, también presentó el nivel apropiado de despolimerización para su conversión en 5-HMF.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	INTRODUCCIÓN	1
1.1.	Biomasa como alternativa para producir energías.....	2
1.2.	Biomasa lignocelulósica.....	5
1.3.	Tratamientos para obtener lignocelulosa de biomasa.....	6
1.3.1.	<i>Hidrólisis alcalina y ácida</i>	8
1.4.	Celulosa.....	8
1.4.1.	<i>Peso molecular de la celulosa</i>	12
1.4.2.	<i>Solubilidad de celulosa</i>	13
1.5.	Aislamiento de celulosa.....	13
1.6.	Depolimerización de celulosa.....	14
1.7.	Conversión de celulosa a biocombustibles.....	17
1.8.	Biocombustibles de segunda generación.....	18
1.8.1.	<i>Hidroximetilfurfural (5-HMF)</i>	18
CAPÍTULO 2	OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN	21
2.1.	Planteamiento del problema.....	22
2.2.	Justificación.....	22
2.3.	Objetivo general.....	24
2.3.1.	<i>Objetivos específicos</i>	24
2.4.	Hipótesis.....	25
CAPÍTULO 3	EXPERIMENTACIÓN	26
3.1.	Diagrama general experimental.....	27
3.2.	Recolección de biomasa.....	28
3.3.	Procesos de obtención de celulosa.....	29
3.4.	Fragmentación mecánica de celulosa.....	30
3.5.	Técnicas de caracterización.....	31
3.5.1.	<i>Espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR)</i>	31
3.5.2.	<i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	31

3.5.3. <i>Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM)</i>	32
3.5.4. <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	32
3.5.5. <i>Análisis termogravimétrico (TGA)</i>	33
3.5.6. <i>Resonancia magnética nuclear de líquidos ¹H RMN</i>	33
3.5.7. <i>Tamaño de partícula por Zeta sizer nano</i>	34
3.6. Pruebas de solubilidad de celulosa	34
3.7. Obtención catalítica de 5-HMF a partir de celulosa molida	35
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
4.1. Recolección de biomasa de Plátano Tabasco	39
4.2. Determinación de la estructura molecular de la celulosa obtenida mediante FTIR ATR y ¹ H RMN.....	40
4.3. Cristalinidad de la celulosa molida y tamaño de partícula promedio	46
4.4. Morfología (HRTEM) y (SEM) de la celulosa sin moler y celulosa molida	51
4.5. Estabilidad térmica de celulosa molida	55
4.6. Solubilidad de celulosa	58
4.7. Producción catalítica de 5-HMF.....	61
CONCLUSIONES	68
ANEXOS	72
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

Lista de Figuras

Figura 1. Ruta del CO ₂ para el petróleo y ciclo de recrecimiento-combustión de biocombustibles derivados de la biomasa.	4
Figura 2. Estructura de la biomasa lignocelulósica.....	6
Figura 3. Puentes de hidrógeno intra e intermoleculares en la celulosa. Imagen modificada de Ref. 50.....	9
Figura 4. Estructura de la celulosa: región cristalina y amorfa.	10
Figura 5. Tipos de celulosa (II, III _I , IV _I , IV _{II} y III _{II}) a partir de celulosa tipo I.....	11
Figura 6. Separación de los componentes de la matriz lignocelulósica.....	14
Figura 7. Conversión de 5-HMF en varios productos químicos y combustibles líquidos.	20
Figura 8. Emisiones de CO ₂ por quema de combustible a nivel mundial desde 1971 hasta el 2015.....	23
Figura 9. Toneladas de plátano producidas por riego, por temporal y promedio total en México.	24
Figura 10. Diagrama general de la parte experimental del proyecto.	27
Figura 11. Planta procesadora de plátano “Oscar Banana”.....	28
Figura 12. Pesado de la biomasa y secado del material lignocelulósico.	28
Figura 13. Proceso de extracción de celulosa: 1) Extracción con tolueno-etanol, 2) Secado, 3) Tratamiento con solución alcalina, 4) Material filtrado, 5) Tratamiento con ácido acético, 6) Tratamiento con ácido nítrico y filtrado con vacío, 7) Material obtenido.	30
Figura 14. Proceso de fragmentación de celulosa: a) Molino de bolas de alta energía Mixer/mill 8000 M, b) Especificaciones del molino, c) Recipiente, d) Carga de bolas, e) Carga de muestra, f) Recipiente en el molino, g) Muestra molida.....	31

Figura 15. Sistema de reacción empleado en la descomposición catalítica de celulosa para producir 5-HMF.	36
Figura 16. Material obtenido de biomasa de Plátano Tabasco: a) Raquis deshidratado al sol, b) Fibras de celulosa obtenidas después del proceso de extracción, c) Celulosa antes de la molienda, d) Celulosa pulverizada obtenida después de la molienda.....	39
Figura 17. Espectros IR de las muestras de celulosa de 0.0 hasta 5.0 h de molienda.	40
Figura 18. Espectros IR en el rango de 750-1750 cm^{-1} de las muestras de celulosa sin moler y de celulosa molida con tiempos de 0.5 h hasta 5.0 h.....	41
Figura 19. Espectros IR en los rangos de 2000-3500 cm^{-1} de las muestras de celulosa de 0.0 h hasta 5.0 h de molienda.	42
Figura 20. ^1H RMN de fibras de celulosa extraída del raquis del Plátano Tabasco.	44
Figura 21. ^1H RMN de celulosa molida a diferentes tiempos de molienda.	45
Figura 22. Difractogramas de celulosa a diferentes tiempos de molienda (de 0.5 h hasta 5.0 h).	47
Figura 23. Tamaño promedio de partícula por Zeta sizer nano, primera población entre 0 y 2000 nm de diámetro y otra población entre 2500 y 6600 nm de diámetro.	50
Figura 24. Imágenes HRTEM de celulosa sin moler adquiridas de diferentes áreas a una escala de 100 nm.	51
Figura 25. Imágenes HRTEM de las partículas de celulosa molida con 5.0 h de molienda; a) y b) Escala 0.2 μm ; c) y d) Escala 0.1 μm	52
Figura 26. Imágenes de SEM de celulosa, antes y después de hidrólisis ácida e hidrólisis alcalina: a) Obtenida después del tratamiento con la mezcla tolueno-etanol, b) Obtenida después del tratamiento con solución alcalina, c) y d) Obtenida después del tratamiento ácido	53

Figura 27. Micrografías SEM de muestras de celulosa a: a) 0.5 h, b) 1.0 h, c) 1.5 h, d) 2.0 h, e) 3.0 h y f) 5.0 h de molienda.....	54
Figura 28. Termogramas TGA de celulosa a diferentes tiempos de molienda (de 0.0 hasta 5.0 h).	55
Figura 29. Termogramas DTG de celulosa a diferentes tiempos de molienda (de 0.0 h hasta 5.0 h).....	56
Figura 30. Muestras disueltas a) Con celulosa sin tratar: 1-THF, 2-metanol, 3-acetona, 4-DMF, 5-cloroformo y 6-diclorometano; b) Celulosa 0.5 h de molienda: 7-THF, 8-metanol, 9-acetona, 10-DMF, 11-cloroformo y 12-diclorometano.....	58
Figura 31. Solubilidad de las muestras de celulosa en DMF a los tiempos de molienda establecidos.....	61
Figura 32. Concentración de 5-HMF en función del tiempo de reacción a partir de: a) Celulosa sin moler sin catalizador (SC), b) Celulosa sin moler en presencia de catalizador (CC) y c) Celulosa comercial en presencia de catalizador (Comercial CC).	62
Figura 33. Coloración característica del producto de reacción 5-HMF. Transformación de celulosa: a) Sin moler en presencia de catalizador (CC) y b) Comercial en presencia de catalizador.....	63
Figura 34. Espectro ^1H RMN del 5-HMF obtenido de celulosa del raquis del Plátano Tabasco.....	63
Figura 35. Soluciones de 5-HMF tomadas a 0, 15, 30, 60, 120 y 180 min de reacción; correspondiente a la transformación de celulosa molida con 1.0 h de molienda: a) Antes y b) Después del aforado en THF.....	64
Figura 36. Concentración de 5-HMF en función del tiempo de reacción a partir de celulosa a diferentes tiempos de molienda (de 0.5 a 5.0h).	65
Figura 37. Diferentes escenarios de interacción entre las cadenas de oligómeros de celulosa y la superficie del catalizador.	67

Figura 38. Representación de dos cadenas arriba..... 74

Lista de Tablas

Tabla 1. Diferentes tipos de tratamientos para lignocelulosa..... 7

Tabla 2. Bandas características de FTIR-ATR de celulosa 43

Tabla 3. Tamaño de cristalito e índice de cristalinidad de celulosa sin moler y celulosa molida de 0.5 hasta 5.0 h de molienda..... 49

Tabla 4. Tamaño promedio de partícula de la celulosa antes y después de la molienda, medido con el equipo Zeta sizer nano. 51

Tabla 5. Propiedades térmicas de celulosa a diferentes tiempos de molienda..... 57

Tabla 6. Solubilidad de fibras de celulosa sin moler y celulosa molida con 0.5 h de molienda..... 59

Tabla 7. Solubilidad en DMF de celulosa antes y después de la molienda 60

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1. Biomasa como alternativa para producir energías

La celulosa fue descubierta por el químico francés Anselme Payen en 1838 quien la aisló por primera vez de diferentes tipos de plantas y determinó su fórmula química; para su aislamiento utilizó un tratamiento con ácido nítrico y soluciones de hidróxido de sodio obteniendo celulosa de alta calidad¹. Desde entonces, nanofibrillas de celulosa se ha aislado de diferentes biomásas como la pulpa de madera, la pulpa kraft^{2, 3, 4}, de las fibras de las plantas del sisal^{5, 6}, del bagazo⁷, de la pulpa de sulfito blanqueado^{8, 9}, cultivos agrícolas y sus productos derivados, de la pulpa de remolacha azucarera^{10, 11}, palmeras¹², paja de trigo y soya^{13, 14, 15}; se han obtenido también nanofibrillas de celulosa de la zanahoria, la manzana¹⁶, de arroz^{17, 18}, raquis del plátano^{19, 20, 21}, cascara del plátano^{22, 23, 24, 25}, bambú^{26, 27}, piña²⁸, pinos²⁹, algodón³⁰, células de tubérculo de papa³¹, limón, maíz³² y cáñamo³³, entre otras.

Desde que la biomasa se utilizó como materia prima para la obtención de materiales químicos y biocombustibles, se han investigado y desarrollado metodologías para el aislamiento de celulosa a partir de ella. Entre las metodologías de estudio se encuentra la molienda mecánica, con ella se obtienen oligómeros o partículas de celulosa de diferentes tamaños cuyas características de reactividad, selectividad y porcentaje de conversión a biocombustibles han sido objeto de múltiples estudios.

Debido a que los combustibles fósiles generan altos niveles de contaminación en el medio ambiente a nivel mundial, además de considerarse fuentes agotables para producir energías, ya desde el siglo pasado se inició la búsqueda de alternativas para producir energías limpias derivada de materia prima inagotable, renovable y así contribuir a la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero. No fue hasta los años setenta que la biomasa tomó gran interés como materia prima para producir biocombustibles a consecuencia del aumento de los precios de los combustibles fósiles como los hidrocarburos³⁴. Por su abundancia, accesibilidad y bajo costo, la biomasa se considera una de las principales materias primas para producir energías renovables y productos químicos de alto valor, considerándose

una fuente alternativa para sustituir el uso de los combustibles fósiles^{35, 36}. La biomasa prácticamente se encuentra en todos los desechos orgánicos entre los cuales destacan los residuos agropecuarios, agroindustriales, forestales, sólidos municipales entre otros^{35, 37}.

Las plantas generan biomasa aprovechando la energía solar a través de la fotosíntesis; en este proceso capturan la energía valiéndose de la clorofila que convierte el bióxido de carbono (CO_2) en oxígeno y los nutrientes del suelo en azúcares, para finalmente liberar oxígeno, agua y energía por la conversión de los carbohidratos³⁴.

En contraste, en las industrias petroquímicas, el petróleo crudo es fraccionado y refinado para producir combustible líquido de diversos grados de octanaje para el transporte; también es refinado para producir materias primas a base de hidrocarburos, las que luego son funcionalizadas para producir productos intermedios y químicos especializados. Existe un concepto análogo a lo antes mencionado y es el de "Biorrefinería", con la diferencia de que en este proceso se utiliza biomasa en lugar del petróleo para producir combustibles, los que por su origen se denominan biocombustibles³⁸. Una ventaja de la manufactura de biocombustibles a partir de celulosas es que, además de que la biomasa produce calor y energía, su empleo conlleva una importante mitigación de la emisión de gases de efecto invernadero porque se cumple el ciclo de recrecimiento-combustión (Figura 1)³⁹.

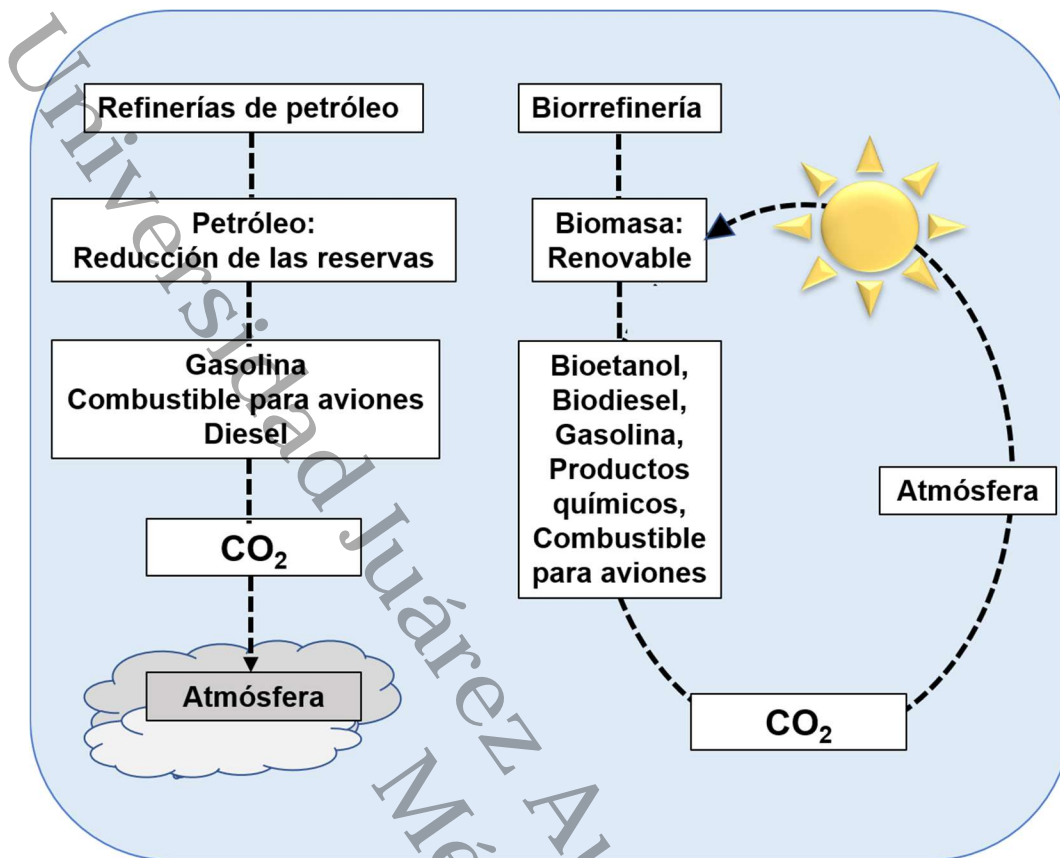


Figura 1. Ruta del CO₂ para el petróleo y ciclo de recrecimiento-combustión de biocombustibles derivados de la biomasa³⁹

Usando biomasa como materia prima se busca desplazar de manera paulatina a los combustibles fósiles, lograrlo implica varias ventajas, entre ellas están^{40, 41}:

- No incrementar los niveles de CO₂ en la atmósfera, con lo que se reduce el riesgo del efecto invernadero.
- Proporcionar una fuente de energía reciclable y, por lo tanto, inagotable.
- Revitalizar las economías rurales, y generar empleos al favorecer la puesta en marcha de un nuevo sector en el ámbito agrícola.
- Reducir los excedentes de desechos agrícolas registrados en las últimas décadas.
- Mejorar el aprovechamiento de tierras con poco valor agrícola que, en ocasiones, se abandonan por la escasa rentabilidad de los cultivos tradicionales.

- Mejorar la competitividad al no tener que importar fuentes de energía tradicionales.
- Disminuir la dependencia del exterior, tanto energética como de fuentes de materias primas.

1.2. Biomasa lignocelulósica

Se conoce como lignocelulosa al componente de la biomasa producida por la fotosíntesis; la lignocelulosa está constituida por tres partes: hemicelulosa (25-35%), celulosa (40-50%) y lignina (15-20%), como se puede observar en la [Figura 2](#). Estos tres componentes son polímeros que constituyen la pared celular de las plantas, los cuales se encuentran en diferentes proporciones dependiendo del tipo, la edad, el tamaño, la especie y el origen de la planta^{42, 43}. Dentro de estos tres componentes, la celulosa es la que se encuentra en mayor proporción, por lo tanto, es el componente orgánico de carbono hidratado más abundante de la tierra⁴⁴. Por su accesibilidad y bajo costo, en los últimos años se ha considerado como una de las principales fuentes de la que se produzcan energías verdes; para ello tiene que ser convertida en monómeros de azúcar u oligómeros mediante procesos de depolimerización⁴⁵; éstos son derivados celulósicos de bajo peso molecular necesarios para la obtención de productos químicos de alto valor y biocombustibles⁴⁶.

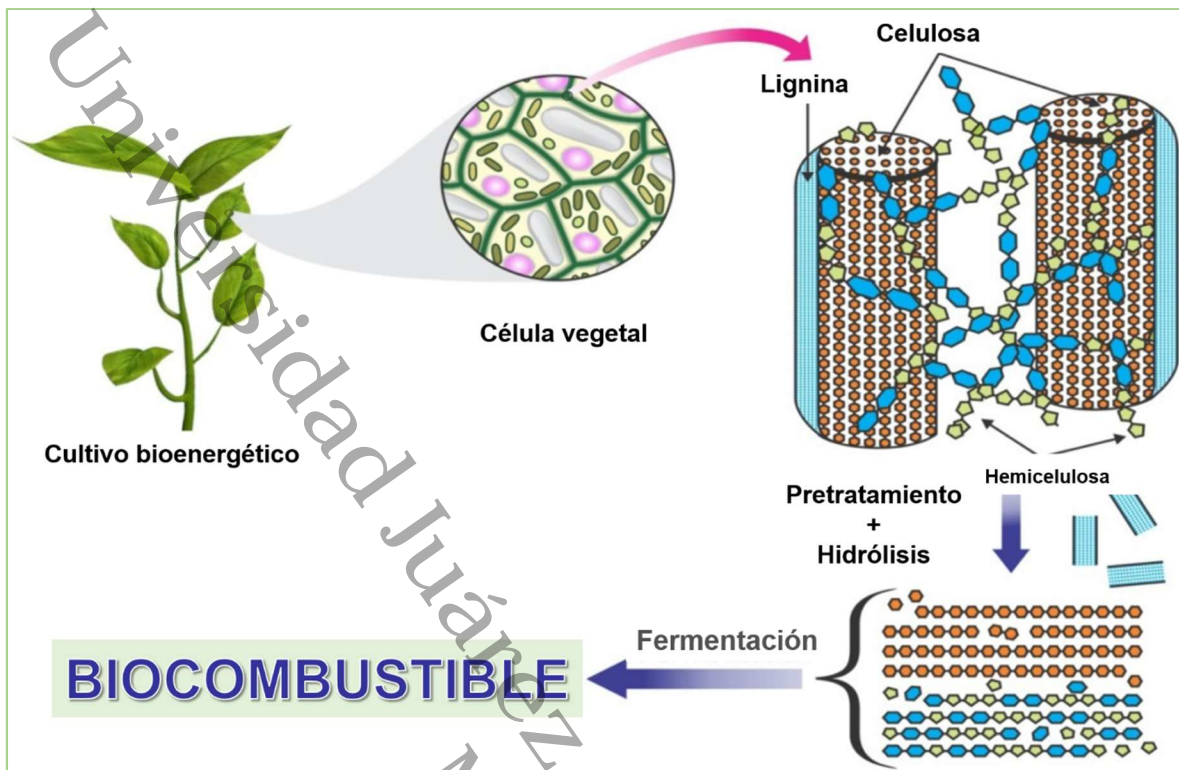


Figura 2. Estructura de la biomasa lignocelulósica⁴⁷.

1.3. Tratamientos para obtener lignocelulosa de biomasa

El material lignocelulósico debe ser procesado para luego ser convertido en biocombustibles, para esto existen cuatro etapas principales: reducción de tamaño de la biomasa, tratamientos físicos y/o químicos, hidrólisis y conversión a productos finales.

El principal objetivo de los tratamientos físicos y/o químicos del material lignocelulósico es reducir el tamaño de partícula de celulosa, reducir su cristalinidad y aumentar el tamaño de poro para tener mayor área de contacto, además, eliminar la lignina y la hemicelulosa. Es por eso que estos tratamientos deben cumplir con requisitos para una buena conversión: mejorar la capacidad de formar azúcares después de la hidrólisis; evitar la pérdida de hidratos de carbono; evitar la formación de subproductos que puedan perjudicar las etapas posteriores de hidrólisis o fermentación, y finalmente deben ser rentables.

Los tratamientos se pueden dividir en tres diferentes categorías: físicos, químicos y biológicos, haciendo notar que muchas veces los tratamientos requieren de una combinación entre ellos para obtener mejores resultados. En la [Tabla 1](#) se muestran los diferentes tratamientos⁴⁸.

Tabla 1. Diferentes tipos de tratamientos para lignocelulosa⁴⁸.

Tipo de tratamiento	Ventajas	Desventajas	
FÍSICOS	Fragmentación mecánica y pirólisis	Reduce la cristalinidad de la celulosa.	Mayor consumo de energía de la que se puede obtener de la biomasa.
	Explosión de vapor	Degrada la hemicelulosa disminuyendo el tamaño de la lignina.	Dstrucción de una porción de la fracción de xilano, ruptura incompleta de la lignina, generación de compuestos inhibidores de microorganismos.
	Explosión de amoníaco	Aumenta la superficie de acceso, no forma compuestos inhibidores para las etapas siguientes	No es para biomasa con alto contenido de lignina.
	Explosión con CO₂	Reduce el contenido de lignina, no produce residuos tóxicos.	No es para biomasa con alto contenido de lignina.
	Pirólisis por impulsos de campo eléctrico	Obtención de productos gaseosos y líquidos en condiciones ambientales, altera las células vegetales, requiere un equipamiento simple.	Temperatura elevada, producción de ceniza.
QUÍMICOS	Ozonólisis	Reduce el contenido de lignina, no produce residuos tóxicos.	Requiere grandes cantidades de ozono, alto coste.
	Hidrólisis ácida	Hidroliza la hemicelulosa a xilosa y otros azúcares, altera la estructura de la lignina.	Corrosión del equipo, alto coste, formación de sustancias tóxicas
	Hidrólisis alcalina	Elimina la hemicelulosa y la lignina, aumenta la superficie de acceso.	Requiere de largos tiempos de residencia, formación de sales irre recuperables que se incorporan a la biomasa.
	Organosolventes	Hidrólisis de la lignina y la hemicelulosa.	Los disolventes necesitan ser drenados del reactor, evaporados, condensados y reciclados.
BIOLOGICOS	Biológica	Degrada la lignina y la hemicelulosa, requiere poca energía.	Hidrólisis lenta.

1.3.1. Hidrólisis alcalina y ácida

La hidrólisis alcalina se basa en la adición de un álcali a la biomasa y su efectividad depende del contenido de lignina; no necesita alta temperatura, aunque a veces si necesita tiempos largos de reacción para una buena separación del material. Generalmente se utiliza hidróxido de sodio (NaOH) para producir hinchamiento en el material, incrementando el área de superficie interna, además reduce el grado de polimerización y la cristalinidad de la celulosa, lo que provoca el rompimiento de las uniones estructurales entre la lignina y los carbohidratos.

Para el tratamiento ácido se utilizan ácidos fuertes tales como H_3PO_4 , H_2SO_4 y HCl que son agentes poderosos que hidrolizan la celulosa; variando las condiciones de proceso como la temperatura y concentración, se pueden obtener grandes rendimientos de azúcares fermentables. Con este tratamiento se obtiene una porción líquida rica en azúcares fermentables y una fracción sólida compuesta principalmente de celulosa y lignina. La hidrólisis ácida diluye eficientemente la hemicelulosa pero no es suficiente para eliminar la lignina de la biomasa lignocelulósica, la cual se extrae con solventes orgánicos^{42, 48}.

1.4. Celulosa

Desde el punto de vista estructural, la celulosa es un polímero de carbohidratos formado por repetidas moléculas de β -D glucosa que están unidas por enlaces covalentes a través de los grupos funcionales acetal (C-O-C); éstos se localizan entre los grupos ecuatoriales OH de los átomos de carbono C4 y C1 (β -1, 4-glucosídico) resultando un polímero lineal de cadenas largas con tres grupos hidroxilos por unidad de anhidro-glucosa (AGU)⁴⁹.

El grado de polimerización varía dependiendo del origen de la celulosa, (Figura 3), sin embargo, todas las celulosas presentan una estructura compacta que le permite formar fibrillas estabilizadas por puentes de hidrógeno⁵⁰ donde también actúan fuerzas de Van Der Waals contribuyendo a que la celulosa genere microfibrillas⁵¹.

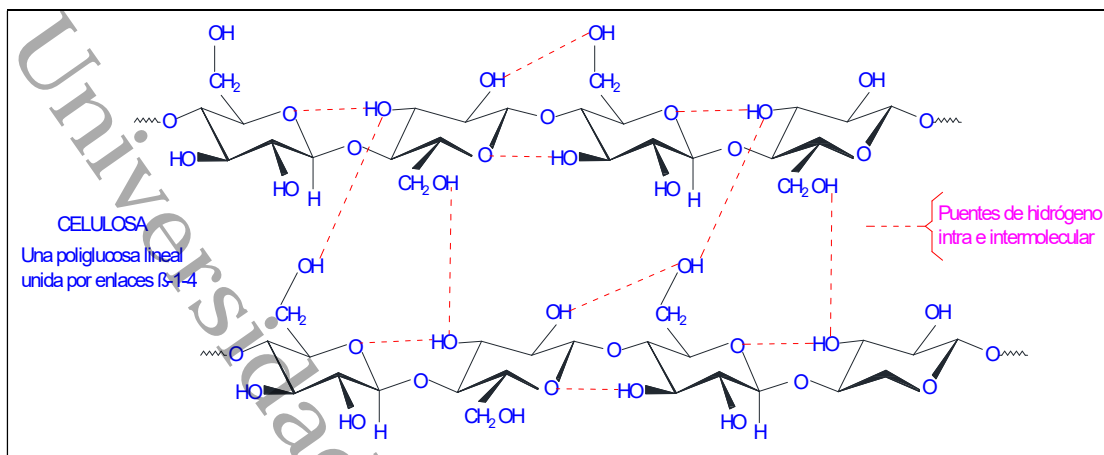


Figura 3. Puentes de hidrógeno intra e intermoleculares en la celulosa. Imagen modificada de Ref. 50.

Las microfibrillas que constituyen a la celulosa tienen un diámetro promedio de 2 a 20 nm y su longitud varía de acuerdo al origen de la celulosa⁵². Debe destacarse que las fibras de celulosa no son completamente cristalinas, (Figura 4) éstas contienen regiones amorfas donde las fibras forman torceduras y espacios entre sus microfibrillas, formando microporos y conductos capilares suficientemente espaciosos, que permiten la penetración de moléculas de tamaños grandes, en algunos casos, moléculas enzimáticas⁵³. Por su parte, dada su fácil degradación a productos químicos y biocombustibles, la fase amorfa se considera importante porque está formada por una composición heterogénea de varios tipos de enlaces con arreglos aleatorios que permiten la biodegradación de la celulosa, además, su reactividad se atribuye a los enlaces de baja energía entre las cadenas poliméricas⁵¹.

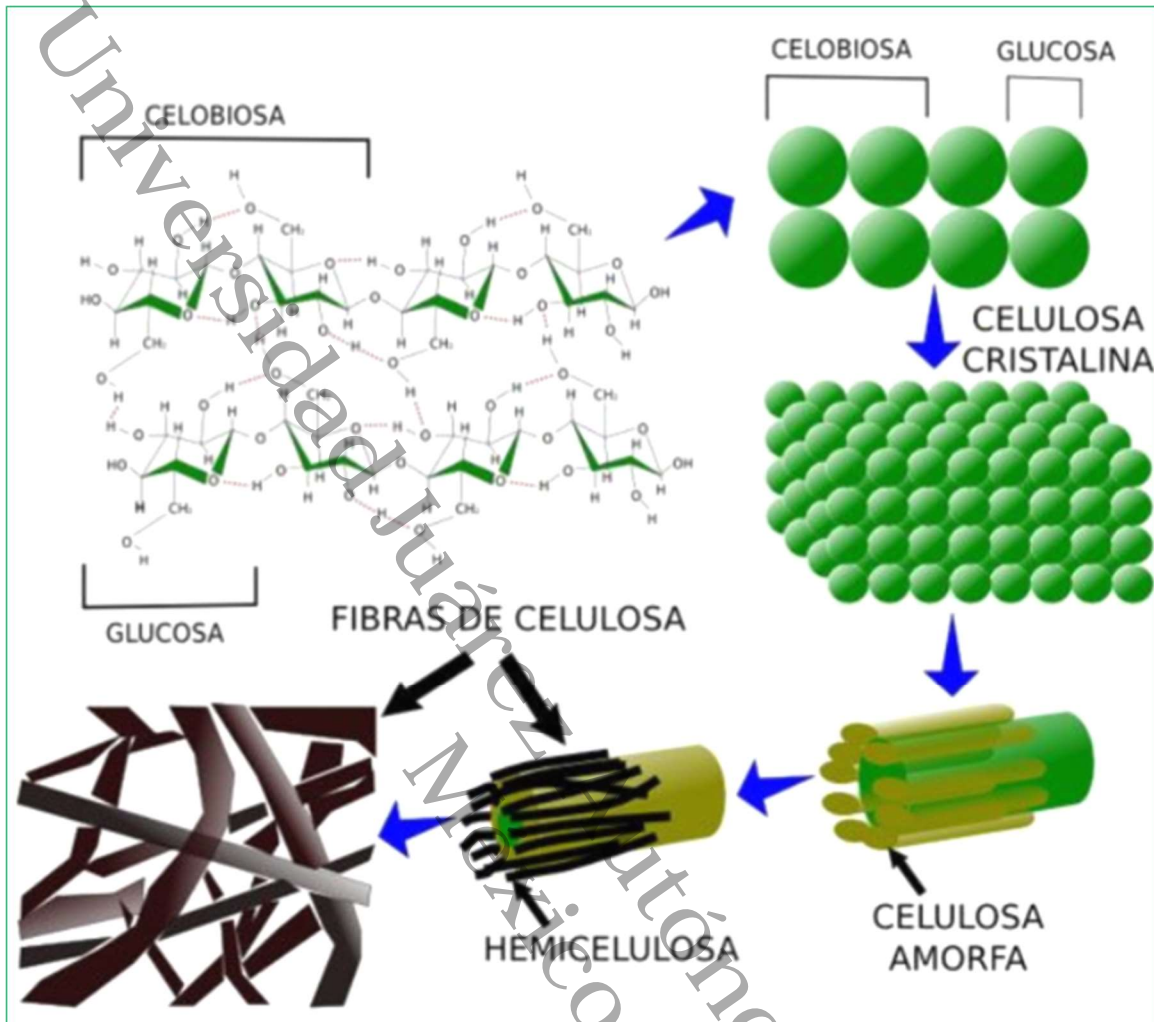


Figura 4. Estructura de la celulosa: región cristalina y amorfa⁵⁴.

Existen cuatro tipos de celulosa reportados: celulosa tipo I, II, III y IV. La celulosa tipo I o nativa, puede ser encontrada en la naturaleza en una mezcla de fases (I_{α} y I_{β}) dependiendo del origen. La fase I_{α} se encuentra en algas y bacterias y la fase I_{β} es el componente principal de las plantas y tunicados*.

*Del grupo de los procordados con cuerpo blando de aspecto gelatinoso y rodeado de una membrana o túnica, constituida principalmente por una sustancia del tipo de la celulosa⁵⁵.

La celulosa tipo II se obtiene por mercerización con hidróxido de sodio acuoso, a partir de la celulosa I y la diferencia entre ambas es el acomodo que tienen los átomos; por ejemplo, la celulosa tipo I se empaqueta de forma paralela mientras que la celulosa tipo II se empaqueta de forma anti paralela.

La celulosa tipo III es el resultado de tratar la celulosa tipo I con amoniaco líquido o con determinadas aminas formándose dos tipos de alomorfos (III_I y III_{II}). Finalmente, la celulosa tipo IV se obtiene de la celulosa tipo III al tratarla con glicerol a altas temperaturas, dando lugar a celulosa tipo IV_I al tratar la celulosa tipo III_I y a la celulosa tipo IV_{II} cuando se usa la celulosa tipo III_{II}^{56, 57} (ver [Figura 5](#)).

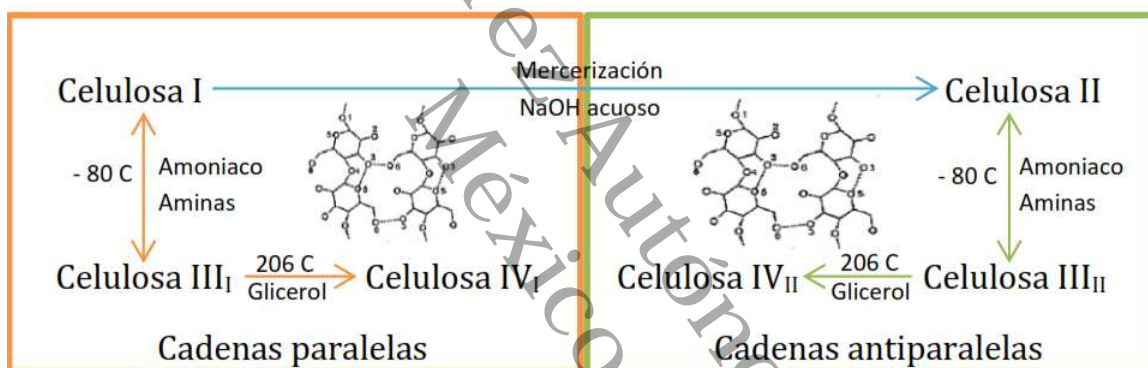


Figura 5. Tipos de celulosa (II, III_I, IV_I, IV_{II} y III_{II}) a partir de celulosa tipo I⁵⁷.

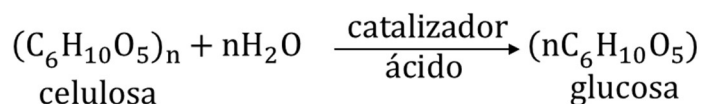
1.4.1. Peso molecular de la celulosa

El peso molecular es una propiedad de gran importancia en los polímeros ya que de ella dependen las propiedades mecánicas de la mayoría de ellos y su aplicación industrial también; es por eso, que un polímero útil en diferentes aplicaciones prácticas, industriales, tecnológicas, etc., requiere de un peso molecular específico, que le otorgará un óptimo desempeño⁵⁸.

La fórmula empírica de la celulosa es $C_6H_{10}O_5$, sin embargo, se ha demostrado experimentalmente que el peso molecular de la celulosa es mucho mayor a 162.14 g/mol por lo que generalmente se modifica la fórmula anterior para establecerse como $(C_6H_{10}O_5)_n$. A "n" se le conoce como grado de polimerización, el que se determina experimentalmente; el valor puede estar comprendido entre 1000 y 5000, n es el número de unidades dependiendo de cómo se aisló, trató y purificó la celulosa y de cómo se hicieron las determinaciones⁵⁹.

Dependiendo del método analítico utilizado, se pueden obtener valores altos de los grados de polimerización de la celulosa debido a que la cadena del polisacárido se rompe durante el análisis; generalmente se han obtenido pesos moleculares de 163,000 y 810,000 g/mol pero pueden bajar o estar por arriba de estas cifras, se han reportado valores de n mayores a 10,000 obteniéndose un peso molecular promedio de 1,620,000 g/mol, aunque por métodos físicos se ha estimado el peso molecular de celulosa entre 250,000 y 1,000,000 g/mol o más, que posiblemente corresponde por lo menos, a 1,500 unidades de glucosa por molécula.

La relación entre la celulosa y el monosacárido β -D glucosa, se ha establecido mediante hidrolisis ácida completa de la celulosa, utilizando la concentración apropiada del ácido, la reacción de hidrólisis puede representarse mediante la siguiente ecuación:



Si la hidrólisis del biopolímero es incompleta, entonces se puede aislar una serie de otros carbohidratos⁶⁰.

1.4.2. Solubilidad de celulosa

Es importante mencionar que cuando se trabaja con celulosa, muchas aplicaciones industriales involucran su disolución, la que puede ser complicada⁶¹. Debido a la naturaleza térmicamente no plástica de la celulosa, ésta no es fundible, como tampoco es soluble en agua ni en la mayoría de los solventes más comunes⁶². Por lo tanto, posibilitar su solubilidad es uno de los principales retos hoy en día para asegurar una buena utilización industrial. A causa de las cadenas rígidas y largas y a los puentes de hidrógeno inter o intramoleculares de la celulosa, es difícil lograr su solubilidad sin antes llevar a cabo su modificación química u obtención de derivados⁶³. Por ejemplo, se han hecho esfuerzos para lograr la solubilidad de celulosa microcristalina (MCC) extraída de bagazo de caña de azúcar, esta es usada en la producción de bioplásticos y sirve como un excelente relleno reforzante para materiales compuestos; por lo tanto su modificación química es necesaria para pasar de celulosa a 2,3-dialdehído celulosa y después hasta celulosa sulfonada y así mejorar la solubilidad en agua, la capacidad de absorción de agua y propiedades de hinchamiento de las fibras^{64, 65}. También, se han usado líquidos iónicos como disolventes de celulosa; estos líquidos iónicos son sales compuestas de un catión orgánico y un anión inorgánico u orgánico. Estos líquidos iónicos tienen propiedades tales como alta estabilidad térmica, muy baja presión de vapor, bajo punto de fusión y no inflamabilidad. Se puede diseñar para este tipo de solventes la mejor capacidad de disolución de celulosa, seleccionando la combinación correcta de anión y catión⁶⁶.

1.5. Aislamiento de celulosa

Usualmente el aislamiento de la celulosa requiere de dos etapas comenzando con el aislamiento de la holocelulosa (lignina y otros componentes minoritarios) seguida de la remoción de la hemicelulosa quedando la celulosa²⁹.

Los tratamientos físico-químicos previos aplicados a la biomasa sirven para remover la lignina y extraer hemicelulosa, de modo que la etapa subsiguiente de hidrólisis es más fácil y efectiva para acceder a los monómeros de glucosa a partir de celulosa. El pretratamiento degrada la hemicelulosa y lignina que rodea a la celulosa tal como se muestra en la [Figura 6](#)⁵⁷.

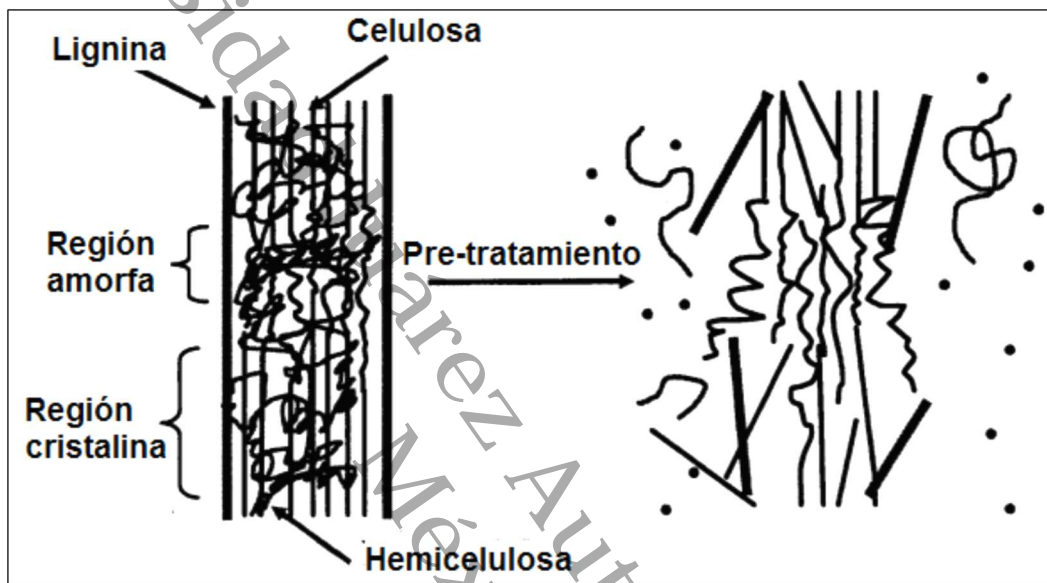


Figura 6. Separación de los componentes de la matriz lignocelulósica⁵⁷.

Generalmente la celulosa puede ser aislada mediante diferentes métodos a escala de laboratorio, dentro de los cuales se destacan el aislamiento por licuefacción de microondas combinada con tratamiento químico y ultrasonido,²⁶ por hidrólisis ácida e hidrólisis alcalina¹⁹ y por procesos mecánicos¹⁸.

1.6. Depolimerización de celulosa

En los procesos de depolimerización, las moléculas poliméricas se transforman a cadenas más pequeñas debido a la acción de, por ejemplo, calor, radiación, esfuerzo mecánico o agentes oxidantes. Generalmente, la acción de estos tratamientos ocasiona la ruptura de la cadena principal del polímero modificando la distribución de sus pesos moleculares. Estos mecanismos involucran la ruptura al azar de las cadenas cerca de sus puntos medios, en sus extremos y/o en puntos

específicos de éstas. La importancia de la depolimerización es que se pueden recuperar monómeros u oligómeros con nuevas aplicaciones, como su reutilización en la síntesis de los mismos materiales, su reuso para generar nuevos productos e incluso para poder reintegrar al ambiente de manera ecológicamente amigable a los materiales degradados⁶⁷.

Existen varios métodos mecánicos con los que se puede reducir el tamaño de partícula y lograr la depolimerización de la celulosa; uno de los más eficaces es la molienda por molino de bolas y la extrusión, aunque también se puede utilizar la irradiación de rayos gama, haz de electrones, y microondas, entre otros. Todos ellos mejoran la hidrólisis, no solo por la reducción del tamaño de partícula sino porque se mejora la transferencia de masa. Sin embargo, estos métodos no son los más comúnmente usados porque la energía requerida para alimentar estos procesos es mayor que el contenido energético teórico disponible en la biomasa^{48, 68}.

La molienda mecánica es una técnica capaz de inducir diferentes cambios químicos y estructurales en los materiales, los cuales, ocurren a diferentes condiciones de procesado (tiempo de molienda, frecuencia de molienda, revoluciones por minutos, entre otros)⁶⁹. En los últimos años, la energía que se produce por la molienda con bolas ha sido estudiada como una herramienta poderosa para inducir y cambiar las estructuras cristalinas de muchos materiales tales como metales, aleaciones, polímeros y sustancias orgánicas de bajo peso molecular. La molienda también se ha usado para promover cambios en la estructura de la celulosa en condiciones húmedas y secas⁴⁹, además, por su simplicidad es la técnica más aceptada en el proceso de síntesis de celulosa de bajo peso molecular, ya que no solo ayuda en la segmentación de polímeros de celulosa sino que también altera su cristalinidad y propiedades de superficie, facilitando el tratamiento posterior⁷⁰.

Se ha estudiado el efecto que tiene la molienda sobre fibras de celulosa independientemente de la materia prima de la que se haya obtenido, del tipo de molino utilizado y de las condiciones a las que se haya llevado a cabo la molienda. Por ejemplo, se ha estudiado el efecto de la molienda sobre la degradación de la

celulosa utilizando molino de bolas vibratorio durante cortos periodos de tiempo y el efecto se ha comparado con el de otros parámetros como la temperatura y la oxidación⁷¹. A través de estos estudios se ha encontrado que, cuando se ha utilizado el proceso de molienda en seco, el índice de cristalinidad de celulosa muestra un progresivo decremento en función del tiempo de molienda^{72, 73, 74, 75} asociado a decrementos de tamaño de partícula de 0.53 a 0.15 nm después de 60 minutos de molienda; mientras que para la celulosa cristalina se ha reportado un decremento de 4 a 3.4 nm después de 30 min de tratamiento. Cuando se ha combinado la depolimerización mecánica de celulosa microcristalina con plasma atmosférico no térmico (NTAP), se han obtenido oligómeros con muy bajos pesos moleculares (grado de polimerización de 36%)⁷⁶. También se han realizado estudios de molienda sobre celulosa a condiciones criogénicas (-196°C) observándose que, bajo estas condiciones, la morfología y tamaño de partícula no tienen cambio significativo comparado a condiciones de tratamiento a temperatura ambiente^{72, 77}.

Generalmente, con el molino de bolas el material lignocelulósico es fragmentado para aumentar el área de contacto sin embargo, puede incluso llegar a un nivel de pulverización tal que, mejora la accesibilidad a pequeñas moléculas reactivas de monómero, facilita el acceso a celulosa cristalina e incluso conduce a la formación de un material totalmente amorfo, aumentando su conversión a glucosa⁴².

Lo anterior se puede explicar iniciando con la definición del concepto de oligómeros de celulosa; son polímeros de cadenas cortas con bajos grados de polimerización, es decir, con menos de diez unidades de monómero de glucosa⁷⁸. Por lo tanto, son más fáciles de procesar y caracterizar, a diferencia de la celulosa nativa insoluble; sus aplicaciones pueden ser variadas, por ejemplo, se pueden usar como modelos o estándares de la celulosa nativa o como sustratos para la evaluación de la actividad de celulosa en diferentes aplicaciones⁷⁹.

Diferentes investigaciones han reportado que al utilizar la molienda se observan varios cambios estructurales en la celulosa; por ejemplo, se ha observado que en tiempo de 6 h de molienda ésta cambia de celulosa IV a celulosa amorfa y después

de 30 h la celulosa cambia a celulosa tipo II⁸⁰. También, la molienda se ha usado para preparar nanocompuestos de polilactida (PLA) a base de nanocristales bacteriales de celulosa (BCNC) con la finalidad de obtener buenos resultados de dispersión BCNC en PLA⁶⁹.

En otros estudios se han obtenido oligómeros de celulosa que por hidrólisis-hidrogenación catalítica se convierten en el biocombustible sorbitol. Para la reacción se utilizaron catalizadores de sulfonato y nanopartículas de rutenio (Ru/AC-SO₃H), obteniéndose un alto rendimiento de sorbitol (71.1%) en solución neutra acuosa⁷⁴; separadamente, se observó que la hidrólisis de celulosa en polvo llevada a cabo usando catalizadores sólidos, mejoró en una hidrólisis sólido-sólido. Con esta hidrólisis libre de solventes, la celulosa inicialmente insoluble, llegó a formar oligómeros solubles debido al uso de este proceso en sólido⁸¹.

En otra investigación, se impregnó celulosa molida con soluciones de NaCl y KCl, observándose un gran decremento de la cristalinidad y mayor degradación en la superficie, al compararse con celulosa molida sin impregnar con esas soluciones⁷⁰.

También se ha utilizado la celulosa depolimerizada mecano-catalíticamente en la conversión al precursor de biocombustibles 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) utilizando TiO₂ fosfatado como catalizador, obteniéndose 74.4% de rendimiento⁸².

1.7. Conversión de celulosa a biocombustibles

La celulosa puede ser convertida de forma directa en alcoholes, aceite bio-oxigenado e hidrocarburos mediante varias transformaciones químicas; aunque estos productos son útiles, su valor es relativamente bajo⁸³. Sin embargo, la estructura inerte de la celulosa y su escasa solubilidad en muchos solventes convencionales, como solventes orgánicos y agua, dificulta su conversión a otras moléculas más simples, como biocombustibles líquidos y productos químicos finos y valiosos⁸⁴.

1.8. Biocombustibles de segunda generación

Los biocombustibles de segunda generación son los que se obtienen de la biomasa lignocelulósica; entre ellos se encuentran el aceite hidrotratado, bioaceite, aceite Fischer-Tropsch (FT), etanol lignocelulósico, butanol, alcoholes mixtos y moléculas para producir precursores de combustible⁸⁵. Entre los compuestos que han tenido potencial para transformarlos en combustibles están el furfural, 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) y el ácido levulínico (AL)⁸⁶.

Este tipo de biocombustibles genera menos emisiones de gases de efecto invernadero, que los de primera generación; adicionalmente, cuando se utiliza la biomasa como materia prima para su producción, no se producen cambios en el uso de la tierra. Existen dos alternativas para abastecer la demanda de producción de este tipo de biocombustibles, en la primera opción se aprovechan los desechos agrícolas y en la segunda opción se crea una reserva forestal de plantaciones, de tal manera que la materia prima sea abastecida⁸⁷ de forma continua durante el ciclo de vida del proyecto productivo. En consecuencia, la transformación de biocombustibles de segunda generación en productos finales podría ayudar a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero relacionadas con el transporte, a eliminar la competencia entre alimentos y combustibles y a disminuir los cambios en el uso del suelo⁸⁸.

Sin embargo, el impacto ambiental de los biocombustibles lignocelulósicos depende de la ruta de conversión de la biomasa, del origen de la materia prima y las condiciones específicas del sitio. Además, a diferencia de los biocombustibles de primera generación, las tecnologías de biocombustibles de segunda generación, aún están en desarrollo (etapas piloto y de demostración), aunque se anticipa su comercialización en las próximas décadas⁸⁹.

1.8.1. Hidroximetilfurfural (5-HMF)

El hidroximetilfurfural (5-HMF) es considerado un biocombustible de segunda generación que puede ser fácilmente obtenido de las hexosas por la deshidratación

catalítica de la fructosa; se ha considerado como una de las sustancias químicas de mayor valor agregado obtenido de la biomasa, pronosticado que se convertirá en una de las principales moléculas plataforma en los próximos diez años⁹⁰. Se ha determinado que su formación es más fácil a partir de la fructosa, pero se pueden utilizar recursos más baratos como la glucosa, la sacarosa, la celulosa y la inulina. Los procesos de manufactura del 5-HMF, que incluyen una primera etapa de isomerización de la hexosa a la fructosa, parecen ser los procesos industriales más eficientes con los que actualmente se cuenta para su producción, en ellos se utiliza una gran colección de catalizadores ácidos⁹¹. La producción de 5-HMF no solamente se puede lograr a partir de fructosa, sino que recientemente se ha probado que también puede hacerse a partir de la glucosa vía isomerización de la fructosa y directamente de la celulosa. Por lo tanto, el uso de abundante celulosa derivada de biomasa como materia prima para la producción de 5-HMF, podría proporcionar la factibilidad económica necesaria para su producción industrial. Sin embargo, la conversión de celulosa a 5-HMF es más complicada que la necesaria en la conversión de fructosa e incluye: hidrólisis de celulosa a glucosa, seguida de la isomerización de ésta a cetosa y la posterior deshidratación de la cetosa para obtener 5-HMF. Por eso, la mayor complejidad del proceso requiere optimizar los sistemas de fabricación en los que es esencial el uso de catalizadores⁹².

El 5-HMF es simultáneamente un aldehído aromático, un alcohol aromático y un sistema de anillo de furano; por lo que se llama el "gigante durmiente". Como se muestra en la [Figura 7](#), se puede usar 5-HMF para la producción de diversos productos químicos y combustibles líquidos como el 2,5-dihidroximetilfurano (2,5 DHMF), el 2,5-dimetilfurano (2,5 DMF), 2,5-dimetiltetrahidrofurano (2,5 DMTHF), 5-etoximetilfurfural, 2,5-diformilfurano (2,5 DFF), ácido 2,5-furandicarboxílico (2,5 FDCA), ácido levulínico (LA) y alcanos lineales⁸⁴.

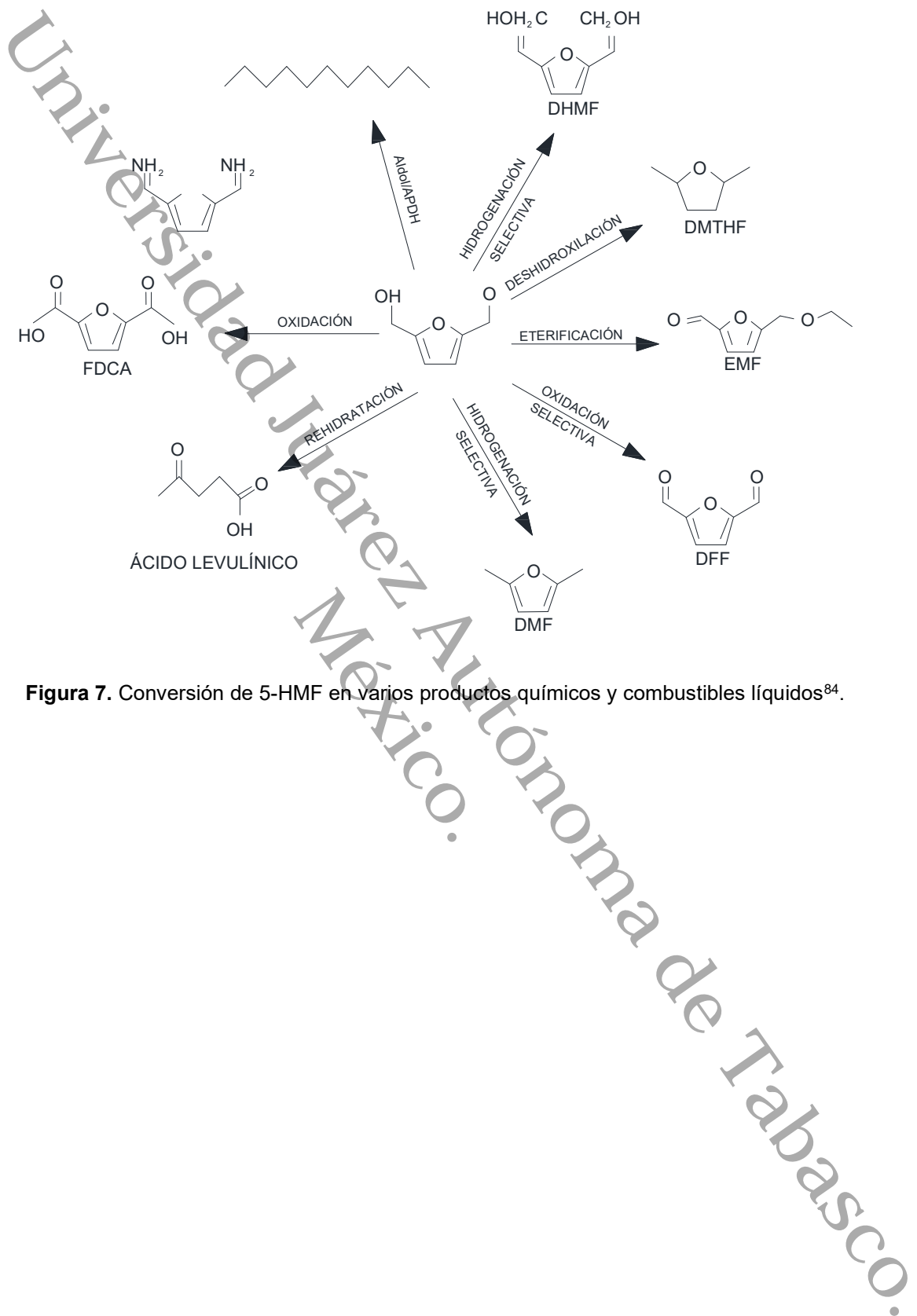


Figura 7. Conversión de 5-HMF en varios productos químicos y combustibles líquidos⁸⁴.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

CAPÍTULO 2 OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN

2.1. Planteamiento del problema

Considerando que los combustibles fósiles generan altos niveles de contaminación al medio ambiente, una alternativa es substituirlos por combustibles provenientes de la biomasa producida por la fotosíntesis, disminuyendo así la emisión de gases de invernadero. Debido a que anualmente se producen 200 mil millones de toneladas a nivel mundial, la biomasa está llamada a ser la sustituta de los combustibles fósiles⁹³; sin embargo, para lograr esa meta se requiere de su tratamiento, efectivo, de bajo costo, que asegure una buena selectividad y mayor producción durante su transformación a biocombustibles. Dentro de estos tratamientos destaca la depolimerización por molienda de celulosa derivada de biomasa, con la cual se pueden obtener los oligómeros de celulosa necesarios para la producción de biocombustibles por medios catalíticos.

La principal problemática a resolver sigue siendo el mejoramiento de la eficiencia de la transformación de celulosa a biocombustibles o sus precursores. Aunque la mejora de la eficiencia ha sido abordada desde diferentes perspectivas (utilizando biomasa o celulosa derivada de biomasa; usando catalizadores diseñados para una transformación específica; empleando tratamientos previos de pulverización para aumentar área de contacto en la transformación; aplicando un método de depolimerización de celulosa previo a la transformación) la determinación de los oligómeros de celulosa más eficientes en la transformación debe ser también atendida, i.e., conocer el tamaño de cadena más apropiado de los oligómeros de celulosa, permitiría establecer nuevas condiciones de proceso que mejoren la eficiencia.

2.2. Justificación

Los combustibles fósiles han traído como consecuencia la contaminación del medio ambiente a niveles preocupantes, reflejados en los reportes más recientes de las emisiones de CO₂ a nivel mundial por la quema de combustibles fósiles⁹⁴ (Figura 8).

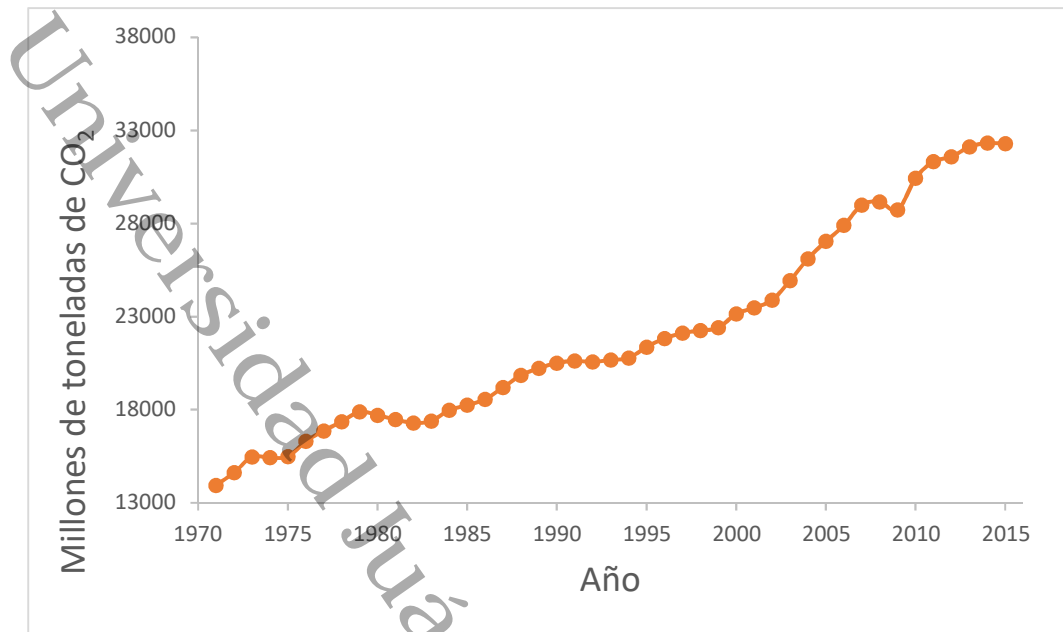


Figura 8. Emisiones de CO₂ por quema de combustible a nivel mundial desde 1971 hasta el 2015⁹⁴.

La biomasa producida por la fotosíntesis es muy abundante y mayormente desaprovechada en la región, su conversión a biocombustibles ofrece una atractiva opción de uso. En este sentido, de acuerdo a estadísticas de la Secretaría de Economía, mostradas en la [Figura 9](#), hasta el año 2010 se han producido 2.075 ton de residuos de plátano en nuestro país⁹⁵.

De acuerdo al último reporte estadístico de la Sistema de Información Agroalimentaria de Consulta (SAICON, 2014), se conoce que el Estado Tabasco produjo 51.7 ton/Ha de residuos de biomasa de plátano en el 2012⁹⁶.

Los datos citados de su abundancia y desaprovechamiento justifican el planteamiento de convertir los desechos a celulosa y ésta a biocombustibles, resolviendo así las dos problemáticas antes expuestas. Para lograr esto, es necesario depolimerizar celulosa usando molienda mecánica, con la finalidad de acceder a oligómeros de tamaño de cadena corta y obtener biocombustibles de una manera fácil, rápida, económica, limpia y amigable con el medio ambiente.

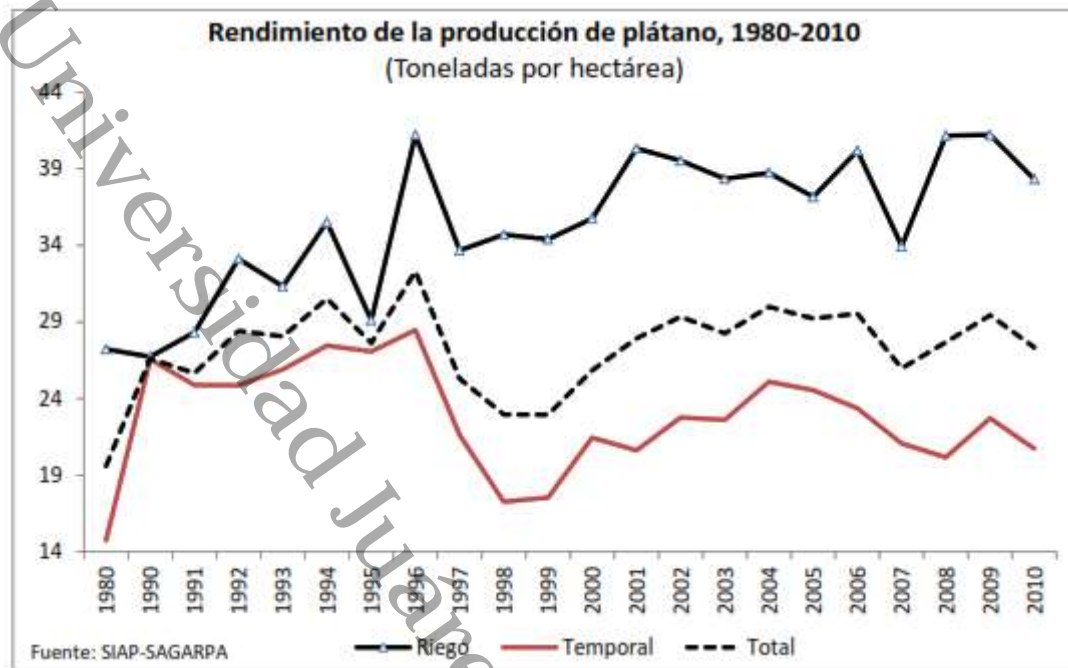


Figura 9. Toneladas de plátano producidas por riego, por temporal y promedio total en México⁹⁵.

2.3. Objetivo general

Determinar el efecto de la molienda mecánica sobre el tamaño y reactividad de los oligómeros necesarios para la transformación catalítica eficiente, de celulosa extraída de los desechos del plátano a 5-HMF.

2.3.1. Objetivos específicos

- Aislar celulosa del raquis de la planta del plátano utilizando una combinación de tratamientos químicos suaves.
- Depolimerizar la celulosa mediante fragmentación mecánica utilizando un molino de bolas de alta energía estableciendo periodos de 0.5, 1, 1.5, 2, 3 y 5 horas de molienda con una frecuencia constante de 60 Hz de operación y 1,060 ciclos por minuto.
- Analizar el efecto de los diferentes tiempos de molienda sobre las propiedades los materiales derivados de la depolimerización de la celulosa.
- Analizar las principales características de la celulosa antes y después de ser depolimerizada como son: estructura molecular, cristalinidad, distribución de

tamaño de partícula, características superficiales, estabilidad térmica mediante diferentes técnicas de caracterización tales como: Espectroscopía de infrarrojo transformada de Fourier (FTIR) resonancia magnética nuclear (RMN), difracción de rayos X (DRX) microscopía electrónica de barrido (MEB), Zeta sizer nano, microscopía electrónica de transmisión (HRTEM) , análisis termogravimétrico (TGA).

- Estudiar el efecto de solventes como: cloroformo, dimetilformamida (DMF), metanol, acetona, tetrahidrofurano (THF) y diclorometano, en la solubilidad de la celulosa.
- Evaluar la reactividad de los oligómeros en la conversión catalítica a 5 hidroximetilfurfural (5-HMF) utilizando un catalizador a base de óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ con 5% de W, utilizando un reactor micro-catalítico de 30 mL.
- Realizar un análisis de los productos obtenidos mediante un equipo de cromatografía de líquida de alta eficacia (HPLC)
- Analizar los resultados obtenidos y comparar la concentración del producto obtenido a diferentes tiempos de molienda.

2.4. Hipótesis

Dado que la depolimerización o disminución del tamaño de cadena de celulosa, lleva a la obtención de biocombustibles, es posible que exista un tamaño de cadena adecuado que produzca mayor eficiencia de conversión.

La molienda mecánica de fibras de celulosa produce oligómeros de tamaño de cadena variado en función del nivel de fragmentación y pueden ser transformados a biocombustibles; los oligómeros de tamaño de cadena corto son los que más eficientemente se transforman mediante una reacción catalizada.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

CAPÍTULO 3

EXPERIMENTACIÓN

3.1. Diagrama general experimental

En la [Figura 10](#) se presentan los pasos que se siguieron en esta investigación.

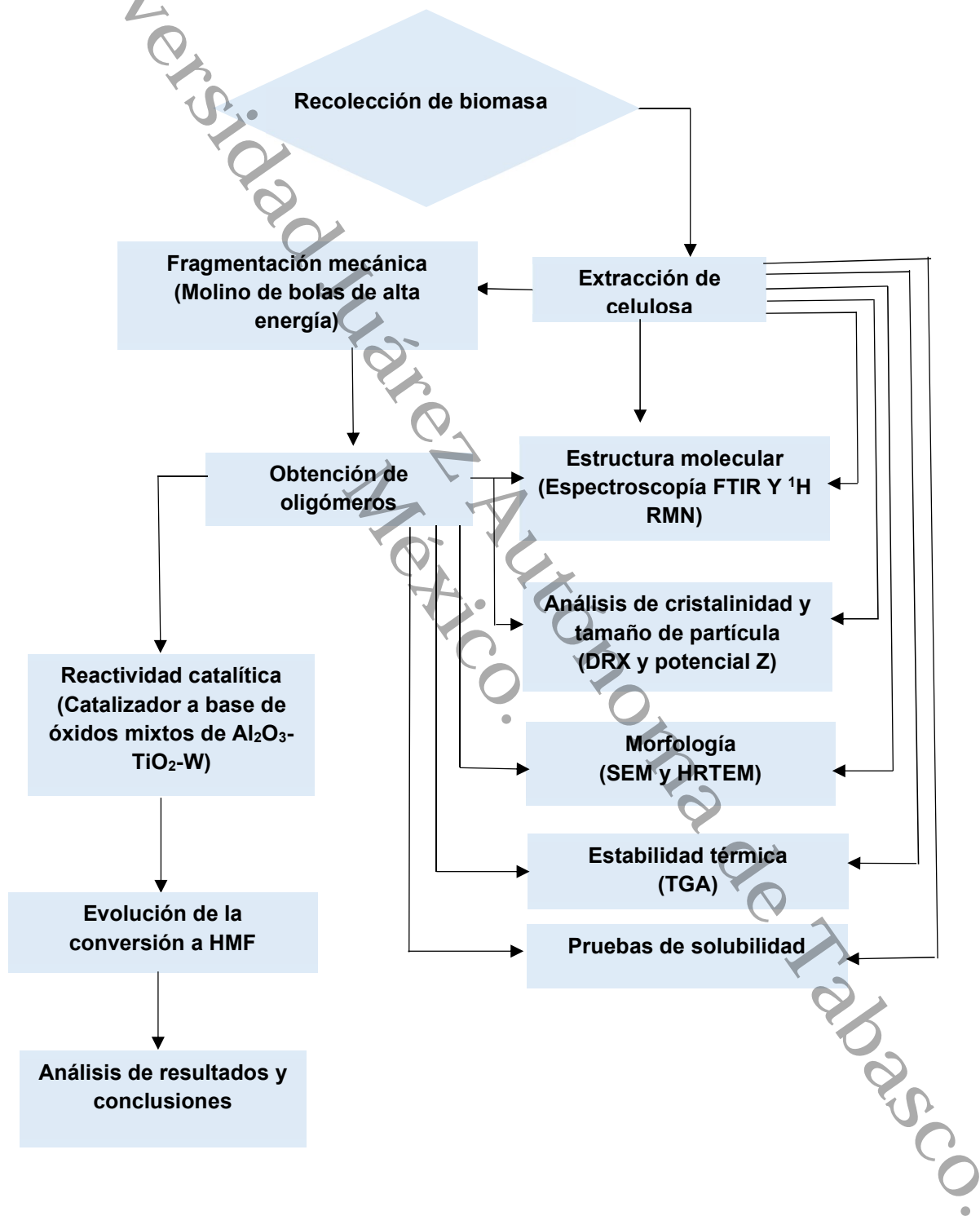


Figura 10. Diagrama general de la parte experimental del proyecto.

3.2. Recolección de biomasa

Primeramente, se recolectó biomasa procedente de la planta del plátano, obteniéndola de la planta procesadora ubicada en el Poblado Cucuyulapa del municipio de Cunduacán, Tabasco llamada “Oscar Banana” (ver [Figura 11](#)).



Figura 11. Planta procesadora de plátano “Oscar Banana”.

Después de obtener el material lignocelulósico se procedió a pesarlo, trabajando con 25 kg de biomasa a la que se quitó la cáscara; la materia prima se obtuvo haciendo cortes al raquis de aproximadamente 2 cm; el material se lavó con agua y se secó al sol durante tres días ([Figura 12](#)).



Figura 12. Pesado de la biomasa y secado del material lignocelulósico.

Finalmente, el material se pesó para obtener 1.5 kg de material deshidratado, equivalentes a un 6 % de rendimiento.

3.3. Procesos de obtención de celulosa

Para el proceso de extracción de la celulosa se utilizó el método reportado por R. Zuluaga, *et al*¹⁹. El procedimiento es como sigue: Con el objetivo de extraer el contenido graso y clorofila del material lignocelulósico se hizo una extracción con tolueno-etanol (2:1, v/v) en un sistema Soxhlet durante 6 horas.

Después las fibras se secaron a temperatura ambiente. Posteriormente con la finalidad de eliminar ceras, pectinas y resinas, se sometieron a un tratamiento de agitación durante 14 h a 45 °C con solución alcalina al 1.5% en peso de H₂O₂, ajustando el pH a 12 usando hidróxido de sodio (NaOH) 12 M. El tratamiento provoca hinchamiento del material aumentando el área de superficie debido a que se rompen las uniones entre la lignina y los carbohidratos. Posteriormente el material se filtró y enjuagó con abundante agua destilada y etanol para eliminar residuos de agua. El residuo insoluble obtenido se trató con ácido acético al 80% (v/v) a 120 °C durante 15 min, después el material se lavó con abundante agua destilada, etanol y se filtró; finalmente, el material se trató con ácido nítrico 70% (v/v) a 120 °C durante 15 min. El material de consistencia pastosa obtenido se lavó repetidamente con abundante agua destilada y etanol y se filtró por vacío para eliminar los residuos de ácido acético y ácido nítrico. En la [Figura 13](#) se observa el esquema experimental del proceso de extracción de celulosa.

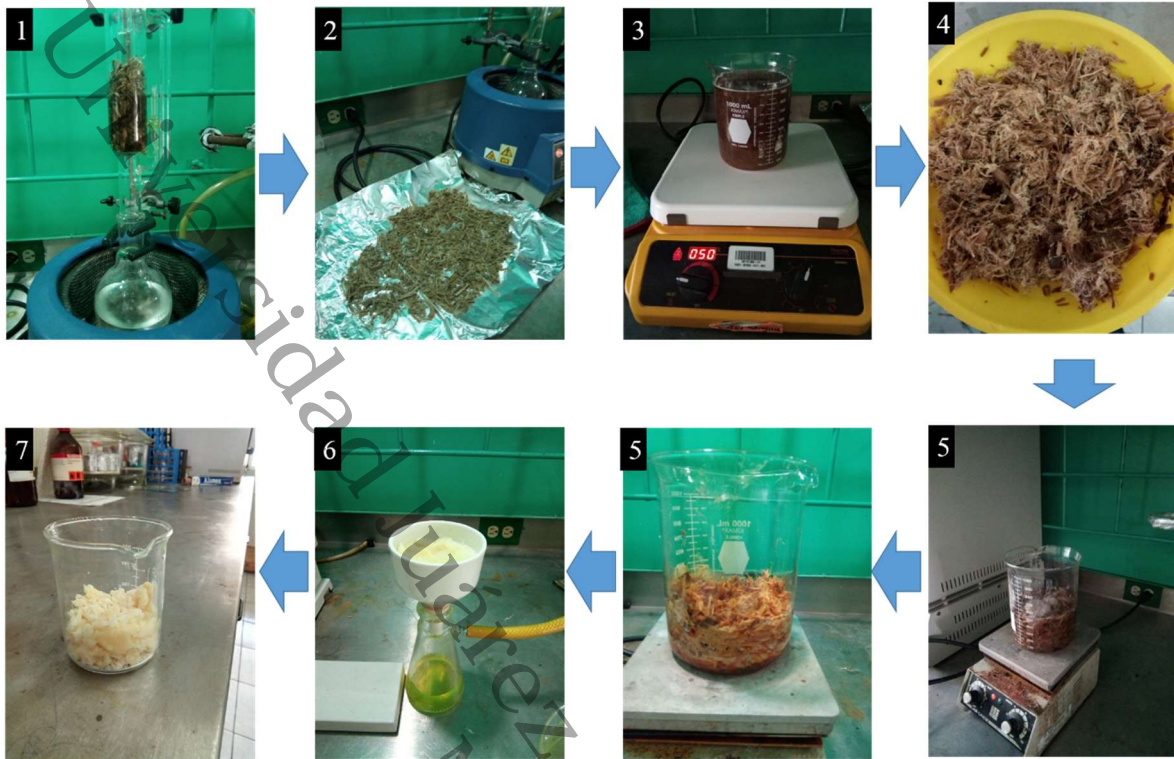


Figura 13. Proceso de extracción de celulosa: 1) Extracción con tolueno-etanol, 2) Secado, 3) Tratamiento con solución alcalina, 4) Material filtrado, 5) Tratamiento con ácido acético, 6) Tratamiento con ácido nítrico y filtrado con vacío, 7) Material obtenido.

3.4. Fragmentación mecánica de celulosa

Después de aislar la celulosa de los residuos del plátano, se depolimerizó mediante fragmentación mecánica, de acuerdo a los siguientes pasos: se colocan 7 gr de muestra de celulosa dentro de un recipiente de acero inoxidable (diámetro interno de 38.3 mm, diámetro externo de 50.5 mm, altura externa 63.5 mm y altura interna 57.2 mm) provisto de un vaso de teflón de 37 mL (diámetro interno de 30.9 mm, diámetro externo de 38.3 mm, altura externa 26.4 mm y altura interna de 55.4 mm), se añaden esferas de acero, 22 de 1/8" con un peso de 2.9 g, 4 de 1/4" con un peso de 4.1 g y 2 de 3/8" con un peso de 7 gr. El recipiente cerrado se agita en un molino de bolas marca Mixer/mil 8000 M de alta energía, a 60 Hz de operación y 1060 ciclos por minuto. La celulosa se fragmentó durante 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 y 5.0 h de molienda (ver [Figura 14](#)).

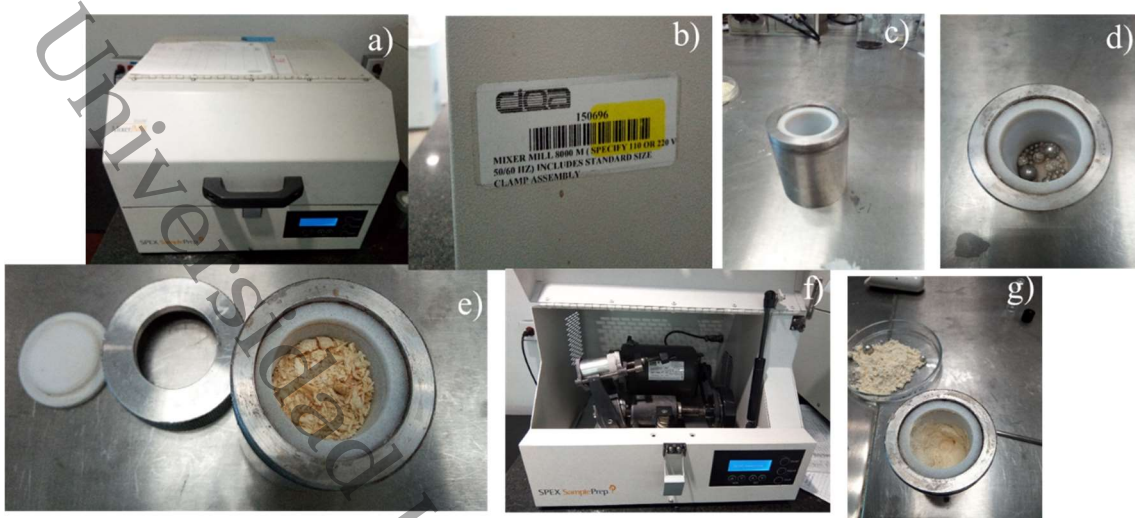


Figura 14. Proceso de fragmentación de celulosa: a) Molino de bolas de alta energía Mixer/mill 8000 M, b) Especificaciones del molino, c) Recipiente, d) Carga de bolas, e) Carga de muestra, f) Recipiente en el molino, g) Muestra molida.

3.5. Técnicas de caracterización

3.5.1. Espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR)

La espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR-ATR) es una técnica analítica que proporciona información acerca de la naturaleza química de los compuestos, de la existencia de grupos funcionales y de la estructura de las moléculas. La técnica se usó para monitorear los cambios que experimentó la celulosa durante los tratamientos mecánicos y químicos. Se obtuvieron espectros de los materiales tratados a diferentes tiempos de molienda utilizando un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada marca “Thermo Scientific”, con rangos de barrido de 0 a 100 escaneos (blanco y muestra) con una resolución de 8 cm^{-1} .

3.5.2. Difracción de rayos X (DRX)

La Difracción de Rayos X (DRX) es la técnica más usada para determinar el índice de cristalinidad y contenido amorfo de la celulosa, permitiendo la comparación de las muestras de una manera rápida. El análisis de los DRX permite conocer el tamaño de cristal obtenido después de la molienda de la celulosa a los periodos de

tiempos establecidos, determinando su variación al observar los cambios estructurales con respecto a los tiempos de molienda. En el análisis de difracción de rayos X (DRX) se usó un equipo modelo D8 Advance marca Bruker.

3.5.3. Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM)

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución es una técnica para obtener imágenes por medio de un microscopio electrónico de transmisión que permite la formación de imágenes de la estructura cristalográfica de una muestra a escala atómica; es una herramienta ampliamente utilizada para el estudio de los materiales como semiconductores, metales y materia orgánica.

Para el análisis se utilizaron 2 mg de muestra, se colocaron en un vial agregando 2 mL de isopropanol, sonicando la mezcla durante 5 minutos en un baño de ultrasonido. Se depositaron unas gotas de la suspensión sobre rejillas de carbón dejando reposar hasta la evaporación completa del solvente y finalmente fueron analizadas en un Microscopio Electrónica de Transmisión marca FEI modelo Titán 80-300.

3.5.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica que permite la observación y caracterización superficial de las fibras antes y después del proceso de obtención de la celulosa y de las partículas después de la molienda. La microscopía dio información morfológica de las superficies de las fibras y partículas y las modificaciones sufridas durante los diferentes tiempos de molienda. Se analizaron las características superficiales utilizando un microscopio electrónico de barrido modelo JCM 6000 MARCA JOEL. Las muestras fueron colocadas sobre una porta muestra sobre cinta de cobre y recubiertas con oro/paladio mediante un recubridor sputtering durante 30 segundos; el recubrimiento es necesario ya que la naturaleza orgánica las fibras las hace no conductoras. Las observaciones se hicieron a 15 kV.

3.5.5. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis por termo gravimetría es una técnica donde se mide el porcentaje de pérdida de peso de una muestra sometida a un tratamiento de calentamiento a diferentes velocidades (rampa de calentamiento) bajo una atmósfera controlada. Se realizaron pruebas de análisis termo gravimétrico a las muestras obtenidas antes y después de los diferentes tiempos de molienda. Los ensayos fueron hechos en un equipo TA Instrument Q500 en un rango de 25 a 800 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, bajo atmósfera de nitrógeno (20 mL/min) para prevenir reacciones termo-oxidativas.

3.5.6. Resonancia magnética nuclear de líquidos ^1H RMN

La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear RMN es la principal técnica utilizada para identificar y determinar las estructuras de moléculas orgánicas. Se emplea para estudiar núcleos de ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F y ^{31}P . Un núcleo con número atómico impar tiene un spin que genera un campo magnético detectable por el espectrómetro RMN, es decir, este campo magnético es expuesto a otro campo magnético externo mucho más grande y en consecuencia se alinea con el campo externo, en ese estado energético, el núcleo es irradiado con radiofrecuencia para que entre en resonancia y gire su spin absorbiendo energía que es entonces detectada por el instrumento. La medición de la intensidad del campo requerido para lograr la resonancia proporciona información como el número de absorciones diferentes de los núcleos en una molécula que indica cuántos protones están presentes y los núcleos cercanos a cada protón. Es mediante la interpretación de espectrogramas que se elucida o confirma la estructura de moléculas orgánicas⁹⁷.

Para confirmar la obtención de celulosa de los residuos del Plátano Tabasco y la posible degradación que sufrió durante la molienda, las muestras molidas se analizaron por ^1H RMN de líquidos. En un tubo de vidrio (18 cm de largo y 5 mm de diámetro) se agregó 1 mg de muestra y 5 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) como disolvente, procediendo a la adquisición de los datos de la suspensión. Asimismo, se utilizó la espectroscopía ^1H RMN para confirmar principalmente la presencia de

5-HMF y de los subproductos secundarios que pudieran haberse generado. Una pequeña cantidad de producto obtenido se disolvió en agua deuterada (D_2O) y se colocó en un tubo de vidrio y se procedió al análisis. Los datos fueron adquiridos en un espectrómetro de 1H RMN Bruker, modelo Advance III 6000 MHz. Los espectros se procesaron con el programa MestRenova. 1H NMR (6000 MHz MeOD).

3.5.7. Tamaño de partícula por Zeta sizer nano

El analizador de tamaño de partícula Zetasizer nano es un sistema de dispersión de luz dinámica que se utiliza para la medición de tamaño de partícula en suspensión. La dispersión de luz dinámica se utiliza para la caracterización de partículas o moléculas en movimiento browniano que hace que la luz láser se disperse en diferentes intensidades. Del análisis de estas fluctuaciones de intensidad se obtiene la velocidad del movimiento browniano y, por tanto, el tamaño de partícula. La dispersión de luz implica pasar un campo eléctrico a través de un líquido para hacer que las partículas se muevan. Cuanto mayor sea la carga en las partículas, más rápido se moverán. Se hace pasar un láser a través de las partículas suspendidas y luego, se recombina la luz dispersa con el láser que aún no se ha dispersado. Se genera un interferograma resultante que permite la medición de la velocidad de las partículas dispersadas y la dispersión de luz y a partir de ahí, el tamaño de partícula.

Para determinar el tamaño promedio de partícula, la muestra de celulosa sin moler y las muestras molidas de 0.5 hasta 5.0 h fueron analizadas en un equipo Zetasizer nano marca Malvern Instrument. Para llevar a cabo las mediciones, las muestras fueron disueltas en una solución de 1 mL de N,N-Dimetilformamida (DMF) y 4 mL de agua destilada, después fueron colocadas en una celda de plástico tipo DTS10012 y se procedió a realizar el análisis.

3.6. Pruebas de solubilidad de celulosa

Para determinar la solubilidad de la celulosa obtenida mediante la hidrólisis ácida e hidrólisis alcalina, se realizaron pruebas utilizando los siguientes solventes: Diclorometano, acetona, cloroformo, tetrahidrofurano (THF), metanol, y DMF. Para

llevar a cabo estas pruebas se colocaron 5 mL de cada solvente en un frasco de vidrio y se le agregaron 100 mg de muestra de celulosa, agitando magnéticamente durante 2 h a 35 °C. Se realizaron 2 pruebas de solubilidad por cada solvente, se inició con las muestras de celulosa sin moler y celulosa con molienda de 0.5 h, considerando que éstas serían las más difíciles de disolver debido al grado de polimerización. Todas las muestras se sometieron a la misma prueba para constatar que a mayor tiempo de molienda se lograría una mayor disolución. Para determinar la cantidad de celulosa disuelta se midió la pérdida en peso de las muestras antes y después del tratamiento. Para ello, las muestras tratadas bajo agitación magnética durante dos horas se filtraron por gravedad, usando un papel filtro previamente pesado; después de secar el papel filtro con los remanentes, la muestra resultante se mantuvo 30 min dentro en desecador y finalmente se pesaron. Al peso así medido se restó el peso del papel, obteniendo el peso de la muestra después del tratamiento de disolución; la diferencia entre éste y el peso original indicaría la cantidad de material disuelto por cada solvente.

3.7. Obtención catalítica de 5-HMF a partir de celulosa molida

Se probó la transformación de la celulosa extraída de los residuos de la planta del plátano. Tanto la celulosa sin moler como la celulosa molida durante periodos de 0.5 hasta 5.0 h fueron evaluadas en la conversión a 5-hidroximetilfurfural (5-HMF). Se utilizó un micro reactor de 30 mL con autoclave de acero inoxidable de 50 mL equipado con un sistema de agitación magnética (Figura 15). Se establecieron tiempos máximos de conversión de 3.0 h. El avance de la reacción fue monitoreado tomando muestras a 0 min, 15 min, 30 min, 1, 2 y 3 h de reacción. Un catalizador a base de óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$, con 5% de W, con una relación de sitios ácido-base de 2.3 y elaborado en el laboratorio fue utilizado en la transformación de la celulosa. Para llevar a cabo la reacción catalítica de las muestras, se utilizó una solución bifásica de 30 ml (75/25 THF/ H_2O) con una relación másica de celulosa/catalizador de 2.5. Primero se colocaron 7.5 mL de agua destilada en la autoclave, agregando 0.6 mg de muestra de celulosa, después se le adicionaron 22.5 mL de THF y 1.2 mg de NaCl (para separar las fases), posteriormente se

agregaron 0.24 mg de catalizador y se agitó la mezcla hasta disolución completa. Finalmente, el autoclave se colocó en el reactor y la mezcla se trató a una temperatura de 175 °C, con agitación a 1000 rpm, a una presión de 7 MPa utilizando una atmósfera inerte de Argón⁹⁸.

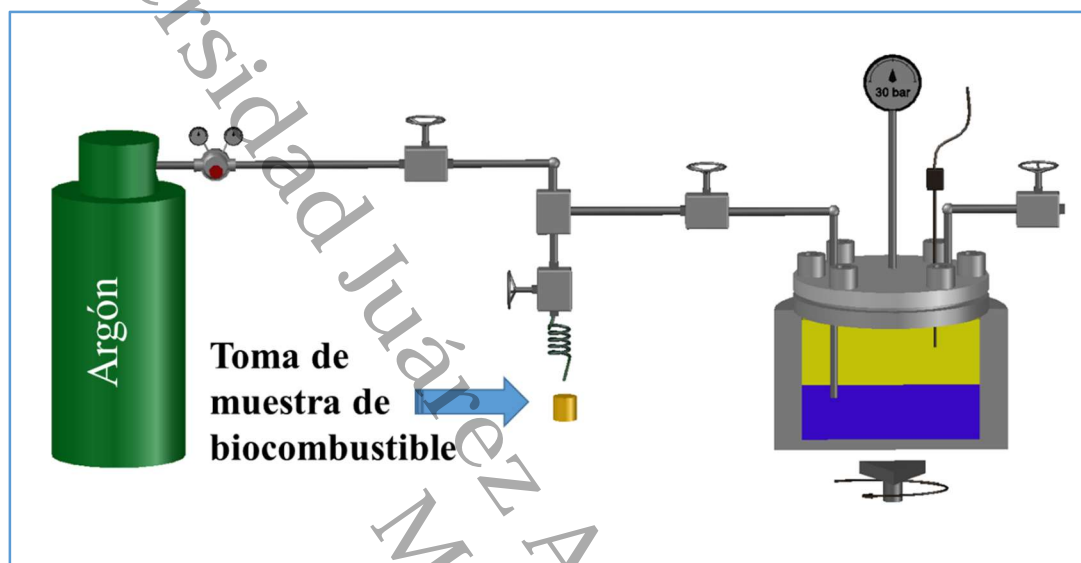


Figura 15. Sistema de reacción empleado en la descomposición catalítica de celulosa para producir 5-HMF⁹⁸.

Para monitorear el avance de la reacción, se tomaron muestras a los 0 min, 15 min, 30 min, 1, 2 y 3 h de reacción, analizándolas por medio de un equipo de cromatografía de líquidos de alta presión (HPLC) de índice retroactivo y con un detector de UV-Vis marca Shimadzu con arreglos de diodos (PDA) a una longitud de onda de 284 nm. En el cromatógrafo se usó una columna analítica Restek marca FORCE C18 fabricada en acero inoxidable con 250 mm de largo, 4.6 de diámetro interno y 5 mm de tamaño de partícula. El HPLC fue operado a las siguientes condiciones: temperatura del horno a 30°C, con una velocidad de flujo de 1 mL/min y un volumen de inyección de 5 μ L. La fase de arrastre fue una solución metanol/agua con una relación 80/20, Para seguir el avance de la conversión, las muestras de reacción fueron preparadas diluyendo 5 μ L de muestra con THF en un matraz volumétrico de 5 mL; dichas soluciones diluidas fueron colocadas en viales de vidrio transparente de 1 mL y luego éstos fueron colocados en la cámara de auto

inyectado. La curva de calibración para 5-HMF utilizada, fue construida y reportada por Córdoba *et al.*, 2018⁹⁸.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Recolección de biomasa de Plátano Tabasco

Material lignocelulósico proveniente de biomasa del raquis del Plátano Tabasco se obtuvo mediante una técnica amigable para el ambiente. Se consiguió el material lignocelulósico a partir de 25 kg de biomasa; una vez deshidratado al sol durante tres días se alcanzó una cantidad de 1.5 kg de material seco, equivalente al 6% del material original; esto debido a que la mayor parte del material es agua. La [Figura 16](#) muestra cómo el material cambió en apariencia a medida que el proceso avanzó; en la primera fase del proceso, el raquis deshidratado era un material de color marrón como de la madera ([Imagen 16a](#)), y luego, cuando la celulosa se extrajo del material lignocelulósico, se logró un material blanco esponjoso y ligeramente amarillo ([Imagen 16b](#)), en este caso el material corresponde a las fibras de celulosa; finalmente, luego de la fase de molienda, se obtuvo celulosa como un polvo de color beige ([Imagen 16d](#)).

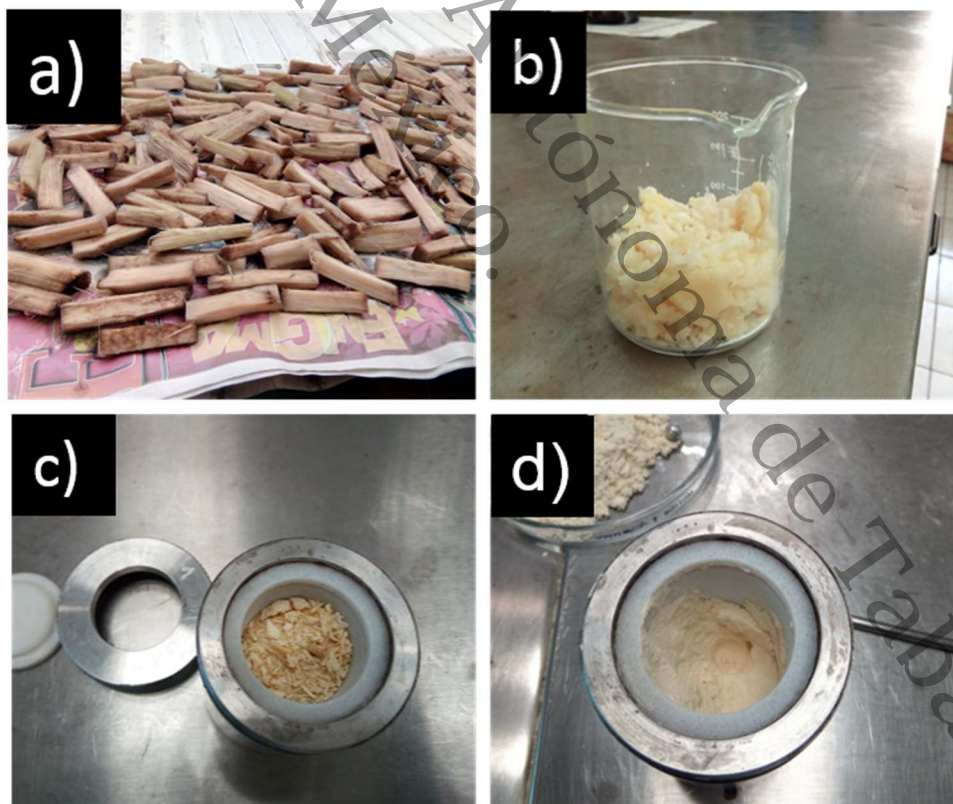


Figura 16. Material obtenido de biomasa de Plátano Tabasco: a) Raquis deshidratado al sol, b) Fibras de celulosa obtenidas después del proceso de extracción, c) Celulosa antes de la molienda, d) Celulosa pulverizada obtenida después de la molienda.

4.2. Determinación de la estructura molecular de la celulosa obtenida mediante FTIR ATR y ^1H RMN

En los espectros de infrarrojo de la [Figura 17](#) se pueden observar que todas las muestras presentan las mismas bandas características, sin embargo, no son consistentes con los diferentes tiempos de moliendas establecidos. Para la muestra de celulosa sin molienda y las muestras con molienda de 0.5 y 1.0 h, se observa que la intensidad de todas las bandas características va aumentando con el tiempo de molienda. Contrariamente, la intensidad de las bandas en las muestras con molienda de 1.5, 2.0, 3.0 y 5.0 h va disminuyendo a mayor tiempo de molienda, Con esto se entiende que la estructura molecular de la celulosa afortunadamente no se degradó en otras especies formando subproductos a consecuencia de la molienda, pero sí se produjeron distintos oligómeros cuya abundancia modifica la intensidad de la banda.

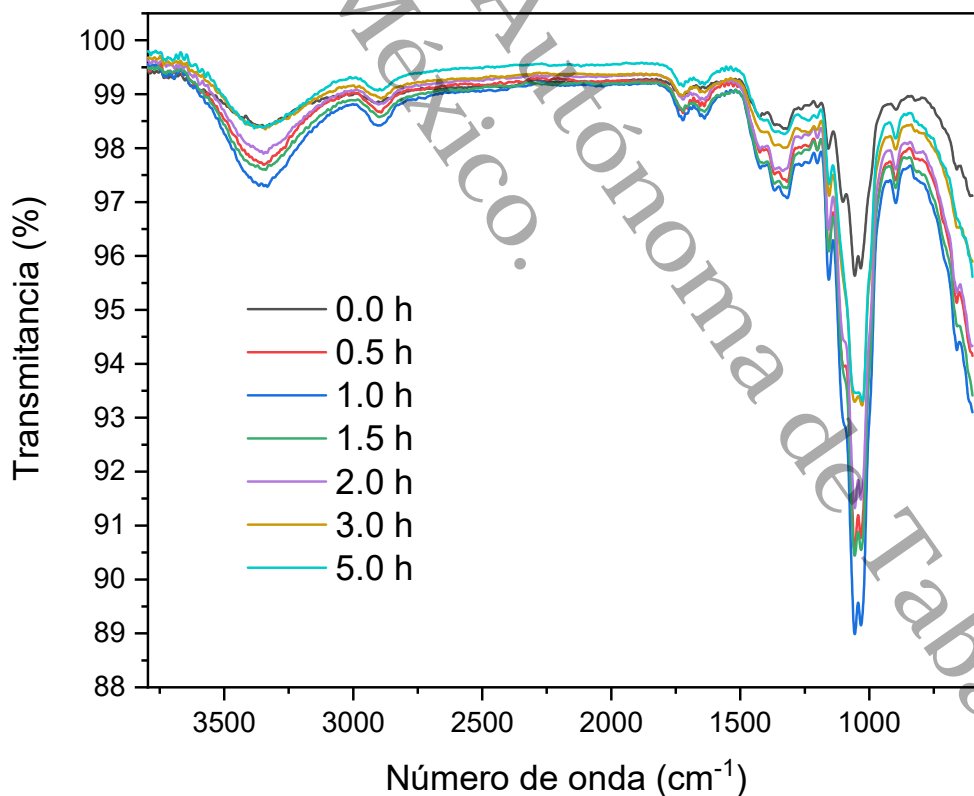


Figura 17. Espectros IR de las muestras de celulosa de 0.0 hasta 5.0 h de molienda.

En la **Figura 18** se presenta la región entre 250 y 1750 cm^{-1} con tamaño incrementado, en ésta se observa la banda característica en 900 cm^{-1} correspondiente a la estructura típica de la celulosa tipo I originada por la deformación por vibraciones de flexión de los enlaces C-H y C-O y las vibraciones de flexión de O-H en los anillos. Estas son características de los enlaces β -glucosídicos entre las unidades de glucosa^{22, 25, 27, 99, 100}, también se pueden observar bandas muy intensas en los rangos de 1030 y 1060 cm^{-1} las cuales pertenecen a los estiramiento de los enlaces C-O^{28, 80, 101, 102, 103}.

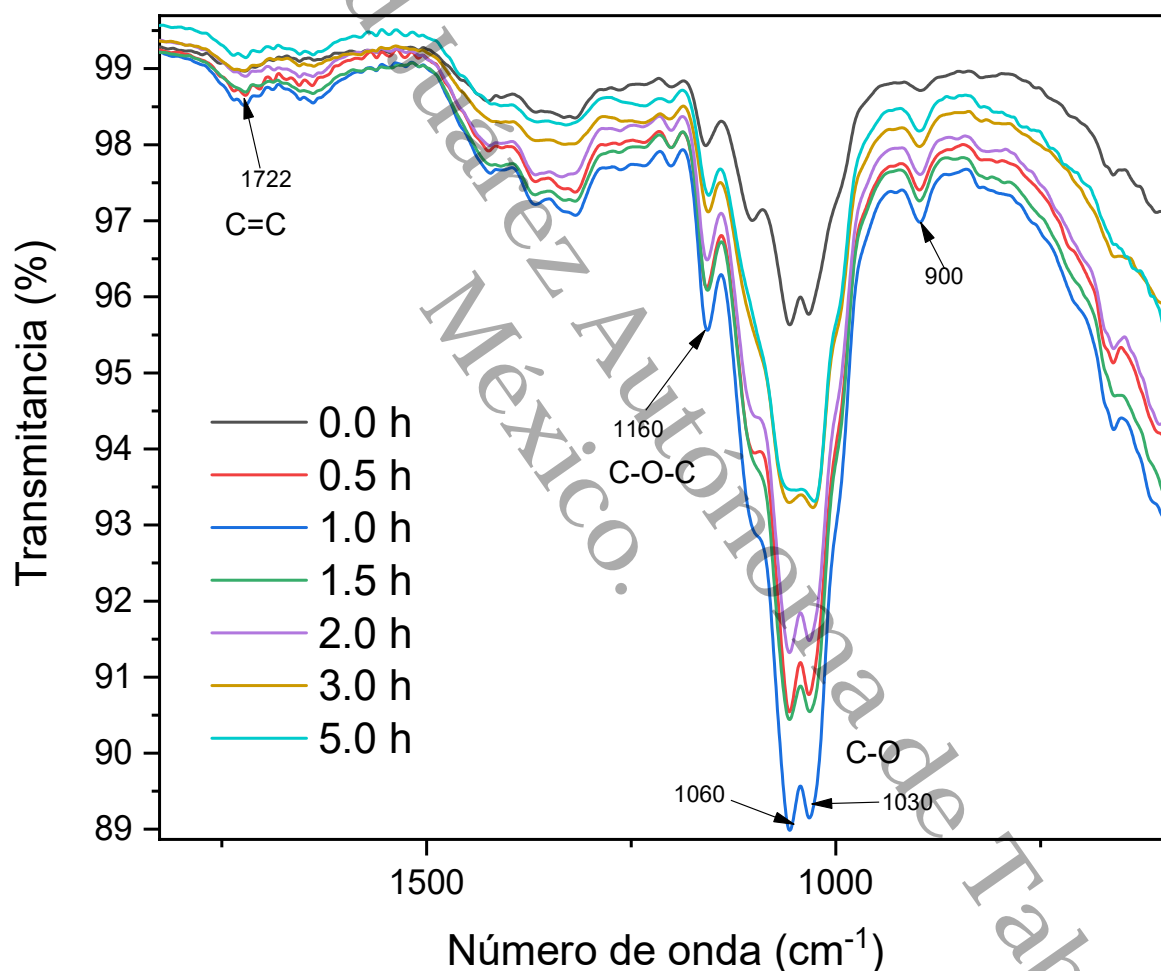


Figura 18. Espectros IR en el rango de 750-1750 cm^{-1} de las muestras de celulosa sin moler y de celulosa molida con tiempos de 0.5 h hasta 5.0 h.

Las bandas que se observan en los rangos de 1318 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los grupos C-H y C-O, la banda ancha que se encuentra en 1423 cm^{-1} está relacionada con las vibraciones de flexión de los C-H^{15, 20, 80, 99, 104}, también

se observa una banda en 1160 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones por estiramiento de los enlaces C-O-C^{101, 103, 105, 106}. En este caso, la intensidad de la banda permanece sin cambios significativos con el aumento del tiempo de molienda, lo que aparentemente indica que no se produjo la apertura del anillo. Las bandas en 1722 cm^{-1} corresponden a la vibración de alargamiento de los grupos C=C de los residuos de la hemicelulosa, pectina, o de los enlaces de los grupos carboxilos de los ácidos ferúlicos^{107, 108, 109, 110}. Existe otra señal que se ubica en 1640 cm^{-1} que corresponde al estiramiento del OH del agua ya que el agua absorbida en las moléculas de celulosa es muy difícil de extraer debido a la interacción celulosa-agua^{25, 102, 111}. En la [Figura 19](#) se presenta la región incrementada entre 2250 y 3750 cm^{-1} .

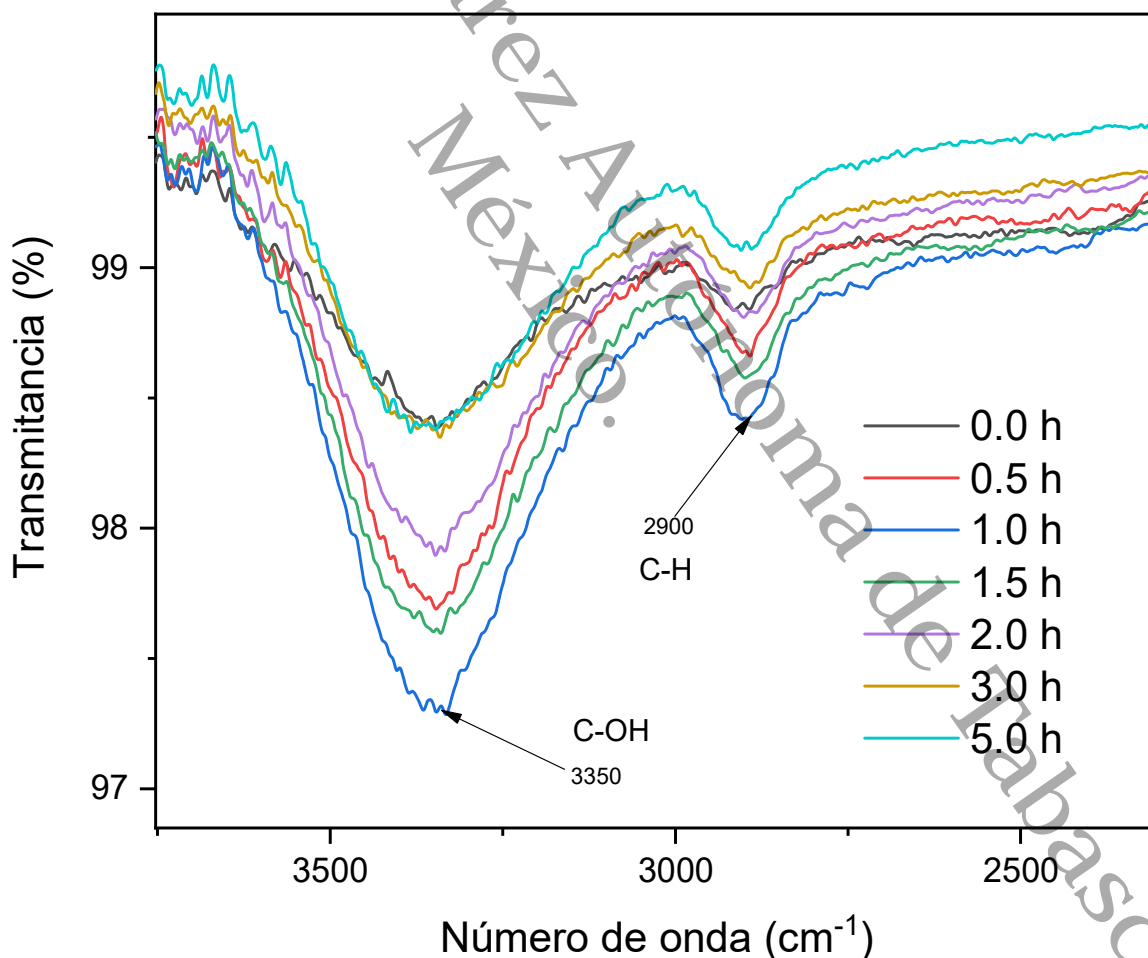


Figura 19. Espectros IR en los rangos de 2000 - 3500 cm^{-1} de las muestras de celulosa de 0.0 h hasta 5.0 h de molienda.

Se observan dos bandas características, la primera está ubicada en 2900 cm^{-1} se debe al estiramiento de los enlaces C-H, la otra banda se encuentra ubicada en 3350 cm^{-1} que corresponde a los estiramiento de los enlaces de los grupos O-H y a de los grupos hidroxilos OH en la estructura del anillo de la celulosa^{109, 111}. Como se puede observar, la intensidad de las bandas se vuelve más significativa con el tiempo de molienda, sobre todo la de los grupos OH, esto significa que las cadenas de celulosa se separan porque los OH de los puentes de hidrógeno inter o intramoleculares dejan de interactuar entre ellos. Así, sus vibraciones se vuelven más intensas porque adquieren mayor grado de libertad, provocando que se observen cambios de intensidad de las bandas en los espectros de infrarrojo.

Un resumen detallado de las principales bandas de los espectros de infrarrojo de la celulosa a diferentes tiempos de molienda se muestra en la [Tabla 2](#).

Tabla 2. Bandas características de FTIR-ATR de celulosa

Número de onda (cm^{-1})	Vibraciones
900	Tensiones en los enlaces C-H y C-O
1030, 1060	Estiramiento de los enlaces C-O
1318	Flexión de los grupos C-H y C-O
1160	Estiramiento de los enlaces C-O-C
1423	Flexión de los enlaces C-H
1640	Estiramiento de O-H del agua absorbida por la celulosa
1722	Estiramiento de los grupos C=C
2900	Tensión en los enlaces C-H
3350	Estiramiento en los O-H de puentes de hidrógeno intramoleculares

Por medio de un estudio de ^1H RMN en estado líquido de las muestras de celulosa molida, fue posible confirmar si oligómeros estaban presentes en la celulosa debido a la molienda o si se produjo la degradación de la celulosa. En primer lugar, en la

Figura 20 se muestra el espectro de ^1H RMN de las fibras de celulosa sin moler y sus señales características.

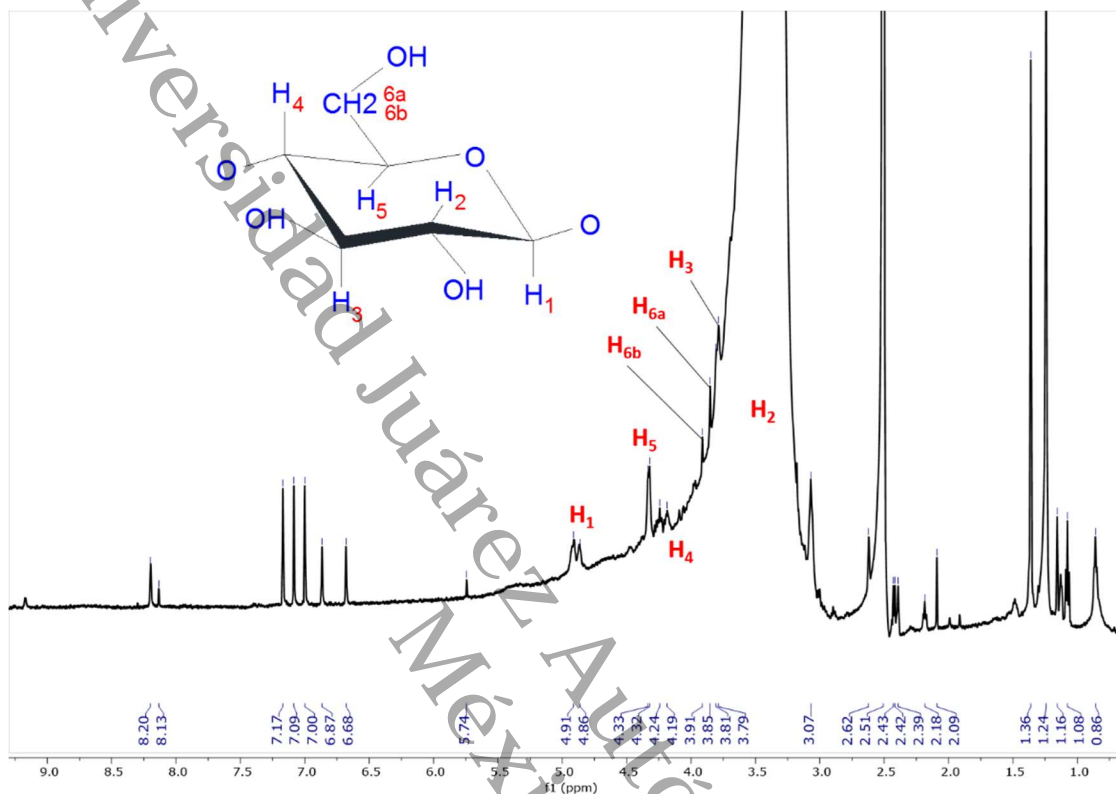


Figura 20. ^1H RMN de fibras de celulosa extraída del raquis del Plátano Tabasco.

Las señales que están en el rango de desplazamiento químico de ^1H (δ) de 0.86 y 1.36 ppm, corresponden a los protones de metilo de la lignina remanente que no se eliminó totalmente durante el proceso de extracción de celulosa. En la región entre δ 6.5 y 8 ppm también se puede ver múltiples dobletes correspondientes a los protones aromáticos de la lignina. El singulete en δ 5.74 ppm corresponde a los protones de OH que están interconectados a las cadenas de celulosa. Hay desdoblamiento muy complejo superpuestos generados por los protones H₂, H₃, H₅ y H₆ entre δ 3.0 - 4.32 ppm, pero el doblete del protón H₁ centrado en δ 4.88 ppm y el doblete de H₄ centrado en δ 4.22 ppm son las señales más definidas. Las señales superpuestas se enmascaran debido a la abundancia de señales producidas en esta región por las moléculas de agua absorbidas en la celulosa que

comúnmente forman interacciones celulosa-agua^{112, 113}. La señal intensa característica como singulete del DMSO se observa en δ 2.5 ppm.

En la [Figura 21](#) se puede observar los espectros de ^1H RMN de celulosa molida empleando diferentes tiempos de molienda, de 0.5 a 5.0 h. Las señales entre δ 1.0 - 1.4 ppm, y entre 6.5 y 8 ppm están asociadas a la lignina; la señal en el primer rango aparentemente cambió en intensidad y multiplicidad cuando se incrementó el tiempo de molienda; las señales en el segundo rango disminuyeron en intensidad con el tiempo de molienda hasta desaparecer. Estos cambios sugieren que indudablemente la degradación química de la lignina se produjo gradualmente con el aumento del tiempo de molienda para formar compuestos de una estructura química más simple y de bajo peso molecular.

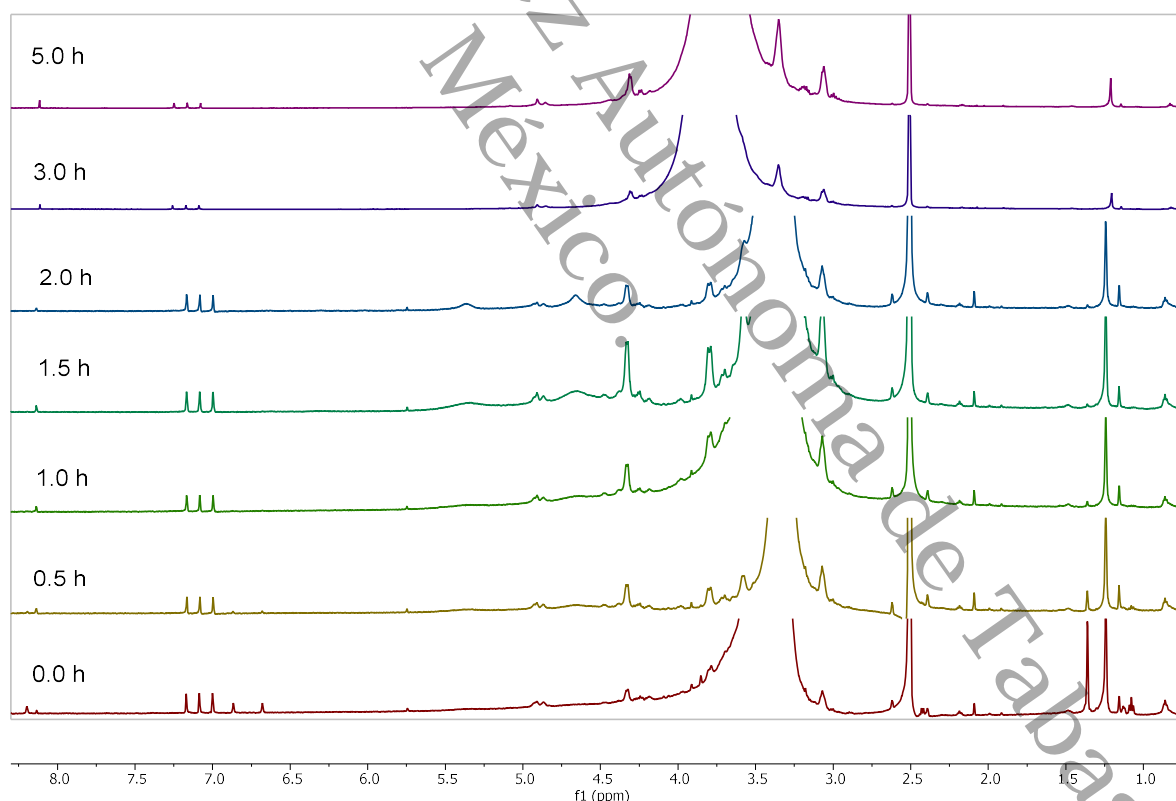


Figura 21. ^1H RMN de celulosa molida a diferentes tiempos de molienda.

Por otro lado, las señales de los protones H₃, H₅ y H₆ se muestran como las señales más definidas cuando se incrementó el tiempo de molienda. Esto podría explicarse debido a la formación de oligómeros de celulosa, cuya estructura molecular se definió como consecuencia de la disminución del tamaño de partícula. La formación de oligómeros puede confirmarse mediante dos nuevas señales que aparecen en δ 4.67 y 5.37 ppm, y que se han asociado a protones (H₁ y H₄) de extremos de cadena reducidos en configuraciones α y β ^{114, 115}; estas señales también podrían asociarse a la aparición de unidades de α -glucosa y β -glucosa, como han informado Aguilera-Sáez *et al.*;¹¹⁶ además, los oligómeros pueden confirmarse por el incremento de intensidad de estas señales con el aumento del tiempo de molienda. La región correspondiente a las moléculas de agua absorbidas en la celulosa centrada en δ 3.5 ppm sufrió cambios con el aumento del tiempo de molienda: variaciones en el ancho de banda y desplazamientos de δ . Dichos cambios pueden explicarse debido a que las interacciones intermoleculares celulosa-agua ocurrieron cada vez más cuando el tiempo de molienda aumentó, el tamaño de partícula disminuyó y los oligómeros se formaron a partir de celulosa más interna y cristalina¹¹⁷.

4.3. Cristalinidad de la celulosa molida y tamaño de partícula promedio

Se realizaron análisis de difracción de rayos X (DRX) con el fin de evaluar los cambios estructurales de la celulosa en función del tiempo de molienda. En la [Figura 22](#) se muestran los difractogramas de las muestras de celulosa provenientes de los residuos del plátano antes y después de molienda, donde se observa que la cristalinidad va disminuyendo a medida que aumenta el tiempo de molienda. En la figura se observa que la celulosa sin moler muestra un difractograma bien definido con una señal en 14-16 2θ correspondientes a los planos (101), característicos de la fase amorfa de este tipo de materiales. Se observa también una señal cercana a 22° 2θ que corresponde al plano cristalográfico (002) característicos de la fase cristalina del material; finalmente, se observa una señal en 34° 2θ del plano cristalográfico característico (040) que también representa la parte cristalina^{44, 118,}

119, 120, 121.

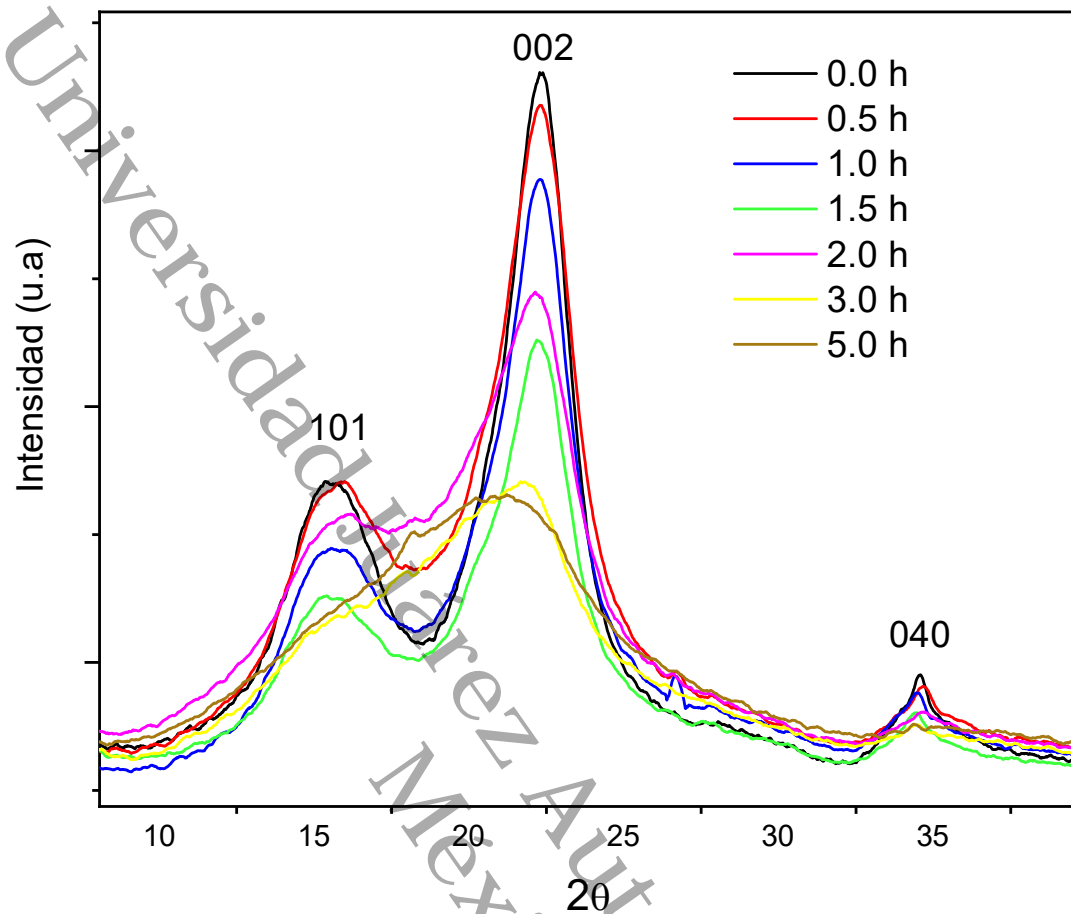


Figura 22. Difractogramas de celulosa a diferentes tiempos de molienda (de 0.5 h hasta 5.0 h).

Estas mismas señales se pueden observar para la celulosa molida con 0.5 h hasta 5.0 h de molienda pero van disminuyendo en intensidad con el tiempo de molienda; se observa que la muestra tratada durante 1.5 h disminuye más en intensidad que la molida por 2.0 h, se esperaba que este comportamiento fuera el contrario, es decir, que la intensidad de la señal de 1.5 h de molienda fuera más intensa que la de 2.0 h de molienda; lo anterior puede ser asociado a la falta de homogeneidad en la muestra alimentada en el molino.

También se puede observar que a partir de los tiempos de molienda de 3.0 a 5.0 h las señales características van disminuyendo en intensidad, lo que indica que el efecto de la molienda sobre la cristalinidad fue mayor para estas dos muestras. Se puede decir, que sin duda alguna, la molienda induce a la reducción de la cristalinidad de este material^{72, 73, 74,75}. Cabe mencionar que el patrón mostrado en

la [Figura 22](#) es típico de la celulosa tipo I; se ha reportado que esta estructura cristalina se pierde a los 60 min de molienda⁴⁹, sin embargo en este proyecto la cristalinidad se pierde a partir de las 3 horas.

Con los datos de los difractogramas obtenidos de las muestras de celulosa molida a diferentes tiempos de molienda, se pudo determinar el tamaño promedio de cristalito (D_p), el cual fue calculado mediante la fórmula de Scherrer^{122, 123} que está dada por la ecuación:

$$D_p = K\lambda / (B \cos \theta) \quad (1)$$

Donde D_p es el tamaño de cristalito promedio (nm); K es la constante de Scherrer, K varía de 0.68 – 2.08, en este caso K es 0.94 para cristalitos esféricos con simetría cúbica. λ es la longitud de onda de los rayos X para Mini DRX, Cu $K\alpha$ promedio de 1.54178 Å. B es el ancho de banda a la altura media de la señal más intensa. θ es posición de la señal DRX a la mitad de 2θ .

En la [Tabla 3](#) se enlistan los datos obtenidos de la [Figura 22](#) y se aprecia que a mayor tiempo de molienda se obtiene un menor tamaño de cristalito, particularmente se observa un menor tamaño de cristalito de 2.46 nm a un tiempo de molienda de 5.0 h y un mayor tamaño de cristalito de 6.19 nm para la muestra de celulosa molida con 1.0 h de molienda, este valor es incluso mayor al de la celulosa sin moler el cual fue de 5.69 nm. Estos resultados también pueden ser explicados por que la muestra alimentada al molino fue poco homogénea o por la aglomeración inicial de los materiales, la que se pierde al aumentar el tiempo de molienda.

De igual manera, con los datos de los difractogramas se pudo calcular el índice de cristalinidad de las muestras. Para el cálculo se considera el punto máximo de la señal más intensa y también el punto máximo, pero de la señal menos intensa, el cálculo se hizo mediante la siguiente fórmula¹²⁴:

$$Crl (\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \quad (2)$$

Donde I_{002} es la máxima intensidad la señal de la fase cristalina correspondiente al plano cristalino 002. I_{am} es la intensidad máxima de la señal que representa la fase amorfa de la celulosa.

De acuerdo a la [Tabla 3](#) el índice de cristalinidad aparentemente va disminuyendo con el tiempo de molienda, lo que concuerda con lo discutido anteriormente con el tamaño de cristalito. Es decir, el mayor índice de cristalinidad de 48.53% se observa para la muestra de celulosa sin moler y disminuye hasta un 27.32%, valor que corresponde a la muestra de celulosa molida durante 5.0 h. Como excepción, la celulosa molida durante 1.0 h presentó un valor de 50.06%, siendo éste el mayor índice de cristalinidad observado. Este resultado que se desvía de la tendencia, indica que la celulosa alimentada en el molino era de diferentes características iniciales respecto a las características de las otras muestras de celulosa.

Tabla 3. Tamaño de cristalito e índice de cristalinidad de celulosa sin moler y celulosa molida de 0.5 hasta 5.0 h de molienda.

Tiempo de molienda (h)	Tamaño de cristalito (nm)	Índice de cristalinidad (%)
0.0	5.69	48.53
0.5	5.20	46.42
1.0	6.19	50.06
1.5	5.16	44.17
2.0	3.31	35.43
3.0	2.88	30.91
5.0	2.46	27.32

Respecto al tamaño promedio de partícula obtenido antes y después de la molienda, medido por el equipo Zeta sizer nano ([Figura 23](#)), se encontraron dos grandes poblaciones para todas las muestras, la primera entre 0 y 2000 nm de diámetro y la otra entre 2500 y 6600 nm de diámetro, en esta última población el diámetro

promedio más grande fue de $\sim 5.5 \mu\text{m}$ en todas las muestras. La proporción de la primera población incrementó con el tiempo de molienda y la segunda población disminuyó hasta desaparecer. Además, el diámetro promedio más pequeño obtenido, de 531 nm, corresponde a los tiempos de molienda más largos, 3 y 5 h. Para el resto de las muestras, el diámetro promedio se encontró en un intervalo de 615 a 828 nm, sin embargo, el cambio del diámetro no fue proporcional con el tiempo de molienda entre 0.5 y 2.0 h, es decir, no se aprecia una clara tendencia. Curiosamente, la celulosa sin moler (0.0 h de molienda) presentó su población más abundante con un tamaño de 342 nm, el más pequeño observado según los datos enlistados en la [Tabla 4](#). Este dato sugiere también que, la celulosa antes de la molienda no era de características homogéneas. En general, los resultados sí sugieren un claro efecto de la molienda sobre el tamaño de partícula de celulosa.

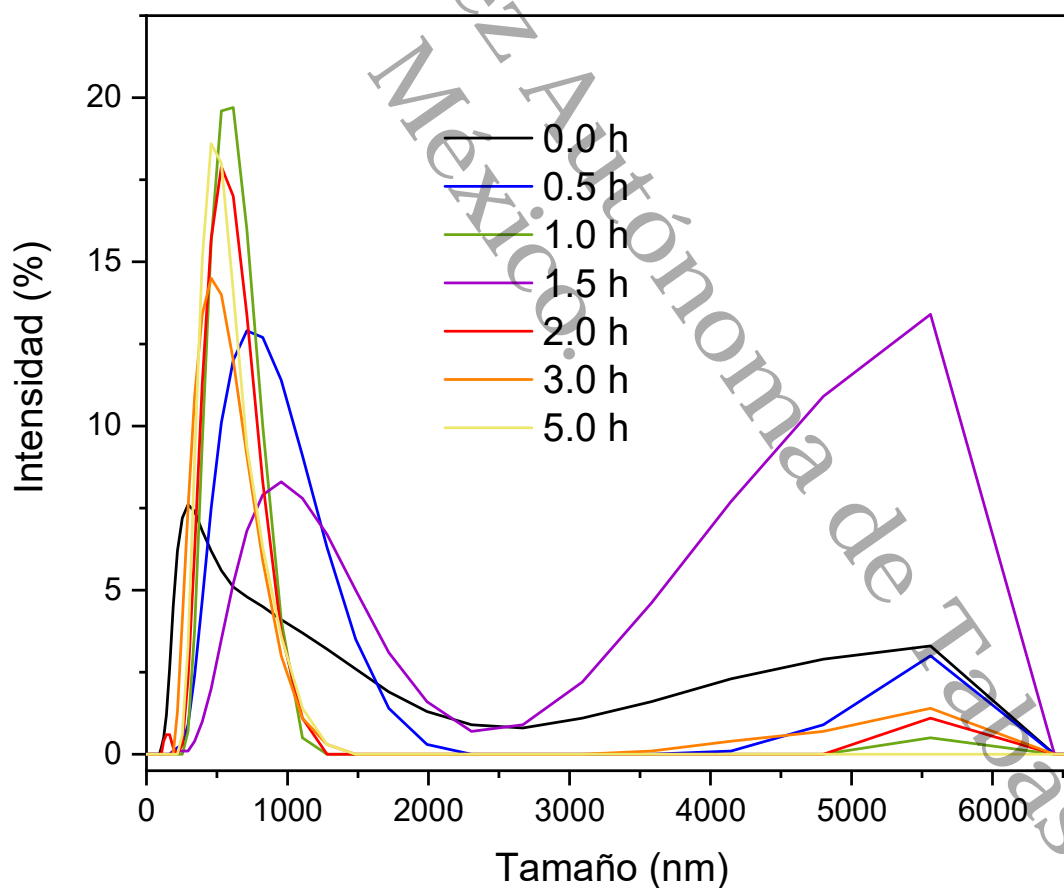


Figura 23. Tamaño promedio de partícula por Zeta sizer nano, primera población entre 0 y 2000 nm de diámetro y otra población entre 2500 y 6600 nm de diámetro.

Tabla 4. Tamaño promedio de partícula de la celulosa antes y después de la molienda, medido con el equipo Zeta sizer nano.

Tiempo de molienda (h)	Diámetro promedio (nm) (población 1 entre 0-2000 nm)	Intensidad de pico	Diámetro promedio (μm) (población 2 entre 2500-6600 nm)	Intensidad de pico
0.0	342.0	7.4	5.5	3.3
0.5	825.0	12.7	5.5	3.0
1.0	615.1	19.7	5.5	0.5
1.5	955.4	7.8	5.5	13.4
2.0	615.1	17.9	5.5	1.1
3.0	531.1	14.5	5.5	1.4
5.0	531.2	18.0	0.0	0.0

4.4. Morfología (HRTEM) y (SEM) de la celulosa sin moler y celulosa molida

En la [Figura 24](#) se pueden observar las imágenes de una misma muestra de celulosa sin moler analizada en diferentes zonas, obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) a una escala de 100 nm.

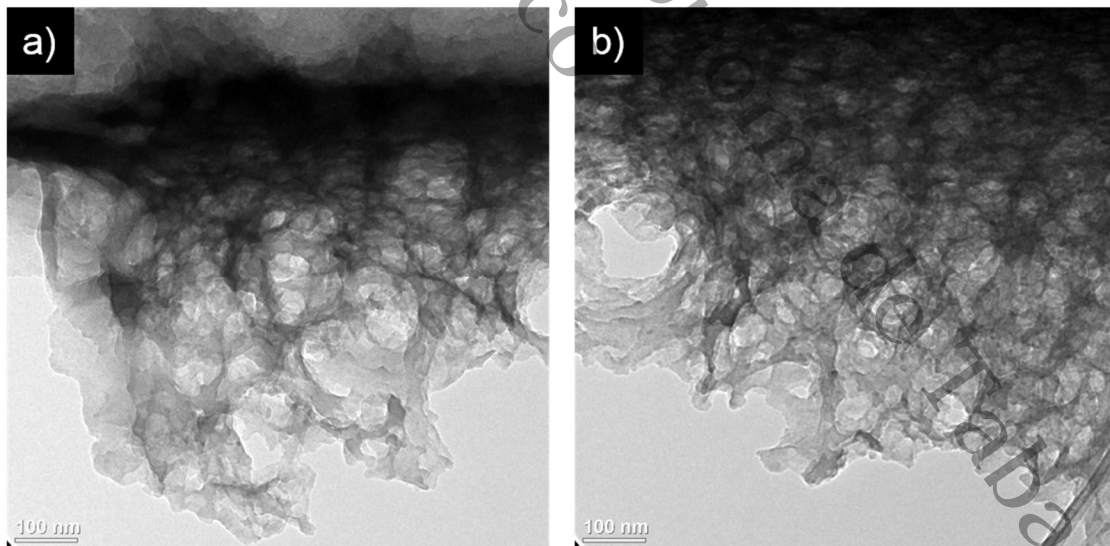


Figura 24. Imágenes HRTEM de celulosa sin moler adquiridas de diferentes áreas a una escala de 100 nm.

También se midió el tamaño más pequeño de partícula obtenido a 5.0 h de molienda, por medio de HRTEM. Las imágenes son presentadas en la [Figura 25](#), y se observa que son partículas de forma cuasi esférica e irregular, además, en estas imágenes se observa con mayor profundidad la forma de las partículas; también se puede observar que el tamaño aproximado de las partículas es de 1 μm .

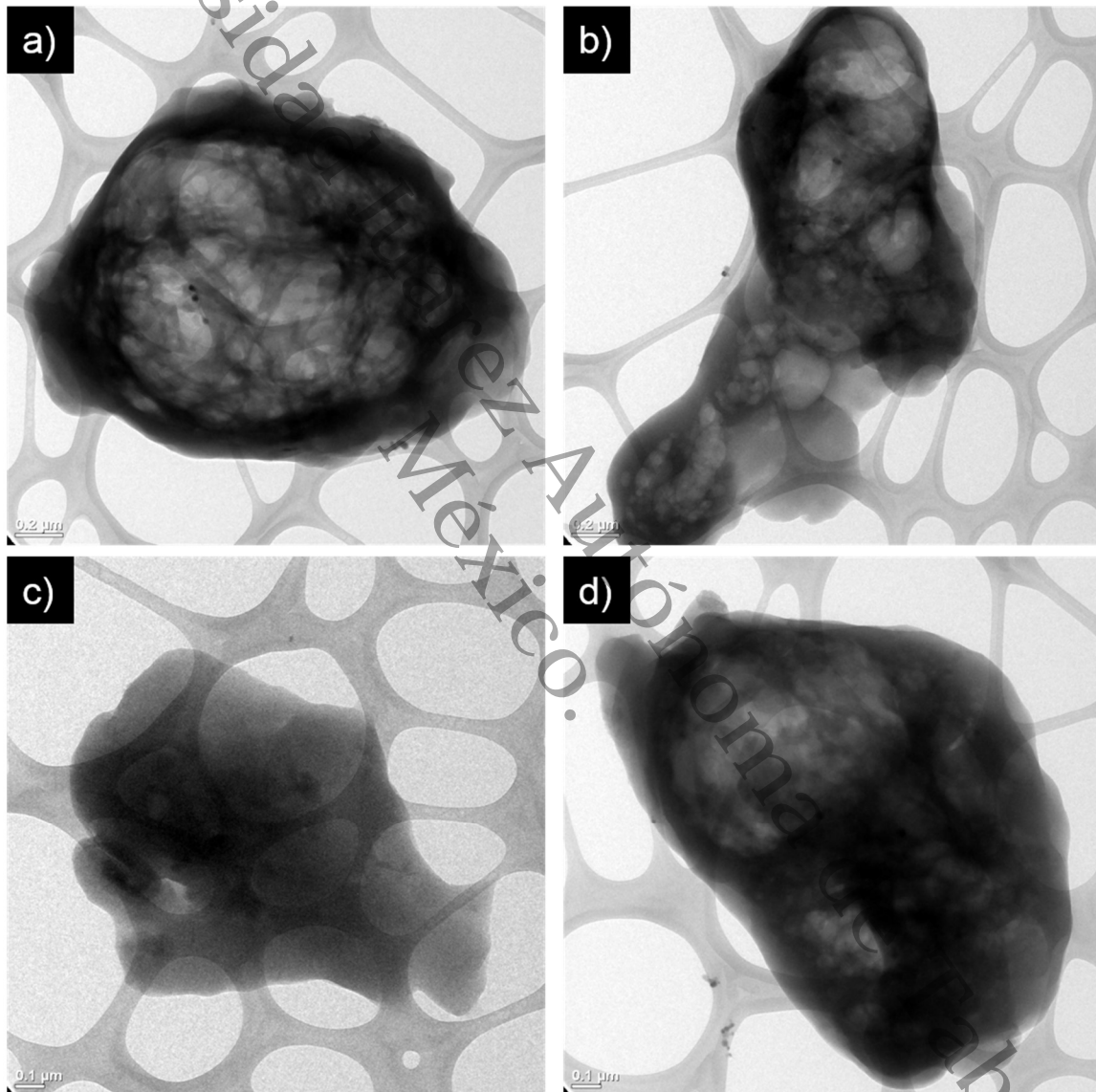


Figura 25. Imágenes HRTEM de las partículas de celulosa molida con 5.0 h de molienda; a) y b) Escala 0.2 μm ; c) y d) Escala 0.1 μm .

Para confirmar que la técnica establecida en este proyecto fue eficiente para extraer celulosa, se realizaron pruebas por microscopía electrónica de barrido (SEM). Las

imágenes adquiridas se presentan en la [Figura 26](#). En la [Imagen 26a](#) se muestra el material lignocelulósico obtenido después del tratamiento con la mezcla de tolueno-etanol, se observa que las fibras del raquis del plátano están formadas por aglomerados, indicando que la muestra todavía contiene los tres componentes del material lignocelulósico (celulosa, hemicelulosa y lignina).

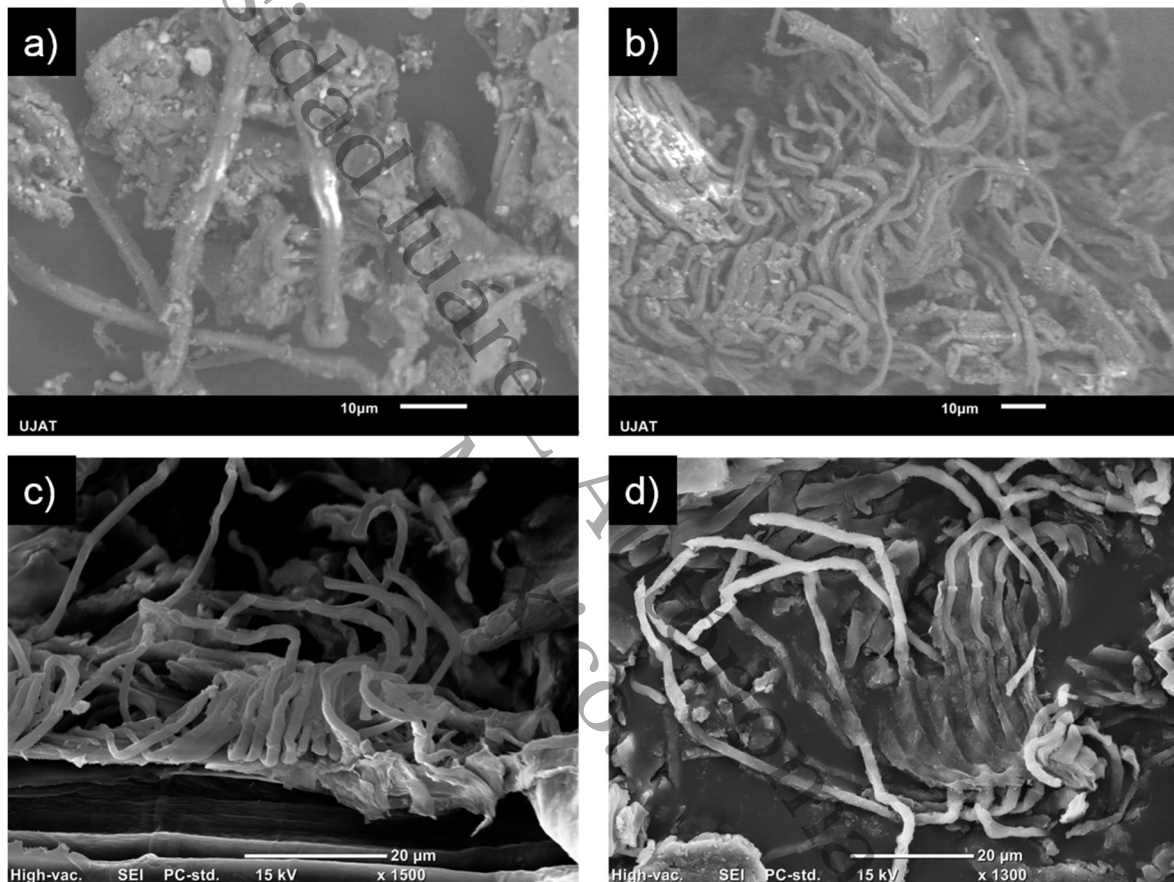


Figura 26. Imágenes de SEM de celulosa, antes y después de hidrólisis ácida e hidrólisis alcalina:

- a) Obtenida después del tratamiento con la mezcla tolueno-etanol, b) Obtenida después del tratamiento con solución alcalina, c) y d) Obtenida después del tratamiento ácido

En la [Imagen 26b](#), se muestra el material obtenido después del tratamiento alcalino, donde se observa que el material comienza a sufrir cambios en el contenido de los componentes; es decir, con el tratamiento alcalino se provocó la separación de los componentes de lignina y carbohidratos⁴². La [Imagen 26c](#) y [26d](#) muestran el material obtenido después del tratamiento con ácido acético acuoso al 80% (v/v) y ácido nítrico al 70% (v/v). Se observa que el material es bastante fibroso, observándose

fibras individuales, lo que indica una buena eficiencia en la eliminación de hemicelulosa y lignina. Nuevamente se afirma que la técnica establecida es eficiente para obtener celulosa, además que es una técnica amigable con el medio ambiente.

En la [Figura 27](#) se muestran las micrografías de la celulosa molida con tiempos de molienda de 0.5 h hasta 5.0 h; en general, se puede observar que las partículas no son completamente esféricas y son más bien partículas amorfas y de tamaño irregular.

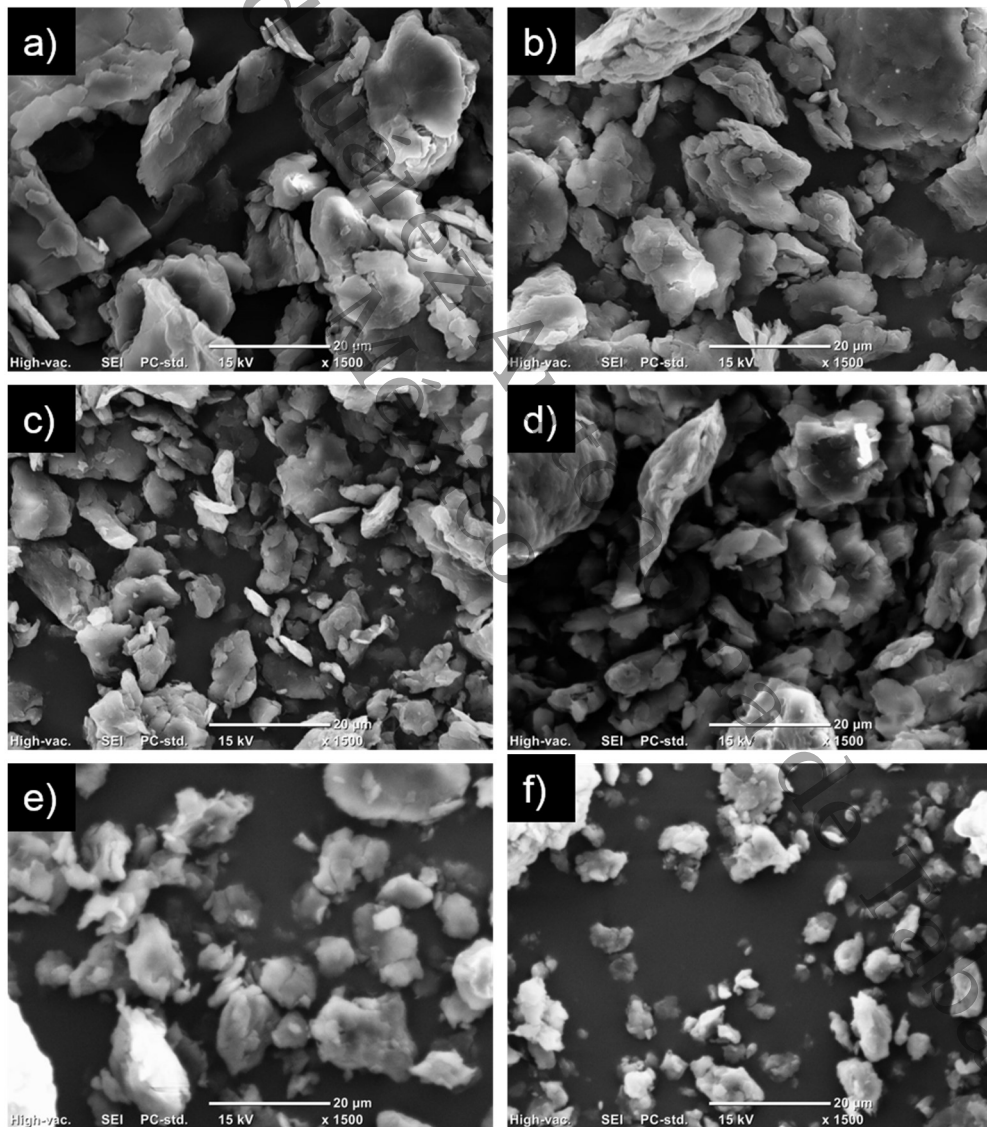


Figura 27. Micrografías SEM de muestras de celulosa a: a) 0.5 h, b) 1.0 h, c) 1.5 h, d) 2.0 h, e) 3.0 h y f) 5.0 h de molienda.

La observación anterior se explica por la degradación mecánica producida por el molino de bolas a los diferentes tiempos de molienda utilizados. Es decir, las partículas van disminuyendo de tamaño con mayor tiempo de molienda, por ejemplo, en la [Imagen 27a](#) el tamaño aproximado de partícula es aparentemente de 20 μm y corresponde a la muestra con 0.5 h de molienda, en contraste, la [Imagen 27f](#) se observa claramente que el tamaño de partícula es mucho menor, aproximadamente de 5 μm . Las observaciones que se realizaron a partir de HRTEM y SEM concuerdan con lo reportado por otros autores, que indican que a mayor tiempo de molienda, menor es el tamaño de partícula y menor su cristalinidad^{74, 76}.

4.5. Estabilidad térmica de celulosa molida

La [Figura 28](#) muestra los termogramas de calentamiento del material obtenido a partir de raquis de plátano y celulosa triturada en diferentes tiempos de molienda.

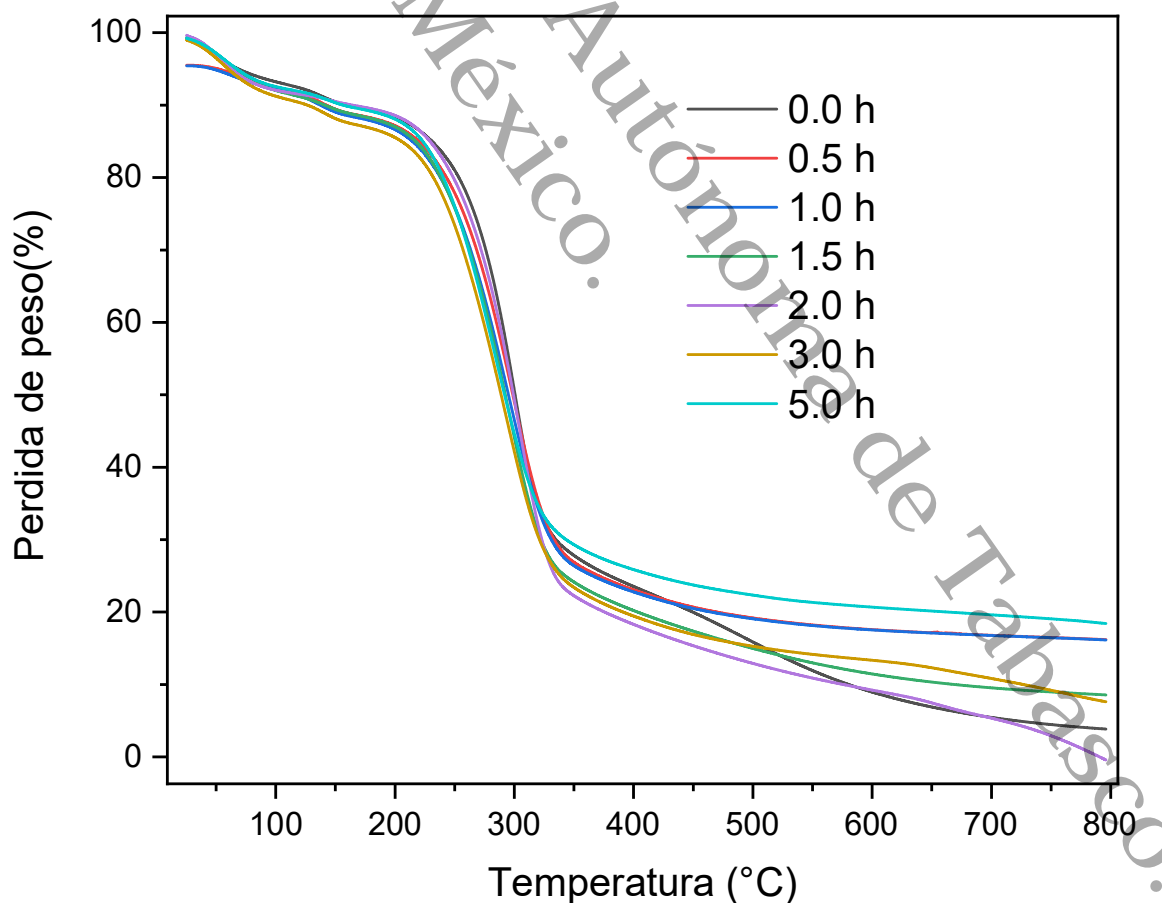


Figura 28. Termogramas TGA de celulosa a diferentes tiempos de molienda (de 0.0 hasta 5.0 h).

Todas las curvas de degradación presentaron un comportamiento similar, es decir, el proceso de molienda no produjo aparentemente una degradación química en la estructura de celulosa y, por lo tanto, se mantuvo la estabilidad térmica en los materiales. La diferencia más evidente entre las curvas es que, el peso residual a 800 °C fue diferente en todas ellas, lo que indica que una proporción del material incombustible o cenizas permanece como remanente en varias de ellas. La [Figura 29](#) presenta la primera derivada de los termogramas (DTG) durante el calentamiento de 25 a 800 °C, que indica las transiciones térmicas ocurridas en la celulosa sin moler y la celulosa molida. La primera pérdida de peso para todas las muestras se produjo entre 25 y 120 °C, lo que se asocia a la evaporación de las moléculas de agua absorbida y que están débilmente unidas a compuestos de bajo peso molecular en la superficie del material^{125, 126}.

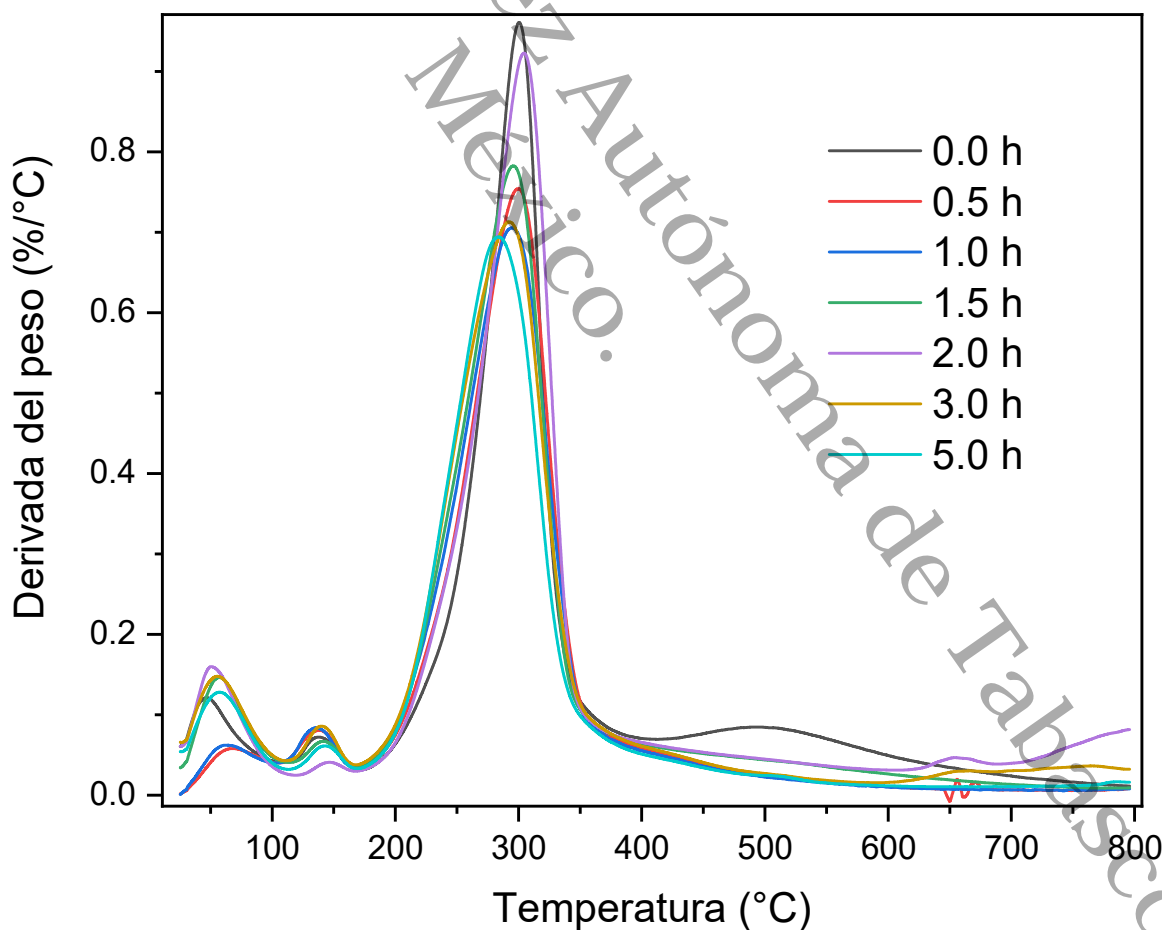


Figura 29. Termogramas DTG de celulosa a diferentes tiempos de molienda (de 0.0 h hasta 5.0 h).

El contenido de humedad en las muestras de celulosa incrementa con el tiempo de molienda; esto es, la molienda prolongada propicia la absorción de agua que después vemos como pérdida en los TGA, de acuerdo a las cifras mostradas en la **Tabla 5**. Los datos muestran una diferencia de la proporción de humedad entre 3.2 y 8.2% para celulosa molida con 0.5 y 3.0 h de molienda, respectivamente. La mayor adsorción de agua está relacionada con la mayor superficie de contacto a consecuencia del menor tamaño de partícula y porque las moléculas de celulosa amorfa son estéricamente más accesibles⁴⁹; igualmente cabe considerar que la humedad se puede evaporar más fácilmente cuando el tamaño de partícula es menor como consecuencia del mayor tiempo de molienda.

Tabla 5. Propiedades térmicas de celulosa a diferentes tiempos de molienda

Tiempo de molienda (h)	WL _o (%)	T _o (° C)	T _m (° C)	WL _m (%)	T _{DM} (° C)	RW (%)
0.0	6.102	108	174-423	67.24	301	3.846
0.5	3.178	105	168-674	71.65	300	16.19
1.0	3.502	106	178-720	70.87	295	16.14
1.5	7.597	120	177-722	79.17	296	8.554
2.0	7.950	117	176-575	81.68	304	10.45
3.0	8.201	114	173-565	73.40	293	7.606
5.0	7.203	113	172-550	67.97	284	18.42

WL_o: Pérdida de peso inicial

T_o: Temperatura de pérdida de peso inicial

WL_m: Pérdida de peso del principal rango de degradación

T_m: Temperatura principal rango de degradación

TDM: Temperatura de degradación máxima

RW: Peso residual

En todas las muestras, la mayor pérdida de peso principal ocurrió por la combustión en el rango esperado entre 280 y 305 °C¹²⁷. Es de notar que la degradación de la celulosa fue más fácil en las muestras molidas; por ejemplo, en el caso de la muestra tratada durante 2.0 h de molienda, la pérdida de peso principal fue de aproximadamente el 82% la mayor pérdida observada, mientras que la muestra sin moler presentó una pérdida de peso del 67%. El caso de la muestra triturada con

molienda de 5.0 h es bastante diferente debido a que la combustión principal ocurrió a temperatura más baja, 284 °C; poco menos de 20 °C respecto a la temperatura de combustión de la muestra sin moler. Esto significa que, entre 2.0 y 5.0 h de molienda, se produjo una depolimerización mecano-química de la celulosa, de modo que la combustión por TGA fue más rápida y fácil.

Una transición térmica a 500 °C se aprecia claramente en el caso de la curva de celulosa sin moler, pero en el caso de las muestras de celulosa obtenidas después de la molienda no se presentó. La ausencia de esa transición también podría estar asociada a una ligera degradación producida por la molienda en la fase cristalina de los otros componentes del material lignocelulósico^{51, 128}.

4.6. Solubilidad de celulosa

A causa de su naturaleza, se conoce que la celulosa no es soluble en la mayoría de los solventes comunes y el agua, siendo éste uno de los principales retos hoy en día para una buena utilización en la industria. La solubilidad de celulosa sin depolimerizar, es difícil de lograr a causa de las cadenas rígidas y largas y a los puentes de hidrógeno inter o intramoleculares en la celulosa. Considerando lo anterior, se realizaron pruebas de solubilidad para confirmar la depolimerización mediante fragmentación mecánica. Después de realizar las pruebas de solubilidad para todas las muestras se obtuvieron los siguientes resultados mostrados en la [Figura 30](#).

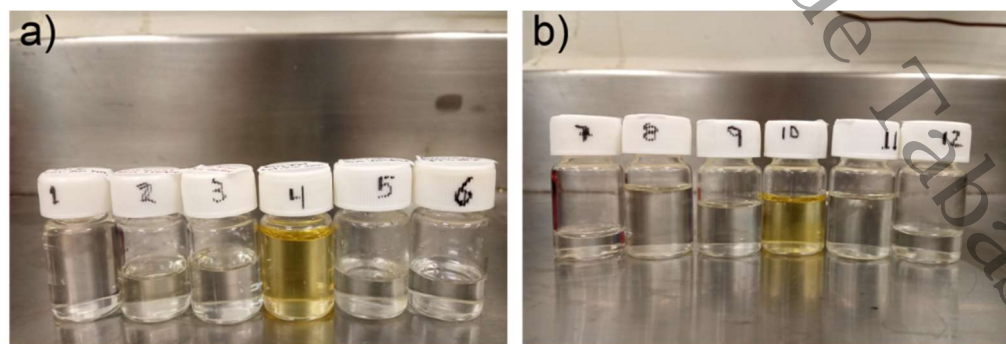


Figura 30. Muestras disueltas a) Con celulosa sin tratar: 1-THF, 2-metanol, 3-acetona, 4-DMF, 5-cloroformo y 6-diclorometano; b) Celulosa 0.5 h de molienda: 7-THF, 8-metanol, 9-acetona, 10-DMF, 11-cloroformo y 12-diclorometano.

Como se puede observar, la mayor solubilidad se obtiene con la muestra de celulosa con 0.5 h de molienda con un solvente no polar como lo es el cloroformo, con éste se obtiene un 21.84 % de material solubilizado, esto puede deberse al contenido de remanentes de lignina que no se eliminaron al extraer la celulosa, lo que explicaría el porcentaje de solubilidad. De acuerdo a los índices de polaridad de los demás solventes usados como lo son el diclorometano (3.1), THF (4.0), acetona (5.1), metanol (5.1) y DMF (6.4)^{129, 130}, en la **Tabla 6** se muestran los resultados obtenidos, donde se observa que la muestra de celulosa sin moler es menos soluble que la muestra con 0.5 h de molienda, esto se debe a que la muestra fue depolimerizada mecánicamente, por lo tanto, se puede decir que la muestra es más fácilmente procesable.

Tabla 6. Solubilidad de fibras de celulosa sin moler y celulosa molida con 0.5 h de molienda.

Muestra de celulosa	Solvente	Cantidad de muestra (mg)	Cantidad disuelta (mg)	Cantidad soluble (%)	Concentración (mg/mL)
Sin moler	Cloroformo	104.7	9.4	8.98	1.88
	Diclorometano	102.8	1.4	1.36	0.28
	THF	101.8	6.0	5.89	1.20
	Acetona	101.1	7.3	7.22	1.46
	Metanol	102.6	9.3	9.06	1.86
	DMF	102.9	4.5	4.37	0.90
0.5 h de molienda	Cloroformo	102.1	22.3	21.84	4.46
	Diclorometano	101.9	0.90	0.88	0.18
	THF	105.2	7.0	6.65	1.40
	Acetona	102.5	7.4	7.22	1.48
	Metanol	105.6	10.6	10.04	2.12
	DMF	102.8	13.0	12.65	2.60

Se puede observar que la menor solubilidad se obtiene con diclorometano para ambas muestras, con un 1.36 % para la muestra sin moler y 0.88% para la muestra a 0.5 h de molienda; la mayor solubilidad se obtuvo con la DMF en la muestra de 0.5 h con molienda con una solubilidad del 12.65%, esto sugiere que, a mayor polaridad del solvente, mayor solubilidad de la muestra. De algún modo se puede

determinar que, a partir de los resultados obtenidos, la DMF es el solvente que mostró mayor capacidad de disolución.

Se esperaba también que, a menor tamaño de partícula se lograra una mayor solubilidad de la celulosa, o bien, que la mayor cantidad disuelta se presentara para la muestra tratada por 0.5 h de molienda, asumiendo que el tamaño de partícula de 825 nm influyera directamente en la cantidad disuelta y eso aparentemente sucedió. Como era de esperarse, la celulosa sin moler fue la que presentó la menor solubilidad, pese a que su tamaño de partícula fue determinado en 342 nm (ver [Tabla 4](#)). Estos datos nos indican que la celulosa antes de la molienda era de características no homogéneas.

Luego de verificar la solubilidad de la celulosa con diferentes solventes, se procedió a realizar pruebas de solubilidad con el mejor solvente (DMF), para todas las muestras de celulosa. Se obtuvieron los resultados que se muestran en la [Tabla 7](#).

Tabla 7. Solubilidad en DMF de celulosa antes y después de la molienda

Tiempo de molienda (h)	Cantidad de muestra (mg)	Cantidad disuelta (mg)	Solubilidad (w%)	Solubilidad (mg/mL)
0.0	101.4	0.5	0.49	0.10
0.5	102.5	12.8	12.49	2.56
1.0	100.9	32.4	32.11	6.48
1.5	103.2	10.0	9.70	2.00
2.0	101.2	5.0	4.45	1.00
3.0	101.8	14.1	13.85	2.82
0.5	100.9	11.5	11.40	2.30

Se observa que la mayor solubilidad (32%) se obtuvo para la celulosa molida con 1.0 h de molienda y la menor solubilidad (0.49%) se obtuvo para la celulosa sin moler, sin embargo, para el resto de las muestras molidas no se aprecia una clara tendencia del efecto de la molienda sobre la solubilidad en DMF (ver también [Figura 31](#)). Posiblemente, eso se debe al tamaño de oligómero producido por la molienda

en las muestras. Si cada muestra tiene distribución de tamaños distinta, entonces, la solubilidad de los oligómeros en DMF debería ser diferente.

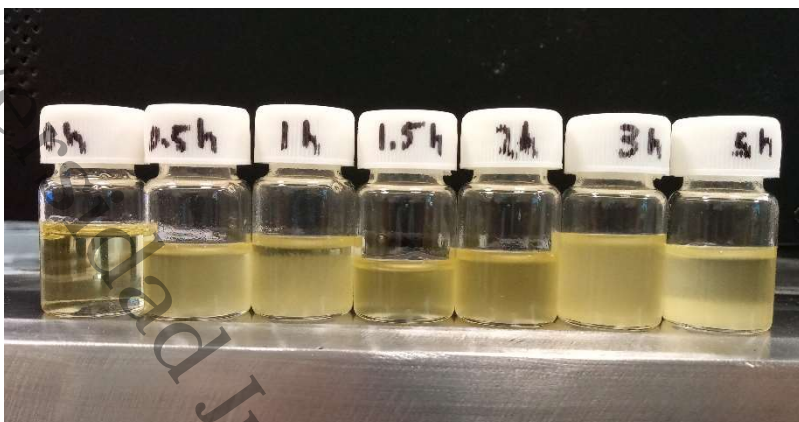


Figura 31. Solubilidad de las muestras de celulosa en DMF a los tiempos de molienda establecidos.

4.7. Producción catalítica de 5-HMF

Un catalizador a base de óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$, con 5% de W, preparado con el método sol-gel, a temperatura ambiente y con una relación de sitios ácido-base de 2.3, fue probado anteriormente en glucosa para producir 5-HMF con eficiencia de 70%. Este catalizador fue utilizado en este estudio para la transformación de la celulosa sin moler y celulosa molida. El propósito fue probarlo en la conversión de celulosa a 5-HMF y confirmar que la depolimerización ocurrió por molienda; se debe recordar que la celulosa comercial (biopolímero de cadenas muy largas) no se transformó a 5-HMF en presencia de este catalizador.

En la [Figura 32](#) se muestran las curvas de producción de 5-HMF en función del tiempo de reacción a partir de celulosa sin moler y en presencia y ausencia del catalizador, las mismas condiciones de reacción se establecieron para la conversión de celulosa comercial. En la gráfica se observa que al inicio de la reacción el nivel de conversión es el mismo para ambas muestras, de 9 mg/L; también se tiene que para la muestra de celulosa sin moler y en presencia de catalizador (CC) se alcanzó un mayor nivel de conversión en los puntos de muestreo subsecuentes, y no así con la muestra de celulosa sin moler y sin el uso de catalizador (SC). Se observa que la celulosa SC presentó su mayor conversión de 28.88 mg/L, a 120 min reacción para

luego decaer. Por su parte la celulosa CC presentó su mayor conversión de 46.87 mg/L a 180 min de reacción. Debe destacarse que la celulosa comercial no se transformó ni en la presencia de catalizador. Suponemos que esto ocurrió por el hecho de que la celulosa comercial es una de cadenas poliméricas muy largas.

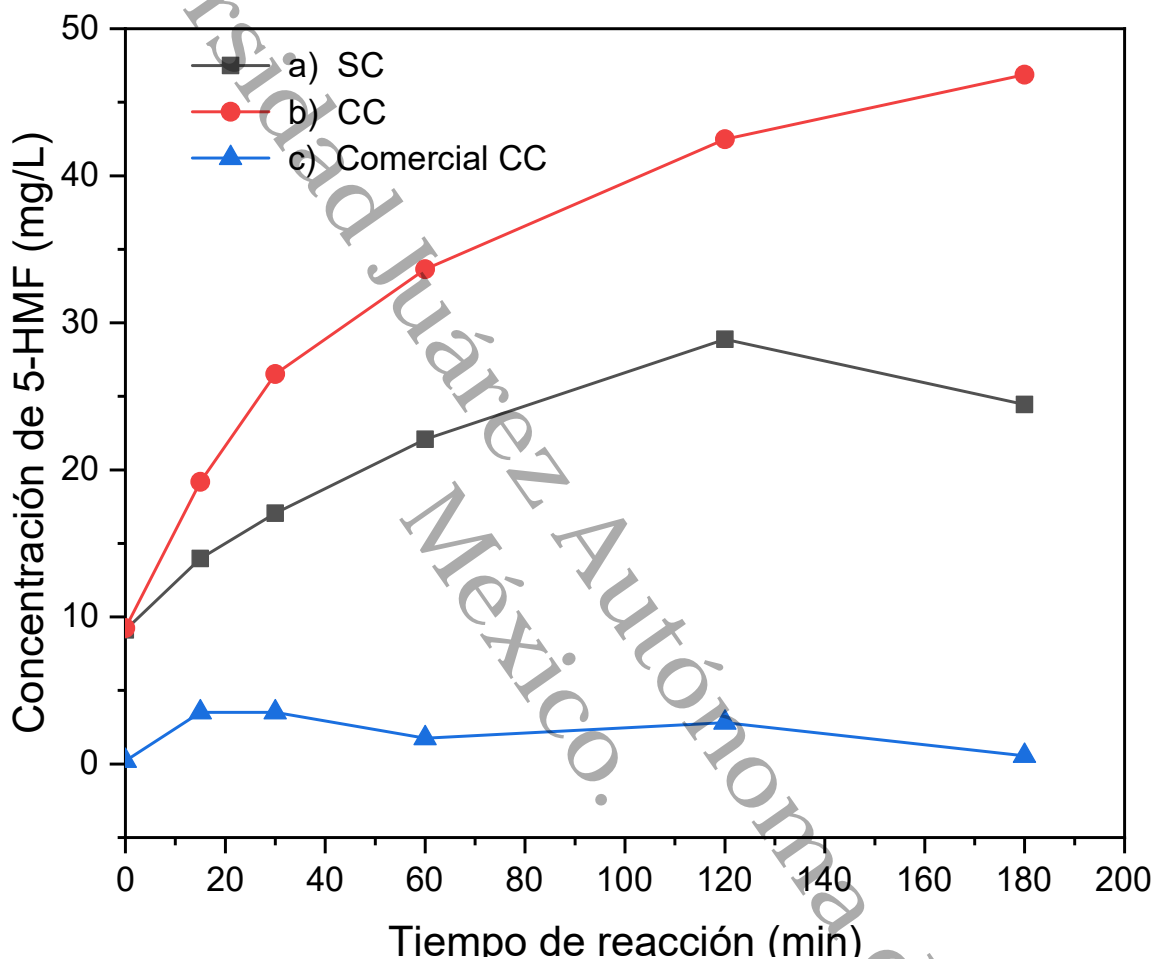


Figura 32. Concentración de 5-HMF en función del tiempo de reacción a partir de: a) Celulosa sin moler sin catalizador (SC), b) Celulosa sin moler en presencia de catalizador (CC) y c) Celulosa comercial en presencia de catalizador (Comercial CC).

En la [Figura 33](#) se muestra la coloración característica del producto de reacción 5-HMF; la [Imagen 33a](#) corresponde a la transformación de celulosa sin moler (CC) y la [Imagen 33b](#) corresponde a la celulosa comercial en presencia de catalizador. Se entiende que la intensidad del color de las soluciones marca la pauta en la conversión, es decir, entre más oscura fue la solución, mayor concentración obtenida de 5-HMF. Se puede observar en la [Figura 33](#), que se produjo mayor

concentración de 5-HMF en el caso de la celulosa sin moler en presencia de catalizador (CC). En el caso de la celulosa comercial, la conversión no fue importante.

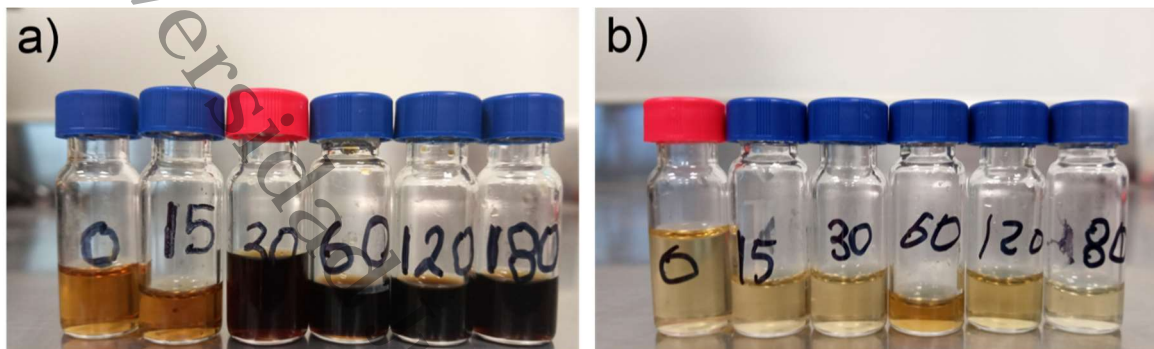


Figura 33. Coloración característica del producto de reacción 5-HMF. Transformación de celulosa: a) Sin moler en presencia de catalizador (CC) y b) Comercial en presencia de catalizador.

Para comprobar la formación de 5-HMF se realizaron pruebas de resonancia magnética nuclear del producto obtenido. La [Figura 34](#) muestra el espectro de ^1H RMN adquirido.

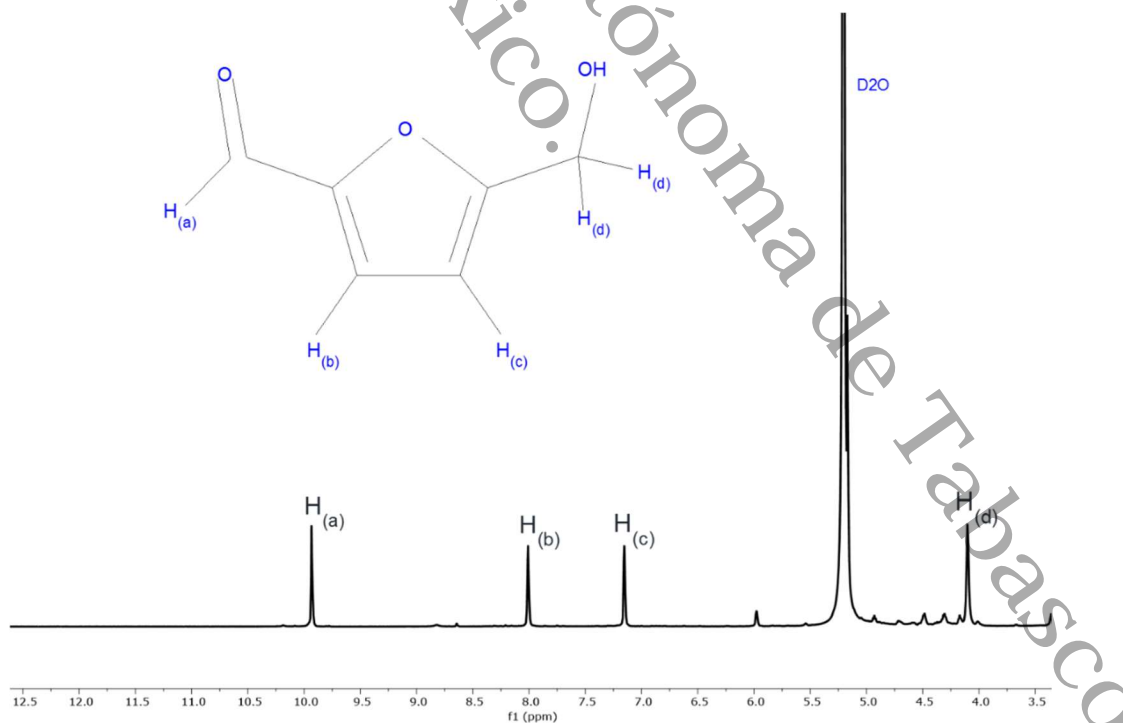


Figura 34. Espectro ^1H RMN del 5-HMF obtenido de celulosa del raquis del Plátano Tabasco.

Se observan cuatro señales características, la primera señal se encuentra en δ 9.92 ppm que corresponde al singulete del protón H_(a), dos señales más se pueden observar en δ 8.01 ppm y δ 7.14 ppm que corresponden a los protones del anillo furano (H_(b) y H_(c)) y finalmente se observa una señal en δ 4.11 ppm que corresponde a los protones H_(d).

En la [Figura 35](#) se observa la misma imagen de la [Figura 33a](#) que corresponde a la coloración característica del producto de reacción 5-HMF. Después de haber colocado de forma separada 5 μ L de cada muestra de 5-HMF en un matraz de 5 mL y agregado THF hasta aforar, la intensidad del color siguió persistiendo en las soluciones ([Imagen 35b](#)). Posteriormente a la dilución de las soluciones, los viales fueron colocados en un equipo HPLC para su análisis y se pudo comprobar lo asumido anteriormente, que la intensidad del color de la solución marca la pauta para saber a qué tiempo de reacción se obtuvo mayor conversión. Se realizaron por lo menos 4 repeticiones de adquisición de datos en el equipo HPLC y se tomó un valor promedio para construir las curvas de concentración de 5-HMF en función de tiempo de reacción.

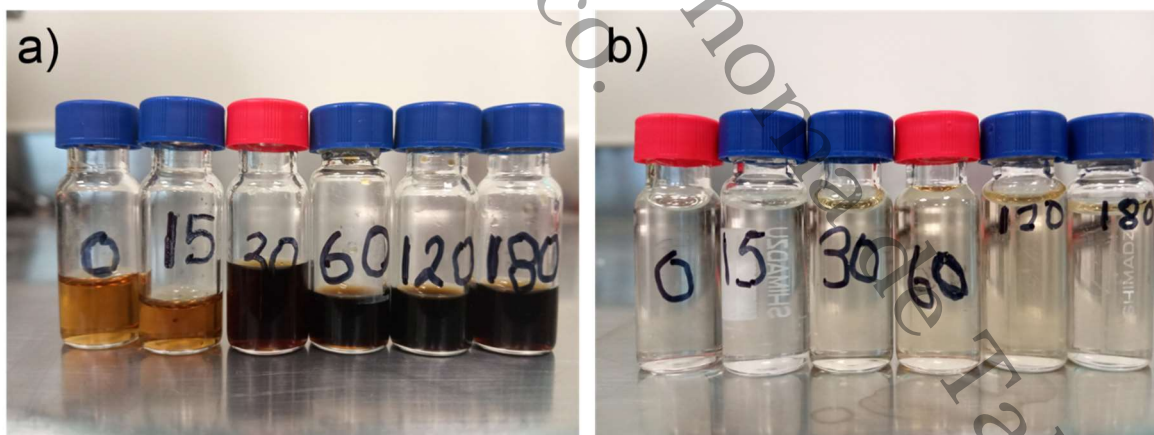


Figura 35. Soluciones de 5-HMF tomadas a 0, 15, 30, 60, 120 y 180 min de reacción; correspondiente a la transformación de celulosa molida con 1.0 h de molienda: a) Antes y b) Después del aforado en THF.

La [Figura 36](#) muestra el comportamiento de la curva de producción de 5-HMF cuando se utilizaron todas las muestras de celulosa molida (de 0.5 a 5.0 h de

molienda); el tiempo de reacción se llevó al límite de 180 minutos y el progreso de la reacción catalítica se monitoreó cada 15 minutos.

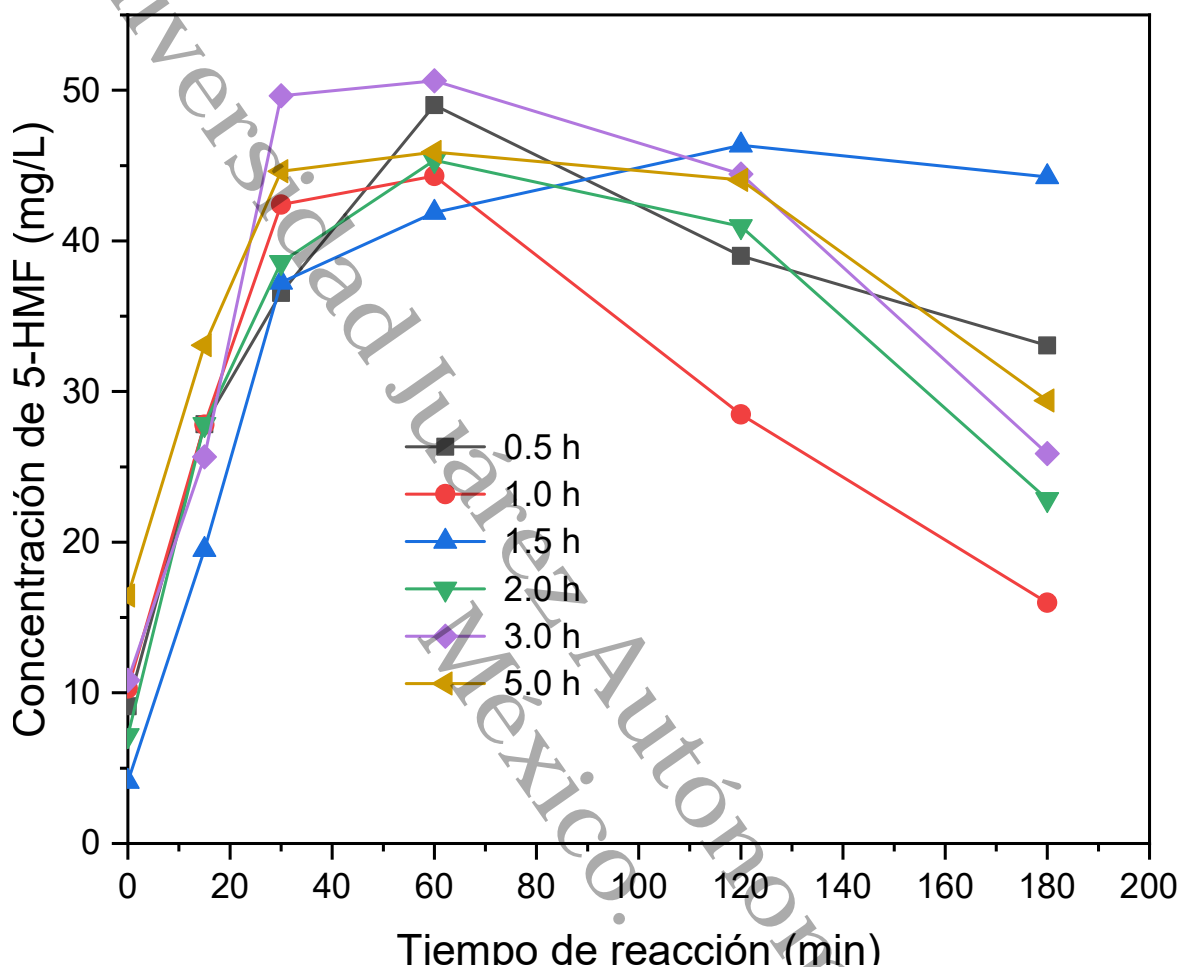


Figura 36. Concentración de 5-HMF en función del tiempo de reacción a partir de celulosa a diferentes tiempos de molienda (de 0.5 a 5.0h).

En la gráfica se puede observar que la mayoría de las curvas presentaron el mayor nivel de concentración de 5-HMF (entre 43 y 50 mg/mL) a los 60 minutos de progreso de la reacción, excepto una, la correspondiente a celulosa molida con 1.5 h de molienda; en este caso, la concentración más alta de 5-HMF (~46 mg/mL) fue a 120 min. Aunque en el caso de esta muestra de celulosa no se produjo una mayor concentración de 5-HMF entre 60 y 120 min, sí se obtuvo la mayor concentración a los 180 min (~45 mg/mL) respecto a las otras muestras, además, el comportamiento

de la curva parece ser el más estable. Si comparamos el comportamiento de esta curva con el de la curva correspondiente a la muestra de celulosa no molida de la [Figura 32](#), ésta presenta el valor más alto de producción de 5-HMF. El comportamiento observado en las diferentes curvas podría asociarse primero con el tamaño de partícula alcanzado la moliendo, pero, según los datos de concentración algo variables en 60 min de reacción, el comportamiento debe estar más bien asociado a una falta de homogeneidad en el tamaño de partícula. Con esto se comprueba también que la celulosa extraída de los residuos del Plátano Tabasco con la metodología establecida en este proyecto, mostró mejores características de depolimerización para la conversión de 5-HMF, demostrando también que el tamaño de cadena de los oligómeros es menor a la de la celulosa comercial.

Una forma de explicar cómo los oligómeros de celulosa actúan sobre la superficie del catalizador de relación de sitios ácido-base de 2.3, se esquematiza en la [Figura 37](#). Se observan las diferentes posibilidades con las que actúan los oligómeros de celulosa para producir el biocombustible y están relacionadas directamente con la conversión y el tiempo de reacción. Por ejemplo, si el oligómero tiene una cadena larga, como la del escenario a), su máxima conversión podría ser a un mayor tiempo de reacción, lo mismo sucedería con el escenario b), pero en este caso el tiempo de reacción sería aun mayor ya que la cadena del oligómero es más larga y presenta un mayor impedimento estérico. Para el escenario c), el tiempo invertido en la interacción oligómero-catalizador sería el mayor porque, como se puede observar, los grupos OH al final de la cadena que actúan sobre el catalizador son distintos a los enlaces glucosídicos que se esquematizan en los escenarios a) y b), estos grupos OH quedan anclados sobre el catalizador. Además, para este caso no se tendría toda la conversión del material porque la hidrólisis de celulosa a glucosa no ocurre. Finalmente, en el escenario d) se puede ver que tanto el tamaño corto de la cadena del oligómero como la cantidad de sitios activos ácido-base del catalizador, son los más adecuados, en estas circunstancias todo el material podría convertirse rápidamente en biocombustible.

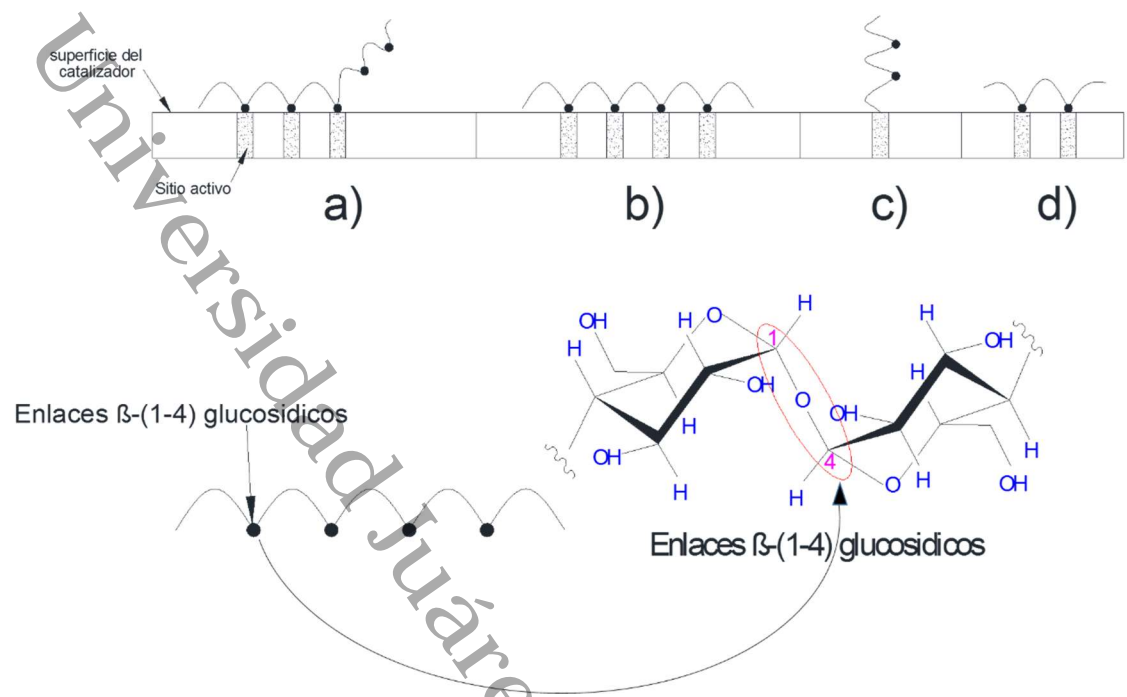


Figura 37. Diferentes escenarios de interacción entre las cadenas de oligómeros de celulosa y la superficie del catalizador.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CONCLUSIONES

Después de haber desarrollado todo el trabajo experimental para la extracción de la celulosa y de acuerdo con todos los resultados de caracterización obtenidos, se llegó a las conclusiones siguientes:

Puede obtenerse celulosa de la biomasa lignocelulósica recolectada procedente de los residuos de la planta del Plátano Tabasco y en específico del raquis, siguiendo la técnica establecida en este proyecto.

La obtención se logra utilizando una combinación de tratamientos químicos suaves; la metodología es amigable con el medio ambiente, porque los reactivos empleados fueron ácidos y bases poco fuertes, solventes inocuos como alcohol y agua, además de usar radiación solar para la deshidratación de la biomasa.

La estructura de la celulosa extraída fue confirmada mediante espectroscopía FTIR ATR y ^1H RMN, confirmando también la depolimerización de la celulosa por efecto de la molienda.

Se confirmaron cambios en el índice de cristalinidad y tamaño de cristalito de la celulosa por medio de DRX y Zeta sizer nano, respectivamente. Se concluye que el tamaño de cristalito disminuye de 5.7 nm a 2.5 nm y de 48.5% a 27.3% en el índice de cristalinidad por efecto de la molienda. De acuerdo a uno de los valores fuera de la tendencia, se piensa que podría también estar influenciando las propiedades poco homogéneas de la celulosa alimentada al molino antes de la molienda.

Por medio de microscopia electrónica SEM y HRTEM se confirmaron cambios en la morfología de la celulosa debido a la molienda, concluyendo que con mayor tiempo de molienda se obtuvo una celulosa con menor tamaño de partícula.

Por medio de estudios de TGA se determinó que la estabilidad térmica de la celulosa no fue afectada por la molienda. La termogravimetría probó la disminución de 20 °C de en la temperatura de máxima degradación de la celulosa molida, al compararla con la temperatura de degradación de la celulosa sin moler. El cambio fue atribuido

a la formación de cadenas cortas de celulosa u oligómeros, por efecto de la molienda.

La celulosa molida fue soluble tanto en solventes polares como en solventes no polares. La mayor solubilidad de celulosa molida se obtuvo utilizando DMF como solvente. La solubilidad en DMF no presentó una tendencia clara con el tiempo de molienda y debido a esto se piensa que la distribución de tamaño de oligómeros resultante en cada muestra, es diferente.

La celulosa sin moler pudo ser transformada en 5-HMF utilizando el catalizador a base de óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$, con 5% de W, con una relación de sitios ácido-base de 2.3, preparado en nuestro laboratorio con el método sol-gel. La mayor concentración de 5-HMF obtenida fue de 46 mg/L a 180 min de reacción y de 46.9 mg/mL a 120 min. Este resultado fue atribuido a que la celulosa molida con 1.5 h de molienda, fue la de tamaño de cadena más adecuado para desarrollar una reacción catalítica estable. El resto de las muestras de celulosa molida también pudieron ser transformadas en 5-HMF al usar $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ como catalizador; la mayor conversión de la celulosa molida con tiempos de molienda de 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 y 5.0 h fue de 43 a 50 mg/mL a 60 min de reacción, luego de este tiempo, la concentración decayó. La obtención del 5-HMF fue confirmada de acuerdo a los resultados de ^1H RMN, demostrando que su obtención se logró sin subproductos de reacción. El comportamiento observado en las curvas de concentración de 5-HMF con respecto al tiempo de reacción, se asoció a tamaños cortos de cadena y a distribuciones de tamaño de cadena posiblemente diferentes en cada muestra.

Los resultados obtenidos indican que las mejores condiciones para obtener 5-HMF son: 1.5 h de molienda para la celulosa, una relación másica de celulosa/catalizador de 2.5, 120 min de reacción y una temperatura de reacción de 175 °C. Bajo estas condiciones se logra la obtención de 46.9 mg/mL de 5-HMF; dicho valor podrá ser próximamente traducido a eficiencia de conversión una vez determinado el peso molecular del oligómero logrado.

Nuestro estudio demuestra que la metodología desarrollada limpia y amigable con el medio ambiente, libre del uso de solventes orgánicos y ácidos fuertes, sin la generación de subproductos. Su uso hará posible la utilización de los residuos agrícolas de la región para producir 5-HMF. El método de producción de 5-HMF desarrollado puede compararse favorablemente con alternativas reportadas.

México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

ANEXOS

Convención para la descripción de las estructuras celulósicas

La celda unitaria de la celulosa es monoclinica y la cadena de moléculas está definida de manera única por los vectores de la celda unitaria **a** y **b** ($a < b$), con un ángulo obtuso ($>90^\circ$) entre **a** y **b**, y el eje **c** que representa a las fibras (se pueden intercambiar **b** y **c**, si **b** es el eje de la fibra; ésta definición también se puede usar para celdas unitarias triclinicas con cambios apropiados). Se asume un sistema diestro de coordenadas. La dirección de las cadenas de celulosa está definida por el vector formado a partir C4 hasta C1, desde el extremo reductor hasta el no reductor, si el ángulo es agudo entre el vector C4-C1 y la dirección es **C**, entonces a la cadena se le puede llamar cadena arriba.

La colocación de los residuos de anhidroglucosa con n ($n=1, 2, 3\dots$), el rótulo del residuo y las tres posibles posiciones del O6 n , está descrita por los siguientes ángulos de torsión: el ángulo de torsión ψ que denota la rotación alrededor de O1 n -C4 { $n+1$ } (algunas veces O1 n es llamado O4 { $n+1$ } y ϕ que denota la rotación alrededor de C1 n -O4 { $n+1$ }) con varios átomos de anillos de hidrógeno empleados para una exacta definición. Los dos ángulos de torsión (ψ y ϕ) esencialmente describen la posición relativa de los residuos subsecuentes y describe el tipo de hélice. Una rotación alrededor del enlace virtual O41-O42 como se describen en la [Figura 38](#), proporciona el ángulo τ del puente glicosídico (C11-O42-C42). El ángulo de torsión χ describe la rotación de C51-C61 para la colocación de O61¹³¹.

Universidad Autónoma de Tabasco.

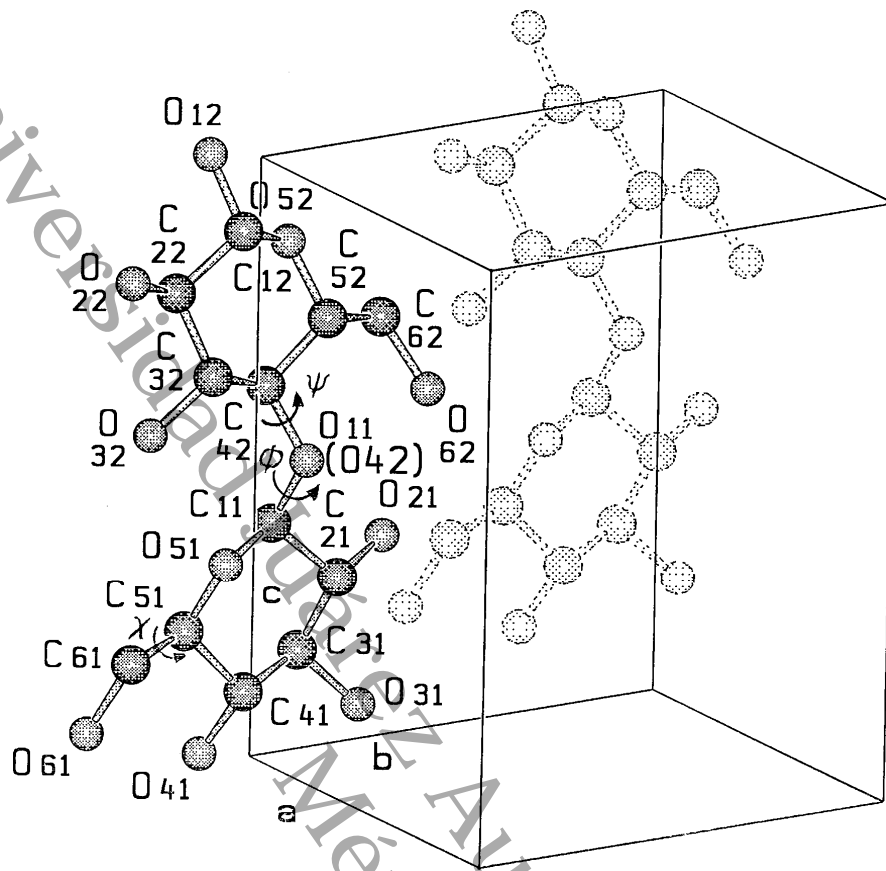


Figura 38. Representación de dos cadenas arriba¹³¹.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Y. A. Gismatulina, V. V. Budaeva, Chemical composition of five *Miscanthus sinensis* harvests and nitric-acid cellulose therefrom, *Industrial Crops Products*, **109**, 227–232, 2017.
- 2 T. Saito, Y. Nishiyama, J. Putaux, M. Vignon, A. Isogai, Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-Catalyzed oxidation of native cellulose, *Biomacromolecule*, **7**, 3–7, 2006.
- 3 K. L. Spence, R. A. Venditti, O. J. Rojas, Y. Habibi, J. J. Pawlak, The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: Water interactions and physical properties for packaging applications, *Cellulose*, **17**, 835–848, 2010.
- 4 T. Taipale, M. Österberg, A. Nykänen, J. Ruokolainen, J. Laine, Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength, *Cellulose*, **17**, 1005–1020, 2010.
- 5 J. I. Morán, V. A. Alvarez, V. P. Cyras, A. Vázquez, Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers, *Cellulose*, **15**, 149–159, 2008.
- 6 G. Siqueira, J. Bras, A. Dufresne, New process of chemical grafting of cellulose nanoparticles with a long chain isocyanate, *Langmuir*, **26**, 402–411, 2010.
- 7 D. Bhattacharya, L. T. Germinario, W. T. Winter, Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibrils obtained from bagasse, *Carbohydrate Polymers*, **73**, 371–377, 2008.
- 8 S. Ahola, J. Salmi, L. S. Johansson, J. Laine, M. Österberg, Model films from native cellulose nanofibrils. Preparation, swelling, and surface interactions, *Biomacromolecules*, **9**, 1273–1282, 2008.
- 9 M. Wang, A. Olszewska, A. Walther, J. M. Malho, F. H. Schacher, J. Ruokolainen, M. Ankerfors, J. Laine, L. A. Berglund, M. Österberg, O. Ikkala, Colloidal ionic assembly between anionic native cellulose nanofibrils and cationic block copolymer micelles into biomimetic nanocomposites, *Biomacromolecules*, **12**, 2074–2081, 2011.
- 10 Y. Habibi, M. R. Vignon, Optimization of cellouronic acid synthesis by TEMPO-mediated oxidation of cellulose III from sugar beet pulp, *Cellulose*, **15**, 177–185, 2008.

-
- 11 J. Leitner, B. Hinterstoisser, M. Wastyn, J. Keckes, W. Gindl, Sugar beet cellulose nanofibril-reinforced composites, *Cellulose*, **14**, 419–425, 2007.
 - 12 A. Bendahou, H. Kaddami, A. Dufresne, Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites, *European Polymer Journal*, **46**, 609–620, 2010.
 - 13 A. Alemdar, M. Sain, Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls, *Bioresource Technology*, **99**, 1664–1671, 2008.
 - 14 T. Zimmermann, N. Bordeanu, E. Strub, Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential, *Carbohydrate Polymers*, **79**, 1086–1093, 2010.
 - 15 A. Kaushik, M. Singh, Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from wheat straw using steam explosion coupled with high shear homogenization, *Carbohydrate Research*, **346**, 76–85, 2011.
 - 16 M. Szymańska Chargot, M. Chylińska, P. M. Pieczywek, A. Zdunek, Tailored nanocellulose structure depending on the origin. Example of apple parenchyma and carrot root celluloses, *Carbohydrate Polymers*, **210**, 186–195, 2019.
 - 17 N. Johar, I. Ahmad, A. Dufresne, Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk, *Industrial Crops and Products*, **37**, 93–99, 2012.
 - 18 M. M. Ibrahim, W. K. El-Zawawy, Y. Jüttke, A. Koschella, T. Heinze, Cellulose and microcrystalline cellulose from rice straw and banana plant waste: Preparation and characterization, *Cellulose*, **20**, 2403–2416, 2013.
 - 19 R. Zuluaga, J. L. Putaux, A. Restrepo, I. Mondragon, P. Gañán, Cellulose microfibrils from banana farming residues: Isolation and characterization, *Cellulose*, **14**, 585–592, 2007.
 - 20 V. Mukwaya, W. Yu, R. A. M. Asad, H. Yagoub, An environmentally friendly method for the isolation of cellulose nano fibrils from banana rachis fibers, *Textile Research Journal*, **87**, 81–90, 2017.

-
- 21 J. Vélez, J. Cruz, I. Mondragon, R. Zuluaga, P. Gañán, J. L. Putaux, Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features, *Carbohydrate Polymers*, **76**, 51–59, 2008.
- 22 F. M. Pelissari, P. J. D. A. Sobral, F. C. Menegalli, Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels, *Cellulose*, **21**, 417–432, 2014.
- 23 H. Tibolla, F. M. Pelissari, M. I. Rodrigues, F. C. Menegalli, Cellulose nanofibers produced from banana peel by enzymatic treatment: Study of process conditions, *Industrial Crops and Products*, **95**, 664–674, 2017.
- 24 H. Tibolla, F. M. Pelissari, J.T. Martins, A. A. Vicente, F.C. Menegalli, Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and mechanical treatments: Characterization and cytotoxicity assessment, *Food Hydrocolloids*, **75**, 192–201, 2018.
- 25 P. Khawas, A. J. Das, S. C. Deka, Production of renewable cellulose nanopaper from culinary banana (*Musa ABB*) peel and its characterization, *Industrial Crops and Products*, **86**, 102–112, 2016.
- 26 J. Xie, C. Y. Hse, C. F. De Hoop, T. Hu, J. Qi, T. F. Shupe, Isolation and characterization of cellulose nanofibers from bamboo using microwave liquefaction combined with chemical treatment and ultrasonication, *Carbohydrate Polymers*, **151**, 725–734, 2016.
- 27 F. K. Liew, S. Hamdan, R. Rahman, M. Rusop, Thermomechanical Properties of jute / bamboo cellulose composite and its hybrid composites: The effects of treatment and fiber loading, *Advances in Materials Science and Engineering*, **2017**, 1–10, 2017.
- 28 N. A. Ibrahim, N. Azraaie, N. A. M. Z. Abidin, N. A. Mamat Razali, F. A. Aziz, S. Zakaria, XRD and FTIR studies of natural cellulose isolated from pineapple (*Ananas comosus*) leaf fibres, *Advanced Materials Research*, **1087**, 197–201, 2015.
- 29 A. Alves, S. Santos, R. Simões, J. Rodrigues, Characterization of residual lignin in cellulose isolated by the diglyme method from three *Pinus* species by IR spectroscopy and analytical pyrolysis, *Holzforschung*, **72**, 91–96, 2018.

-
- 30 H. P. Zhao, X. Q. Feng, H. Gao, Ultrasonic technique for extracting nanofibers from nature materials, *Applied Physics Letters*, **90**, 97–99, 2007.
- 31 A. Dufresne, D. Dupeyre, M. R. Vignon, Cellulose microfibrils from potato tuber cells: Processing and characterization of starch-cellulose microfibril Composites, *Applied Polymer Science*, **76**, 2080–2092, 2000.
- 32 C. Rondeau Mouro, B. Bouchet, B. Pontoire, P. Robert, J. Mazoyer, A. Buléon, Structural features and potential texturising properties of lemon and maize cellulose microfibrils, *Carbohydrate Polymer*, **53**, 241–252, 2003.
- 33 A. Bhatnagar, M. Sain, Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **24**, 1259–1268, 2005.
- 34 L. E. García, Obtención de gas combustible a partir de la gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo, Tesis maestría, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería, Bogotá, Colombia, 2011.
- 35 D. A. Cantero, M. D. Bermejo, M. J. Cocero, Kinetic analysis of cellulose depolymerization reactions in near critical water, *The Journal of Supercritical Fluids*, **75**, 48–57, 2013.
- 36 P. D'Arrigo, C. Allegreti, S. Tamborini, C. Formantici, Y. Galante, L. Pollegioni; A. Mele, Single-batch, homogeneous phase depolymerization of cellulose catalyzed by a monocomponent endocellulase in ionic liquid [BMIM][Cl], *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **106**, 76–80, 2014.
- 37 L. J. Jönsson, C. Martín, pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects, *Bioresource Technology* **199**, 103-112, 2015.
- 38 H. Ohara, Biorefinery, *Appl Microbiol Biotechnol*, **62**, 474–477, 2003.
- 39 D. M. Alonso, J. Q. Bond, J. A. Dumesic, Catalytic conversion of biomass to biofuels, *Green Chemistry*, **12**, 1493–1513, 2010.
- 40 J. Martín Gil, El Futuro de los Biocombustibles: Biorrefinerías Integradas, Lección Inaugural del Curso Académico, Escuela Técnica Superior de Ingenierías Agrarias, Universidad de Valladolid, 2009.

-
- 41 M. J. Núñez-García, P. García Triñanes, Biocombustibles: Bioetanol y Biodiesel, *Boletín Das Ciencias*, Departamento de Ingeniería Química, ETSE, Universidad de Santiago de Compostela, 2012.
- 42 L. Cuervo, J. L. Folch, R. E. Quiroz, Lignocelulosa como fuente de azúcares para la producción de etanol, *Bio Tecnología*, **13**, 11–25, 2009.
- 43 H. Yao Bing, F. Yao, Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts, *Green Chemistry*, **15**, 1095–1111, 2013.
- 44 R. A. González Soto, J. N. Reyes Atrizco, F. Gutiérrez Meráz, G. Pacheco Vargas, Nanocelulosa obtenida de residuos agroindustriales del cultivo de plátano macho, *Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Alimentos*, **1**, 301–306, 2016.
- 45 H. Zhao, J. H. Kwak, Y. Wang, J. A. Franz, J. M. White, J. E. Holladay, Effects of crystallinity on dilute acid hydrolysis of cellulose by cellulose ball-milling, *Energy Fuels*, **20**, 807–811, 2005.
- 46 A. López, F. García, J. C. Feria, M. J. Zamudio, M. A.M. Pérez, Biorrefinería de materiales lignocelulósicos, *Eucalyptus Globul*, 75–82, 2010.
- 47 N. Akhtar, K. Gupta, D. Goyal, A. Goya, Recent advances in pretreatment technologies for efficient hydrolysis of lignocellulosic biomass, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **35**, 489-511, 2016.
- 48 S. Morales, Hidrólisis ácida de celulosa y biomasa lignocelulósica asistida con líquidos iónicos, Tesis doctoral, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2015.
- 49 R. Avolio, I. Bonadies, D. Capitani, M.E. Errico, G. Gentile, M. Avella, A multitechnique approach to assess the effect of ball milling on cellulose, *Carbohydrate Polymers*, **87**, 265–273, 2012.
- 50 E. H. Cataño Rueda, Obtención y caracterización de nanofibras de celulosa a partir de desechos agroindustriales, Tesis de licenciatura, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Medellín, Colombia, 2009.
- 51 A. Sada Khan, Z. Man, M. Azmi Bustam, C. Fai Kait, M. Irfan Khan, N. Muhammad, A. Nasrullah, Z. Ullah, P. Ahmad, Impact of ball-milling

-
- pretreatment on pyrolysis behavior and kinetics of crystalline cellulose, *Waste and Biomass Valorization*, **7**, 571–581, 2016.
- 52 S. S. Nair, J. Y. Zhu, Y. Deng, A. J. Ragauskas, Characterization of cellulose nanofibrillation by micro grinding, *Journal of Nanoparticle Research*, **16**, 5-10, 2014.
- 53 D. M. Gaitán Bohórquez, L. I. Pérez Pérez Aislamiento y evaluación de microorganismos celulolíticos a partir de residuos vegetales frescos y en compost generados en un cultivo de crisantemo (*Deinranthema grandiflora*), Tesis de licenciatura, Pontificia Universidad Javeriana, Bogotá, Colombia, 2007.
- 54 L. Corchón, Los polisacáridos, Fecha de consulta: 30 de mayo de 2019; URL: <https://www.asturnatura.com/articulos/glucidos/polisacaridos.php>.
- 55 Diccionario de la Real Academia Española 2018, Fecha de consulta: 31 de mayo de 2019.
- 56 N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne, and J. Bras, Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review, *Carbohydrate Polymers*, **90**, 735–764, 2012.
- 57 A. Sánchez Ortiz, Síntesis de nanopartículas derivadas de biopolímeros extraídos de Biomasa por métodos térmicos, Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, 2015.
- 58 F. López Carrasquero, Fundamentos de polímeros, Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Mérida, 2004.
- 59 S. M. Carreño Velazco, L. D. Murcia Buitrago, Obtención de acetato de celulosa a partir de residuos celulósicos postconsumo, Tesis de licenciatura, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Bucaramanga, Colombia, 2005.
- 60 C. D. Lizcano Africano, D. L. Torres Pérez, Recuperación de celulosa a partir de papel periódico post-consumo para la obtención de derivados de celulosa, Tesis de licenciatura, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Bucaramanga, Colombia, 2010.

-
- 61 B. Medronho, A. Romano, M. Grac, Rationalizing cellulose (in) solubility: reviewing basic physicochemical aspects and role of hydrophobic interactions, *Cellulose*, **19**, 581–587, 2012.
- 62 J. Zhan, L. Xu, J. Yu, J. Wu, X. Zhang, J. He, J. Zhang, Understanding cellulose dissolution: effect of the cation and anion structure of ionic liquids on the solubility of cellulose, *Science China Chemistry*, **59**, 1421–1429, 2016.
- 63 S. Zhang, F. X. Li, J. yong Yu, Y. Lo Hsieh, Dissolution behaviour and solubility of cellulose in NaOH complex solution, *Carbohydrate Polymers*, **81**, 668–674, 2010.
- 64 Q. Hou, W. Liu, Z. Liu, L. Bai. Characteristics of wood cellulose fibers treated with periodate and bisulfite, *Industrial and Engineering. Chemistry Research*, **46**, 7830-7837, 2007.
- 65 S. Thiangtham, J. Runt. H. Manuspiya. Sulfonation of dialdehyde cellulose extracted from sugarcane bagasse for synergistically enhanced water solubility, *Carbohydrate Polymers*, **208**, 314-32215 (2019).
- 66 A. Casas, S. Omar, J. Palomar, M. Oliet, M. Virginia Alonso, F. Rodríguez, Relation between differential solubility of cellulose and lignin in ionic liquids and activity coefficients, *RSC Advances*, **3**, 3453–3460, 2013.
- 67 G. del Valle Rangel Euzcateguy, Modelado de la despolimerización al azar de polímeros lineales Modelado de la Despolimerización al azar de Polímeros Lineales, Tesis de Maestría, Universidad de los Andes, Mérida, 2013
- 68 V. Menon, M. Rao, Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels platform chemicals & biorefinery concept, *Progress in Energy and Combustion Science*, **38**, 522-550, 2012.
- 69 J. Ambrosio Martín, A. Lopez Rubio, M. J. Fabra, G. Gorrasi, R. Pantani, J. M. Lagaron, Assessment of ball milling methodology to develop polylactide-bacterial cellulose nanocrystals nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, **132**, 1–8, 2015.
- 70 S. Nemoto, T. Ueno, A. Watthanaphanit, J. Hieda, N. Saito, Crystallinity and surface state of cellulose in wet ball-milling process, *Journal of Applied Polymer Science*, **134**, pp. 1–7, 2017.

-
- 71 M. Schwanninger, J. C. Rodrigues, H. Pereira, B. Hinterstoisser, Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose, *Vibrational Spectroscopy*, **36**, 23–40, 2004.
- 72 H. Zhao, J. H. Kwak, Y. Wang, J. A. Franz, J. M. White, J. E. Holladay, Effects of crystallinity on dilute acid hydrolysis of cellulose by cellulose ball-milling study, *Energy Fuels*, **20**, 807–811, 2006.
- 73 P. Karinkanta, M. Illikainen, J. Niinimäki, Effect of grinding conditions in oscillatory ball milling on the morphology of particles and cellulose crystallinity of Norway Spruce (*Picea abies*), *Holzforschung*, **67**, 277–283, 2013.
- 74 J. W. Han, H. Lee, Direct conversion of cellulose into sorbitol using dual-functionalized catalysts in neutral aqueous solution, *Catalysis Communications*, **19**, 115–118, 2012.
- 75 S. K. Pyapalli, “Phase transformations of microcrystalline cellulose under ball milling and hydrothermal treatment”, Master's Thesis, Morgantown, West Virginia 2013.
- 76 M. Benoit, A. Rodrigues, K. de Oliveira Vigier, E. Fourré, J. Barrault, J. M. Tatibouët, F. Jérôme, Combination of ball-milling and non-thermal atmospheric plasma as physical treatments for the saccharification of microcrystalline cellulose, *Green Chemistry*, **14**, 2212, 2012.
- 77 Y. Yu, H. Wu, Effect of ball milling on the hydrolysis of microcrystalline cellulose in hot-compressed water, *AIChE Journal*, **57**, 793–800, 2011.
- 78 J. Derminst, Medios de estudio y determinación de los oligómeros del poli (etilén tereftalato) textil y su aplicación en el caso de problemas industriales, *Instituto de Investigación Textil y Cooperación Industrial*, **75**, 9–28, 1979.
- 79 E. Billès, V. Coma, F. Peruch, S. Grelier, Water-soluble cellulose oligomers production by chemical and enzymatic synthesis: a mini-review, *polymer international*, **66**, 1227-1236
- 80 S. T. Su, J. Xiong, J. Ye, Effect of ball milling on structure of microcrystalline cellulose, *Applied Mechanics and Materials*, **394**, 201–204, 2013.

-
- 81 M. Yabushita, H. Kobayashi, K. Hara, A. Fukuoka, Quantitative evaluation of ball-milling effects on the hydrolysis of cellulose catalysed by activated carbon, *Catalysis Science & Technology*, **4**, 2312–2317, 2014.
- 82 L. Atanda, M. Konarova, Q. Ma, S. Mukundan, A. Shrotri, J. Beltramini, High yield conversion of cellulosic biomass into 5-hydroxymethylfurfural and a study of the reaction kinetics of cellulose to HMF conversion in a biphasic system, *Catalysis Science & Technology*, **6**, 6257-6266, 2016
- 83 A. Negoï, K. Triantafyllidis, V. I. Parvulescu, S. M. Coman, The hydrolytic hydrogenation of cellulose to sorbitol over M (Ru, Ir, Pd, Rh)-BEA-zeolite catalysts, *Catalysis Today*, **223**, 122–128, 2014.
- 84 S. Xiao, B. Liu, Y. Wang, Z. Fang, Z. Zhang, Efficient conversion of cellulose into biofuel precursor 5-hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide-ionic liquid mixtures, *Bioresource Technology*, **151**, 361-366, 2014
- 85 R. K. Maurya, A. R. Patel, P. Sarkar, H. Singh, H. Tyagi. Biomass, its potential and applications In: S. K. Rajesh, K. Sani. (Ed.): *Biorefining of biomass to biofuels opportunities and perception*. Springer Nature, pp. 35, 2018.
- 86 S. Elumalai, B. Agarwal, T. M. Runge, R.S. Sangwan. Advances in transformation of lignocellulosic biomass to carbohydrate-derived fuel precursors. In: S.K. Rajesh, K. Sani. (Ed.): *Biorefining of biomass to biofuels opportunities and perception*. Springer Nature, pp. 105-111, 2018.
- 87 L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, From biomass to second generation biofuels, *Madera Bosques*, **20**, 11–24, 2014.
- 88 L. E. Hombach, C. Cambero, T. Sowlati, G. Walther, Optimal design of supply chains for second generation biofuels incorporating European biofuel regulations, *Journal of Cleaner Production*, **133**, 565-575, 2016.
- 89 J. van Eijck, B. Batidzirai, A. Faaij. Current and future economic performance of first- and second-generation biofuels in developing countries, *Applied Energy*, **135**, 115-141, 2014.
- 90 A. Cadu, K. Sekine, J. Mormul, D. M. Ohlmann, T. Schaub A. S. K. Hashmi Homogeneous catalysed hydrogenation of HMF, *Green Chemistry*, **20**, 3386-3393, 2018.

-
- 91 W. Fan, Y. Queneau, F. Popowycz, HMF in multicomponent reactions: Utilization of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in the Biginelli reaction, *Green Chemistry*, **20**, 485-492, 2018
- 92 L. Yan, R. Ma, H. Wei, L. Li, B. Zou, Y. Xu, Ruthenium trichloride catalyzed conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural in biphasic system, *Bioresource Technology*, **279**, 84-91, 2019.
- 93 F. Hu and A. Ragauskas, Pretreatment and lignocellulosic chemistry, *BioEnergy Research*, **5**, 1043–1066, 2012.
- 94 International Energy Agency CO2 Emissions from Fuel Combustion database documentation. Fecha de revisión: 04 de junio de 2019. <http://www.iea.org/t&c/termsandconditions/>
- 95 Monografía del sector plátano en México: Situación actual y oportunidades de mercado, Secretaría de Economía, Dirección General de Industrias Básicas, 2012.
- 96 H. E. Flores López, A. A. Chávez Durán, J. A. Ruíz Corral, de la Mora Orozco, G. Ramírez Ojeda, T. E. Martínez Díaz, Análisis de la cadena agroalimentaria del plátano (*Musa Paradisiaca*) en Colima, con énfasis en el sistema de producción y potencial productivo, SAGARPA, Libro Técnico Núm. 2, ISBN: 978-607-37-0366-6, 2014.
- 97 L.G. Wade, Jr, Química orgánica I. G. López Ballesteros Ed. Pearson educación de México, pp. 561-566, 2012.
- 98 G. E. Córdoba Pérez, Síntesis y caracterización de un óxido mixto de Al_2O_3 - TiO_2 -W: efecto de la composición en las propiedades ácido-básicas, Tesis de Maestría, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Tabasco, México, 1-85, 2018.
- 99 A. Kaushik, M. Singh, and G. Verma, Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw, *Carbohydrate Polymers*, **82**, 337–345, 2010.
- 100 S. Elanthikkal, U. Gopalakrishnapanicker, S. Varghese, J. T. Guthrie, Cellulose microfibers produced from banana plant wastes: Isolation and characterization, *Carbohydrate Polymers*, **80**, 852–859, 2010.

-
- 101 W. Shang, Z. Sheng, Y. Shen, B. Ai, L. Zheng, J. Yang, Z. Xu, Study on oil absorbency of succinic anhydride modified banana cellulose in ionic liquid, *Carbohydrate Polymers*, **141**, 135–142, 2016.
- 102 M. Ago, T. Endo, K. Okajima, Effect of Solvent on Morphological and Structural Change of Cellulose under Ball-Milling, *Polymer Journal*, **39**, 435–441, 2007.
- 103 H. J. Contreras, H. A. Trujillo, G. Arias, J. Pérez, E. Delgado, ATR-FTIR spectroscopy of cellulose: instrumental aspect and mathematical treatment of spectra, *e-Gnosis*, **8**, 1-13, 2010.
- 104 P. Phanthong, G. Guan, Y. Ma, X. Hao, A. Abudula, Effect of ball milling on the production of nanocellulose using mild acid hydrolysis method, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **60**, 1–6, 2016.
- 105 C. D. D. Naranjo, L. Alamilla Beltrán, G. F. Gutiérrez López, E. Terres Rojas, J. Solorza, S. Romero Vargas, H. T. Yee-Madeira, A. Flores Morales, R. Mora Escobedo, Isolation and characterization of cellulose obtained from Agave salmiana fibers using two acid-alkali extraction methods, *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, **7**, 31–43, 2016.
- 106 N. Abidi, L. Cabrales, and C. H. Haigler, Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy, *Carbohydrate Polymers*, **100**, 9–16, 2014.
- 107 W. Chen, Q. Li, J. Cao, Y. Liu, J. Li, J. Zhang, S. Luo, H. Yu, Revealing the structures of cellulose nanofiber bundles obtained by mechanical nanofibrillation via TEM observation, *Carbohydrate Polymers*, **117**, 950-956, 2015.
- 108 Z. Yuan, J. Long, T. Wang, R. Shu, Q. Zhang, L. Ma, Process intensification effect of ball milling on the hydrothermal pretreatment for corn straw enzymolysis, *Energy Conversion and Management*, **101**, 481–488, 2015.
- 109 P. Fei, L. Liao, B. Cheng, Analytical Methods Quantitative analysis of cellulose acetate with a high degree of substitution by FTIR and its, *Analytical Methods*, **9**, 6194–6201, 2017.

-
- 110 H. Hu, Y. Zhang, X. Liu, Structural changes and enhanced accessibility of natural cellulose pretreated by mechanical activation, *Polymer Bulletin*, **71**, 453–464, 2014.
- 111 M. Nuruddin, M. Hosur, J. Uddin, D. Baah, S. Jeelani, A novel approach for extracting cellulose nanofibers from lignocellulosic biomass by ball milling combined with chemical treatment, *Journal of Applied Polymer Science*, **133**, 1-10, 2016.
- 112 Jia-Long Wen, Ling-Ping Xiao, Yong-Chang Sun, Shao-Ni Sun, Fu Xu, Run-Cang Sun, Xun-Li Zhang, Carbohydrate, Comparative study of alkali-soluble hemicelluloses isolated from bamboo (*Bambusa rigida*) *Carbohydrate Research*, **346** 111–120, 2011.
- 113 K. Kuroda, H. Kunimura, Y. Fukaya, H. Ohno, ¹H NMR analysis of cellulose dissolved in non-deuterated ionic liquids, *Cellulose*, **21**, 2199-2206, 2014.
- 114 A. Shrotri, L. K. Lambert, A. Tanksale, J. Beltramini. Mechanical depolymerisation of acidulated cellulose: understanding the solubility of high molecular weight oligomers, *Green Chemistry*, **15**, 2761-2768, 2013.
- 115 H. Sugiyama, K. Hisamichi, T. Usui, K. Sakai, J.-i. Ishiyama. A study of the conformation of β -1,4-linked glucose oligomers, cellobiose to cellohexaose, in solution, *Journal of Molecular Structure*, **556**, 173–177, 2000.
- 116 L. M. Aguilera-Sáez, F. M. Arrabal-Campos, A.J. Callejón-Ferre, M. D. Suárez Medina, I. Fernández. Use of multivariate NMR analysis in the content prediction of hemicellulose, cellulose and lignin in greenhouse crop residues, *Phytochemistry*, **158**, 110-119, 2019.
- 117 F. Jiang, J. L. Dallas, B. K. Ahn, Y. L. Hsieh, 1D and 2D NMR of nanocellulose in aqueous colloidal suspensions, *Carbohydrate Polymers*, **110**, 360-366, 2014
- 118 S. Requejo Leal, Degradación química de madera y PET reciclado y su aplicación en la síntesis de resinas poliéster, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2011.
- 119 M. Mattonai, D. Pawcenis, S. Seppia, J. Łojewska, and E. Ribechini, Effect of ball-milling on crystallinity index, degree of polymerization and thermal stability of cellulose, *Bioresource Technology*, **270**, 270-277, 2018.

-
- 120 J. C. C. S, N. George, S. K. Narayanankutty, Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from Arecanut Husk fibre, *Carbohydrate Polymers*, **142**, 158-166, 2016
- 121 C. Xu, S. Zhu, C. Xing, D. Li, N. Zhu, H. Zhou, Isolation and properties of cellulose nanofibrils from coconut palm petioles by different mechanical process, *Journal Pone*, **10**, 1–11, 2015.
- 122 U. P. Agarwal, S. A. Ralph, C. Baez, R. S. Reiner, and S. P. Verrill, Effect of sample moisture content on XRD-estimated cellulose crystallinity index and crystallite size, *Cellulose*, **24**, 1971–1984, 2017.
- 123 N. Abidi, M. Manike, X-ray diffraction and FTIR investigations of cellulose deposition during cotton fiber development, *Textile Research Journal*, **88**, 2-12, 2017.
- 124 S. Mueller, C. Weder, E. J. Foster, Advances Isolation of cellulose nanocrystals from pseudostems of banana plants, *RSC Advances*, **4**, 907–915, 2014.
- 125 J. Velásquez Cock, C. Castro, P. Gañan, M. Osorio, J. L. Pataux, A. Serpa, Influence of the maturation time on the physico-chemical properties of nanocellulose and associated constituents isolated from pseudostems of banana plant c.v. Valery, *Industrial Crops and Products*, **83**, 551-560, 2016.
- 126 E. K. Silviya, G. Unnikrishnan, S. Varghese, J. T. Guthrie, Thermal and mechanical characterization of EVA/Banana fiber-derived cellulose composites, *Journal of Applied Polymer Science*, **125**, 786-792, 2012.
- 127 Xu, C. Liu, K. Kanga, Z. Zhenga, S. Wang, Z. Tang, W. Yanga, Isolation of nanocrystalline cellulose from rice straw and preparation of its biocomposites with chitosan: Physicochemical characterization and evaluation of interfacial compatibility, *Composites Science and Technology*, **154**, 8-17, 2017.
- 128 P. Memmott, D. J. Martin, Isolation of cellulose nanofibrils from *Triodia pungens* via different mechanical methods, *Cellulose*, **22**, 2483–2498, 2015.
- 129 N. Sunsandee, P. Ramakul, U. Pancharoen, N. Leepipatpiboon, Enantioseparation of (S)-amlodipine from pharmaceutical industry wastewater by stripping phase recovery via HFSLM: Polarity of diluent and membrane

-
- stability investigation, *Separation and Purification Technology*, **116**, 405–414, 2013
- 130 M. N. Gupta, R. Batra, R. Tyagi, A. Sharma, Polarity Index: The guiding solvent parameter for enzyme stability in aqueous-organic cosolvent mixtures, *Biotechnology Progress*, **13**, 284–288, 1997.
- 131 P. Zugenmaier, Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers, *Progress in Polymer Science*, **26**, 1341–1417, 2001.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.