



## **UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES**

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales  
Departamento de Química Orgánica

### **Componentes de la biomasa para la síntesis de nuevos materiales poliméricos**

Tesis presentada para optar al título de  
Doctor de la Universidad de Buenos Aires  
Área Química Orgánica

**Carlos Alejandro Rodríguez Ramírez**

<b>Directora de tesis:</b>	Dra. Norma Beatriz D'Accorso
<b>Directora Adjunta:</b>	Dra. Nancy Lis García de Rodríguez
<b>Consejero de Estudios:</b>	Dr. Jorge Palermo
<b>Lugar de Trabajo:</b>	CIHIDECAR, Departamento de Química Orgánica, FCEyN, UBA.

Buenos Aires, 2023



## **"Componentes de la biomasa para la síntesis de nuevos materiales poliméricos"**

La economía circular es la estrategia que actualmente se utiliza en la industria manufacturera para promover la sostenibilidad de sus productos. Este concepto postula que el valor de los productos, materiales y recursos debe mantenerse el mayor tiempo posible, reduciendo la generación de residuos y reutilizando para cerrar el ciclo. En Argentina, la caña Tacuara es una especie de bambú invasora de rápido crecimiento y sin gran valor comercial que es una fuente biopolímeros como lo son la celulosa, hemicelulosa y lignina. La producción de nuevos polímeros y materiales compuestos a partir de estos compuestos es el eje principal del presente trabajo.

En el primer enfoque, preparamos nanofibras de celulosa cuya superficie se modificó covalentemente para cambiar su hidrofilia. Estos nuevos materiales se utilizaron como nanocargas en una matriz de ácido poliláctico, que permiten la preparación de películas biodegradables flexibles que evitan la formación de agregados y presentan una estabilidad térmica mejorada. Las pruebas mecánicas realizadas en el material resultante mostraron un efecto plastificante.

Las hemicelulosas fueron empleadas para la síntesis de redes interpenetradas para ser usadas como captadores de colorantes contaminantes en efluentes acuosos. Por otro lado, esta fracción lignocelulósica fue modificada químicamente, empleando una reacción ambientalmente amigable como la cicloadición 1,3-dipolar. La reacción fue catalizada por cobre (I), se utilizó un derivado de azida hemicelulosas como dipolo y diferentes alquinos terminales (derivados alifáticos, aromáticos y heterocíclicos) como dipolarófilos. Estos demostraron la versatilidad y reproducibilidad de la reacción.

Posteriormente, esta metodología se utilizó en la derivatización de la lignina con el objetivo de incorporarla a matrices de alcohol polivinílico que se aplicaron en la remoción de contaminantes residuales. Finalmente, se sintetizaron copolímeros de productos de degradación de lignina con derivados de carbohidratos que dieron lugar a productos anfífilos.

**Palabras clave:** Celulosa, Hemicelulosas, Lignina, Caña Tacuara

## **"Biomass components for the synthesis of new polymer materials"**

Circular economy is the strategy being used in the manufacturing industry to promote the sustainability of their product. This concept postulates that the value of products, materials and resources should be maintained for as long as possible, reducing waste generation and reusing to close the cycle. In Argentina, the Tacuara cane is a fast-growing invasive bamboo species with no great commercial value, which is an interesting source of cellulose, hemicellulose and lignin. The production of new polymers and composite materials from these compounds is the main of this present work.

In the first approach, we prepared nanofibers of cellulose whose surface was covalently modified to change their hydrophilicity. These new materials were used as nanofillers in a polylactic acid matrix, which enable the preparation of flexible biodegradable films that avoided the formation of aggregates and presented improved thermal stability. Mechanical tests performed on the resulting material showed also a plasticizing effect.

Then, the hemicelluloses fractions were employed for the synthesis of interpenetrated networks and with the application as capturing agents of dyes that are pollutants in aqueous effluents. Likewise, they were chemically modified, applying an environmentally friendly reaction as the 1,3-dipolar cycloaddition. The reaction was catalyzed by copper (I), azide hemicelluloses derivative was used like a dipole and different terminal alkynes (aliphatic, aromatic and heterocyclic derivatives) as dipolarophiles. These proved the versatility and reproducibility of the reaction.

Subsequently, this methodology was used in the derivatization of lignin with the aim of incorporating it into polyvinyl alcohol matrixes which were applied in the removal of residual contaminants. Finally, copolymers from lignin degradation products with carbohydrate derivatives were synthesized which led to amphiphilic products.

**Keywords:** Cellulose, Hemicelluloses, Lignin, Tacuara Cane.





*A mi madre Marina, a mis hermanos  
Mayrela y Víctor, y a mi sobrino  
Emanuel gracias por confirmar en  
mí y apoyarme en todo momento a  
pesar de las distancia.*



***“La felicidad es consecuencia  
de un esfuerzo personal.  
Luchas para conseguirla, la  
trabajas, insistes en  
encontrarla y hasta viajas  
por el mundo buscándola”***

*Elizabeth Gilbert*



## *Agradecimientos*

En estas líneas quiero expresar mi entera gratitud a todas esas personas que la vida me ha puesto en este camino, apoyándome en todos mis tropiezos que me hicieron crecer como profesional y como persona.

A mi madre Marina, gracias por romper esas barreras e inculcarme la excelencia y el amor a lo que hago. Creo que solo quería que hiciera un post-grado y creo que me pase. Te Amo má.

A mi hermanos Mayrela y Victor, que nunca dudaron en mí y me alentaron a seguir con mis sueños

A mi familia, mi abuelo, tíos y primos que estuvieron siempre atentos desde la distancia. A Damir, Mile y Juli por su apoyo en todo momento.

A la Dra. Norma D'Accorso, por abrirme las puertas de su laboratorio. Por creer en mí. Gracias por esos consejos y abrigarme como un hijo más. Gracias por estar atenta en todo momento a que nada me faltara.

A la Dra Nancy Lis Garcia, creo que no existen palabras para expresar el enorme agradecimiento y cariño que te tengo. No dudaste en mi ni un segundo me protegiste y estuviste atenta haciéndome parte de tu familia. Gracias por la risas y tus cuentos que siempre lograban que el laboratorio alivianando problemas del día a día.

A la Dra. Mirta Fascio. Mir mil gracias por todo. Por escucharme y por ayudarme. Por estar atenta siempre. Gracias por el tiempo que me brindaste enseñándome química orgánica. Gracias porque estuviste allí pendiente de todo.

A la Dra. Verónica Manzano, gracias por las risas, por los consejos, por enseñarme a ser constante y perseverante a pesar de las circunstancias.

A mis compañeros. Los nuevos y viejos miembros del L5, Custo, Mario, Joy, Leti, Romi, Gaby, Mar, Laurita Manzano, Laura, Nico S, Nico C, Esteban, Fabian. Tropezarlos en esta historia de vida fue increíble, mil gracias por las charlas, las reuniones, los almuerzos, por las tardes de comida hicieron divertido esta etapa de mi vida. Gracias, chicos.

A mi país Venezuela por las oportunidades que me brindo de gozar de una educación pública que me permitió llegar hasta acá.

A este hermoso país Argentina y su gente que me permitieron vivir experiencias trascendentales. Por darme la oportunidad de conocer una cultura y unos paisajes inigualable. Gracias Totales.

Al CONICET por la beca otorgada para la realización de este estudio doctoral, sin el cual no hubiera sido posible mi traslado a estas tierras argentinas.

A la UBA por la oportunidad de estudiar en sus aulas y por permitirme desarrollar este trabajo de tesis dentro de sus instalaciones.

Al Departamento de Química Orgánica – UBA por haberme brindado la infraestructura necesaria para el desarrollo de esta tesis.

A los docentes que componen el DQO, gracias por formarme, tener profesores de tan alto nivel. Fue un gran honor.

Al UMYMFOR por los espectros de RMN.

A Martin Luong, gracias, amigo profesionales como tu pocos, tus observaciones y recomendaciones son parte de esta tesis.

A las secretarias Nancy y Micaela por la buena y rápida resolución de todos los trámites administrativos. A Sergio y Gabriela por su ayuda y buena predisposición para buscar reactivos y solventes cuando los necesité. A Mavel por las charlas y las risas de las mañanas.

A la Dra Silvia Goyanes y la Dra Laura Ribba abrirme las puertas al mundo del electroestirado.

A los compañeros de docencia y del departamento DQO Cris, Guidmar, Carmen, Diani Ro, Mati, Pablo, Laura, Ceci, Agus, Yulieth y Romi gracias por esas charlas en los pasillos que hicieron más ameno este proceso

A Ro y Belu gracias por estar allí y conectar y ser parte de este proceso.

A Nazareno y Luciano del ITPN por los TGA y ensayos mecánicos.

A Roxana y Hernán del INTI por su siempre buena predisposición y atención al ayudarme en las determinaciones residuales de cobre.

A Karen y Olga mis hermanas adoptivas, es loco como el destino nos llevó a conocernos en Venezuela y coincidir en este lindo país. Gracias por todo, por estar en las buenas y en las malas por los consejos por las risas, por los llantos se les quiere un montón.

A Nexxys gracias por tu amistad incondicional, por las largas y divertidas charlas. Iniciamos este viaje juntos y logramos este objetivo.

A Agus, expresarte lo importante que fuiste y has sido en todo este tiempo es imposible. Gracias por creer en mí, por apoyarme y sobre todo por entenderme. Por no dejarme caer en los momentos más difíciles. T.A.

Al grupo de Benito House, Jonatha, Frayi, Albert, Diego, Evert, Fresia, Hernan, Leonar, Lynn, Mariale, Michi, Said Yesica, Mile, Karen, Kaiser, son parte de mi familia acá, cada fiesta, reunión, charla, risa hicieron que este camino fuera divertido. Gracias por siempre estar allí por brindarme una sonrisa en los momentos más duros.

A Luci y Siria gracias por estar siempre allí, en cada momento bueno o malo. Por cada risa y cada tristeza, por cada café y/o cigarro que sirvieron de excusa para reunirnos y tener conversaciones eternas. PD. Casi se me olvida lulu.

A Astrid, negrita mil gracias por estar allí siempre, por las charlas, por el apoyo (desde el 2008) y por alimentarme cuando te visitaba en tu labo. Se que eso los preparaba Cali.

A mis amigos After Office Yeral, Dari, Liz, Vivi, Oriel, Luis Miguel, Samu, Vicente, Betzi por cada risa embriagada de recuerdos de nuestros momentos en la Uni o en el trabajo en Venezuela acompañados de un plato típico. Esas aventuras, risas y cuentos son inolvidables.

A los chicos de Física Ali, David, Oswal, lulu, Aye, Francesco, Nico, Dario y Fede gracias por la buena onda, por las charlas y por las ayudas brindadas.

A los chicos del L13, Agus, Walter, Eva y Luisana por esas charlas amenas con torta incluida que me permitieron tomar un respiro.

A la gente del ITBA, María Inés, Ezequiel, Ale, Gema y Lau, iniciar este camino de la docencia con uds fue genial. Gracias por esas charlas y buenas vibras que siempre me dieron.

Gracias totales...





## *Lista de Abreviaturas y Acrónimos*

---

°	Ángulo de contacto.
°C	Grados celcius.
<sup>1</sup> H-RMN	Resonancia Magnética Nuclear protonica
Am	Acrilamida
APS	Persulfato de amonio.
BIS	<i>N,N</i> -metilenbisacrilamida
BT	Bentonica
C <sub>e</sub>	Concentración de equilibrio del adsorbato en fase fluida.
CNC	Nanocristales de celulosa.
CNF	Nanofibras de celulosa.
CuAAC	cicloaddición dipolar 1,3 de azidas y alquinos.
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida.
DMSO	Dimetilsulfoxido.
DS	Grado de sustitución.
DSC	Calorimetría de Barrido Diferencial.
FTIR-ATR	Espectroscopía de Infrarrojo con Reflectancia total atenuada.
G	Guayacilo.
GGM	Galactoglucomananos.
H	Hidroxifenilo.
HC	Hemicelulosas
HPAEC	Cromatografía de intercambio iónico
P	
HSQC	Heteronuclear cuántica simple
INBAR	International Bamboo and Rattan
J	Contante de acoplamiento.
m	metros

MB	Azul de metilo
Mn	Peso Molecular medio numérico
mN	miliNewtons
MR	Rojo de metilo.
Mw	Peso Molecular medio másico.
NC	Nanocelulosa
nm	nanómetro.
nm	Nanometro
ODS	Objetivos y metas de desarrollo sostenible
PDI	Polidispersidad.
PFO	Modelo cinetico de pseudo-primer orden.
PLA	Ácido Poliláctico.
PLA1Bz	Ácido Poliláctico benzoilado.
ppm.	Parter por millon.
psi	pounds-force per square inch
PSO	Modelo Cinetico de pseudo-segundo orden.
PVA	Polivinil alcohol
PVC	Policloruro de Vinilo.
q <sub>e</sub>	Cantidad de adsorbato que puede ser adsorbido por el adsorbente.
q <sub>max</sub>	Cantidad máx de adsorbato que puede ser adsorbido.
Rh B	Rodamina B
S	Siringilo.
s.s	Solución saturada.
SEM	Microscopia electrónica de Barrido.
Semi-IPN	Semi-interpenetradas.
Tc	Temperatura de cristalización
TEMED	<i>N,N,N',N'</i> -tetrametiletildiamina
TEMPO	2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-iloxilo
Tg	Temperatura de transición vitrea.
TGA	Análisis TErmo gravimétrico.

$T_m$	Temperatura de fusión.
TSA	Ácido p-toluensulfónico.
$X_c$	Grado de cristalinidad .
$\delta$	delta
$\Delta H$	delta entalpía.

# Índice

<b>Capítulo I: Introducción</b>	1
1.1. Generalidades	1
1.2. Objetivos y metas de desarrollo sostenible.	2
1.3. El Bambú o cañas.	4
1.4. La economía circular y la bioeconomía: Camino hacia la sostenibilidad.	6
1.5. Biorrefinería de materiales lignocelulósicos.	8
1.6. Celulosa.	9
1.6.1. Nanocelulosa (NC) y su producción.	11
1.6.2. Nanocristales de Celulosa.	13
1.6.3. Nanofibrilas de Celulosa.	13
1.6.4. Métodos de obtención de Nanofibras de celulosa.	14
1.7. Hemicelulosas.	16
1.8. Ligninas	18
1.9. Objetivo General	21
1.10. Objetivos Específicos.	21
<b>Referencias</b>	23
 <b>Capítulo II: Celulosa.</b>	 26
<b>Parte I: Obtención de nanofibras de celulosa</b>	
2.1. Extracción de Celulosa de la caña.	29
2.2. Análisis visual del proceso de extracción de la celulosa.	29
2.3. Estudios del efecto de la extracción en la morfología de la celulosa	30
2.4. Análisis del proceso de extracción mediante espectroscopía infrarrojo	31
2.5. Aislamiento de las nanofibrillas de celulosa (CNF).	33
2.5.1. Análisis morfológico de las CNF mediante microscopía electrónica.	33
2.5.2. Análisis de la cristalinidad de las CNF mediante Difracción de Rayos X.	34
2.5.3. Análisis termogravimétrico de las CNF.	35

<b>Parte II. Modificación química de las CNF.</b>	38
2.1. Modificación de las nanopartículas de celulosa	40
2.7. Caracterización de las nanopartículas de celulosa modificadas.	41
2.7.1. Análisis espectroscópico de las CNF modificadas.	41
2.7.2. Análisis térmico de las nanopartículas modificadas.	43
2.7.3. Efecto de la modificación de las CNF en la difracción de Rayos X.	48
<b>Parte III. Desarrollo de nanobiocompuestos</b>	49
2.8. Análisis de los bionanocompuestos.	50
2.8.1 Efecto de la modificación de las CNF en las propiedades térmicas de los films de PLA.	50
2.8.2. Efecto de la modificación de las CNF en las propiedades mecánicas de los films de PLA.	53
2.8.3. Efecto de la modificación de las CNF en la energía superficial de los films de PLA.	56
2.8.4. Análisis visual y microscópico de los bionanocompuestos.	59
<b>2.9. Conclusiones</b>	61
<b>Referencias</b>	62
 <b>Capítulo III. Hemicelulosas</b>	66
 <b>Parte I: Extracción y Caracterización de Hemicelulosas</b>	69
3.1. Análisis espectroscópicos de las hemicelulosas	69
3.2. Análisis térmico de las hemicelulosas	72
3.3. Análisis cromatográfico de azúcares neutros.	73
 <b>Parte II: Redes semi-interpenetradas: Síntesis, caracterización y aplicación en la remoción de colorantes.</b>	75
3.4. Síntesis y caracterización espectroscópica de las redes semi-interpenetradas.	76
3.5. Análisis espectroscópico de las redes semi-interpenetradas.	79
3.6. Análisis térmico de las redes interpenetradas.	82
3.7. Morfología de las redes.	83
3.8. Ensayos de capacidad de hinchamiento en agua.	84
3.9. Ensayos de adsorción de colorantes	85
3.10. Regeneración y reutilización	94

<b>Parte III: Modificaciones de hemicelulosas mediante reacciones “click”.</b>	96
3.11. Síntesis de derivados de hemicelulosas <i>via</i> reacciones “click	98
3.12. Seguimiento de la modificación de HC por espectroscopía.	100
3.13. Análisis cromatográfico de azúcares neutros.	105
3.14. Análisis térmico de las hemicelulosas modificadas <i>via</i> reacciones click.	107
<b>3.15. Conclusión.</b>	109
<b>Referencias</b>	111
 <b>Capítulo IV. Lignina</b>	116
<b>Parte I: Extracción y Caracterización de lignina</b>	118
4.1. Análisis espectroscópicos de las ligninas extraídas de la caña Tacuara	119
4.2. Análisis Termogravimétrico de las ligninas.	124
<b>Parte II: Modificación de ligninas vía reacciones “click”</b>	126
4.3. Análisis espectroscópico de las ligninas modificadas	128
4.4. Efecto de la modificación química en la estabilidad térmica de las ligninas.	134
<b>Parte III: Desarrollo de nanofibras compuestas</b>	136
4.5. Análisis morfológico de las mallas obtenidas por electroestirado.	138
4.6. Efecto de la adición de lignina y ligninas modificadas en la estabilidad térmica de las mallas de PVA.	139
4.7. Estudios de adsorción de fármacos.	141
<b>Parte IV: Síntesis de glicopolímeros</b>	145
4.8. Síntesis y caracterización espectroscópica de monómeros	147
4.9. Síntesis y caracterización de polímeros.	152
4.10. Síntesis de los Copolímeros.	156
4.11. Análisis de ángulo de contacto.	160
4.12. Análisis de Rayos X.	160
4.13. Análisis térmico de los polímeros.	161
4.14. Desprotección de los polímeros sintetizados.	163
4.15. Modificación de la lignina.	166

<b>4.15. Conclusión</b>	167
<b>Referencias</b>	170
<b>Capítulo V. Técnicas Experimentales</b>	174
5.1. Instrumentos y métodos generales	174
<b>Referencias</b>	205
<b>Anexos</b>	207
<b>Resumen Extendido</b>	209



---

C A P Í T U L O I  
I N T R O D U C C I Ó N

---

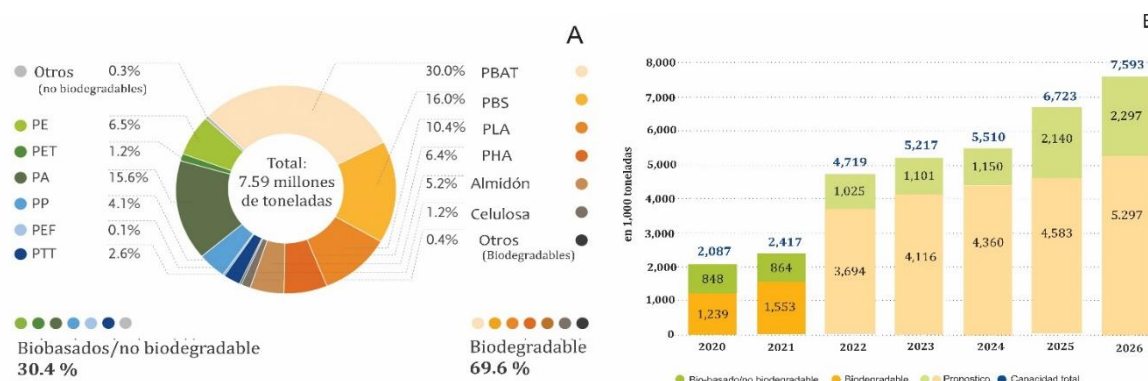
## Capítulo I: *Introducción*

### 1.1. Generalidades

Las innovaciones en tecnologías y estrategias de polimerización hacen posible la producción de polímeros versátiles con propiedades que se pueden ajustar a las necesidades actuales, dando como resultado nuevos materiales con extensas aplicaciones. Así mismo, el desarrollo de polímeros con características variables como rigidez, transparencia, conductividad, impermeabilidad y estabilidad hacen que estos materiales posean una alta demanda. Algunas de sus aplicaciones indispensables e irremplazables incluyen: polímeros con fibras de alta resistencia, materiales de construcción, recubrimientos, adhesivos, materiales de empaque, microelectrónica y materiales novedosos para aplicaciones biomédicas. Este hecho genera una alta dependencia de nuevos polímeros en función de satisfacer las necesidades del ser humano para incrementar su calidad de vida.

Sin embargo, los paradigmas actuales para la producción y eliminación de polímeros son insostenibles. En las últimas décadas, cada vez más desechos plásticos se han inyectado y acumulado en los ecosistemas terrestres, marinos y atmosféricos, lo que lleva al deterioro visible del medio ambiente<sup>1</sup>. Es por ello, que en la actualidad los esfuerzos están abocados a la producción y uso de materiales provenientes de la biomasa renovable. La creciente demanda de plásticos biodegradables (p. ej., celulosa, almidón, ácido poliláctico (PLA), alginatos y otros polímeros sintéticos) ha estimulado en gran medida la capacidad de producción mundial de polímeros biobasados (superó los 1,22 millones de toneladas en 2020), aumentado en el 2020 más del 40 % comparado con la producción del 2017 (**Fig. 1.1A**)<sup>2</sup>. Este crecimiento ha permitido mitigar eficazmente los problemas globales de residuos plásticos<sup>3</sup>, así como, estimular la investigación en el desarrollo de sustitutos ecológicos adecuados para la construcción de materiales sostenibles que fomenten la promoción de los polímeros biobasados biodegradables.

Por otro lado, el aumento de la conciencia ambiental generada por la población ha repercutido en el crecimiento de las capacidades de fabricación de polímeros biodegradables. Se estima que para en el año 2026 exista un aumento en la producción de polímeros biodegradables (1.80 millones de toneladas) que permitirían satisfacer las demandas de la sociedad moderna (**Figura 1.1B**)<sup>2</sup>.



**Figura 1.1.** Producción global de plásticos biodegradables. **A.** Perspectivas para los diferentes materiales biodegradables y no biodegradables para el 2026. **B.** Perspectivas de crecimiento productivos de plásticos biodegradables 2021-2026<sup>2</sup>

## 1.2. Objetivos y metas de desarrollo sostenible.

En el año 2015, la Organización de Naciones Unidas (ONU) puso en marcha los objetivos de desarrollo sostenible o también conocidos como Objetivos Globales. Este plan no es más que un llamado de atención universal a la acción para poner fin a la pobreza, así como el desarrollo de estrategias que protejan al planeta garantizando la paz y prosperidad de las personas para el 2030.

Los objetivos de desarrollo sostenible (ODS) son diecisiete (**Figura 1.2**), que consiste en un sistema integrado, donde la intervención de cada uno de ellos afectará los resultados de otras. El desarrollo de estos objetivos busca equilibrar la sostenibilidad social económica y medio ambiental. Hoy en día, a pesar de los esfuerzos generados para el desarrollo de estos objetivos, la acción para cumplirlos aún no avanza a la velocidad o escala requerida. En tal sentido, en los años 2020 se necesita marcar el

comienzo de una década de acción y extremar los esfuerzos para poder cumplir dichos objetivos en los años posteriores<sup>4</sup>.



**Figura 1.2.** Objetivos de desarrollo sostenible<sup>4</sup>.

Una de las oportunidades observadas en la Argentina en el desarrollo de los ODS, es la profundización en la investigación en el uso del bambú. Su rápido crecimiento y aplicabilidad la hace un candidato ideal para el cumplimiento de algunos ODS como:

- **Erradicación de la pobreza (ODS 1):** teniendo en cuenta que el bambú crece fácil y rápidamente, principalmente en las comunidades más pobres de la franja subtropical. Esta planta puede ser usada para ser comercializada en la elaboración de muebles, casas, usos tecnológicos entre otros, que den como resultado la generación de puestos de trabajo en toda la línea productiva.
- **Energía asequible y limpia (ODS 7):** el bambú es parte de la biomasa renovable, su aprovechamiento ha permitido la generación de nuevos materiales reduciendo el consumo de compuestos y materiales provenientes del petróleo.
- **Ciudades y comunidades sostenibles (ODS 11):** el bambú suministra empleo y materiales de construcción a millones de hogares en todo el mundo logrando

obtener productos pueden producir una huella de carbono baja o incluso negativa a lo largo de su ciclo de vida.

- **Consumo y producción sostenible (ODS 12):** el bambú es un excelente recurso renovable y, a menudo, se utiliza como una alternativa de crecimiento rápido a la madera. Aunque taxonómicamente el bambú es una “hierba”, algunas especies de bambú crecen más de un metro por día y maduran rápidamente, volviéndose gruesas y parecidas a la madera en un número reducido de años. Por otro parte, esta planta es muy versátil: tiene miles de usos documentados y puede reemplazar materiales con altas emisiones de carbono, como PVC, acero y concreto. Esto reduce la presión sobre el uso de los recursos forestales maderables.
- **Cambio climático (ODS 13):** el aprovechamiento de las capacidades del bambú hace posible el remplazo de materiales provenientes del petróleo, y como consecuencia una disminución en la generación de residuos y productos contaminantes al medio ambiente.
- **La vida en la tierra (ODS 15):** el bambú juega un papel clave en la conservación de la biodiversidad y la restauración de los suelos degradados. Además, estas especies son parte clave en los paisajes diversos biológicamente donde crecen muchas especies de mamíferos, insectos y hongos, que dependen del bambú para su supervivencia.

Es por ello que todos los países involucrados en la producción, desarrollo y uso del bambú en sus planes de economía verde son considerados como países con desarrollos potenciales de cumplir todos los objetivos planteados por la ODS y esto sugiere grandes inversiones para la investigación y el país.

### 1.3. El Bambú o cañas.

El bambú es un excelente recurso renovable y, a menudo, se utiliza como una alternativa de crecimiento rápido a la madera. Aunque taxonómicamente el bambú es una “hierba”, algunas especies de bambú crecen más de un metro por día y maduran

rápidamente, volviéndose gruesas y parecidas a la madera en un número reducido de años. Según la investigación de INBAR (*International Bamboo and Rattan Organization*), además de ser renovables, los productos de bambú también pueden tener una huella de carbono baja o incluso negativa a lo largo de su ciclo de vida.

El bambú (**Figura 1.3**), es una planta versátil: estas plantas tienen miles de usos documentados y pueden reemplazar materiales con altas emisiones de carbono, como Policloruro de vinilos (PVC), acero y concreto. Esto reduce la presión sobre el uso de los recursos forestales maderables. Cada vez más, se han desarrollado novedosas creaciones útiles en las infraestructuras públicas, incluidas tuberías, viviendas e instalaciones de almacenamiento<sup>5</sup> a partir del bambú.



**Figura 1.3.** Parte basal de las cañas.

La familia *Poaceae* comprende (entre otras) la subfamilia *Bambusoideae*, la cual se encuentra integrada por especies herbáceas y leñosas de la tribu *Bambuseae*. La tribu *Bambuseae* reúne aproximadamente 1300 especies agrupadas en 61 géneros, las cuales se distribuyen en Asia, África, Australia y América. Recientemente se ha concluido el tratamiento taxonómico de los géneros de *Bambuseae* para el Proyecto Flora Argentina donde se trata cada uno de los géneros; sin embargo, la información acerca del cultivo

y la aplicación de sus especies con fines tecnológicos sigue siendo fragmentaria e insuficiente<sup>6</sup>.

En la Argentina también se encuentran representados algunos géneros asiáticos, como *Arundinaria* Michx., *Bambusa* Schreb. *Dendrocalamus* Nees y *Phyllostachys* Siebold & Zucc. (**Figura 1.3**). En el Delta Argentino la especie leñosa llamada por los habitantes de la zona Caña Tacuara pertenece al género *Phyllostachys*, cuya caña corresponde un problema en la zona debido a su calidad de invasora que actualmente su uso está limitado con fines ornamentales<sup>6</sup>. Es por ello que, en los últimos años, la utilización del bambú adquirió mucha relevancia para su aplicación en proyectos arquitectónicos y paisajísticos. Pero sobre todo en nuevos adelantos tecnológicos permitirán desarrollar múltiples aplicaciones.

#### **1.4. La economía circular y la bioeconomía: Camino hacia la sostenibilidad.**

Los productos generados a partir de recursos no renovables tienen una amplia presencia en gran cantidad de productos usados en nuestra vida cotidiana. Estos recursos son limitados, pudiendo llegar a desaparecer en un futuro próximo. La alta demanda de la sociedad de nuevos polímeros y el elevado consumo de los recursos no renovables hace que sea necesaria una estrecha relación entre economía y sustentabilidad. Esta insostenibilidad conduce a una economía global que requiera aproximadamente tres veces los recursos que usamos actualmente.

Los materiales fósiles y los recursos energéticos como el petróleo, el gas y el carbón son la principal razón del calentamiento global. Debido a esta problemática, el desarrollo de nuevos sistemas económicos surge como una necesidad ambiental, cuyo objetivo es desarrollar actividades que conjuguen sostenibilidad ambiental y social de un modo económico y rentable.

Según la Unión Europea, la bioeconomía abarca la producción de recursos biológicos renovables y la conversión de estos recursos, así como distintas corrientes de efluentes o materiales de descarte<sup>7</sup>. La política bioeconómica depende de varios factores cruciales que abarcan: la evolución de nuevas tecnologías, el desarrollo de

nuevos mercados y la competitividad con la economía basada en productos derivados del petróleo. Para conseguir desarrollar este modelo es imprescindible rediseñar los sistemas productivos actuales y su cadena de valor. Además, es indispensable la orientación de estos sistemas desde sus inicios, teniendo en cuenta la reducción al máximo de los consumos utilizados y la conversión de los residuos en subproductos, abriendo así la vía a una utilización integral, renovable y sostenible. Los subproductos y residuos generados en estos sectores pueden ser: transformados para ser empleados nuevamente como productos, energía, o bien procesados para recuperar materias primas mediante una serie de procesos escalonados, que permiten valorar cada fracción, llegando por tanto al residuo cero.

Es importante destacar que las industrias aplican diferentes estrategias para soportar la sostenibilidad de sus manufacturas, siendo actualmente la economía circular una de las más utilizadas. Este modelo se presenta como el espacio económico donde el valor de los productos, materiales y recursos se mantiene en la economía el mayor tiempo posible, y la generación de residuos se minimiza. A través de esta economía, se puede lograr el reintegro de estos al sistema productivo para su reutilización. En otras palabras, esta estrategia permite pasar de un sistema de producción lineal, que consiste en la producción de bienes, su uso, y deshecho de residuos, a una economía circular que pretende cerrar el ciclo de vida de materias primas, productos, residuos y energía (**Figura 1.4**). De esta forma, se reduce la generación de residuos al mínimo y se cierra su ciclo de vida, de modo tal que los residuos no sean vistos como desechos sino como recursos<sup>8,9</sup>.



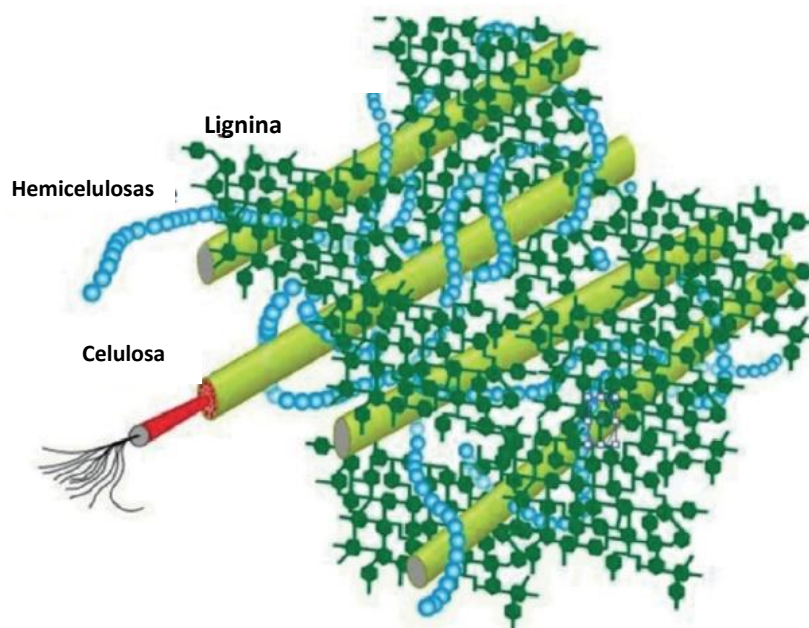
**Figura 1.4.** De una economía lineal a una economía circular.



### 1.5. Biorrefinería de materiales lignocelulósicos.

Desde el punto de vista de la sostenibilidad, el desarrollo de nuevas tecnologías de fabricación basadas en materias primas renovables es fundamental. Entre las muchas fuentes alternativas que se están considerando actualmente, la biomasa lignocelulósica representa una solución sostenible que aporta ventajas económicas. La biomasa lignocelulósica es una de las mayores fuentes de energía renovables del mundo; está compuesta principalmente de tres polímeros: celulosa, hemicelulosa y ligninas junto con pequeñas cantidades de otros componentes lipídicos y minerales (**Figura 1.5**)<sup>10</sup>.

Dependiendo del tipo de biomasa lignocelulósica, las macromoléculas biológicas (celulosa, hemicelulosa y lignina) se organizan en estructuras complejas tridimensionales no uniformes, con composiciones relativas variables. La lignocelulosa ha evolucionado para resistir la degradación y esta robustez proviene de la cristalinidad de la celulosa, la hidrofobicidad de la lignina y la encapsulación de la celulosa por la matriz de lignina-hemicelulosa<sup>11</sup>.

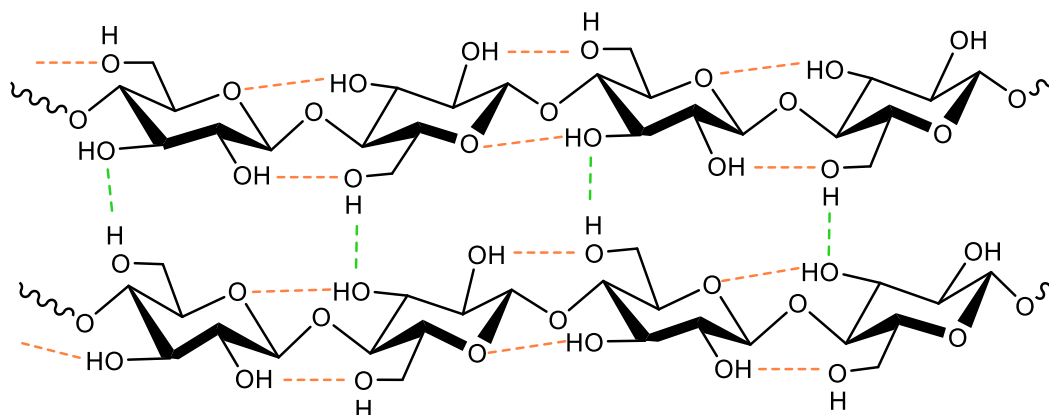


**Figura 1.5.** Los principales componentes y estructura de la lignocelulosa<sup>12</sup>.

La biorrefinería con sus distintos tratamientos físicos y químicos permite el aprovechamiento casi total de la biomasa lignocelulósica que puede ser reutilizada en distintas áreas de eficiencia energética, desarrollo de nanocompuestos, embalaje, biomedicina, cosmética, textil entre otros.

## 1.6. Celulosa

La celulosa es un homopolisacárido lineal compuesto de unidades de D-glucosa unidas entre sí por enlaces  $\beta$ -1,4-glucosídicos<sup>13</sup>. Cada anillo piranósico en la celulosa gira  $180^\circ$  con respecto a la unidad anterior, permitiendo la formación de largas cadenas rectilíneas, estabilizadas por uniones hidrógeno (**Figura 1.6**). La celulosa, puede encontrarse ampliamente en la biomasa renovable, siendo en las plantas superiores el principal componente de refuerzo en la pared celular. Por otro lado, este biopolímero es producido no solo por plantas sino también por hongos, bacterias y en menor grado por tunicados (animales marinos pequeños y sésiles)<sup>14,15</sup>. Dependiendo de la fuente, las cadenas de celulosa tienen un grado de polimerización (DP) de aproximadamente 10000-15000 unidades de glucopiranosas<sup>15,16</sup>.



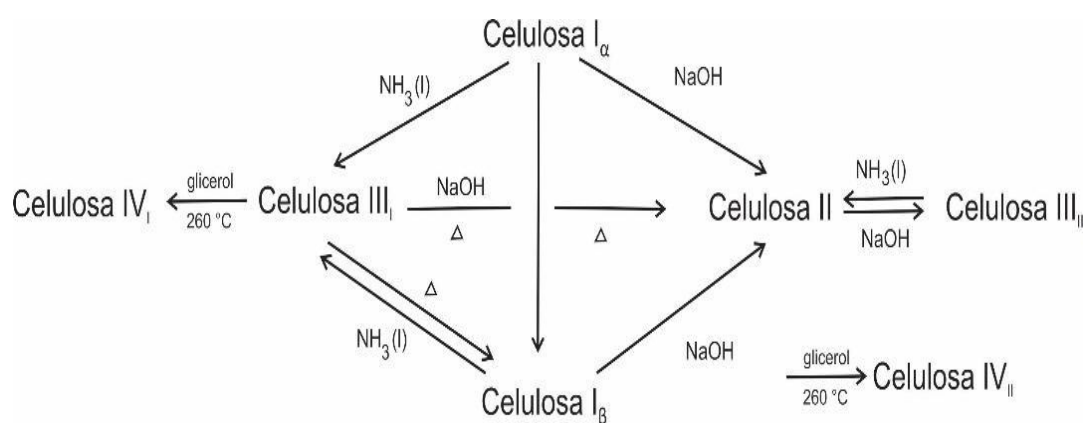
**Figura 1.6.** Interacciones intra- e intermoleculares de uniones hidrógeno en la celulosa.

Cada fibra de celulosa está formada por la unión de fibrillas, que son un haz largo de moléculas en forma de hilo que se encuentran fuertemente empaquetadas y estabilizadas por interacciones intermoleculares del tipo puente hidrógeno (**Figura**

**1.8)**<sup>17</sup>. Cada una de estas fibrillas pueden ser consideradas como una cadena de cristales de celulosa unidos a lo largo del eje de las fibrillas por dominios amorfos. Las zonas que presentan elevada cristalinidad son difíciles de penetrar por disolventes y reactivos. Por el contrario, las zonas relativamente más desordenadas (amorfas) son más accesibles y susceptibles a todas las reacciones químicas<sup>16</sup>.

La orientación molecular y la red de estos enlaces pueden variar dando lugar a varios alomorfos de celulosa, predominando unos u otros en función del origen de la celulosa, y del método de extracción empleado. De esta manera, la celulosa puede existir hasta en seis formas diferentes: I, II, III<sub>I</sub>, III<sub>II</sub>, IV<sub>I</sub> y IV<sub>II</sub> (**Figura 1.7**)<sup>17</sup>, de las cuales tan solo la celulosa I y la celulosa II se encuentran en la naturaleza, mientras que las demás son obtenidas por medio de transformaciones químicas o bien tratamientos térmicos.

La celulosa I, generalmente se encuentra en la naturaleza y es conocida comúnmente como celulosa nativa, se caracteriza principalmente por la disposición paralela de las redes de enlaces hidrógeno. Asimismo, puede presentar dos tipos de estructura cristalina: I<sub>α</sub> e I<sub>β</sub><sup>18</sup>. La celulosa I<sub>α</sub> es producida en mayor proporción por bacterias y algas; mientras que la I<sub>β</sub> es la que predomina en plantas (madera, algodón, caña, etc.). Ambas se diferencian en el empaquetamiento cristalino, la conformación molecular y los enlaces hidrógeno formados en la estructura<sup>19</sup>.



**Figura 1.7.** Transformación de la celulosa en sus polimorfos.

La celulosa tipo I puede transformarse en una disposición antiparalela de la red de enlaces hidrógeno llamada celulosa tipo II mediante una regeneración química o mediante un tratamiento de maceración donde se somete el material celulósico a condiciones cáusticas frías o calientes. Se cree que las técnicas de transformación de la celulosa I a la II mejoran las características fisicoquímicas y el aspecto físico del biopolímero extraído. La transformación de celulosa tipo I en el tipo II es irreversible debido a la alteración de la estructura supramolecular del biopolímero, donde los grupos hidroximetilos del carbono seis de las unidades  $\beta$ -D-glucopiranosicas, sufren cambios de conformación y carecen de un enlace hidrógeno intramolecular a lo largo del eje de la cadena. En la naturaleza, la producción de celulosa tipo II, se puede dar a partir de algunas bacterias como es el caso de la bacteria *Gluconacetobacter xylinum* y por algas de la especie *Halicystis*.

Las formas de celulosa III<sub>I</sub> y III<sub>II</sub> son obtenidas a partir de celulosa I y II, respectivamente, tratando la celulosa nativa con amoníaco líquido (por debajo de -30°C) o con una amina orgánica como por ejemplo etilendiamina, seguida por un lavado con alcohol. Entre estas dos estructuras existen pequeñas diferencias en las dimensiones de las redes cristalinas.

Los tipos de celulosa IV<sub>I</sub> y IV<sub>II</sub> pueden ser obtenidos mediante el calentamiento en glicerol de celulosa III<sub>I</sub> y III<sub>II</sub>, respectivamente.

### 1.6.1. Nanocelulosa (NC) y su producción

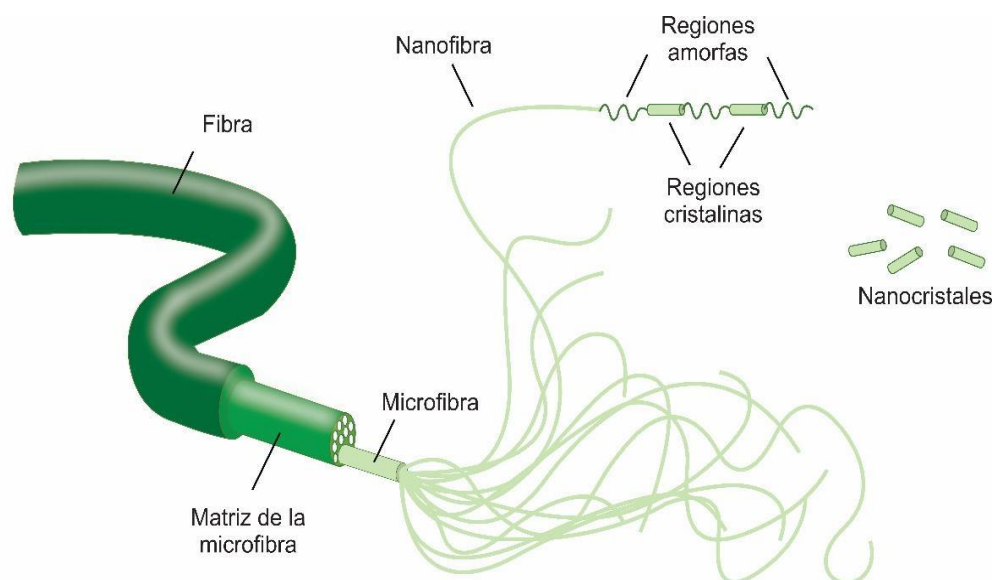
Recientemente, la nanotecnología viene desarrollándose como una ciencia próspera y de rápido crecimiento, que tiene aplicaciones generalizadas en numerosos campos<sup>20,21</sup>. Se basa principalmente en el control del material en dimensiones de aproximadamente, 1-100 nm. Las propiedades fisicoquímicas de los materiales a escala nanométrica son bien conocidos por ser dramáticamente diferentes de los materiales a mayores dimensiones. Es importante resaltar que mientras se reduce el tamaño de los materiales hasta la nanoescala, la superficie disponible aumenta, permitiendo la

inclusión de grupos funcionales en nanomateriales y disposiciones específicas para promover mejoras de sus propiedades físicas y químicas<sup>21,22</sup>.

En términos de la utilización de nanomateriales, varios factores como la polaridad, la solubilidad, la reactividad y el costo deben tenerse en cuenta para sus aplicaciones prácticas<sup>23</sup>. Por tal motivo, los biopolímeros de origen natural han atraído ampliamente atención debido a la mayor conciencia de la disponibilidad, el procesamiento respetuoso con el ambiente, la baja toxicidad y las posibilidades de modificaciones químicas selectivas. Los recursos naturales proporcionan estructuras ingeniosas y fuertes bloques de construcción para establecer los posibles bionanomateriales multifuncionales, que son candidatos sobresalientes y emergentes para sustituir nanomateriales inorgánicos tradicionales.

Las nanocelulosas son materiales avanzados de tamaño nanométrico, al menos en una de sus dimensiones, que actualmente han sido ampliamente investigados debido a sus propiedades únicas, entre las que destacan: baja expansión térmica, robustez mejorada, buenas propiedades mecánicas, ópticas y de barrera a distintos tipos de gases. Además, la incorporación de nanorefuerzos biobasados en otros polímeros como las nanofibras de celulosa ha demostrado ser una estrategia importante para la obtención de nanocompuestos con mejoras en las propiedades mecánicas, propiedades de barrera, propiedades de autorregulación térmica en tejidos, membranas de alta eficiencia de separación, biomedicina y electrónica flexible

La nanocelulosa se puede clasificar en dos subcategorías principales en base a sus dimensiones, funciones, y métodos de preparación, dependiendo principalmente de la fuente celulósica y de las condiciones de procesado. La terminología empleada para estas estructuras es la sigla CNC en inglés (en español NCC) para nanocristales de celulosa (cellulose nanocrystal), mientras que la sigla CNF para la celulosa nanofibriladas (cellulose nanofibers). Las principales diferencias entre CNC y CNF están en la cantidad de regiones amorfas y sus dimensiones como se ve en la **Figura 1.8**.



**Figura 1.8:** Partes en las fibras de celulosa.

### 1.6.2. Nanocristales de Celulosa.

Los nanocristales de celulosa (CNC) (también llamados whiskers de celulosa) se pueden definir como partículas en forma de aguja o varilla, que tiene entre 1 y 10 nm de ancho y varios cientos de nanómetros de largo. Por lo general, los CNCs se extraen utilizando ácido fuerte<sup>24</sup>. La hidrólisis ácida consiste en la destrucción y eliminación de componentes amorfos, quedando sólo segmentos cristalinos. Esto ocurre debido a que el contacto de la fibra con soluciones de ácidos fuertes permite que las regiones amorfas sean fácilmente alcanzadas<sup>25</sup>.

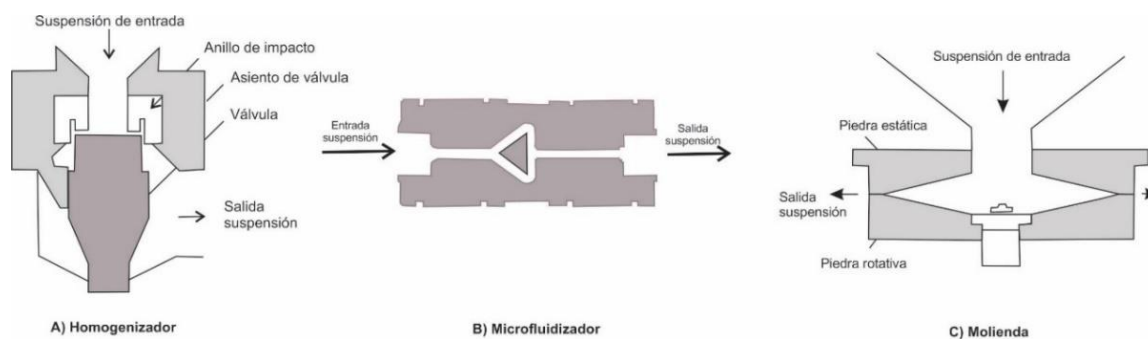
### 1.6.3. Nanofibrilas de Celulosa.

Las nanofibrillas de celulosa (CNF), son nanopartículas de celulosa compuestas por regiones cristalinas y amorfas, cuyas dimensiones oscilan entre 5-50 nm de ancho y varios micrómetros de longitud. Su terminología ha venido evolucionando con el pasar del tiempo. Términos como microfibrillas de celulosa, celulosa nanofibrilada (NFC) se refieren a la CNF que ha sido seleccionada por la comunidad científica como terminología estándar en 2012<sup>26</sup>.

#### 1.6.4. Métodos de obtención de nanofibras de celulosa.

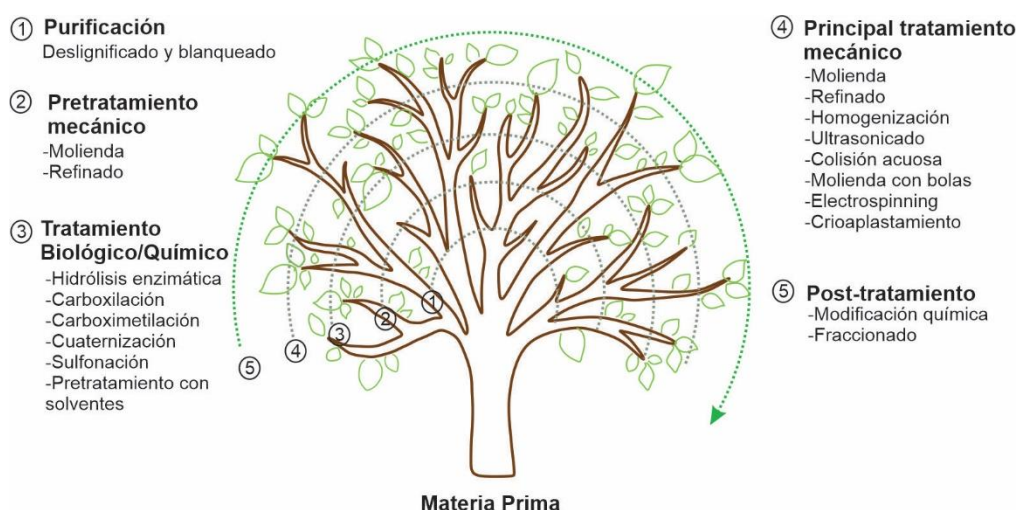
En la década de 1980, los trabajos pioneros de Turbak et al<sup>27</sup>. y Herrick et al<sup>28</sup>. dieron a conocer un nuevo componente de fibras obtenido a partir de un tratamiento mecánico, cuyas dimensiones laterales se encontraban en el rango nanométrico<sup>22</sup>. Para ello, los investigadores sometieron una pulpa de madera blanda a un proceso de homogenización de alta presión (al menos 3000 psi y repitiendo el procedimiento varias veces), que permitieron aislar las redes entrelazadas de las fibras de celulosa a partir de cizallamientos de alta fuerza. Este tratamiento dio como resultado dispersiones en forma de geles compuestas de microfibrillas y nanofibrillas interconectadas de 10-100 nm de diámetro.

Debido al alto consumo de energía asociado al proceso de aislamiento de las CNF<sup>29</sup>, y a su potencial producción y comercialización, se han llevado a cabo investigaciones con el fin de disminuir las necesidades energéticas del aislamiento de CNF. Para ello, estudios proponen pretratamientos específicos o desarrollos de nuevos tratamientos mecánicos. Los procesos más utilizados para inducir altas fuerzas de cizallamiento son: la trituración, la microfluidización y la homogeneización siendo este último el más usado actualmente (**Figura 1.9**). Estas técnicas son eficaces para desfibrilar la fibra de celulosa, siendo asimismo adecuadas para su uso a nivel industrial.



**Figura 1.9:** Procesos convencionales en la producción de CNF.

Actualmente, en la producción de NFC se realizan combinaciones de pretratamientos mecánicos y químicos o bioquímicos (**Figura 1.10**). Trabajos han propuesto refinamientos sucesivos, hidrólisis enzimática, refinamiento de nuevo y finalmente homogeneización<sup>30</sup>, oxidación mediada por (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)oxilo o (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)oxidanilo, comúnmente conocido como TEMPO en combinación con homogeneización<sup>31</sup>, carboximetilación o cuaternización seguida de homogeneización<sup>32</sup>. Además, se han descrito otras tecnologías para la producción de CNF, algunos de ellos son ultrasonidos<sup>33</sup>, crio aplastamiento<sup>34</sup>, molienda usando bolas<sup>20</sup>, electrospinning<sup>35</sup> y extrusión con doble tornillo<sup>36</sup>. Dichas alternativas abren una gran cantidad de procedimientos que conducen a una amplia gama de CNF.



**Figura 1.10.** Procesos para la obtención de CNF.

Finalmente, es importante destacar que la investigación en nanofibras de celulosa, sigue en curso, lo que puede llevar a nuevas aplicaciones y avances en el futuro.

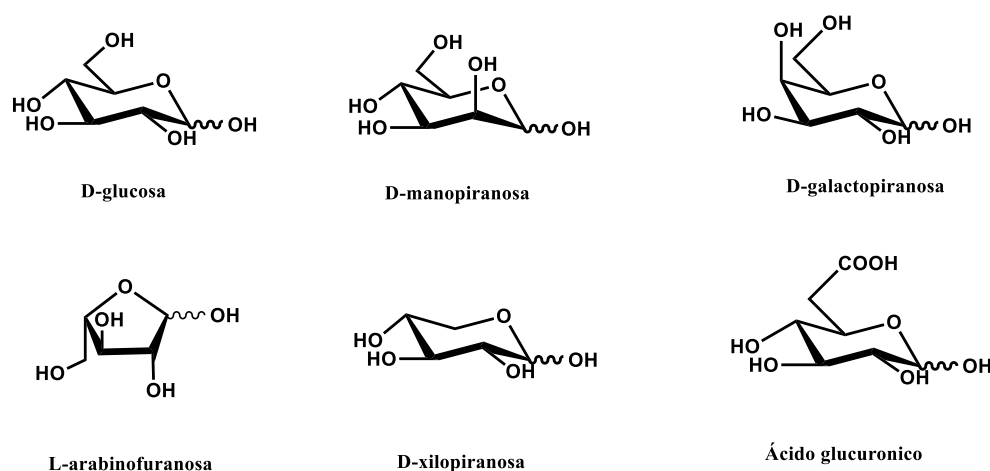
## 1.7. Hemicelulosas

Uno de los polisacáridos proveniente de la biomasa renovable que está siendo estudiado actualmente son las hemicelulosas. Este polímero es uno de los componentes



más abundantes de la biomasa lignocelulósica, no obstante, no es aprovechado debido a su complejidad estructural, que depende de la especie de donde ha sido extraída.

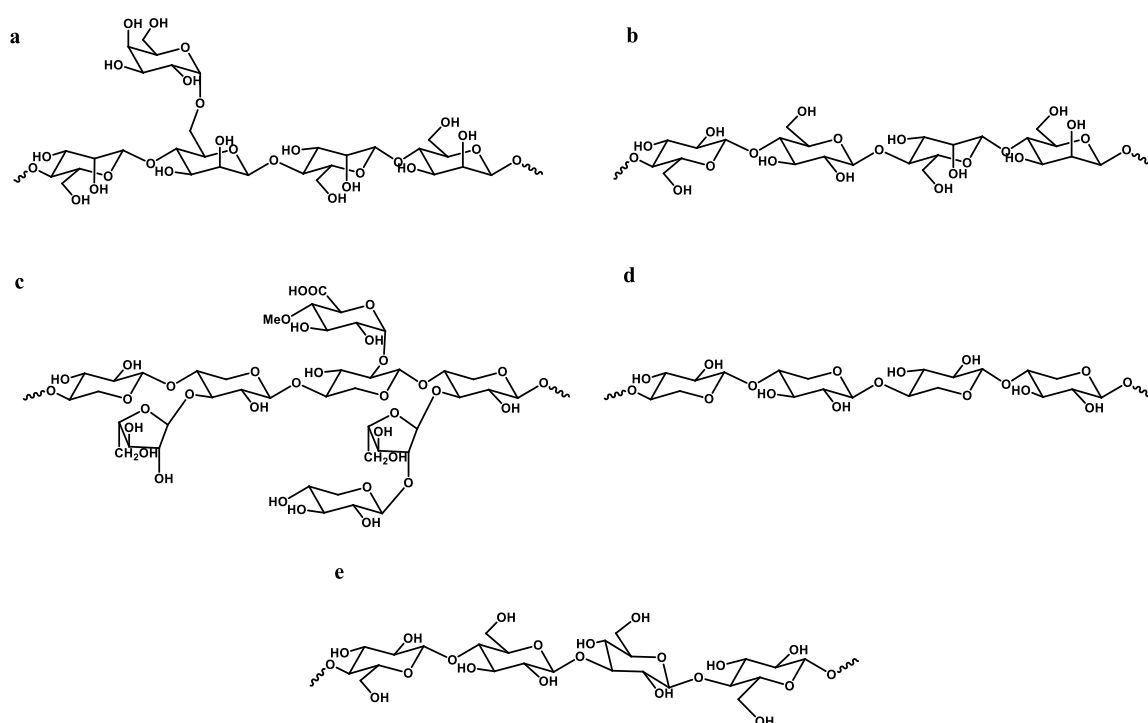
Gran parte de la industria del papel usa las hemicelulosas en fibras a fin de generar beneficios en la resistencia de los productos de papel. Sin embargo, en el proceso de fabricación de pasta Kraft, la mayor parte de las hemicelulosas se degrada en componentes de bajo peso molecular, se disuelve con lignina en el licor negro y luego se quema como combustible o simplemente es desechado. A diferencia de la celulosa, en la que las unidades de monómero son químicamente iguales, las hemicelulosas son un grupo heterogéneo y ramificado de polisacáridos que se componen principalmente de pentosas (xilosa y arabinosa) y unidades de hexosas (glucosa, galactosa, manosa, ramnosa, ácidos glucurónico y galacturónico)(Figura 1.11)<sup>37-39</sup>.



**Figura 1.11.** monosacáridos presentes en la estructura de las hemicelulosas.

La función principal de las hemicelulosas es actuar como agentes de relleno de los espacios entre las celulosas y las ligninas, por lo que las hemicelulosas en las células están asociadas a estas mediante enlaces hidrógeno y fuerzas de van der Waals<sup>40</sup>. En comparación con la celulosa y la lignina, la hemicelulosa exhibe un bajo peso molecular, un grado de polimerización promedio (80-200) y multirramificaciones que dificultan su uso a nivel industrial<sup>38,41</sup>.

La composición química de cada hemicelulosa y la proporción de sus constituyentes dependen de la especie vegetal y la etapa de desarrollo del tejido. Los tipos de hemicelulosa más abundantes se diferencian en la composición de xilosa, manosa, arabinosa, glucosa, ácido galacturónico y otros azúcares que puedan contener (**Figura 1.12**). Dentro de los principales grupos, las hemicelulosas pueden ser clasificadas, como mananos, xiloglucanos,  $\beta$ -glucanos y xilanos, siendo este último el principal componente de la madera dura, predominando en plantas anuales y cereales, constituyendo hasta el 30 % del material de la pared celular<sup>42</sup>.



**Figura 1.12.** Estructuras de algunos tipos de hemicelulosas. a. Galactomanas. b. Glucomannos. c. Glucuronoarabinoxilano. d. Xilanos. e. Glucano.

En la madera blanda, que representa entre el 20 y el 30 % de la madera seca, las hemicelulosas se componen principalmente de galactoglucomananos (GGM)<sup>38,43</sup>. Los GGM están constituidos por una columna vertebral de  $\beta$ -(1-4)-D-manopiranososa que está parcialmente sustituida por unidades de  $\alpha$ -(1-6)-D-galactopiranososa y grupos acetilo<sup>38</sup>. En el caso de la madera dura, el contenido de hemicelulosa está entre el 15 al 30 %, compuesta principalmente de un esqueleto de  $\beta$ -(1-4)-D-xilopiranososa con

sustituyentes en el C-2 de ácido 4-*O*-metil- $\alpha$ -D-glucurónico<sup>44</sup>. Por otro lado, en los tejidos lignificados de las plantas anuales, como el bagazo de la caña de azúcar, los tallos de los cultivos, el contenido de hemicelulosa es de aproximadamente 15 a 25%.

Otras hemicelulosas menos abundantes en la naturaleza como manano, arabinano, galactano, arabinogalactano, ramnogalactano entre otras, generalmente están presentes en las paredes celulares de las plantas como una mezcla compleja. Estas hemicelulosas son abundantes en los tejidos blandos de algunos frutos y menos frecuentes en los tejidos de la madera.

Actualmente las hemicelulosas han ganado una atención significativa en el desarrollo de materiales poliméricos funcionales, debido a sus características distintivas, como el respeto al medio ambiente, la capacidad de renovación y la biodegradabilidad. Estudios recientes se han centrado en el aislamiento, la caracterización estructural y la modificación química de hemicelulosas para el desarrollo de nuevos materiales para ser usados como micelas, liberación de fármacos y emulsiones.

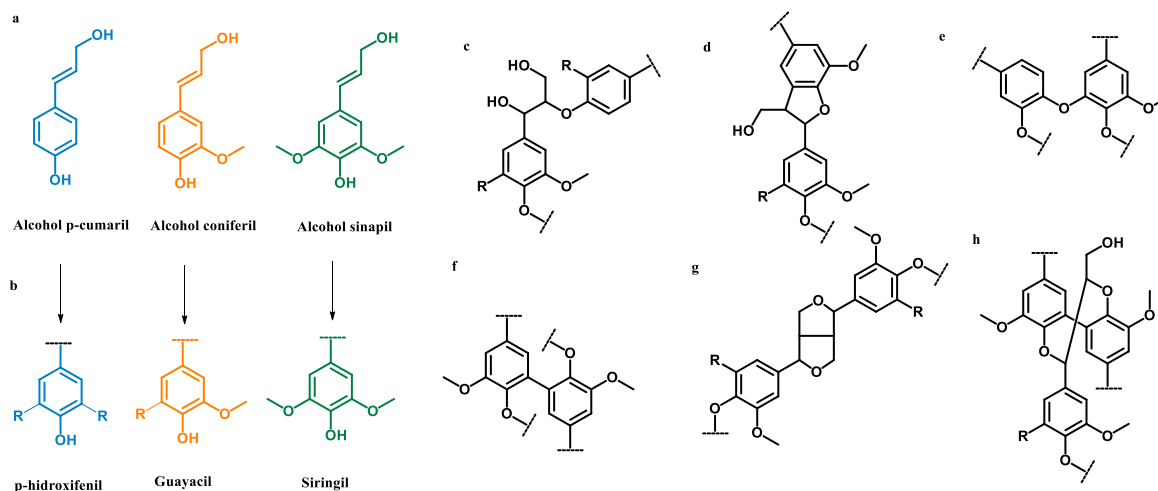
### 1.8. Ligninas

La lignina es uno de los biopolímeros más abundantes en la naturaleza<sup>45</sup>. Este polímero representa aproximadamente el 30 % del carbono orgánico de la biosfera. Biológicamente, la lignina se encuentra principalmente en las paredes celulares de las plantas, jugando un papel determinante en su estructura debido a su resistencia física y durabilidad. Otras funciones de la lignina incluyen la formación de redes vasculares conductoras de agua a través de interacciones hidrofóbicas con los canales vasculares y además cumple la función de protección de la planta de insectos y microorganismos externos.

La lignina es químicamente una red polimérica aleatoria que se compone de grupos fenilpropano. Tres unidades monoméricas incluyen alcohol cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico (**Figura 1.13**). Esas tres unidades monoméricas se someten a un proceso biosintético para formar la estructura polimérica de la lignina. La

polimerización biosintética produce tres tipos de segmentos dentro de la lignina: p-hidroxifenilo (H), guayacilo (G) y siringilo (S)<sup>46</sup>. Diferentes fuentes vegetales producen diversas variedades de lignina al alterar las concentraciones de H, G y S<sup>47</sup>.

Aunque la lignina es el segundo polímero natural más abundante en la tierra, con pocas excepciones, no se usa de manera efectiva como fuente renovable en la industria. En el entorno natural, la mayor parte de la lignina se degrada. En la industria, por el contrario, debido a las dificultades asociadas con el procesamiento de la lignina, generalmente se utiliza como combustible de valor comparativamente bajo. A pesar de los esfuerzos significativos, la lignina no es, por lo tanto, hasta el momento, una materia prima química para la “biorrefinería”, con la excepción de la vainillina (producto que puede obtenerse mediante la extracción de licores de sulfito) en las refineries de pulpa Kraft.



**Figura 1.13.** (a) Precursores monoméricos de lignina (monolignoles) y (b) las unidades estructurales generales correspondientes en la lignina. Los enlaces covalentes más comunes representados en la lignina tipo Guayacil: (c) éter β-arílico (β-O-4') (d) fenilcumarano (β-5' (α-O-4')), (e) bifenilo éter (5-O-4'), (f) bifenilo (5-5'), (g) resinol (β-β' (γ-O-4')), (h) dibenzodioxocina (5'-5''/β-O-4' (α-O-4')).

Se han explorado varios métodos, que incluyen reducción/degradación biológica, termoquímica y catalítica, para convertir la lignina en productos químicos de valor agregado. Sin embargo, la mayor parte de este biopolímero es desechado, o

simplemente usado como combustible para la generación de energía y calor. No obstante, la recuperación de la energía es baja y también se acompaña de la liberación de contaminantes como CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>.

Se han generado estrategias eficaces de utilización de la lignina con la finalidad de mejorar la sostenibilidad de los procesos de biorrefinería y hacer que los productos actuales basados en biomasa, como los biocombustibles y las pulpas químicas, sean económicamente más competitivos al generar una nueva fuente de ingresos y reducir los costos posteriores. Los avances recientes en la caracterización de la lignina y las tecnologías de conversión permiten una comprensión más profunda de los fundamentos de la biosíntesis de la lignina, sus características (propiedades fisicoquímicas, térmicas, morfológicas) y su conversión biológica y mecanismos de conversión termoquímica, así como mejoras en su eficiencia de conversión y el espectro de sus aplicaciones como por el ejemplo en el tratamiento de aguas residuales, la agricultura y el envasado.

Al considerar los atributos únicos de la lignina, como sus propiedades aglutinantes, se podrían producir productos como adhesivos para madera, gránulos, resinas de fundición y resinas epoxi. Además, su alta densidad de carbono hace de la lignina una materia prima adecuada para producir carbón activado, negro de carbón y fibra de carbono. Las propiedades, como la hidrofobicidad, los antioxidantes y la resistencia térmica, también podrían facilitar el uso de la lignina en termoplásticos, compuestos y empaques. Al controlar la estructura de la lignina, se podrían desarrollar otras aplicaciones avanzadas, como nano/microcapsulación, materiales nano/microporosos y nanotubos de lignina, como una entrega inteligente sin poseer la citotoxicidad.

### **1.9. Objetivo General**

- Aislar, caracterizar y modificar químicamente los componentes de la caña Tacuara: celulosa, hemicelulosa y lignina para sus posibles aplicaciones fomentando la economía circular.

### 1.10.Objetivos Específicos

#### **Celulosa:**

- Aislar nanofibrilas de celulosa a partir de la Caña Tacuara.
- Funcionalizar las nanofibrilas de celulosa con ácido poliláctico (PLA) de bajo peso molecular.
- Desarrollar materiales compuestos, en particular, desarrollar films biodegradables flexibles utilizando las nanofibrillas funcionalizadas para darle dicha propiedad.

#### **Hemicelulosas:**

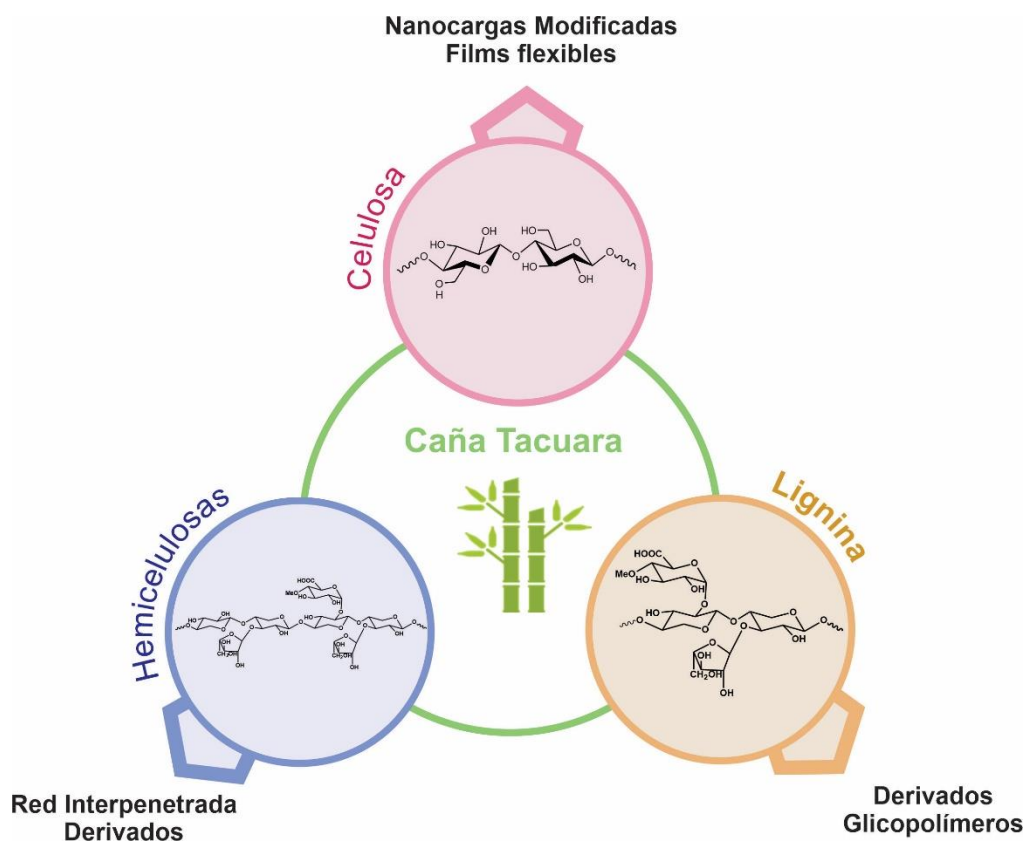
- Aislar y caracterizar hemicelulosas a partir de caña Tacuara.
- Sintetizar una red interpenetrada por polimerización de acrilamida, bisacrilamida y bentonita en presencia de hemicelulosa en diferentes proporciones.
- Caracterizar espectroscópica, térmica y sus posibilidades de hinchamiento de los hidrogeles resultantes.
- Aplicar hidrogeles resultantes en el estudio de la captura de diferentes colorantes como azul de metileno, rojo de metileno y rodamina B en aguas contaminadas.
- Estudiar de la cinética de adsorción de los materiales compuestos.
- Utilizar una metodología amigable con el medio ambiente, simple, reproducible y eficiente para obtener derivados de hemicelulosa, aplicable a diferentes productos orgánicos como por ejemplo derivados alifáticos, aromáticos y heterocíclicos.
- Caracterizar espectroscópica y térmicamente los productos obtenidos.

#### **Lignina:**

- Aislar y caracterizar lignina de una planta invasora sin valor comercial.
- Utilizar una metodología amigable con el medio ambiente, simple y reproducible para curar las ligninas extraídas.

- Caracterizar espectroscópica y térmicamente los productos obtenidos.
- Sintetizar copolímeros anfífilos de productos provenientes de la lignina e hidratos de carbono que serán utilizados como inhibidores de asfaltenos en petróleos crudos

En el **Figura 1.14**, se muestran los tres enfoques en los que se basa el presente trabajo de Tesis



**Figura 1.14.** Distribución general de la tesis.

## Referencias

- 1 M. Bergmann, S. Mützel, S. Pimpke, M. B. Tekman, J. Trachsel and G. Gerdt, *Sci. Adv.*, 2019, **5**, 1–11.
- 2 European Bioplastics e.V, Bioplastics market data, <https://www.european-bioplastics.org/market/#>, (accessed 10 May 2022).
- 3 T. P. Haider, C. Völker, J. Kramm, K. Landfester and F. R. Wurm, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2019, **58**, 50–62.
- 4 Naciones Unidas Argentina, Objetivos de Desarrollo Sostenible en Argentina, <https://argentina.un.org/es/sdgs?msclkid=ca4e252bd09b11ec9afe13da7746e32d>.
- 5 H. Zhang, J. Zhong, Z. Liu, J. Mai, H. Liu and X. Mai, 2021, 294–305.
- 6 P. Sustentables and B. Aires, *El bambú en el delta bonaerense y su gente*, 2012.
- 7 K. N. Ganesh, D. Zhang, S. J. Miller, K. Rossen, P. J. Chirik, M. C. Kozlowski, J. B. Zimmerman, B. W. Brooks, P. E. Savage, D. T. Allen and A. M. Voutchkova-Kostal, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2021, **60**, 8964–8968.
- 8 P. Planing, *Open J. Bus. Model Innov.*, 2014, 1–11.
- 9 M. Hong and E. Y. X. Chen, *Green Chem.*, 2017, **19**, 3692–3706.
- 10 C. L. Williams, T. L. Westover, R. M. Emerson, J. S. Tumuluru and C. Li, *Bioenergy Res.*, 2016, **9**, 1–14.
- 11 R. Roy, M. S. Rahman and D. E. Raynie, *Curr. Res. Green Sustain. Chem.*, 2020, **3**, 100035.
- 12 S. Wang, G. Dai, H. Yang and Z. Luo, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2017, **62**, 33–86.
- 13 K. Liu, H. Du, T. Zheng, H. Liu, M. Zhang, R. Zhang, H. Li, H. Xie, X. Zhang, M. Ma and C. Si, *Carbohydr. Polym.*, 2021, **259**, 117740.
- 14 S. M. Moon, J. E. Heo, J. Jeon, T. Eom, D. Jang, K. Her, W. Cho, K. Woo, J. J. Wie and B. S. Shim, *Carbohydr. Polym.*, 2021, **254**, 117470.
- 15 C. Yadav, A. Saini, W. Zhang, X. You, I. Chauhan, P. Mohanty and X. Li, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2021, **166**, 1586–1616.
- 16 P. Thomas, T. Duolikun, N. P. Rumjit, S. Moosavi, C. W. Lai, M. R. Bin Johan and L. B. Fen, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 2020, **110**, 103884.
- 17 Y. Nishiyama, J. Sugiyama, H. Chanzy and P. Langan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 14300–14306.
- 18 A. RAJAI H and V. DAVID L, *Cellulose*, 1983, **12**, 6–8.
- 19 C. G. Winkworth-smith, University of Nottingham, 2014.
- 20 M. N. Islam and F. Rahman, *Production and modification of nanofibrillated cellulose composites and potential applications*, Elsevier Ltd, 2019.
- 21 R. Zhou, L. Zhao, Y. Wang, S. Hameed, J. Ping, L. Xie and Y. Ying, *TrAC - Trends Anal. Chem.*, 2020, **127**, 115884.
- 22 C. L. Pirich, G. F. Picheth, A. M. Fontes, M. Delgado-Aguilar and L. P. Ramos, *Cellulose*, 2020, **27**, 5457–5475.
- 23 A. A. Oun and J. W. Rhim, *Mater. Lett.*, 2016, **168**, 146–150.
- 24 C. Liu, B. Li, H. Du, D. Lv, Y. Zhang, G. Yu, X. Mu and H. Peng, *Carbohydr. Polym.*,



- 2016, **151**, 716–724.
- 25 F. Kallel, F. Bettaieb, R. Khiari, A. García, J. Bras and S. E. Chaabouni, *Ind. Crops Prod.*, 2016, **87**, 287–296.
- 26 Y. Habibi, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 1519–1542.
- 27 A. F. Turbak, F. W. Snyder and K. R. Sandberg, 1981, 483–743.
- 28 F. W. Herrick, R. L. Casebier, J. K. Hamilton and K. R. Sandberg, in *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.:(United States)*, ITT Rayonier Inc., Shelton, WA, 1983, vol. 37.
- 29 F. Rol, G. Banvillet, V. Meyer, M. Petit-Conil and J. Bras, *J. Mater. Sci.*, 2018, **53**, 12604–12615.
- 30 M. Pääkko, M. Ankerfors, H. Kosonen, A. Nykänen, S. Ahola, M. Österberg, J. Ruokolainen, J. Laine, P. T. Larsson, O. Ikkala and T. Lindström, *Biomacromolecules*, 2007, **8**, 1934–1941.
- 31 I. Besbes, S. Alila and S. Boufi, *Carbohydr. Polym.*, 2011, **84**, 975–983.
- 32 C. Aulin, E. Johansson, L. Wågberg and T. Lindström, *Biomacromolecules*, 2010, **11**, 872–882.
- 33 F. Ahmed, A. Ayoub Arbab, A. W. Jatoti, M. Khatri, N. Memon, Z. Khatri and I. S. Kim, *Ultrason. Sonochem.*, 2017, **36**, 319–325.
- 34 A. Chakraborty, M. Sain and M. Kortschot, *Holzforschung*, 2005, **59**, 102–107.
- 35 K. Zhang, Z. Li, W. Kang, N. Deng, J. Yan, J. Ju, Y. Liu and B. Cheng, *Carbohydr. Polym.*, 2018, **183**, 62–69.
- 36 D. Da-Silva, S. Tapin-Lingua, A. Lavalette, T. Barbosa, I. Gonzalez, G. Siqueira, J. Bras and A. Dufresne, *TAPPI Nano 2010*, 2010, 1–20.
- 37 L. Hu, M. Du and J. Zhang, *Open J. For.*, 2018, **08**, 15–28.
- 38 M. Ma and X. Ji, *Pap. Biomater.*, 2021, **6**, 47–60.
- 39 A. Limayem and S. C. Ricke, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2012, **38**, 449–467.
- 40 D. Mudgil and S. Barak, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2013, **61**, 1–6.
- 41 A. N. Arzami, T. M. Ho and K. S. Mikkonen, *Food Res. Int.*, 2022, **151**, 110818.
- 42 A. Khodayari, W. Thielemans, U. Hirn, A. W. Van Vuure and D. Seveno, *Carbohydr. Polym.*, 2021, **270**, 118364.
- 43 P. Naidjonoka, M. A. Hernandez, G. K. Pálsson, F. Heinrich, H. Stålbrand and T. Nylander, *Soft Matter*, 2020, **16**, 7063–7076.
- 44 D. S. Naidu, S. P. Hlangothi and M. J. John, *Carbohydr. Polym.*, 2018, **179**, 28–41.
- 45 S. Kalami, M. Arefmanesh, E. Master and M. Nejad, 2017, **45124**, 1–9.
- 46 M. Garedew, F. Lin, B. Song, T. M. Dewinter and J. E. Jackson, 2020, 4214–4237.
- 47 J. Zhang, Y. Chen and M. A. Brook, *Sustain. Chem. Eng.*, 2014, **2**, 1983–1991.

---

C A P Í T U L O   I I  
C E L U L O S A

---

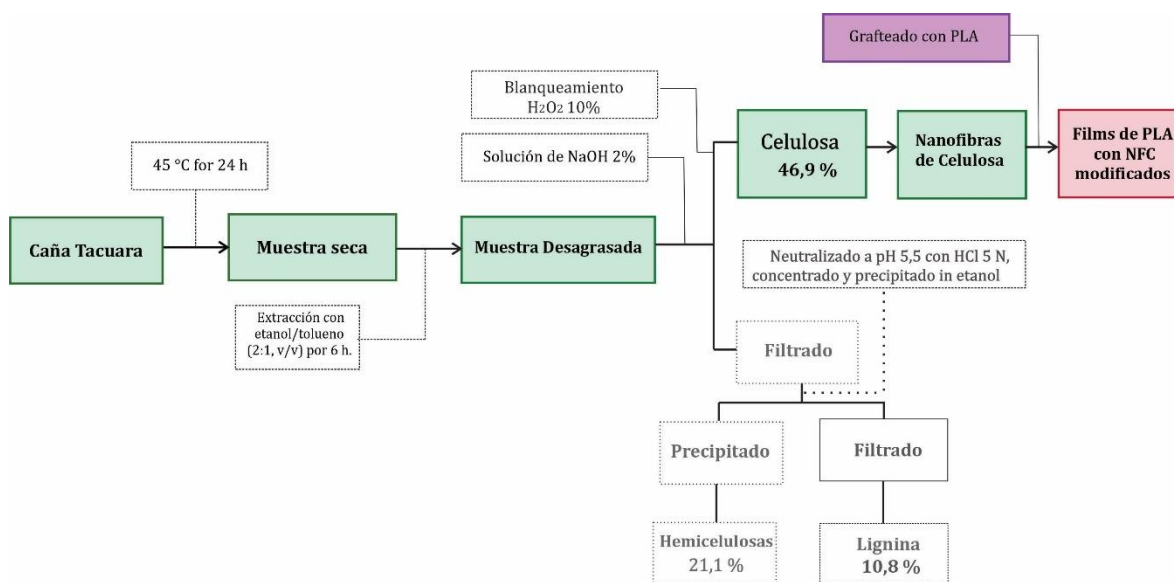
## Capítulo II. Celulosa

La ciencia y la tecnología siguen apostando por el uso de materias primas renovables, recursos y procesos más respetuosos con el ambiente. La nanocelulosa es un componente de gran interés para la síntesis de nuevos materiales. La creciente demanda de materiales de celulosa y los avances en nanotecnología han intensificado las investigaciones sobre el desarrollo de nanomateriales basados en celulosa. En los últimos años, el creciente número de publicaciones y patentes centradas en las nanopartículas celulósicas evidencia claramente la gran importancia de este tema en la bioeconomía emergente.

La nanocelulosa se ha explorado como un refuerzo en los compuestos poliméricos para proporcionar una mejora notable en sus propiedades térmicas y mecánicas. Las aplicaciones en tecnología de empaque<sup>1</sup>, electrónica<sup>2</sup> y fibra<sup>3</sup> son solo algunos de las áreas en los que se están implementando estos materiales. Sin embargo, las diferencias de polaridad entre las nanopartículas de celulosa y la matriz polimérica muchas veces dificultan su dispersión. Para superar esta limitación, la modificación de la superficie del polisacárido puede aumentar su carácter hidrofóbico. En tal sentido, la modificación de la superficie de las nanopartículas es necesaria para expandir el horizonte de su aplicación hacia matrices poliméricas hidrofóbicas. Estas modificaciones se realizan principalmente para introducir restos cargados o hidrofóbicos que incluyen: aminación, esterificación, oxidación, sililación, carboximetilación, epoxidación, sulfonación, capacidad funcional tiol y azido.

En tal sentido, y tal como se muestra en la **Figura 2.1** el presente capítulo está dividido en tres partes: La primera consiste en la extracción de las nanofibras de celulosa obtenidas de la caña Tacuara. Posteriormente, se presenta la modificación química de la superficie de nanofibras con ácido poliláctico de bajo peso molecular. Finalmente, se informa la utilización de las nanocargas como refuerzo de matrices de

ácido poliláctico (PLA) comercial y comparadas con una mezcla física donde la CNF no están modificadas químicamente, con el objetivo de estudiar el efecto de la modificación química en las propiedades térmicas y mecánicas del nuevo nanocompuesto.



**Figura 2.1.** Diagrama de las partes que componen el capítulo de Celulosa.

## **Parte I: Obtención de nanofibras de celulosa**

La celulosa es el polímero natural más abundante que se puede utilizar para proponer soluciones racionales siendo usado como sustituto en la formulación de materiales nanocompuestos preparados a partir de fuentes no renovables. A pesar de las limitaciones presentadas por la celulosa para ser usada en aplicaciones de alto valor agregado (insolubilidad en agua y solventes orgánicos), el interés en la nanocelulosa ha aumentado considerablemente en las últimas décadas.

La nanocelulosa generalmente se produce a partir de la celulosa nativa que se encuentra mayoritariamente en las células vegetales o fuentes bacterianas. Existen varias técnicas para producir nanocelulosa a partir de celulosa purificada que se dividen principalmente en tres categorías: mecánica, química y biológica. El uso de diversas formas de nanocelulosa podría proporcionar una gran cantidad de ventajas, incluidas la reciclabilidad, la reproducibilidad y biocompatibilidad.

Desde el año 2008, las nanofibras de celulosa han atraído una mayor atención a nivel científico e industrial, catalogándose como una prioridad bioeconómica en Europa. Los CNF se han descrito en muchos libros y revisiones<sup>4,5</sup> y muestran varias propiedades adicionales en comparación con las fibras de celulosa, que los hacen útiles en aplicaciones como el embalaje<sup>6</sup>, pintura<sup>7</sup>, electrónica<sup>8</sup>, papel<sup>7</sup>, composites y medicina entre otros<sup>9,10</sup>.

En este sentido tomamos como punto de partida la extracción de la celulosa de la caña de Tacuara como materia prima para generar nanocargas provenientes de la biomasa renovable en el desarrollo de nanocompuestos biodegradables. La producción de estos materiales consistió en dos etapas: La primera en la extracción de la celulosa de la caña, para luego pasar a una segunda fase en la que se aislaran nanofibras de la pulpa de celulosa.

## 2.1. Extracción de Celulosa de la caña.

La caña Tacuara fue recolectada en las orillas del delta de la ciudad de Tigre ubicada en la provincia de Buenos Aires, Argentina. Para la extracción de la celulosa se tomaron los tallos jóvenes de aproximadamente 2 años de cultivo, y cortados en pequeñas secciones de aproximadamente 3x3 cm. Posteriormente, las secciones de caña se sumergieron en agua destilada por 24 h para debilitar las fibras y procesarlas de manera más fácil con el uso de una procesadora mecánica. El producto obtenido fue filtrado. La pulpa resultante, fue lavada y secada hasta peso constante, para luego ser sometida a extracciones con solventes etanol:tolueno (2:1) en un Soxhlet a 90 °C durante 6 h, eliminando así restos de clorofila, cera, ácidos grasos, taninos y pigmentos.

Durante una segunda etapa la pulpa obtenida, fue sometida a tratamientos con álcali diluido (solución de NaOH 2% m/v) para permitir la separación de la lignina, hemicelulosas, ceras, pectina, proteínas, sales minerales solubles, sílice y cenizas. Luego, la pulpa se sometió a un proceso de blanqueo. En este punto, gran parte de la bibliografía encontrada informaba sobre el uso de agentes blanqueadores a base de cloro (como clorito de sodio), luego del proceso de deslignificado<sup>11,12</sup>. No obstante, este tipo de compuestos tienden a ejercer un impacto desfavorable sobre el medio ambiente y la ecología. Por tal motivo, fue seleccionado el peróxido de hidrógeno como una alternativa más respetuosa con el ambiente en el proceso de blanqueo de la celulosa<sup>11</sup>. Este compuesto reacciona selectivamente con las hemicelulosas y la lignina sin destruir las estructuras celulósicas.

## 2.2. Análisis visual del proceso de extracción de la celulosa.

En la **Figura 2.2** se muestra el aspecto físico de la caña antes, durante y después de ser sometido a los tratamientos de deslignificado y blanqueado. El producto luego de los tratamientos químicos muestra una decoloración de las fibras, hasta tomar un color blancuzco, indicando la remoción efectiva de compuestos no celulósicos en la caña.



**Figura 2.2.** Variación del aspecto físico durante la extracción de celulosa.

A caña Tacuara; B: Muestra de caña cortada; C: Muestra deslignificada de la caña y D: Muestra de caña blanqueada.

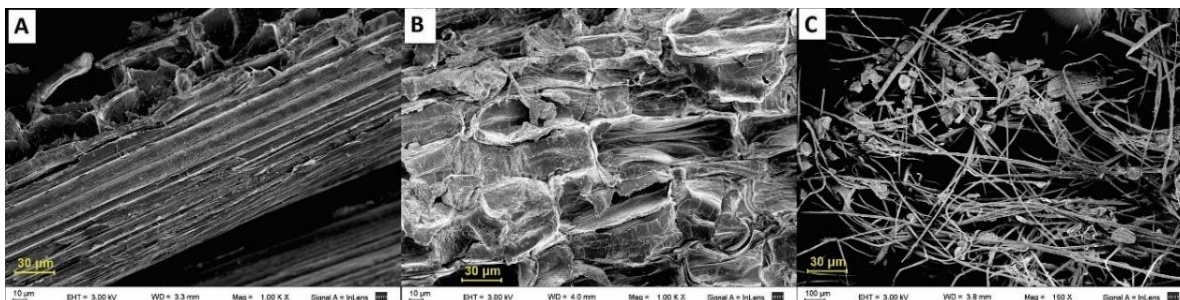
La pulpa obtenida tuvo un rendimiento del 45,9 %, bastante cercano a lo informado en bibliografía para otras especies de bambú (47,0 %)<sup>13</sup>. La diferencia entre estos valores puede ser adjudicado a: (i) la ruptura de las cadenas de celulosa durante el tratamiento de blanqueo y (ii) la pérdida de material inherente a varios procesos de filtrado y transferencia de masa<sup>14</sup>. De la pulpa obtenida luego de los tratamientos químicos, se obtuvo celulosa:hemicelulosas:lignina en una relación porcentual 87.6: 9.8:1.6, respectivamente (los valores son en base seca).

A pesar de evidenciar fácilmente la remoción de subproductos de la caña a través de los cambios de coloración sufridos por la muestra durante los diferentes tratamientos químicos (**Figura 2.2**), la microscopía electrónica de barrido (SEM) brindó un estudio más detallado del efecto de los procesos de deslignificado y blanqueado en las variaciones morfológicas de las fibras de caña durante la obtención de la celulosa.

### 2.3. Estudio del efecto de la extracción en la morfología de la celulosa.

En la micrografía A de la **Figura 2.3** se observa la superficie lisa de la fibra cruda. Esta imagen muestra grandes haces de fibras y estructuras intactas compuestas por varias microfibrillas con diámetros en el rango entre 5-10  $\mu\text{m}$ . Cada fibra elemental muestra una estructura compacta; exhibiendo una alineación en la dirección del eje de la fibra, con algunos componentes no fibrosos en la superficie<sup>15,16</sup>. Después del

tratamiento con álcali se produce la eliminación parcial de materiales como lignina, hemicelulosas, pectina, cera y otras impurezas, la superficie de la fibra se vuelve más rugosa como se muestra en la **Figura 2.3B**.



**Figura 2.3.** FESEM de **A:** Caña Tacuara; **B:** pulpa de la caña deslignificada, **C:** pulpa blanqueada.

El efecto del tratamiento de blanqueo fue evidente a partir de la comparación de las micrografías **2.3B** y **2.3C**, donde se observa que los haces de fibras de caña se separan en fibras individuales. Esta disgregación indica que bajo las fuertes condiciones de tratamiento químico se eliminaron casi todos los componentes que unen la estructura fibrilar de la caña, permitiendo así que las fibras se separen. Estos resultados, confirman el papel indispensable que juegan los compuestos oxidantes durante el proceso de blanqueo en la remoción de componentes no celulósicos restantes en la muestra<sup>17,18</sup>.

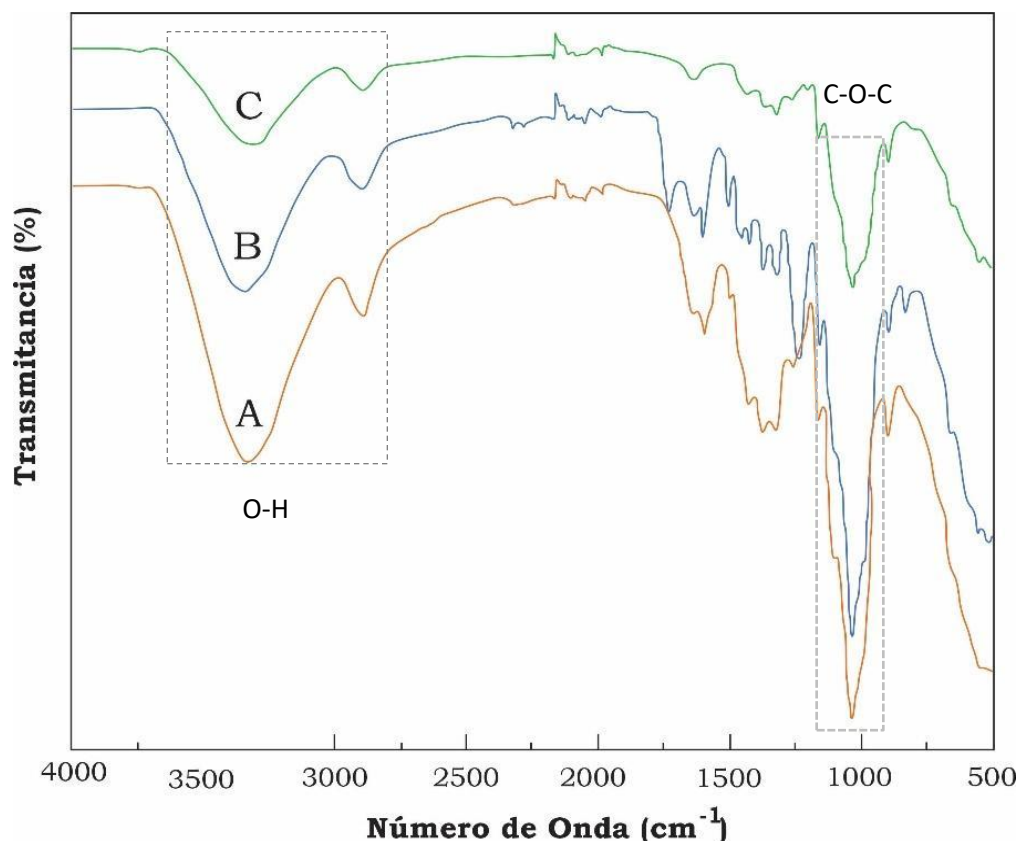
#### 2.4. Análisis del proceso de extracción mediante espectroscopía infrarrojo.

Para la observación de los cambios en las estructuras químicas de los componentes en la caña durante el proceso de extracción de la celulosa, la espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier en modo reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), jugó un papel fundamental en el seguimiento de los tratamientos usados para la remoción de hemicelulosas y ligninas en la caña tacuara.

En la **Figura 2.4** se muestran los espectros FTIR-ATR normalizados de la caña original de Tacuara (**A**), las fibras deslignificadas (**B**) y la celulosa blanqueada (**C**). Al realizar un barrido general, en todas las muestras se observaron tres bandas similares:



una banda de absorción amplia centrada en aproximadamente  $3340\text{ cm}^{-1}$  atribuida a las vibraciones de estiramiento del enlace OH, resultante de los grupos hidroxilo presentes en la estructura. La segunda se observa a  $2913\text{ cm}^{-1}$  adjudicable al estiramiento de  $\text{Csp}^3\text{-H}$ . Mientras una tercera banda bastante ancha y fuerte es observada a  $1019\text{ cm}^{-1}$  perteneciente al estiramiento del C-O-C de los anillos de piranosa que componen los biopolímeros que constituyen las muestras<sup>19,20</sup>.



**Figura: 2.4.** Espectros FTIR-ATR de la caña original de Tacuara (A), las fibras deslignificadas (B) y la celulosa blanqueada (C).

Al comparar el espectro **2.4A** con los espectros **2.4B** y **2.4C**, se observa una disminución generalizada de los picos a  $1644\text{ cm}^{-1}$  atribuida al grupo acetilo, así como al enlace éster de grupos carboxílicos de ácido glucurónico presentes en la hemicelulosa. Sumado a esto, otra de las disminuciones observadas fueron la de las señales a  $1521$  y  $1308\text{ cm}^{-1}$  asociadas a las vibraciones esqueléticas aromáticas de la lignina. La

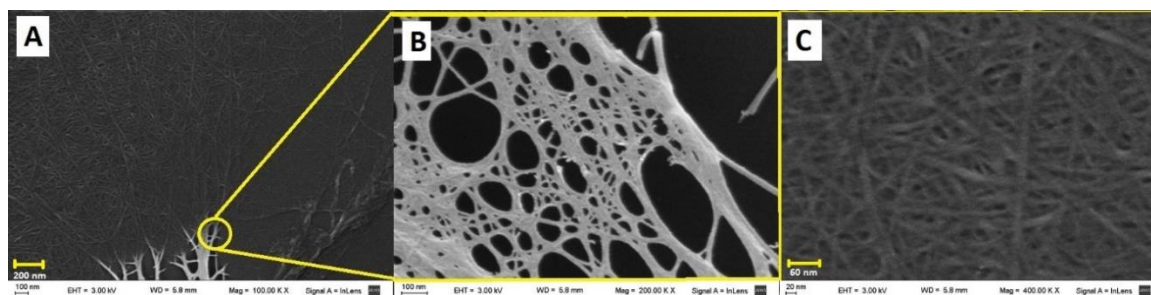
desaparición de las bandas antes mencionadas en el espectro **2.4C** se dio casi por completo, luego de someter a las fibras al proceso de blanqueamiento. Este resultado sugiere que el tratamiento con álcali no eliminó totalmente la lignina. Por lo tanto el tratamiento blanqueador posterior juega un papel indispensable en la eliminación de la lignina residual que fue igualmente confirmado por SEM<sup>21</sup>.

## 2.5. Aislamiento de las nanofibras de celulosa (CNF).

### 2.5.1. Análisis morfológico de las CNF mediante microscopía electrónica.

En colaboración con el Dr Alain Dufresne, Dr Julien Bras y la Dra Fleur Rol pertenecientes al Laboratorio LPG del Grenoble Institute of Technology (Grenoble, Francia) fueron obtenidas las nanofibras de celulosa a partir de una dispersión en agua al 2% de la celulosa obtenida de la caña Tacuara. La pulpa de celulosa fue sometida a un proceso de homogenización en un mezclador IKA de alto cizallamiento y en un Masuko Sanguo MKCA6-2. Para la caracterización de las CNF se realizaron los estudios de microscopía que se muestran a continuación.

En la **Figura 2.5** FESEM se puede observar el efecto del proceso de homogenización en las fibras de celulosa, el cual permite la desfibrilación de la celulosa a escalas nanométricas.



**Figura 2.5.** FESEM of A, B, C. CNF caña Tacuara, con diferentes magnificaciones, A: 100.00KX; B: 200 KX and C: 400.00 KX.

Tal como se ve en la **Figura 2.5A** se observan redes entrecruzadas de CNF. Las **Figura 2.5B** y **2.5C**, se pueden apreciar que estas nanofibras poseen un diámetro aproximado de 20 nanómetros.

### 2.5.2. Análisis de la cristalinidad de las CNF mediante Difracción de Rayos X.

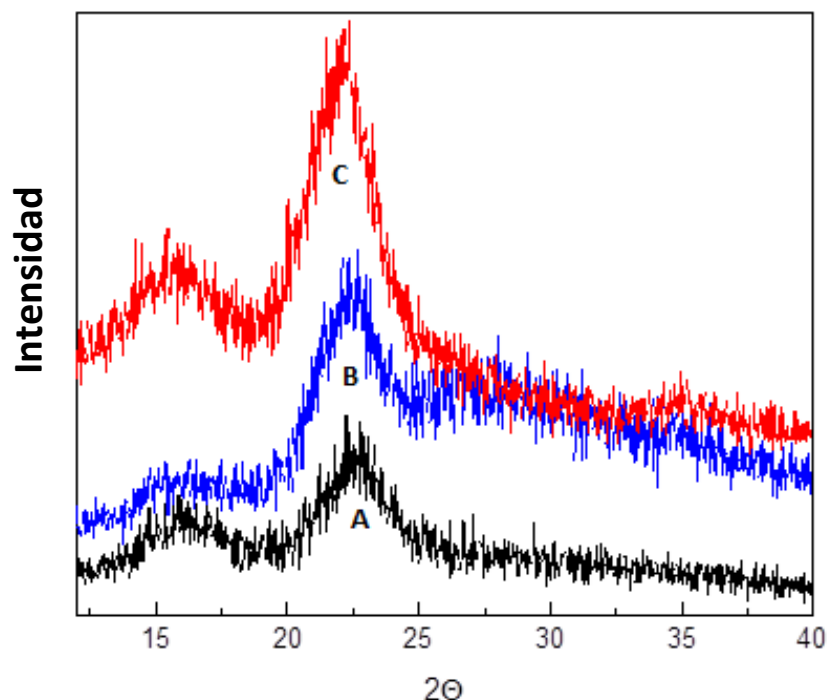
Por otro lado, a fin de obtener información sobre el grado de cristalinidad y la estructura cristalina de los productos obtenidos durante la extracción de las nanofibras de celulosa, se llevaron a cabo experimentos de difracción de Rayos X (XDR). En la **Figura 2.6** se presentan los difractogramas de polvo de las fibras de la caña tacuara, la celulosa extraída de la caña y las CNF aisladas. El índice de cristalinidad (CrI) fue calculado a partir del patrón de difracción de rayos X, según el método Segal<sup>22</sup> usando la ecuación 1.

$$CrI(\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad \text{Ec. 1}$$

Donde  $I_{002}$ , es la intensidad máxima de la difracción reticular (002) a  $2\theta = 23,0^\circ$  y  $I_{am}$  es la intensidad de difracción a  $2\theta = 18^\circ$ .

Las fibras de caña Tacuara exhiben un pico a  $2\theta = 23,00^\circ$ , que se asigna al plano de red [002] de la celulosa tipo I. De las dos difracciones de  $14,8$  y  $16,3$  asignadas a los planos reticulares [1 01] y [101] de la celulosa I, solo se observa el pico a  $16,3^{23}$ .

Al hacer un estudio comparativo entre las muestras, se observa que, en las fibras de celulosa blanqueada y las CNF, se intensifica el pico cristalino en el difractograma a  $2\theta = 23,00$ , atribuido a la disolución de los componentes de lignina y hemicelulosas amorfas de la caña.



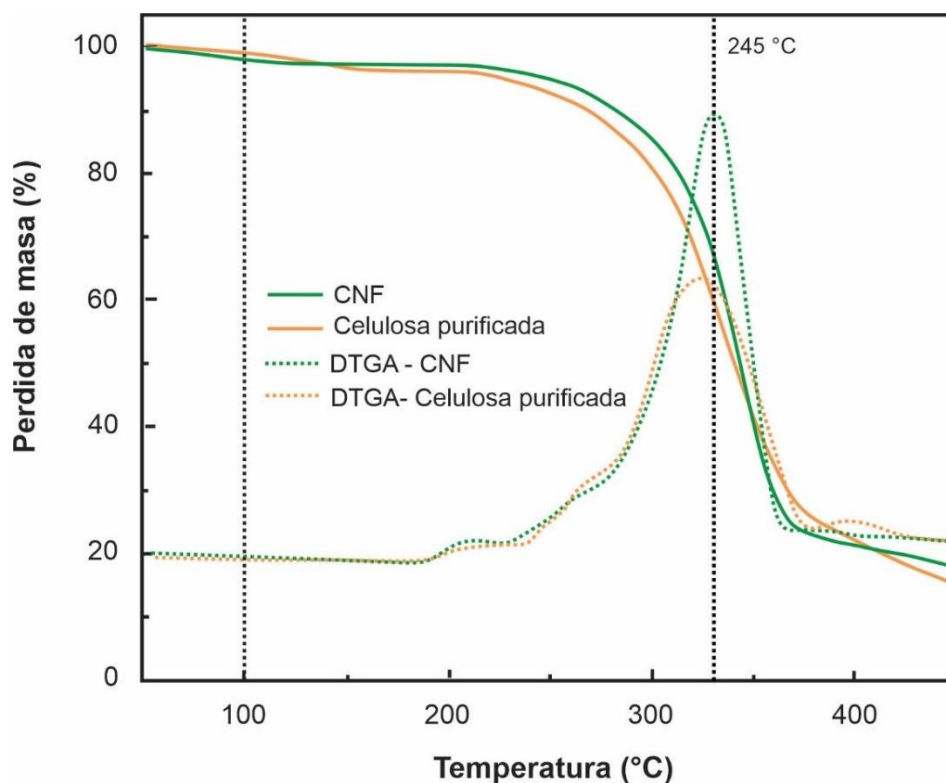
**Figura 2.6.** Difracción de rayos X de: **A:** caña tacuara; **B:** pulpa blanqueada, **C:** CNF caña tacuara.

La variación del índice de cristalinidad (CrI) en las muestras: caña Tacuara, la celulosa extraída y las CNF aisladas mostraron índices de cristalinidad de 48,5 %, 52,0 % y 65,5 % respectivamente. Como ya se mencionó anteriormente el efecto de los tratamientos químicos y mecánicos sobre el aumento de la cristalinidad de las muestras, son generados por la eliminación de los componentes amorfos y al reordenamiento de las regiones cristalinas en una estructura más ordenada<sup>24,25</sup>. El aumento progresivo de CrI observado en este estudio es similar a la tendencia observada durante el aislamiento de CNF a partir de racimos secos de palma aceitera (64,0 %)<sup>26</sup>, cascaras de Arecanu (62,0 %)<sup>27</sup> y bambú (70,1 %)<sup>28</sup>.

### 2.5.3. Análisis termogravimétrico de las CNF.

El análisis termogravimétrico (TGA) se presenta en la **Figura 2.7**. La degradación térmica de la celulosa comprende un grupo de reacciones relacionadas con

los procesos de deshidratación, hidrólisis, oxidación, descarboxilación y transglicosilación.



**Figura 2.7.** TGA de la celulosa de la caña Tacuara y CNF.

Por tal motivo, se realizó un estudio comparativo térmico a través de un análisis termogravimétrico que permitiera observar las diferencias en la estabilidad térmica de la celulosa extraída y CNF (**Figura 2.7**). Para ambas muestras, la descomposición térmica ocurrió en tres pasos principales:

En una primera etapa entre 30-100 °C ocurre la remoción del agua retenida en la red polimérica. Por otro lado, en una segunda etapa entre 200 °C – 370 °C se genera la ruptura de los enlaces glicosídicos en la celulosa. La celulosa blanqueada mostró una temperatura máxima de descomposición a 306 °C, inferior a la mostrada por las CNF que fue de 314 °C. El aumento de la temperatura de descomposición mostrada por las CNF podría atribuirse al efecto del aumento en la cristalinidad de la celulosa debido a

la remoción de ligninas y hemicelulosas<sup>21,29</sup>. Este resultado también es consistente con los análisis realizados con XRD y FTIR en el proceso de extracción de celulosa y CNF.

En la tercera etapa, a temperaturas superiores a 320 °C, el grado de despolimerización aumenta para todos los materiales celulósicos y las curvas termogravimétricas disminuyen hasta el 20 % en peso. A partir de los 300 °C se produce una reacción diferente (conocida como ruta del alquitrán) que da como resultado la despolimerización de la celulosa por ruptura de los enlaces glucosídicos para producir principalmente fracciones de alquitrán. Por encima de los 450°C se completa la producción de volátiles y la pérdida continua de peso se debe a la oxidación del carbono remanente a CO<sub>2</sub>, CO y agua<sup>30</sup>.

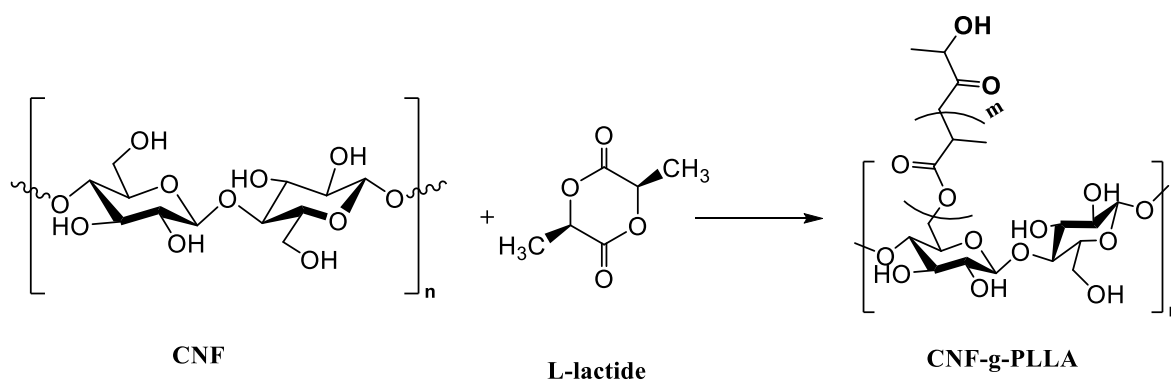
La principal aplicación de las nanofibras de celulosa en el campo de los nanocompuestos es como agente de refuerzo y el procesamiento de biocompuestos, en donde la temperatura de procesamiento para el polímero termoplástico se eleva por encima de los 200 °C.

## Parte II: *Modificación química de las CNF.*

Las CNF son una de las nanocargas más investigadas debido a sus aspectos sustentable, renovables, no tóxicas y de baja huella de carbono<sup>31</sup>. Así mismo, estas nanopartículas poseen propiedades interesantes, que incluyen: alta resistencia, bajo costo y baja expansión térmica. El uso de nanopartículas de celulosa en matrices de polímeros conlleva algunos desafíos; la compatibilidad entre matrices poliméricas hidrófobas y celulosa hidrófila es limitada, haciendo que su dispersión dichas matrices poliméricas sea bastante pobre. Esto, trae como resultado una disminución en las mejoras de ductilidad y resistencia mecánica alcanzables del material compuesto, ya que estas dependen de la individualización de las fibras en la matriz polimérica. Las dificultades presentadas por estas nanopartículas radican principalmente en la abundancia de grupos oxhidrilos que generan aglomeraciones que actúan como puntos de concentración de tensiones perjudiciales en el desempeño mecánico de las matrices poliméricas. Por tal motivo, la modificación de las nanopartículas de celulosa surge como una ruta efectiva en la estabilización y dispersión de las CNF<sup>32</sup>.

Actualmente, se han llevado a cabo investigaciones donde modifican la superficie de las nanopartículas de celulosa para mejorar su dispersabilidad y compatibilidad en matrices poliméricas hidrófobas. Sus grupos oxhidrilos superficiales permiten una amplia gama de modificaciones químicas y, por lo tanto, permiten cambiar su energía superficial para aumentar su compatibilidad en matrices poliméricas, como el poliuretano<sup>33,34</sup>, PLA<sup>8,35</sup> y el PVA<sup>36</sup>. El injerto previo de PLA en la superficie de la nanocelulosa es una estrategia interesante para lograr una dispersión estable de la nanocelulosa en la matriz de PLA<sup>31</sup>. La polimerización por apertura de anillo (ROP) es el tipo más común de polimerización utilizados en el injerto de lactide en las CNF<sup>37</sup> (**Esquema 2.1**). Sin embargo, los problemas clave con estas polimerizaciones son la dificultad para caracterizar los polímeros injertados desconociendo el peso molecular

del producto incorporado, sumado a que el crecimiento del injerto se da de manera heterogénea<sup>38,39</sup>.



**Esquema 2.1.** Funcionalización de CNF con L-lactide

Otra ruta de modificación empleada actualmente es a través del uso de compuestos orgánicos anfifílicos, así como, tensioactivos aniónicos y catiónicos cuyo papel principal es el de reducir la energía superficial, dificultando el aglomerado de las CNF<sup>40,41</sup>. No obstante, la migración de surfactante durante el procesamiento o después del mismo hacia la superficie de CNF, sigue siendo un desafío a resolver. De forma análoga, las modificaciones empleadas a partir de agentes de acoplamiento permiten la modificación de las CNF con macromoléculas<sup>42</sup>. Sin embargo, este enfoque adolece de una baja eficiencia de injerto debido a la alta viscosidad de la mezcla y el impedimento estérico.

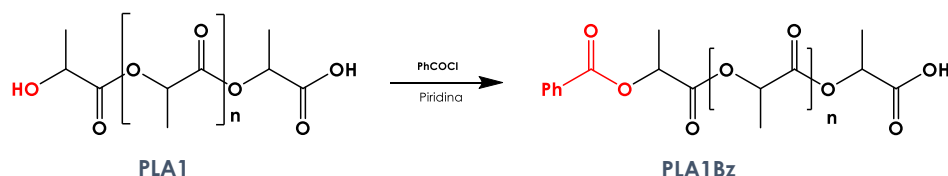
En tal sentido, dentro de los objetivos de la presente Tesis Doctoral se propuso un esquema sintético alternativo que permitiera incrementar la hidrofobicidad de las CNF, teniendo como punto de partida un ácido poliláctico de bajo peso molecular sintetizado en nuestro laboratorio (**PLA1**). El primer paso consistió en la protección de los grupos hidroxilo del PLA1 mediante una benzoilación (**PLA1Bz**). El siguiente paso se llevó a cabo la activación de grupos carboxilo utilizando cloruro de tionilo, para luego el PLA1Bz injertarlo sobre las CNF, y así obtener el PLA1Bz-g-CNF.



## 2.6. Modificación de las nanopartículas de celulosa.

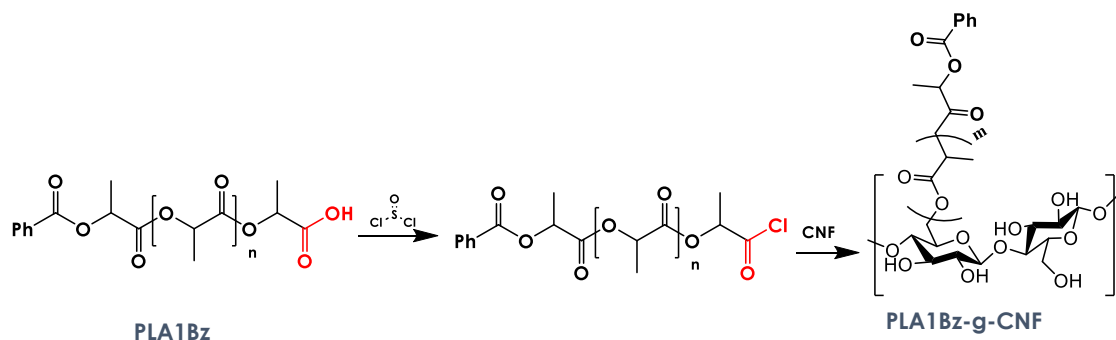
Para llevar a cabo la modificación de las nanofibras de celulosa, en la primera fase se realizó la síntesis del PLA por condensación del ácido láctico (**LA**), usando ácido *p*-toluenosulfónico (**TSA**) como catalizador. Se obtuvo un PLA, con un peso molar medio numérico ( $M_n = 10.000 \text{ g mol}^{-1}$ ), peso molecular medio en base al peso ( $M_w = 14.000 \text{ g mol}^{-1}$ ) y una polidispersidad ( $PD = 1,4$ ), denominado a partir de ahora como PLA1.

Sintetizado el PLA1, se procedió a una segunda fase en el que los grupos hidroxilos del PLA1 fueron protegidos a través de una benzoilación con el fin de hacer reactivo el extremo ácido del PLA1 (**Esquema 2.2**).



**Esquema 2.2.** Reacción de protección de los hidroxilos del PLA1.

Posteriormente, se procedió a la activación de grupos carboxilos del PLA1Bz formando cloruros ácidos, que reaccionarán sobre los OH de las CNF (**Esquema 2.3**). Durante el avance de la funcionalización fueron usados diferentes métodos espectroscópicos y térmicos para el monitoreo de la reacción.



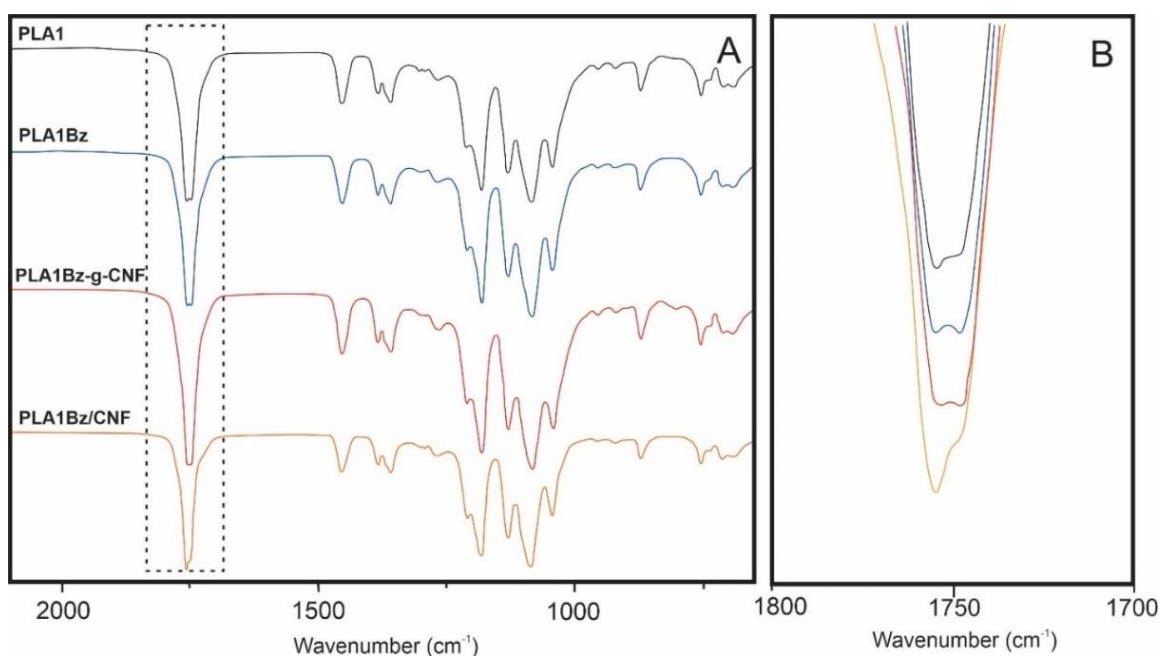
**Esquema 2.3.** Reacción de esterificación de las CNF.

## 2.7. Caracterización de las nanopartículas de celulosa modificadas.

Para evaluar la eficacia de la modificación química sobre la superficie de las CNF, se realizaron en paralelo mezclas físicas de los componentes nombrada PLA1Bz/CNF, resguardando las proporciones de los reactivos de partida usados en la síntesis del PLA.Bz-g-CNF.

### 2.7.1. Análisis espectroscópico de las CNF modificadas.

En la **Figura 2.8** se presentan los espectros ATR-FTIR donde se compara el PLA1, PLA1Bz, PLA1Bz-g-CNF y PLA1Bz/CNF.

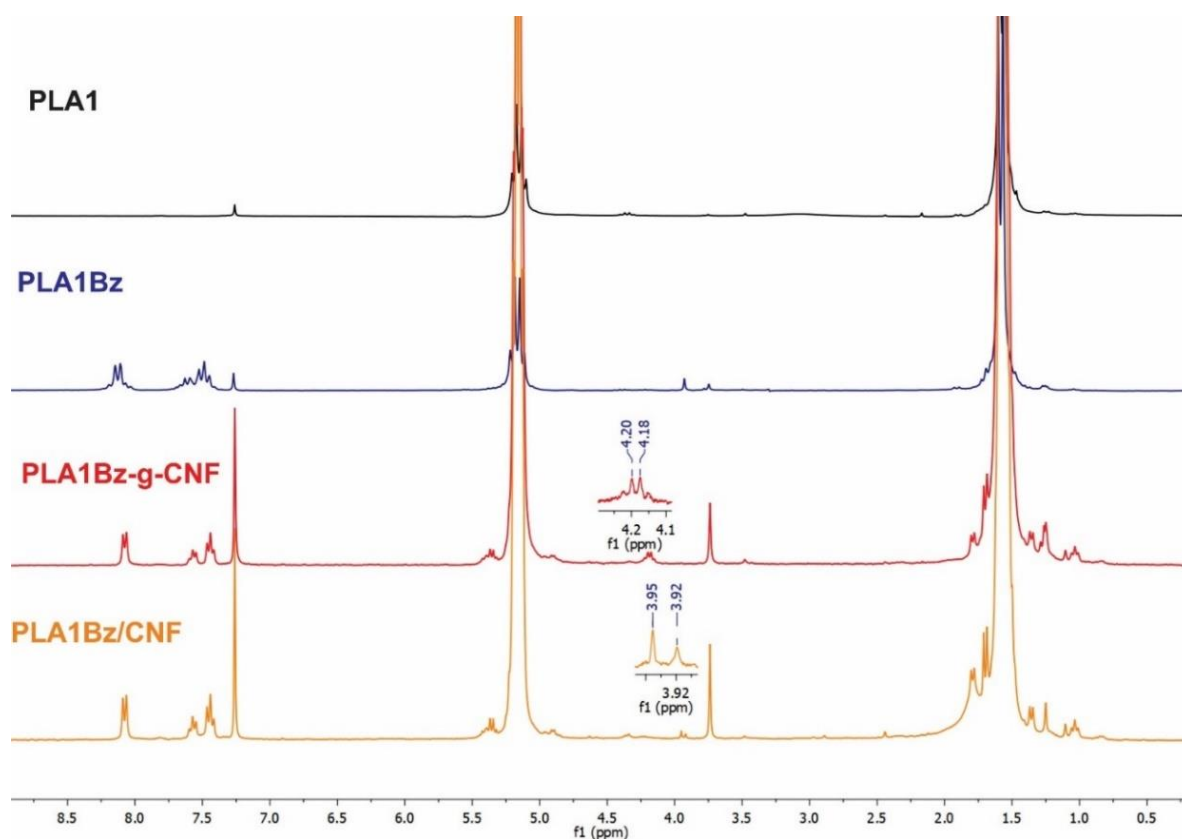


**Figura 2.8.** (A) ATR-FTIR para el PLA1, PLA1Bz, PLA1Bz-g-CNF and PLA1Bz/CNF; (B) vista ampliada de la banda a 1750 cm<sup>-1</sup>.

En la **Figura 2.8** se observa que todos los espectros muestran una banda claramente definida aproximadamente a 1750 cm<sup>-1</sup>, atribuible al estiramiento del grupo carbonilo (C=O) de los éster. Al hacer un acercamiento de la banda a 1750 cm<sup>-1</sup> (**Figura 2.8B**), se observó cambios en su intensidad para el PLA1Bz y el PLA1Bz/CNF, esto podría atribuirse principalmente a la formación de nuevas interacciones entre el

grupo carboxílico en PLA1Bz y las CNF (interacciones tipo puente de hidrógeno de una mezcla física). Por otro lado en el caso de PLA1Bz-g-CNF, las interacciones cambian radicalmente al no estar disponibles para la formación de estas interacciones intermoleculares nuevos grupos ésteres que dieron lugar durante la modificación química<sup>43-45</sup>.

Partiendo que los cambios en los espectros obtenidos por FTIR-ATR, muestran cambios sutiles, se realizó un análisis de las muestras mediante RMN  $^1\text{H}$  (Figura 2.9).

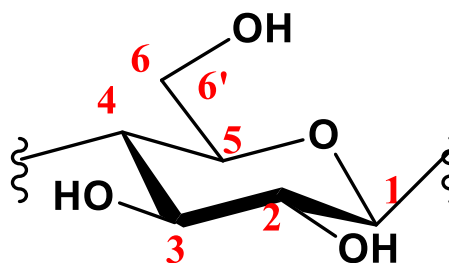


**Figura 2.9.** Comparación de espectros RMN  $^1\text{H}$  300 MHz para el PLA1, PLA1Bz, PLA1Bz-g-CNF and PLA1Bz/CNF.

En el estudio comparativo de los espectros del PLA1Bz/CNF y el PLA1Bz-g-CNF se identificaron tres pequeños picos entre  $\delta$  5-3 ppm correspondientes a protones de unidades de celulosa. Por otro lado, las señales a  $\delta$  5,09 y 4,20 ppm fueron asignadas a los protones de metino internos y terminales de la cadena lateral de PLA,

respectivamente. En lo que respecta a las señales alrededor de  $\delta$  7 ppm son asignados a los protones del sistema aromático de los grupos benzoilo que protegen el hidroxilo terminal.

Al observar de forma más detallada el espectro de PLA1Bz/CNF mostró unas pequeñas señales en 3,95-3,92 ppm correspondientes a las de los protones H-6 H-6' en la CNF. Para el caso del PLA1Bz-g-CNF, estas mismas señales resuenan a valores menores de campo, es decir alrededor de  $\delta$  4,20-4,18 ppm. Estos resultados fueron similares a los obtenidos por Hikichi *et al* 1995<sup>46</sup>, donde se informan cambios químicos típicos en la celulosa después de la esterificación en sus posiciones de diferencia. Estos resultados sugieren que la sustitución de la celulosa posiblemente se dio mayoritariamente en posición 6, originando esos desplazamientos en los protones H-6 y H-6' de las unidades de glucosa de las CNF<sup>46-48</sup>.



Basándose en las asignaciones de picos para el PLA1Bz-g-CNF, fue determinado el grado de sustitución (DS) de las cadenas de PLA1Bz sobre las CNF usando la siguiente expresión:

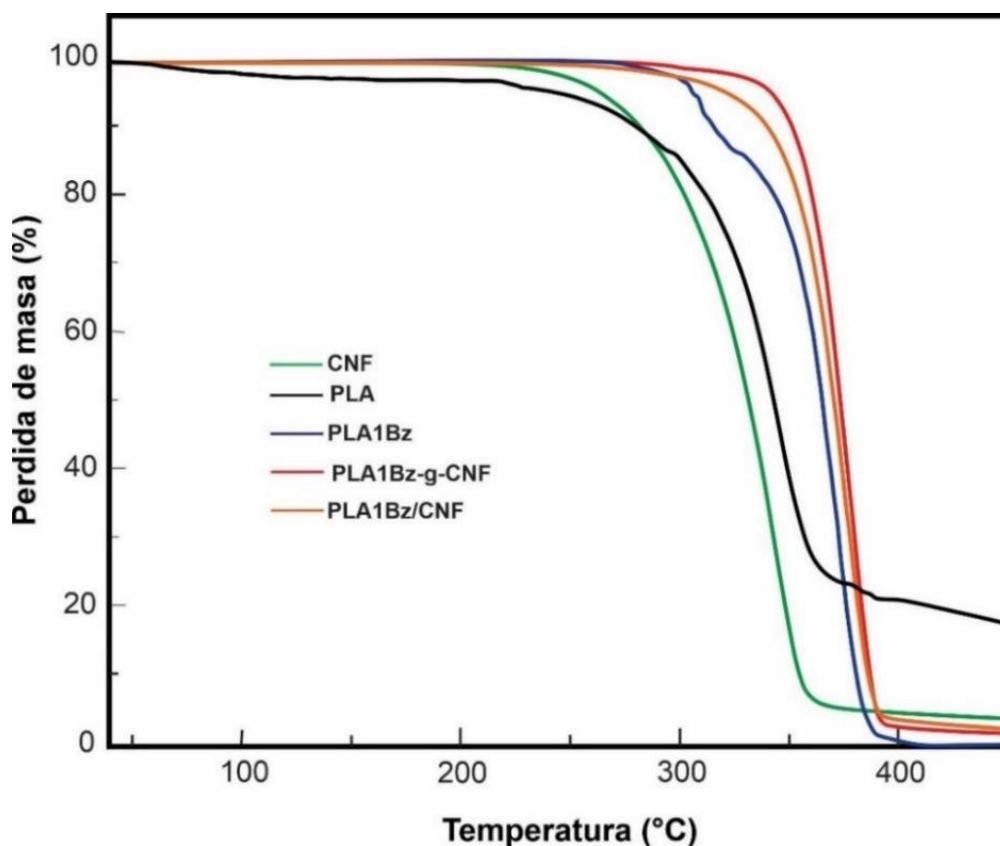
$$DS = \frac{\text{Unidad terminal del PLA}/_3}{\text{Unidades de anhídridoglucosa}/_3} \quad \text{Ec. 2}$$

Para este caso la unidad terminal, fue la correspondiente a las señales del anillo aromático, mientras para las del anhídridoglucosa se tomó la sumatoria de las integrales en las señales entre  $\delta$  5-3 ppm. Para este caso la sustitución de las CNF fue de 0,88 <sup>47</sup>.

### 2.7.2. Análisis térmico de las nanopartículas modificadas.

El impacto de la modificación química de las CNF sobre su estabilidad térmica fue evaluado mediante TGA. En la **Figura 2.10**, se muestran los termogramas para las muestras de PLA1, PLA1Bz, PLA1Bz-g-CNF y PLA1Bz/CNF. Al observar el termograma

de la muestra de PLA1, se nota una única degradación en un rango de temperatura estrecho entre 307-377 °C con una tasa de degradación máxima a 358 °C, estos datos son similares a los encontrados en citas bibliográficas<sup>49</sup>.



**Figura 2.10.** Análisis termogravimétrico del PLA1, CNF, PLA1Bz, PLA1Bz-g-CNF, y PLA1Bz/CNF.

Por otro lado, el termograma del PLA1Bz (**línea azul**), muestra dos importantes degradaciones. La primera pérdida (entre 304 °C y 310 °C) fue asignada a la degradación de los grupos carboxilo. Al comparar con el PLA1, no se observa dicha degradación debido a que los grupos carbonilos de este polímero, son estabilizados mediante interacciones puentes-hidrógeno con los grupos hidroxilos terminales de las cadenas de PLA<sup>49</sup>. El segundo proceso de degradación del PLA1Bz, se atribuye a diversas reacciones de degradación que sufre el material. La degradación térmica del

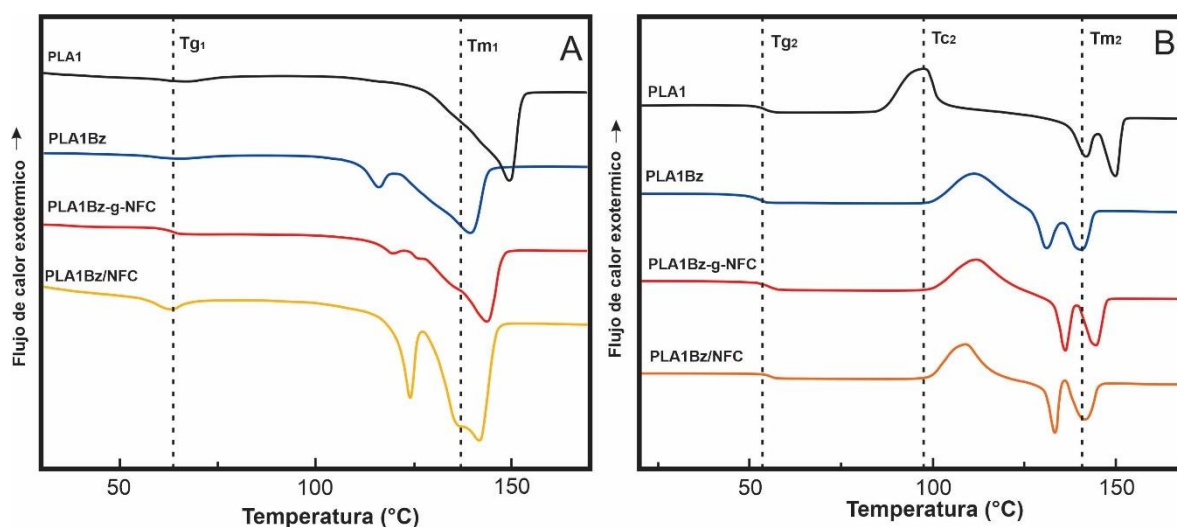
PLA se asocia principalmente con la hidrólisis de los grupos ésteres y es acelerada por los grupos ácidos situados en el extremo terminal del polímero (-COOH)<sup>50</sup>.

El análisis comparativo de las curvas de porcentaje de pérdida de masa en función de la temperatura de los compuestos, muestran una mayor estabilidad térmica para PLA1Bz-g-CNF (**línea roja**) en comparación con el compuesto intermediario y los materiales de partida (PLA1, CNF y PLA1Bz). El aumento de la estabilidad presentada por el PLA1Bz-g-CNF, fue de aproximadamente 50 °C. De forma análoga, se observó una mayor estabilidad térmica de la carga modificada por el método desarrollado en este trabajo versus con los CNF modificadas con PLA mediante ROP por Gazzotti *et al* 2019<sup>37</sup>. Este fenómeno podría ser atribuible al hecho de que el producto homogéneo injertado genera un envoltorio constituido por las cadenas de PLABz injertadas, que forman posiblemente interacciones del tipo puente hidrógeno con los hidroxilos libres de las CNF, actuando como capa protectora que inhiben la degradación del material demostrando que la modificación química de injerto sobre las CNF fue exitosa<sup>51</sup>.

En lo que corresponde a los análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC), en la **Figura 2.11** se muestran los termogramas correspondientes al PLA1, PLA1Bz, el producto modificado PLA1Bz-g-CNF, y la mezcla física PLA1Bz/CNF. Las principales características de los eventos térmicos observados se informan en la **Tabla 2.1**.

El punto de fusión observado para PLA1 durante la primera exploración de calentamiento fue similar al observado durante la segunda exploración de calentamiento, lo que indica que el tamaño de los cristalitos era comparable ( $T_{m1}=T_{m2}=149$  °C). Sin embargo, se observó un menor grado de cristalinidad para PLA1 durante el segundo escaneo de calentamiento ( $X_c = 41$  %) en comparación con el informado durante el primer escaneo de calentamiento ( $X_c = 52$  %), lo que sugiere que la velocidad de calentamiento utilizada (10 °C/min) para los experimentos de DSC fue demasiado rápida para cristalizar completamente el polímero. Además, parte de los cristalitos que estaban fundidos durante la segunda exploración de calentamiento se formaron durante este experimento, como lo muestra el segundo pico de cristalización

a  $T_m = 147^\circ\text{C}$ . Esta menor cristalinidad del polímero antes de la segunda exploración de calentamiento se refleja a través de una temperatura de transición vítrea más baja ( $54,1^\circ\text{C}$  frente a  $70,2^\circ\text{C}$  para la segunda y la primera exploración de calentamiento, respectivamente). La protección de los grupos hidroxilo de PLA1 a través de la reacción de benzoilación (PLA1Bz) indujo una disminución tanto en la temperatura de fusión como en el grado de cristalinidad, y una disminución concomitante en el valor de  $T_g$ . Este impedimento a la cristalización inducido por la reacción de benzoilación también se reflejó a través de una temperatura de cristalización más alta (de  $96^\circ\text{C}$  para PLA1 a  $111^\circ\text{C}$  para PLA1Bz).



**Figura 2.11.** Análisis de DSC para el PLA1, CNF, PLA1Bz, PLA1Bz-g-CNF, y PLA1Bz/CNF: (A) primer ciclo de calentamiento, y (B) segundo ciclo de calentamiento.

Se observaron tendencias similares, es decir, menor grado de cristalinidad y menores valores de  $T_g$  para CNF injertado con PLA (PLA1Bz-g-CNF) y la mezcla física (PLA1Bz/CNF) al comparar las características térmicas entre la primera y la segunda exploración de calentamiento.

**Tabla 2.1.** Transiciones térmicas ( $T_g$  = Temperatura de transición vítrea;  $T_m$ =Temperatura de fusión;  $T_c$ =Temperatura de cristalización), Entalpia de Fusión ( $\Delta H_m$ ), Entalpia de cristalización ( $\Delta H_c$ ) y grado de cristalinidad ( $X_c$ ) para PLA1, PLA1Bz, PLA1Bz-g-CNF y PLA1Bz/CNF.

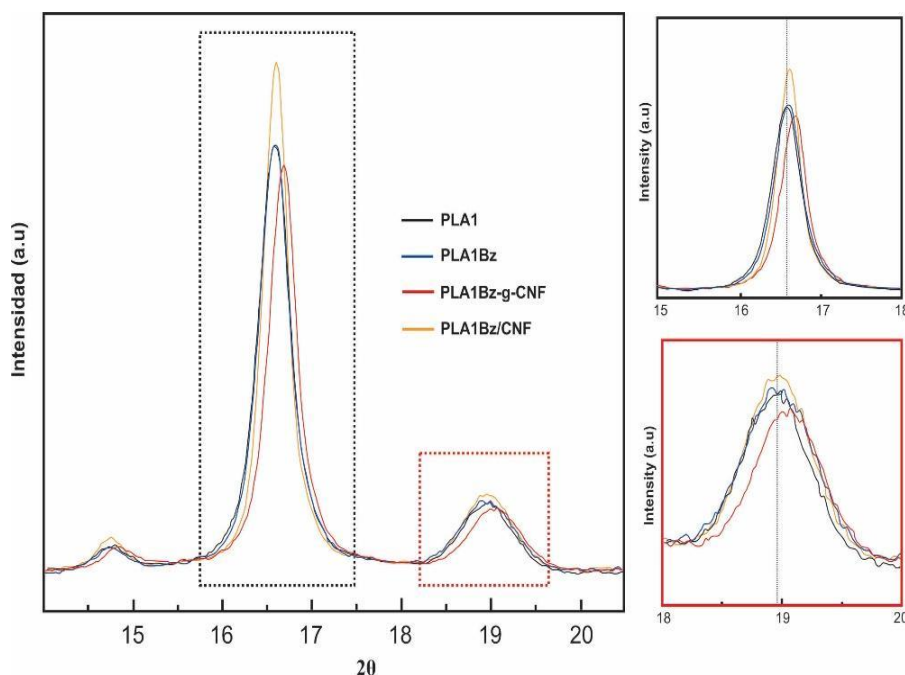
Muestra	Primer ciclo de calentamiento				Segundo ciclo de calentamiento					
	$T_{g1}$	$T_{m1}$	$\Delta H_{m1}$ (J/g)	$X_{c1}$ (%)	$T_{g2}$	$T_{c2}$	$\Delta H_{c2}$ (J/g)	$T_{m2}$	$\Delta H_{m2}$ (J/g)	$X_c$ (%)
	(°C)	(°C)			(°C)	(°C)		(°C)		
PLA1	70,2	149,3	48,9	52,2	54,1	96,9	34,9	149,9	38,1	40,7
PLA1Bz	57,9	138,9	44,7	47,8	52,0	111,4	28,2	140,5	28,0	29,9
PLA1Bz-g-CNF	62,9	143,5	43,7	46,7	54,8	111,6	35,8	136,3	31,0	33,1
PLA1Bz/CNF	59,6	141,4	46,7	49,9	55,2	111,0	33,5	133,8	39,8	42,5

También se visualiza un punto de fusión más bajo durante la segunda exploración de calentamiento. La presencia de CNF indujo un aumento tanto en el valor de  $T_g$  como en el grado de cristalinidad de PLA como ya se informó previamente en literatura. Además, el CNF injertado con PLA muestra una  $T_g$  más alta (62,9 °C durante el primer ciclo de calentamiento), que la de la mezcla física (59,6 °C) y la de PLA1Bz (57,9 °C). Se verificó la misma observación para la temperatura de fusión, que fue de 143,5 °C para el producto injertado, 138,9 °C para PLA1Bz y 141,4 °C para la mezcla. No se observó variación significativa en la temperatura de cristalización para PLA1Bz-g-CNF y PLA1Bz/CNF, pero al comparar la entalpía de cristalización de los materiales se observó un aumento al agregar CNF. Este efecto fue complementado a través de un análisis de difracción de Rayos X.



### 2.7.3. Efecto de la modificación de las CNF en la difracción de Rayos X.

Al realizar un análisis de difracción de Rayos X (**Figura 2.12**) para las diferentes muestras (PLA1, PLA1Bz, PLA1Bz-g-CNF, y PLA1Bz/CNF), se observaron tres picos característicos del PLA a  $14,5^\circ$ ,  $16^\circ$  y  $19^\circ$ .



**Figura 2.12.** Patrones de DRX para el PLA1, PLA1Bz, PLA1Bz-g-CNF and PLA1Bz/CNF.

La magnitud del pico de difracción situado a  $2\theta = 16,6^\circ$ , para el caso del PLA1Bz/CNF presentaba una mayor intensidad al ser comparado con el de la muestra de PLA1Bz-g-CNF. Dicho comportamiento, confirma lo observado por el DSC en el que las nanofibras injertadas tenían un grado de cristalinidad menor al observado en la mezcla física. Al hacer un estudio comparativo de los picos de difracción situados en  $2\theta = 16,6^\circ$  y  $2\theta = 19,0^\circ$ , se observa que los valores para el PLA1Bz-g-CNF existe un ligero aumento a mayores valores de  $2\theta$ , atribuidos al proceso de grafteado sobre la cristalización del PLA, confirmando el éxito del injerto de las cadenas del PLA sobre las CNF a partir de los análisis térmicos y espectroscópico<sup>52,53</sup>.

### Parte III: Desarrollo de nanobiocompuestos

Las crecientes preocupaciones sobre la contaminación, los desechos industriales, sumado al aumento de la demanda de bienes atribuible al crecimiento económico y demográfico mundial, han inspirado una gran cantidad de investigación en materiales de base biológica sostenibles y de alto rendimiento. A partir de la fermentación de materiales agrícolas como el maíz, caña de azúcar, papa, batata y el trigo, se pueden derivar varios polímeros obtenidos a partir de la biomasa, incluidos el ácido succinato de polibutileno (PBS) y poliláctico (PLA).

El interés industrial en el uso de ácido poliláctico (PLA) como un sustituto de los materiales de fuentes no renovables se ha intensificado más en las últimas décadas<sup>54</sup>. Este polímero se prevé como una alternativa prometedora. Es por ello que hoy en día, se realizan estudios cuyo enfoque es mejorar las propiedades químicas, físicas y mecánicas del PLA para explotar al máximo su potencial. Para llenar las brechas de rendimiento, uno de los enfoques más investigados es la preparación de nanocompuestos, es decir, materiales compuestos que contienen aditivos de tamaño nanométrico dispersos dentro de una matriz polimérica que conducen potencialmente a la mejora de las propiedades térmicas y mecánicas del material final.

En bibliografía se informó la preparación de nanocompuestos de PLA, entre los que destacan los obtenidos a partir de nanopartículas nativas de quitina<sup>55</sup>, nanotubos de carbono<sup>56</sup>, nanocristales de almidón<sup>57</sup>, así como nanocelulosa<sup>58</sup> que permite el desarrollo de bionanocompuestos de la biomasa renovable. Aunque estos materiales parecen ser una combinación prometedora tienden a ser inmisibles. En tal sentido, el uso de estrategias sintéticas que permitan obtener derivados de biopolímeros compatibles con la matriz polimérica surge como una solución a la problemática antes expuesta. En esta etapa del **Capítulo II** será comparado el efecto de la carga modificada previamente, frente a una mezcla física (*blend*), con la finalidad de estudiar el efecto de

la modificación química en las propiedades térmicas y mecánicas del material compuesto.

## 2.8. Análisis de los bionanocompuestos.

Las películas de PLA preparados mediante la técnica de *casteo* fueron realizados con el agregado de nanofibras de celulosa (previamente modificadas químicamente con cadenas cortas de PLA1Bz-g-CNF). Tal como se planteó en la hipótesis, se esperan obtener bionanocompuestos con propiedades mecánica y térmica mejoradas. La compatibilización entre nanofibras y la matriz del mismo polímero con el cual fue modificada la superficie de las nanopartículas, fue estudiada y comparada con una mezcla física de los mismos componentes por distintos métodos: TGA, DSC, SEM, ensayos mecánicos y superficiales.

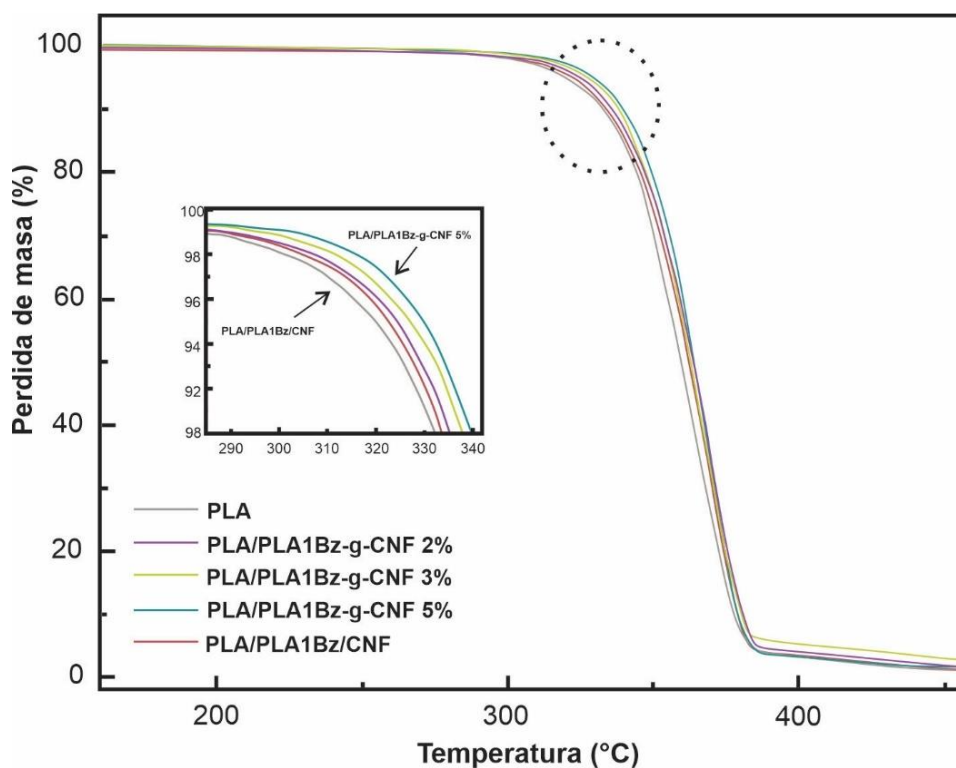
La técnica detallada de preparación de nanocompuestos es presentada en el Capítulo V donde se describen las técnicas experimentales.

### 2.8.1 Efecto de la modificación de las CNF en las propiedades térmicas de los *films* de PLA.

En primera instancia se llevaron a cabo experimentos de TGA para evaluar el efecto de la adición de PLA1Bz-g-CNF en las propiedades térmicas de las películas de PLA de alto peso molecular. A modo comparativo, se realizaron simultáneamente ensayos con una mezcla de PLA/PLA1Bz/CNF (composición 2 % de CNF) ilustrándose los resultados en la **Figura 2.13**.

Como se observa en la **Figura 2.13**, todas las muestras presentaron una estabilidad térmica cercana a los 285 °C. Por encima de esta temperatura, los bionanocompuestos iniciaron su descomposición. Al añadir el PLA1Bz-g-CNF, se observó un ligero aumento en la temperatura de descomposición con respecto al PLA zona aumentada entre 285 y 340 °C. Al incrementar en un 5 % la proporción del PLA1Bz-g-CNF, la temperatura de descomposición aumentó en casi 7 °C en

comparación con la descomposición de la matriz de PLA. Teniendo en cuenta que el aumento favorable en la estabilidad térmica de una matriz polimérica resulta de las interacciones que puedan tener con la carga, podemos decir que el resultado obtenido con un agregado de nanofibra PLA1Bz-g-CNF de 5%, a pesar de ser moderado, genera estabilidad térmica diferencial en comparación con la mezcla física.



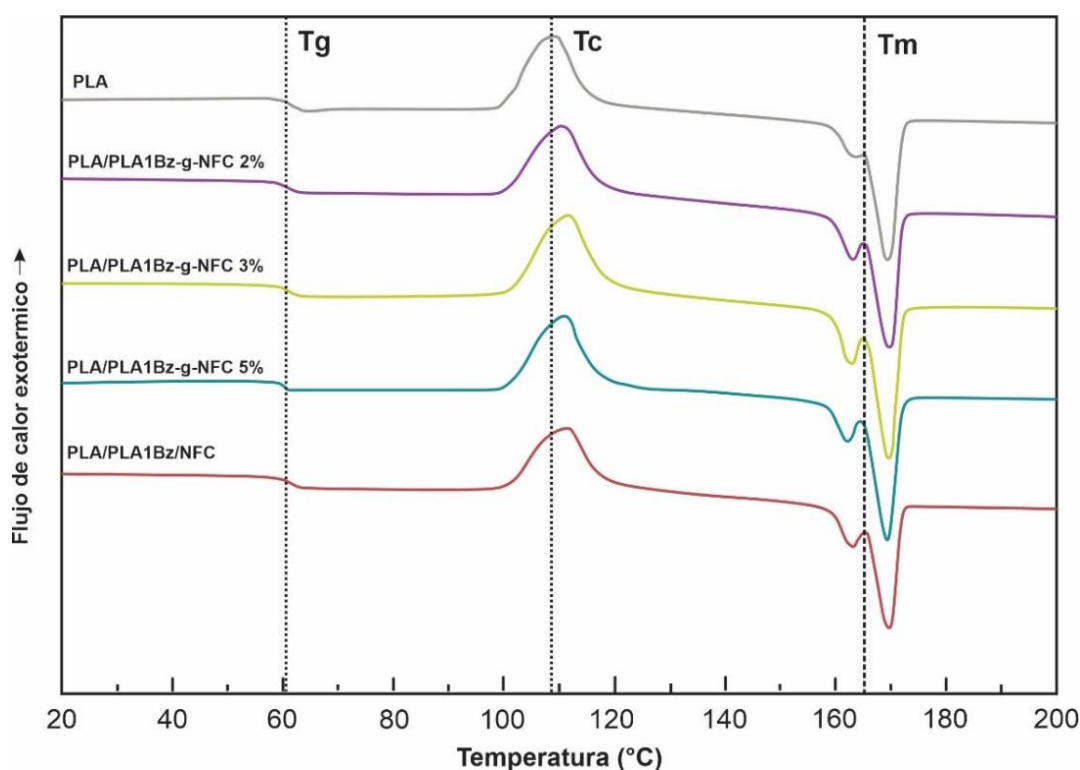
**Figura 2.13.** Curvas de TGA para los *films* de PLA, PLA/PLA1Bz-g-CNF y PLA/PLA1Bz/CNF.

Por otro lado, no se observó un aumento significativo en la temperatura de descomposición para el compuesto a base de mezcla PLA1Bz/CNF en comparación con PLA1Bz-g-CNF 2% (360 °C vs. 363 °C), lo que se atribuye a la mala compatibilidad y bajo nivel de dispersión de la mezcla en la matriz polimérica<sup>59</sup>.

Las características térmicas y el comportamiento de cristalización de la película de PLA pura y los nanocompuestos fueron investigados por DSC. Los termogramas correspondientes se presentan en la **Figura 2.14**. Además, los valores de temperatura

de transición vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalización en frío ( $T_c$ ), temperatura de fusión ( $T_m$ ), entalpía de cristalización ( $\Delta H_c$ ), entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ) y grado de cristalinidad ( $X_c$ ) de las películas se reflejan en la **Tabla 2.2**.

Al hacer un estudio detallado, podemos observar que para el caso del *film* de PLA que contenía la mezcla física CNF/PLA1Bz, tuvo un aumento de la entalpía de cristalización con respecto al *film* de PLA pasando de 29,9 J/g a 37,8 J/g. Respecto del punto de fusión los nanocompuestos fueron constante al compararlos con el PLA, excepto el *film* cargado con PLA1Bz-g-CNF 3%.



**Figura 2.14.** Termogramas del PLA y de los nanocompuestos del PLA.

En lo que respecta al grado de cristalinidad ( $X_c$ ), se observó una disminución generalizada para las muestras reforzadas con PLA1Bz-g-CNF pasando de 3,6% perteneciente al PLA puro a valores promedios de 2,4%. Por otro lado, la muestra cargada con PLA1Bz/CNF presentó un grado de cristalización de 5,3 %. Las diferencias observadas entre los *films* cargados con PLA1Bz-g-CNF y la mezcla física PLA1Bz/CNF

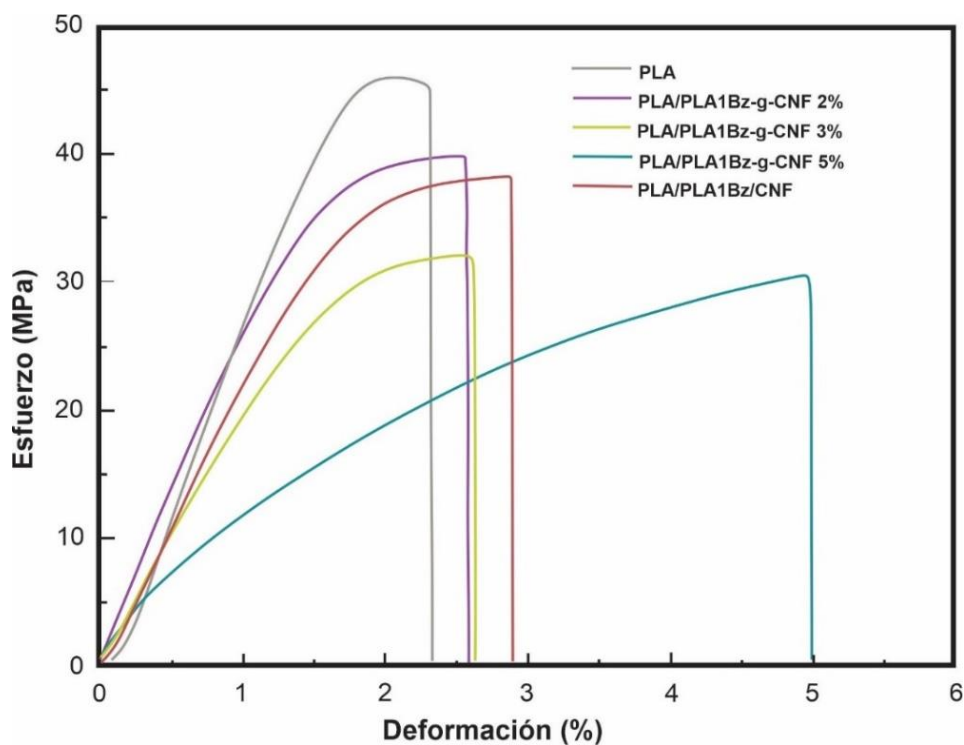
confirma lo expuesto en la descripción del DSC. Efectivamente la mezcla física posee una mayor cristalinidad debido a que las nanofibras no están modificadas en su superficie, y éstas generan un efecto nucleante heterogéneo<sup>60,61</sup>, que es perdido cuando las nanopartículas son modificadas en superficie ya que esta modificación química inhibe el arreglo entre ellas y su cristalización se ve alterada.

**Tabla 2.2.** Temperaturas de transición térmica ( $T_g$ = temperatura de transición vítrea;  $T_m$ = temperatura de fusión;  $T_c$ =temperatura de cristalización en frío), entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ), entalpía de cristalización ( $\Delta H_c$ ) y grado de cristalinidad ( $X_c$ ) para PLA puro y Nanocompuestos PLA.

Material	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
PLA	61,4	109,2	29,9	169,8	33,2	3,6
PLA/PLA1Bz -g-CNF 2%	61,2	111,5	32,7	170,1	35,0	2,5
PLA/PLA1Bz -g-CNF 3%	61,2	111,6	32,4	165,3	34,6	2,3
PLA/PLA1Bz -g-CNF 5%	60,9	110,9	29,3	169,8	31,4	2,4
PLA1Bz /CNF/PLA (Mezcla)	61,6	111,0	37,8	170,0	42,7	5,3

### 2.8.2. Efecto de la modificación de las CNF en las propiedades mecánicas de los *films* de PLA.

Así mismo, fue evaluado el efecto de la adición de las diferentes cargas sobre las propiedades mecánicas, como el módulo de Young, la resistencia a la tracción, el alargamiento a la rotura y el trabajo de fractura a partir de las curvas tensión-deformación (**Figura 2.15, Tabla 2.3**).



**Figura 2.15** Curvas típicas tensión-deformación para PLA y nanocompuestos de PLA.

**Tabla 2.3.** Propiedades mecánicas para PLA y nanocompuestos de PLA

Mezcla	Módulo de Young's (GPa)	Tensión (MPa)	Elongación a rotura (%)	Trabajo de fractura (MPa)
PLA	3,10±0,30	45,30±1,00	2,30±0,20	0,60±0,10
PLA/PLA1Bz-g-CNF 2%	2,80±0,20	39,59±0,50	2,59±0,20	0,64±0,10
PLA/PLA1Bz-g-CNF 3%	2,10±0,10	32,05±0,80	2,63±0,10	0,70±0,10
PLA/PLA1Bz-g-CNF 5%	1,50±0,10	30,28±0,80	5,00±0,30	0,98±0,20
PLA/PLA1Bz /CNF	2,40±0,30	38,31±3,10	2,90±0,20	0,75±0,10

Los resultados mostraron que la adición de PLA1Bz-g-CNF cambia las propiedades mecánicas de la película de PLA. Como se observa en la **Tabla 2.4**, tanto la deformación a la rotura como el trabajo de rotura aumentaron progresivamente, mientras que el módulo de Young y la resistencia a la tracción disminuyeron. La adición de PLA1Bz-g-CNF al 5 % aumentó el alargamiento a la rotura en un 117 % y el trabajo de rotura en un 63 %, mientras que para el *film* cargado con la mezcla física el alargamiento a la rotura aumentó solo en un 26 %, mucho mejor que los resultados obtenidos para PLA1Bz-g-CNF 2 % (aumento del 13 %).

La disminución inesperada en la rigidez observada al agregar CNF a la matriz de PLA podría atribuirse a la disminución en el grado de cristalinidad de la matriz de PLA (**Tabla 2.3**). Además, el injerto sobre CNF o la incorporación física de PLA de bajo peso molecular podría actuar como plastificante para la matriz de PLA de alto peso molecular.

Esta disminución en  $\chi_c$  y  $\Delta H_c$  en función del contenido de PLA1Bz-g-CNF indica que las nanofibras modificadas están actuando como un agente no nucleante, degradando la cristalización en las películas de PLA. En la mayoría de los casos, las cargas añadidas a un compuesto aumentan el módulo, debido a un efecto de nucleación generado por ellas, generando un aumento de la cristalinidad. En nuestro caso, las cadenas de PLA de bajo peso molecular injertadas en la superficie de las nanofibras conducen a una disminución de la cristalinidad, lo que resulta en una menor rigidez y resistencia a la tracción. El alargamiento a la rotura aumentó como un signo de dispersión de PLA1Bz-g-CNF y eliminación de los sitios de concentración de tensiones. Se observaron comportamientos similares de nanocargas modificados agregados al PLA en los trabajos de Raisipour-Shirazi *et al.*<sup>62</sup>.



### 2.8.3. Efecto de la modificación de las CNF en la energía superficial de los *films* de PLA.

Otro de los análisis realizados para el estudio del efecto de la adición de las diferentes cargas sobre el *film* de PLA, fueron las mediciones del ángulo de contacto en el equilibrio. Para ello, fue llevado a cabo mediciones depositando una gota de agua, diiodometano y formamida en las películas de PLA, PLA/PLA1Bz-g-CNF y PLA/PLA1Bz/CNF (**Tabla 2.4**).

Como se muestra en la **Tabla 2.4**, se observó un aumento claro y progresivo en el ángulo de contacto con agua y formamida con el aumento del porcentaje de PLA1Bz-g-CNF en PLA, generando películas hidrófobas al adicionar nanofibras modificadas. Ocurrió lo contrario al añadir PLA/PLA1Bz en el PLA, en el que hubo un descenso del ángulo de contacto (70,9°), un valor incluso más bajo que para el PLA puro.

**Tabla 2.4** Valores de Ángulo de contacto (°) de los diferentes líquidos analizados sobre el PLA y los nanocompuestos de PLA.

Mezclas	Agua	Formamida	Diiodometano
PLA	76,6	54,5	45,9
PLA/PLA1Bz-g-CNF 2%	79,1	54,7	42,4
PLA/PLA1Bz-g-CNF 3%	80,2	57,2	40,7
PLA/PLA1Bz-g-CNF 5%	82,7	58,0	39,8
PLA/PLA1Bz/CNF	70,9	55,3	45,7

El aumento de la hidrofobicidad de las películas cargadas con PLA1Bz-g-CNF se atribuye al hecho de que las nanofibras están cubiertas casi en su totalidad por pequeñas cadenas de PLA1Bz injertadas en su superficie. Dado que todas las nanofibras están envueltas, mejoraron su adhesión a la matriz, produciendo una baja exposición de los hidroxilos disponibles, generando una superficie de PLA hidrofóbica. Esto no

sucedría con la mezcla, ya que las nanofibras exhiben hidroxilos libres disponibles para interactuar con líquidos polares<sup>63,64</sup>.

Para el diiodometano, se informó un comportamiento opuesto al observado para el ángulo de contacto con agua y formamida para PLA/PLA1Bz-g-CNF, es decir, el ángulo de contacto disminuyó progresivamente al agregar PLA1Bz-g-CNF. Confirma la eficacia del método de injerto para disminuir la hidrofilia del material en comparación con la mezcla física<sup>65-67</sup>.

La energía libre de superficie de los *films* preparados se puede estudiar mediante mediciones del ángulo de contacto. La forma de la gota, y por tanto el ángulo de contacto  $\theta$ , depende de las tres tensiones interfaciales: sólido-líquido  $\gamma_{SL}$ , sólido-vapor  $\gamma_{SV}$  y líquido-vapor  $\gamma_{LV}$ . Estos están relacionados entre sí por la ecuación de Young (**Ec. 3**):

$$-\gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cdot \cos \theta + \gamma_{SL} = 0 \quad \text{Ec. 3}$$

El trabajo de adhesión  $W_a$  entre un sólido y un líquido dependerá de las interacciones entre el sólido y el líquido. El trabajo de adhesión total  $W_a$  se puede expresar mediante la ecuación de Dupré (**Ec. 4**):

$$W_a = \gamma_L + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad \text{Ec. 4}$$

Así, combinando las ecuaciones (3) y (4), el trabajo de adhesión  $W_a$  se puede expresar mediante la ecuación de Young-Dupré (5):

$$W_a = \gamma_L (\cos \theta + 1) \quad \text{Ec. 5}$$

El estudio se realizó siguiendo el enfoque de Owens-Wendt, que permite distinguir entre las componentes polar y dispersiva de la tensión superficial. La ecuación correspondiente (6) se muestra a continuación:

$$W_a = 2 \cdot \sqrt{\gamma_L^D \cdot \gamma_S^D} + 2 \cdot \sqrt{\gamma_L^P \cdot \gamma_S^P} \quad \text{Ec. 6}$$

Al combinar las ecuaciones (5) y (6), obtenemos la ecuación (7)

$$\gamma_L \cdot (1 + \cos \theta) = 2 \cdot \sqrt{\gamma_L^D \cdot \gamma_S^D} + 2 \cdot \sqrt{\gamma_L^P \cdot \gamma_S^P} \quad \text{Ec. 7}$$

Graficando,  $\frac{\gamma_L(1+\cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = f\left(\sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}}\right)$ , se obtiene una recta de pendiente  $\sqrt{\gamma_S^p}$  y la ordenada al origen corresponde a  $\sqrt{\gamma_S^d}$ . Donde  $\gamma_L$  y sus componentes polar y dispersiva de los solventes utilizados: agua, diiodometano y formamida, cuyos valores están tabulados en la **tabla 2.5**.

**Tabla 2.5:** Tensiones superficiales de los líquidos usados en las experiencias de ángulo de contacto.

		agua	diiodometano	formamida
tensión superficial $\gamma_L$	(mN/m)	72,8	50,8	58,0
componente dispersiva $\gamma_L^d$	(mN/m)	21,8	49,5	39,0
Componente polar $\gamma_L^p$	(mN/m)	51,0	1,3	19,0

La tensión superficial  $\gamma_S$  de los *films*, se obtiene con la pendiente y ordenada de las rectas usando la ecuación

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (\text{Ec. 8})$$

Como se observa en la **Tabla 2.6**, al agregar las cargas de nanofibras de celulosa en las diferentes proporciones, la energía superficial total de los *films* no cambio significativamente. Sin embargo, la adición de PLA1Bz-g-CNF generó una disminución progresiva de la componente polar  $\gamma_S^p$ , atribuido a los cambios en las diferentes interacciones intermoleculares como dipolo-dipolo, dipolo inducido e interacciones del tipo puente hidrógeno que indican una disminución de la humectabilidad de los *films*.

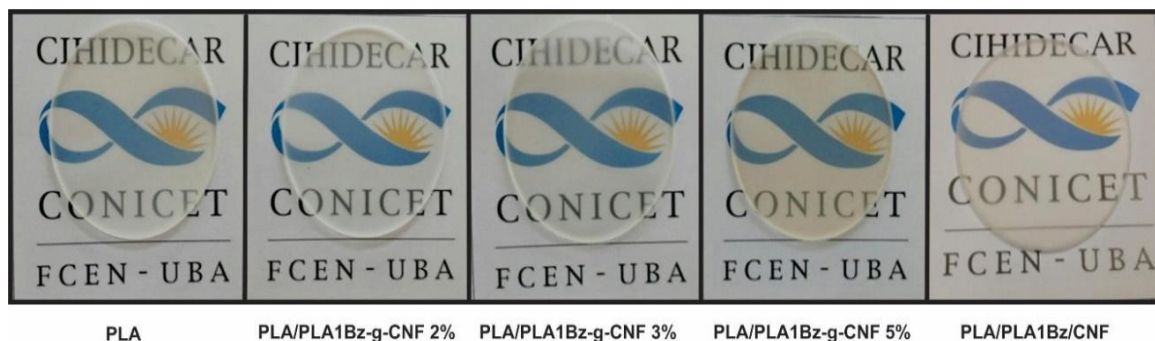
**Tabla 2.6.** Contribuciones de energía superficial para los *films* de de PLA, PLA/PLA1Bz-g-CNF y PLA/PLA1Bz/CNF

Muestras	$\gamma_s^P$ (mN/m)	$\gamma_s^D$ (mN/m)	$\gamma_s$ (mN/m)
PLA	6,5	31,9	39,5
PLA/PLA1Bz-g-CNF 2%	4,9	34,6	39,5
PLA/PLA1Bz-g-CNF 3%	4,2	35,1	39,3
PLA/PLA1Bz-g-CNF 5%	3,1	36,1	39,3
PLA/PLA1Bz/CNF	9,7	36,2	38,4

Para el caso del *film* de PLA/PLA1Bz/CNF, se observa un aumento en la componente polar. Esta variación era de esperar ya que el “blend” que contiene las CNF contiene grupos hidroxilos expuestos capaces de establecer puentes hidrogeno. Estos resultados, muestran claramente la diferencia de polaridad entre las CNF injertados con PLA1Bz y CNF sin modificar. La modificación de las nanofibras de celulosa con el PLA afecta directamente la adhesión y dispersión de las cargas en la matriz de PLA, dando como resultado mejoras en las propiedades térmicas y mecánicas previamente reportadas.

#### 2.8.4. Análisis visual y microscópico de los bionanocompuestos.

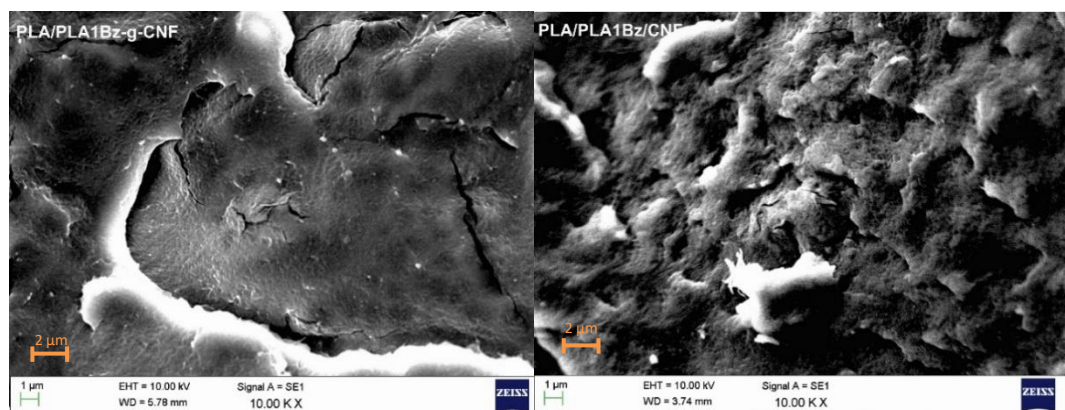
La tecnología de procesamiento empleada en el siguiente trabajo permitió obtener películas delgadas preparadas con espesores que oscilan entre 26 y 27  $\mu\text{m}$ . En la **Figura 2.16**, se observa que a medida que aumenta el contenido de la carga en el material, aumenta la intensidad de la coloración ámbar (**Figura 2.16**). Por otro lado, este análisis no permitió observar diferencias significativas entre los nanocompuestos PLA1Bz-g-CNF y PLA1Bz/CNF.



**Figura 2.16.** Aspecto físico de *films* de PLA, PLA/PLA1Bz -g-CNF y PLA/PLA1Bz /CNF.

### 2.8.5. Análisis de las superficies de los *films* mediante SEM.

Las micrografías SEM de las superficies criofracturadas de los *films* de PLA/PLA1Bz-g-CNF y mezcla PLA/PLA1Bz/CNF se muestran en la **Figura 2.17**.



**Figura 2.17.** Morfología superficial SEM de PLA/PLA1Bz-g-CNF 2% y mezcla de PLA/PLA1Bz/CNF, con un aumento de 10 K.

El *film* de PLA/PLA1Bz-g-CNF exhibe una superficie más uniforme del *film* de PLA/PLA1Bz/CNF. En este último se presenta una combinación de áreas planas, áreas desparejas y aglomerados de nanofibras. Este tipo de fractura ocurre cuando se han formado algunas grietas en el material y luego colapsan a lo largo de la interfaz entre el material agrietado y el no agrietado<sup>68</sup>.

## 2.9. Conclusiones

Se aislaron nanofibras de celulosa provenientes de una planta invasora como es la caña Tacuara. Estas nanopartículas pudieron ser modificadas con cadenas cortas de bajo peso molecular de PLA. Las nanopartículas modificadas mostraron una estabilidad térmica mejorada por encima de las nanofibras no modificadas, lo que las convierte en una alternativa atractiva en el desarrollo de bionanocompuestos.

La evaluación del efecto de las nanofibras modificadas incorporándolas a la matriz PLA mostraron mejoras moderadas en las propiedades térmicas por debajo del 5% de PLABz-g-CNF. Es notable observar que el efecto de modificar las nanofibras e incorporarlas en la formación de *films* de PLA vía *casting*, redujo las contribuciones polares de las nanofibras en las películas, este efecto permitió que las nanofibras modificadas no formaran agregados en la matriz, como lo confirmaron los análisis SEM. Las pruebas mecánicas realizadas en PLA/PLA1Bz-g-CNF mostraron un efecto plastificante, este resultado podría ser una opción para resolver los problemas de migración de plastificantes comúnmente utilizados para mejorar las propiedades mecánicas del PLA.

Los resultados obtenidos demuestran el fuerte potencial de las películas biodegradables como materiales que pueden ser usados en diferentes industrias, siempre teniendo en cuenta las características del producto a envasar y los requerimientos del empaque.

## Referencia

- 1 S. S. Ahankari, A. R. Subhedar, S. S. Bhadauria and A. Dufresne, *Carbohydr. Polym.*, 2021, **255**, 117479.
- 2 H. Shen, S. Peng, Q. Luo, J. Zhou, J. He, G. Zhou and X. Xu, *Adv. Funct. Mater.*, 2023, **2213820**, 1–36.
- 3 A. Ferrer, I. Filpponen, A. Rodríguez, J. Laine and O. J. Rojas, *Bioresour. Technol.*, 2012, **125**, 249–255.
- 4 A. Abbasi Moud, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2022, **222**, 1–29.
- 5 C. Holland, A. Perzon, P. R. C. Cassland, J. P. Jensen, B. Langebeck, O. B. Sørensen, E. Whale, D. Hepworth, R. Plaice-Inglis, Ø. Moestrup, P. Ulvskov and B. Jørgensen, *Biomacromolecules*, 2019, **20**, 443–453.
- 6 S. Saini, Ç. Yücel Falco, M. N. Belgacem and J. Bras, *Carbohydr. Polym.*, 2016, **135**, 239–247.
- 7 D. Mishra, K. Shanker and P. Khare, *Nanocellulose-mediated fabrication of sustainable future materials*, INC, 2020.
- 8 P. Thomas, T. Duolikun, N. P. Rumjit, S. Moosavi, C. W. Lai, M. R. Bin Johan and L. B. Fen, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 2020, **110**, 103884.
- 9 R. Curvello, V. S. Raghuwanshi and G. Garnier, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2019, **267**, 47–61.
- 10 S. Sultan, G. Siqueira, T. Zimmermann and A. P. Mathew, *Curr. Opin. Biomed. Eng.*, 2017, **2**, 29–34.
- 11 P. Lu and Y. Lo Hsieh, *Carbohydr. Polym.*, 2012, **87**, 2546–2553.
- 12 H. L. Teo and R. A. Wahab, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020, **161**, 1414–1430.
- 13 M. X. He, J. L. Wang, H. Qin, Z. X. Shui, Q. L. Zhu, B. Wu, F. R. Tan, K. Pan, Q. C. Hu, L. C. Dai, W. G. Wang, X. Y. Tang and G. Q. Hu, *Carbohydr. Polym.*, 2014, **111**, 645–654.
- 14 W. P. Flauzino Neto, H. A. Silvério, N. O. Dantas and D. Pasquini, *Ind. Crops Prod.*, 2013, **42**, 480–488.
- 15 I. Doraiswamy and P. Chellamani, *Pineapple-leaf fibres*, Textile Institute, 1993.
- 16 C. Garcia-Jaldon, D. Dupeyre and M. R. Vignon, *Biomass and Bioenergy*, 1998, **14**, 251–260.
- 17 K. Abe and H. Yano, *Cellulose*, 2010, **17**, 271–277.
- 18 S. Tanpichai, S. Witayakran and Y. Srimarut, *Integr. Med. Res.*, 2019, **8**, 3612–3622.
- 19 S. K. Swain, S. Dash, C. Behera, S. K. Kisku and L. Behera, *Carbohydr. Polym.*, 2013, **95**, 728–732.
- 20 R. C. Sun, J. Tomkinson, Y. X. Wang and B. Xiao, *Polymer (Guildf.)*, 2014, **41**, 2647–2656.
- 21 M. Li, L. J. Wang, D. Li, Y. L. Cheng and B. Adhikari, *Carbohydr. Polym.*, 2014, **102**, 136–143.

- 22 L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin and C. M. Conrad, *Text. Res. J.*, 1959, **29**, 786–794.
- 23 I. Besbes, S. Alila and S. Boufi, *Carbohydr. Polym.*, 2011, **84**, 975–983.
- 24 A. I. Akinjokun, L. F. Petrik, A. O. Ogunfowokan, J. Ajao and T. V. Ojumu, *Heliyon*, 2021, **7**, e06680.
- 25 N. A. Rosli, I. Ahmad and I. Abdullah, *BioResources*, 2013, **8**, 1893–1908.
- 26 M. Jonoobi, A. Khazaeian, P. M. Tahir, S. S. Azry and K. Oksman, *Cellulose*, 2011, **18**, 1085–1095.
- 27 C. S. Julie Chandra, N. George and S. K. Narayanankutty, *Carbohydr. Polym.*, 2016, **142**, 158–166.
- 28 V. da C. Correia, V. dos Santos, M. Sain, S. F. Santos, A. L. Leão and H. Savastano Junior, *Cellulose*, 2016, **23**, 2971–2987.
- 29 W. Chen, H. Yu, Y. Liu, P. Chen, M. Zhang and Y. Hai, *Carbohydr. Polym.*, 2011, **83**, 1804–1811.
- 30 *Carbohydr. Polym.*, 2018, 189, 169–177.
- 31 Y. Chu, Y. Sun, W. Wu and H. Xiao, *Carbohydr. Polym.*, 2020, **250**, 116892.
- 32 C. Li, C. Sun, C. Wang, H. Tan, Y. Xie and Y. Zhang, *Cellulose*, 2020, **27**, 7489–7502.
- 33 A. Santamaria-Echart, L. Ugarte, C. García-Astrain, A. Arbelaiz, M. A. Corcuera and A. Eceiza, *Carbohydr. Polym.*, 2016, **151**, 1203–1209.
- 34 X. Yao, X. Qi, Y. He, D. Tan, F. Chen and Q. Fu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 2497–2507.
- 35 H. Kang, R. Liu and Y. Huang, *Polym. (United Kingdom)*, 2015, **70**, A1–A16.
- 36 A. L. S. Pereira, D. M. D. Nascimento, M. D. S. M. Souza Filho, J. P. S. Moraes, N. F. Vasconcelos, J. P. A. Feitosa, A. I. S. Brígida and M. D. F. Rosa, *Carbohydr. Polym.*, 2014, **112**, 165–172.
- 37 S. Gazzotti, R. Rampazzo, M. Hakkarainen, D. Bussini, M. A. Ortenzi, H. Farina, G. Lesma and A. Silvani, *Compos. Sci. Technol.*, 2018, **171**, 94–102.
- 38 M. P. Arrieta, E. Fortunati, N. Burgos and M. A. Peltzer, *Nanocellulose-Based Polymeric Blends for Food Packaging Applications*, Elsevier Inc., 2016.
- 39 L. Zhou, K. Ke, M. Yang and W. Yang, *Compos. Commun.*, 2021, **23**, 100548.
- 40 K. Immonen, P. Lahtinen and J. Pere, *Bioengineering*, 2017, **4**, 1–13.
- 41 K. Chi and J. M. Catchmark, *Cellulose*, 2017, **24**, 4845–4860.
- 42 M. K. Thakur, R. K. Gupta and V. K. Thakur, *Carbohydr. Polym.*, 2014, **111**, 849–855.
- 43 B. M. Trinh and T. Mekonnen, *Polymer (Guildf)*, , DOI:10.1016/j.polymer.2018.08.076.
- 44 V. G. Gorade, A. Kotwal, B. U. Chaudhary and R. D. Kale, *J. Polym. Res.*, , DOI:10.1007/s10965-019-1889-z.
- 45 S. Y. Oh, D. Il Yoo, Y. Shin and G. Seo, *Carbohydr. Res.*, 2005, **340**, 417–428.
- 46 K. Hikichi, Y. Kakuta and T. Katoh, *Polym. J.*, 1995, **27**, 659–663.
- 47 Y. Guo, X. Wang, X. Shu, Z. Shen and R. C. Sun, *J. Agric. Food Chem.*, 2012, **60**,



- 3900–3908.
- 48 T. Ohura, Y. Tsutaki and M. Sakaguchi, *Sci. World J.*, , DOI:10.1155/2014/127506.
- 49 F. D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Möder and O. Wachsen, *Polym. Degrad. Stab.*, 1996, **53**, 329–342.
- 50 V. Piemonte and F. Gironi, *J. Polym. Environ.*, 2013, **21**, 313–318.
- 51 H. Wu, S. Nagarajan, L. Zhou, Y. Duan and J. Zhang, *Polymer (Guildf.)*, 2016, **103**, 365–375.
- 52 E. M. Inácio, D. H. S. Souza and M. L. Dias, *Mater. Sci. Appl.*, 2020, **11**, 44–57.
- 53 J. Yu, F. Ai, A. Dufresne, S. Gao, J. Huang and P. R. Chang, *Macromol. Mater. Eng.*, 2008, **293**, 763–770.
- 54 M. Karamanlioglu, R. Preziosi and G. D. Robson, *Polym. Degrad. Stab.*, , DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2017.01.009.
- 55 M. B. Coltelli, P. Cinelli, V. Gigante, L. Aliotta, P. Morganti, L. Panariello and A. Lazzeri, *Int. J. Mol. Sci.*, , DOI:10.3390/ijms20030504.
- 56 Y. Zhou, L. Lei, B. Yang, J. Li and J. Ren, *Polym. Test.*, 2018, **68**, 34–38.
- 57 T. P. T. Nguyen, D. V. Nguyen, C. N. H. Thuc, Q. B. Bui, P. Perré and D. M. Nguyen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2022, **139**, 1–13.
- 58 M. Jonoobi, J. Harun, A. P. Mathew and K. Oksman, *Compos. Sci. Technol.*, 2010, **70**, 1742–1747.
- 59 T. Aouat, M. Kaci, E. Devaux, C. Campagne, A. Cayla, L. Dumazert and J. M. Lopez-Cuesta, *Adv. Polym. Technol.*, 2018, **37**, 1193–1205.
- 60 S. S. Zamir, M. R. Frouzanmehr, M. Nagalakshmaiah, A. Ajji, M. Robert and S. Elkoun, *Polym. Bull.*, , DOI:10.1007/s00289-018-2548-y.
- 61 J. Shojaeiarani, D. S. Bajwa and K. Hartman, *Cellulose*, , DOI:10.1007/s10570-018-02237-4.
- 62 A. Raisipour-Shirazi, Z. Ahmadi and H. Garmabi, *Iran. Polym. J. (English Ed.)*, 2018, **27**, 785–794.
- 63 S. S. Borkotoky, G. Chakraborty and V. Katiyar, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2018, **118**, 1518–1531.
- 64 E. S. Bretas, A. Crisci and J. Bras, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2015, **83**, 80–88.
- 65 O. Paquet, M. Krouit, J. Bras, W. Thielemans and M. N. Belgacem, *Acta Mater.*, 2010, **58**, 792–801.
- 66 M. Labet, W. Thielemans and A. Dufresne, *Biomacromolecules*, 2007, **8**, 2916–2927.
- 67 Y. Habibi, A. Goffin, N. Schiltz, E. Duquesne and A. Dufresne, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 5002–5010.
- 68 N. Herrera, A. P. Mathew and K. Oksman, *Compos. Sci. Technol.*, 2015, **106**, 149–155.

---

C A P Í T U L O   I I I  
H E M I C E L U L O S A S

---

### Capítulo III. Hemicelulosas

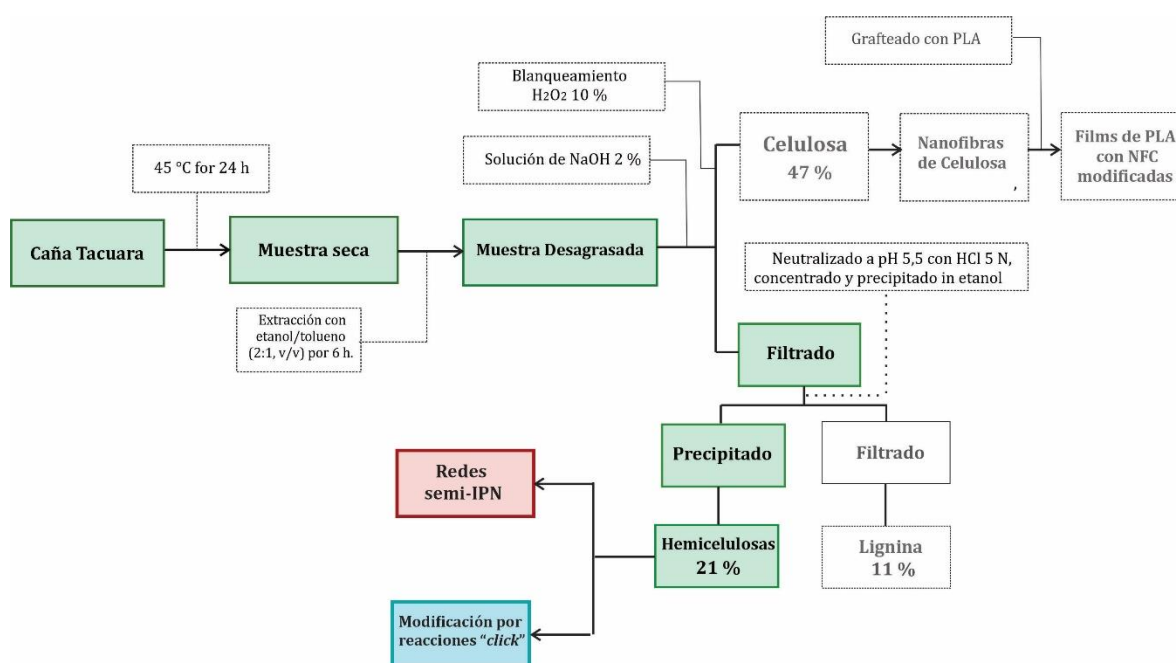
En la actualidad, la biomasa, que incluye todas las plantas y derivados vegetales, ha desempeñado un papel importante en la producción de biocombustibles y productos de interés industrial o tecnológico. Actualmente, se han llevado a cabo diferentes análisis en el marco de políticas que promuevan el uso de los subproductos de la biomasa renovable, generando a partir de ello pronósticos referentes al aumento en la dependencia de la biomasa para la producción de energía, productos químicos y materiales de base biológica<sup>1,2</sup>.

La necesidad de aprovechar de manera eficiente los recursos naturales renovables ha generado nuevos enfoques de valorización de diversos tipos de materiales lignocelulósicos disponibles en cada región. Estos enfoques deben estar alineados con los objetivos de los conceptos de bioeconomía y economía circular para contribuir con el desarrollo sostenible de las regiones, teniendo en cuenta el entorno geográfico y los recursos humanos, económicos y ambientales disponibles para que se mantenga en el tiempo<sup>3</sup>.

En los últimos años, se ha prestado especial atención al estudio de las hemicelulosas obtenidas como subproductos de diferentes fuentes vegetales<sup>4</sup>. Su valorización ha ido ganando atención debido a sus efectos promisorios en el área de la salud, además de posibles aplicaciones industriales, generando un impacto en la economía y apoyo a la sostenibilidad<sup>5,6</sup>. Sin embargo, la mayoría de las publicaciones disponibles se centran en la extracción y aplicación de fracciones puras de hemicelulosas<sup>7</sup>. Este procesamiento no resulta comparable o realista para las industrias involucradas, ya que sus desechos de procesamiento contienen fracciones impuras de hemicelulosas, resultando insostenible económicamente, la purificación de dichas fracciones, y por lo tanto es poco práctico su uso para posibles aplicaciones para aumentar su valor agregado.

La hidrofilia, la diversidad estructural y el bajo peso molecular presentado por las hemicelulosas limitan su rango de aplicación a nivel industrial. En tal sentido, diversos grupos de investigación han llevado a cabo una variedad de reacciones químicas con el objetivo de cambiar su carácter hidrofílico<sup>8,9</sup>. Estos estudios han comprobado que la incorporación de ciertas funciones en su estructura principal ha permitido mejorar sus propiedades fisicoquímicas tales como peso molecular, solubilidad, tensión superficial, actividad biológica y estabilidad térmica lo que facilita su procesabilidad impulsando su potencial aplicación, lo que lleva a un aumento en el valor agregado de esta fracción lignocelulósica.

En la **Figura 3.1** se presenta una diagramación del presente capítulo, que está dividido en tres partes: En la **Parte I (Verde)**, se realiza una caracterización espectroscópica y térmica de las hemicelulosas extraídas de la caña Tacuara.



**Figura 3.1.** Diagrama de las partes que componen el capítulo de Hemicelulosas

Posteriormente, en la **Parte II (Rojo)**, se usó las hemicelulosas extraídas, en la síntesis de redes semi-interpenetradas (semi-IPNs) con potencial aplicación en la adsorción de colorantes en la remediación de aguas. Finalmente, en la **Parte III (Azul)**, se presentará una alternativa en la modificación de las hemicelulosas, a través de una metodología respetuosa para el medio ambiente, como es la reacción “*click*”.

## Parte I: Extracción y Caracterización de Hemicelulosas

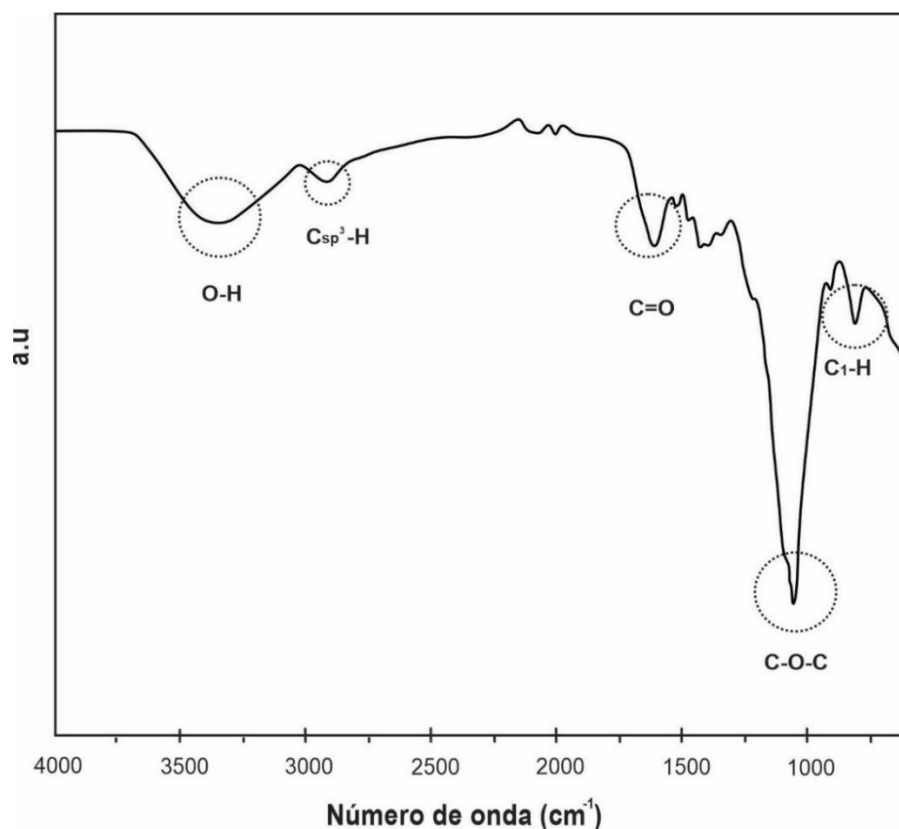
Los materiales lignocelulósicos, como la celulosa, las hemicelulosas y las ligninas, se entrecruzan principalmente a través de enlaces éter, éster y puentes de hidrógeno para formar una estructura compleja<sup>10</sup>. Estas interacciones hacen que la extracción de hemicelulosas usando solo agua sea relativamente ineficaz. El resultado de la separación de la celulosa con NaOH, es por un lado la pulpa celulósica y por otro lado un licor verde rico en hemicelulosas y lignina. Este medio alcalino permite: a) la ionización de los grupos fenólicos de la lignina y las fracciones carboxílicas de la hemicelulosa que generan un aumento de su solubilidad; por otro lado, b) provoca el hinchamiento en las fibras de celulosa potenciando la liberación de hemicelulosas y lignina residual.

El producto heterogéneo obtenido fue separado por filtración para luego ajustar el filtrado a pH=5. Posteriormente el licor separado fue concentrado y precipitado usando etanol. El sólido fue purificado a través de reiteradas precipitaciones en etanol obteniendo un sólido verduzco, con 21,1 % de rendimiento.

### 3.1. Análisis espectroscópico de las hemicelulosas

A través del FTIR-ATR (**Figura 3.2**) se pudo iniciar la caracterización espectroscópica de las hemicelulosas extraídas. Entre las señales podemos destacar las correspondientes a las vibraciones típicas de la cadena de xilano de las HC: una fuerte absorción alrededor de  $3350\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al estiramiento de O-H, la banda a  $2913\text{ cm}^{-1}$  asignada a la absorción de estiramiento de  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  y una señal intensa a  $1046\text{ cm}^{-1}$  atribuido al estiramiento C-O-C del enlace glicosídico. Señales similares fueron descritas por Tang y col. en la caracterización de las hemicelulosas extraídas de restos de té<sup>11</sup>.

Además, en la región de estiramiento del carbonilo, se pudo observar una señal entre  $1649\text{--}1523\text{ cm}^{-1}$  que podría asignarse al estiramiento  $\text{C}=\text{O}$ , de ácido glucurónico o al carboxilato del ácido 4-*O*-metil-glucurónico con una superposición de agua residual a  $1645\text{ cm}^{-1}$ <sup>112-14</sup>. Así mismo, fue observada una pequeña banda a  $1144\text{ cm}^{-1}$  asignada al estiramiento de  $\text{C-O}$  en los enlaces glucosídicos de  $\text{C-O-C}$ , y la contribución de la flexión de  $\text{C-OH}$  de las hemicelulosas<sup>15</sup>.

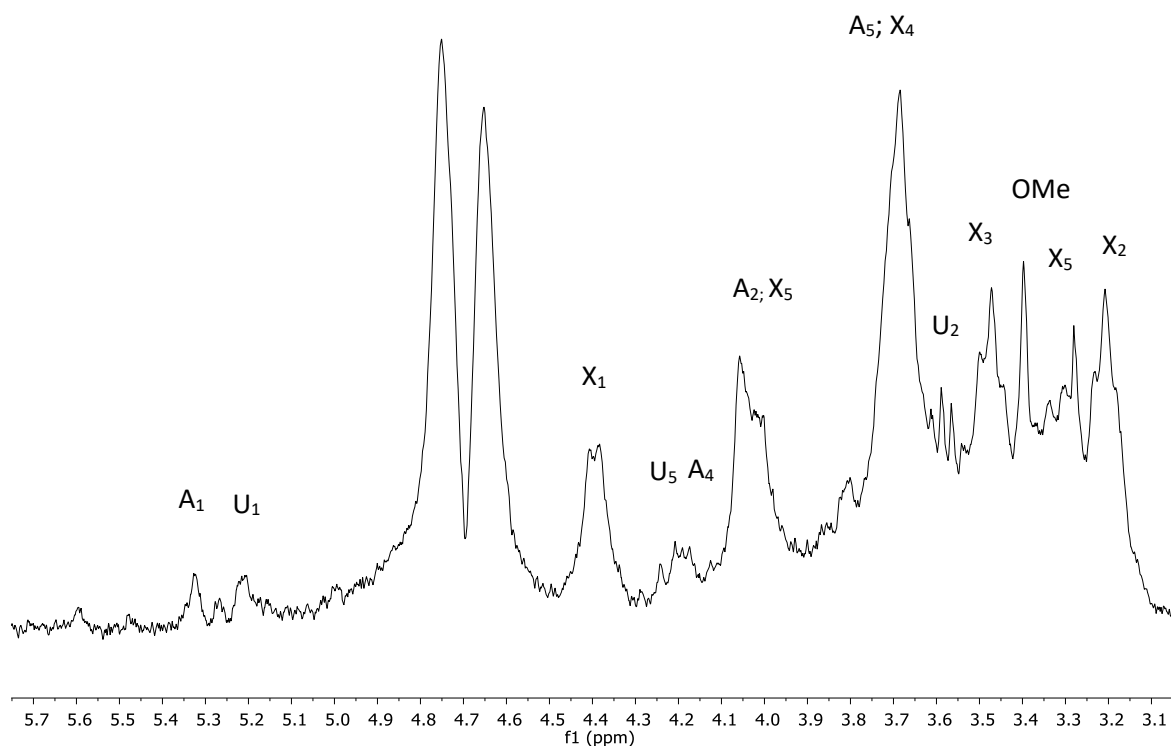
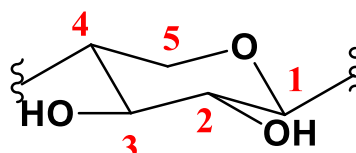


**Figura 3.2.** Espectro IR de las hemicelulosas extraídas de la caña Tacuara

En lo que respecta a la banda a  $891\text{ cm}^{-1}$ , se asigna a la deformación del carbohidrato  $\text{C}_1\text{-H}$ , donde esta contribución de vibración del anillo se da en la forma del anómero  $\beta$  del anillo piranosico, que es característico de los enlaces  $\beta$ -glucosídicos presente entre las unidades del hidrato de carbono<sup>16</sup>.

Ahora bien, con la finalidad de realizar una caracterización más detallada de las hemicelulosas extraídas de la caña Tacuara, se realizó el análisis de la muestra aislada

usando la espectroscopía RMN  $^1\text{H}$ . En este espectro (**Figura 3.3**), podemos observar las señales similares a las descritas por Guan *et al* 2015, correspondientes a los azúcares que componen este polímero natural<sup>17</sup>. Entre las señales predominantes encontramos: el doblete en  $\delta$  4,40 ppm del protón anomérico, dos tripletes en  $\delta$  3,21 ppm (H-2) y 3,47 ppm (H-3) ppm y las señales en  $\delta$  3,32 ppm (H-5a), 3,70 ppm (H-4) y 4,04 ppm (H-5b) fueron asignadas a las unidades  $\beta$ -D-Xylp enlazadas (1 $\rightarrow$ 4). Por otro lado, las señales menores a  $\delta$  (ppm): 5,21 (H-1), 4,26 (H-5), 3,56 (H-2) y 3,39 (OCH<sub>3</sub>) adjudicadas al ácido 4-O-metilglucurónico, que forma parte de los restos que están unidos a la cadena vertebral principal de xilanos. Finalmente, las señales débiles en  $\delta$  (ppm): 5,31 (H-1), 4,08 (H-2), 4,20 (H-4) y 3,72 (H-5) son atribuibles a los restos de  $\alpha$ -D-arabinofuranosa unido a los xilanos<sup>17-19</sup>.



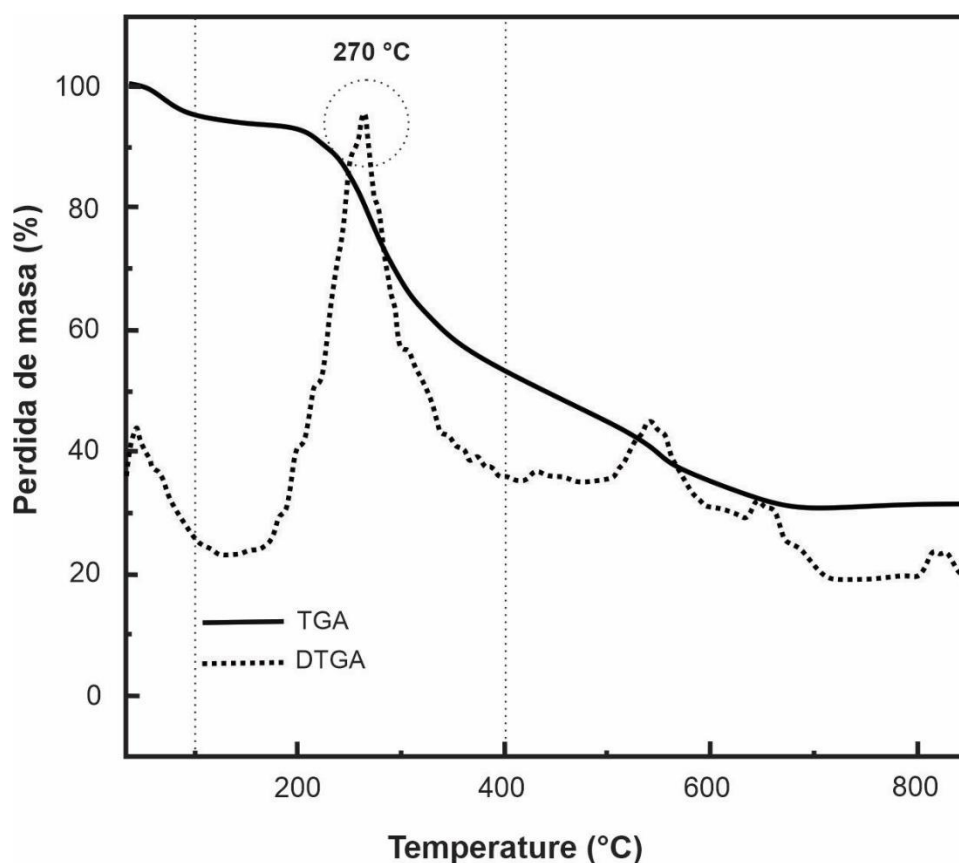
**Figura 3.3.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  de las hemicelulosas extraídas de la caña Tacuara (X=xilosa; A=Arabinosa; U=ácidos urónicos).



### 3.2. Análisis térmico de las hemicelulosas

HC fue sometida a estudios de degradación térmica a través del TGA y de la primera derivada del análisis termogravimétrico (DTG) en un rango de temperatura de 30 °C hasta 850 °C. A partir del análisis TGA-DTG se lograron observar tres eventos térmicos importantes característicos en la degradación de HC extraídas de diferentes fuentes naturales<sup>20</sup>.

La primera pérdida de peso (5,0 %), se produjo entre 50 y 100 °C, la cual está relacionada con la pérdida de agua ligada en la estructura del polisacárido. A 165 °C la muestra inicio el proceso de pirólisis. A medida que la temperatura de análisis fue incrementando, se fue observando un aumento considerable de su tasa de pérdida alcanzando un valor máximo a 270 °C (**Figura 3.4**)<sup>13</sup>.



**Figura 3.4.** TGA y DTG de las hemicelulosas extraídas de la caña Tacuara.

La reacción principal se debe a reacciones reportadas por Werwer *et al.* 2014, que consisten en la descarboxilación de grupos carboxilos (-COOH), craqueo, reformado de grupos carbonilo (C=O) y carboxilos (-COOH) y descarboxilación de grupos *O*-acetilo unidos al xilano. En este caso se trata de una hemicelulosa a base de xilanos, que es más reactiva que la hemicelulosa a base de mananos<sup>21</sup>.

A temperaturas superiores a 400 °C, su tasa de pérdida de peso disminuyó (<2,5 % en peso/°C) y la cantidad de residuo sólido que quedó fue alta (aproximadamente un 31 % en peso). La baja descomposición térmica de la hemicelulosa podría atribuirse a su falta de homogeneidad estructural<sup>22</sup>. Además, es posible que los compuestos inorgánicos tomados por las plantas durante el crecimiento y las sales formadas durante los procesos de extracción y purificación contribuyan al porcentaje de masa final<sup>20</sup>.

### 3.3. Análisis cromatográfico de azúcares neutros.

Con la colaboración de la Dra Agusti se llevó a cabo la determinación de la composición de hidratos de carbonos neutros en las HC. Para este análisis fue utilizada la cromatografía de intercambio iónico (HPAEC). La muestra fue sometida a hidrólisis usando ácido sulfúrico (10%), para luego ser neutralizada con NaOH y posteriormente ser analizada por HPAEC. En el cromatograma de las muestras de HC se determinó la composición porcentual de los azúcares neutros. El mayor porcentaje está constituido de xilosa (82,5 %) con menores cantidades de glucosa (8,7 %) y arabinosa (7,0 %). Por otra parte, no se logró llevar a cabo el estudio de ácidos urónicos a pesar de probar diferentes condiciones de hidrólisis y cromatográficas. Según Walters y col. los ácidos urónicos resisten a las condiciones habituales de hidrólisis debido al efecto estabilizante del grupo carboxilo en el enlace glicosídico dificultando su análisis <sup>23</sup>.

Lograda la caracterización espectroscópica, térmica y cromatográfica de las HC en la caña Tacuara, se muestran dos alternativas para su uso. En este capítulo será utilizada las hemicelulosas en:

- El desarrollo de nuevos materiales absorbentes con potencial uso en la remediación de aguas residuales con restos de colorantes.
- El desarrollo de potenciales plataformas, obtenidas en la modificación de hemicelulosas mediante reacciones “click”. Este método simple y sostenible proporcionara alternativa en la introducción de grupos aromáticos, alifáticos, heterocíclicos (compuesto bioactivo) y bifuncionales en las hemicelulosas potenciando su aplicabilidad.

## **Parte II:** *Redes semi-interpenetradas: Síntesis, caracterización y aplicación en la remoción de colorantes.*

Los geles son materiales poliméricos capaces de incorporar grandes cantidades de agua (hidrogeles), aire (aerogeles) o aceite (oleogeles) en sus redes tridimensionales. Debido a sus cualidades únicas y generalizadas muchas disciplinas han sumado estos materiales en diversas aplicaciones<sup>24</sup>. Generalmente, los geles de fuentes naturales son fácilmente accesibles, rentables, renovables y biodegradables. Es por ello, que la sobreexplotación de las entidades basadas en productos naturales ha permitido la incorporación de algunas propiedades nuevas (sostenibilidad, diversidad estructural, disponibilidad y biocompatibilidad) en los polímeros de origen natural sobre los sintéticos mediante el empleo de diversas técnicas para lograr las demandas deseadas. Sin embargo, algunas limitaciones en los polisacáridos naturales (contaminación microbiana y tasa de hidratación ilimitada) precisan modificaciones químicas de estos biopolímeros o generar mezclas con polímeros sintéticos.

Los hidrogeles son matrices poliméricas de naturaleza hidrofílica, cuya estructura 3D está dotada con el potencial de almacenar grandes cantidades de agua. Estos materiales generalmente están compuestos por cadenas de polímeros hidrófilos naturales, semisintéticos o sintéticos.

Históricamente, se ha prestado mucha más atención a los hidrogeles provenientes de fuentes no renovables debido a sus propiedades mecánicas superiores. Sin embargo, con el tiempo, los problemas asociados con los polímeros sintéticos, como la naturaleza no biodegradable, se hicieron prominentes, lo que cambió drásticamente el interés de los científicos hacia el desarrollo de hidrogeles basados en recursos biorenovables.

Actualmente las estrategias de síntesis de hidrogeles compuestos por biopolímeros se enmarcan en la reticulación compleja de las cadenas poliméricas que

originan el entrecruzamiento o formación de interacciones intermoleculares entre las cadenas de los polímeros (**Figura 3.5**). Estos nuevos materiales, han permitido el desarrollo de hidrogeles a partir de polímeros naturales, como quitosano<sup>25</sup>, celulosa<sup>26</sup>, alginato de sodio<sup>27</sup>, dando como resultado hidrogeles de origen natural con una alta biocompatibilidad y propiedades mecánicas sobresalientes<sup>28</sup>.



**Figura 3.5.** Entrecruzamiento físico y químico en la formación de hidrogeles a base de polisacáridos.

Debido a la heterogeneidad estructural presentada por las hemicelulosas es limitada su aplicabilidad. No obstante, la presencia de grupos hidroxilos y carboxilos en su estructura genera interacciones selectivas con colorantes, por lo que este biopolímero es un candidato promisorio para ser usado en la síntesis de hidrogeles destinados a la absorción de colorantes<sup>29</sup>. En tal sentido, en esta fase de esta tesis se realizó la síntesis y caracterización de redes tridimensionales mediante la combinación de acrilamida entrecruzada con bis acrilamida en presencia de las HC previamente extraídas. Al material sintetizado se le realizaran ensayos en los que se analizara su capacidad de adsorción y eliminación de colorantes industriales.

### 3.4. Síntesis y caracterización espectroscópica de las redes semi-interpenetradas.

Las redes poliméricas semi-interpenetradas (semi-IPN) están compuestas por un polímero lineal atrapado dentro de la red de otro polímero. Según la IUPAC es: *“Un polímero que comprende una o más redes y uno o más polímeros lineales o ramificados caracterizado por la penetración a escala molecular de al menos una de las redes por al*

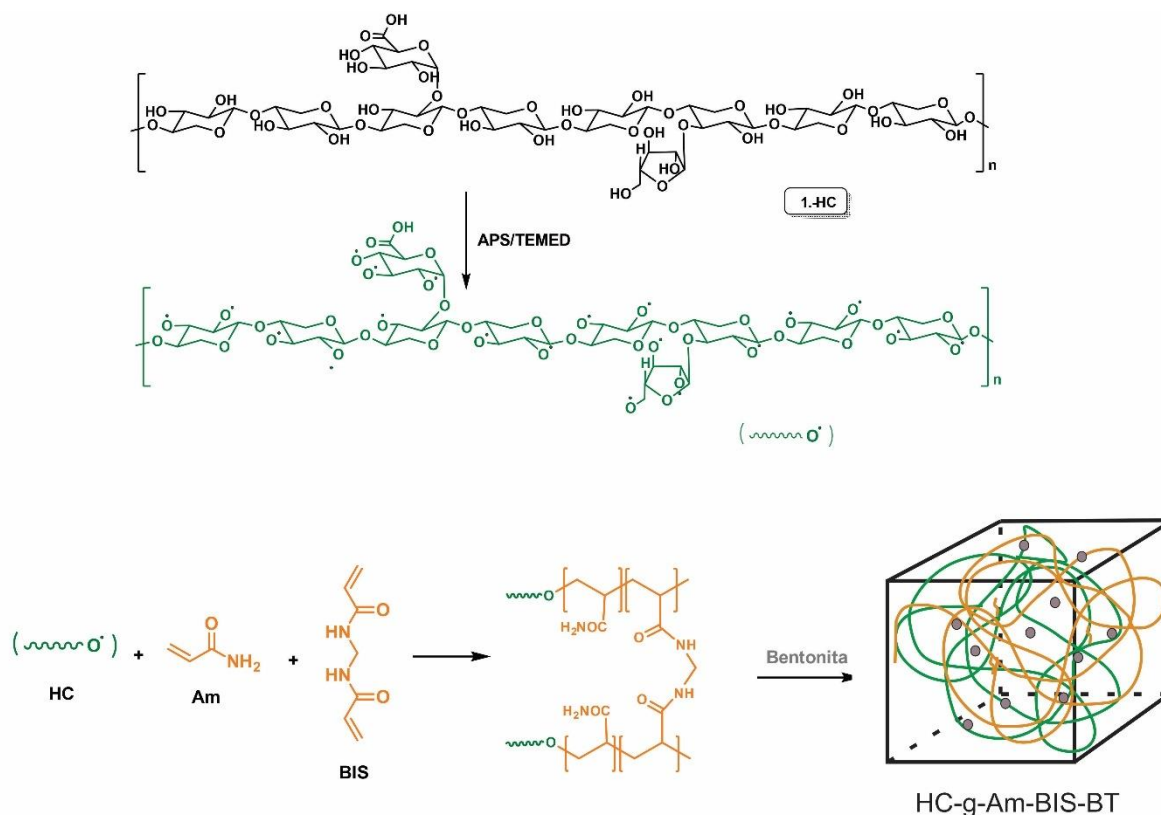
*menos algunas de las macromoléculas lineales o ramificadas*". Las redes semi-IPN sintetizadas en este capítulo se realizaron en colaboración con la Dra. Joana Tasque, quien presentó resultados preliminares del material obtenido en su tesis doctoral. En este capítulo se realiza un estudio más detallado en la caracterización del producto sintetizado probando su potencial aplicación en la adsorción de colorantes como una alternativa en la remediación de aguas residuales.

Las redes semi-IPN se sintetizaron mediante una polimerización radicalaria iniciada por un sistema redox constituida por persulfato de amonio (APS) y *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina (TEMED). En esta reacción de polimerización se injerto acrilamida (Am) sobre cadenas de hemicelulosas en presencia de *N,N*-metilenbisacrilamida (BIS) como agente de entrecruzamiento y bentonita (BT) en polvo como reticulante. En la **Tabla 1.1** se muestran las proporciones de los compuestos de partida usadas en la síntesis de las redes interpenetradas.

**Tabla 1.1.** Proporción de reactivos usadas en la síntesis de las redes semi-IPN.

Muestra	Bis (%)	BT (%)	HC (%)	Am (%)
<b>A-BIS</b>	5	0	0	95
<b>HC-g-Am-BIS</b>	5	0	10	85
<b>Am-BIS-BT</b>	5	10	0	85
<b>HC-Am-5-BIS-BT</b>	5	10	10	75
<b>HC-Am-2.5-BIS-BT</b>	2,5	10	10	72,5
<b>HC-Am-1-BIS-BT</b>	1	10	10	79
<b>Am-1-BIS-BT</b>	1	10	0	89

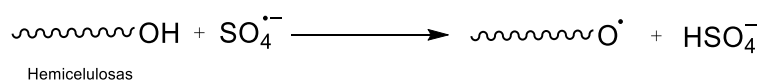
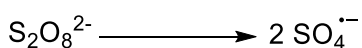
En literatura se describen la copolimerización por injerto de diversos polisacáridos como celulosa, almidón<sup>30</sup> y quitosano<sup>31</sup>. A continuación, en el **Esquema 3.1** se muestra el esquema de síntesis utilizado para la preparación de los hidrogeles.



**Esquema 3.1.** Esquema de la síntesis de hidrogeles HC-g-Am-BIS-BT.

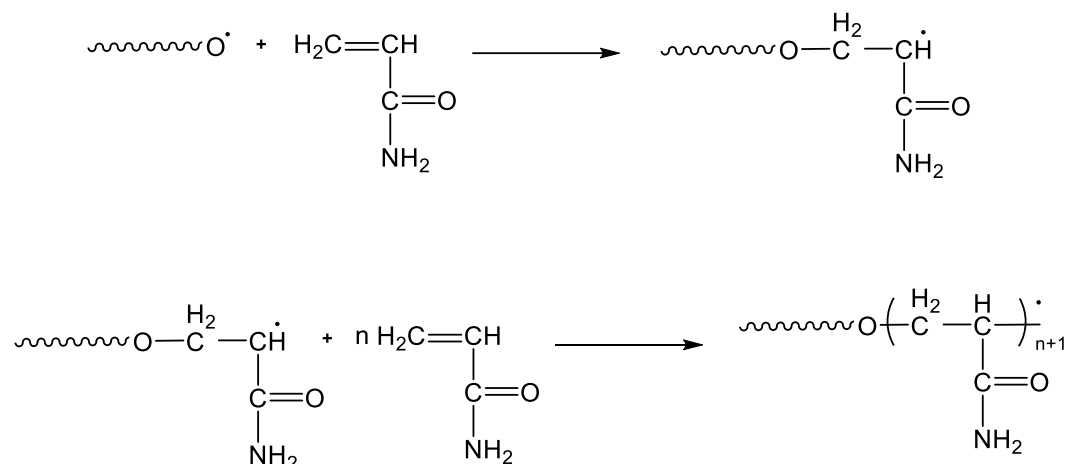
El mecanismo involucrado para obtener semi-IPN es a través de radicales libres. En esta reacción, en el paso de iniciación el radical de anión sulfato se genera a partir de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , este radical abstrae hidrógeno del grupo hidroxilo de las hemicelulosas para formar el radical alcoxi.

- Iniciación**



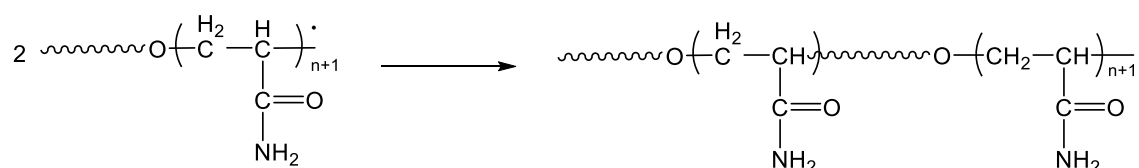
Posteriormente, durante la propagación el radical formado reaccionan con Am y BIS.

- **Propagación**



Dado que el agente de reticulación BIS estaba presente en este sistema, el copolímero tenía la estructura reticulada que formaba la red que es mejorada a partir de la adición BT para la formación de enlaces físicos con las cadenas de copolímero<sup>32,33</sup>.

- **Terminación**

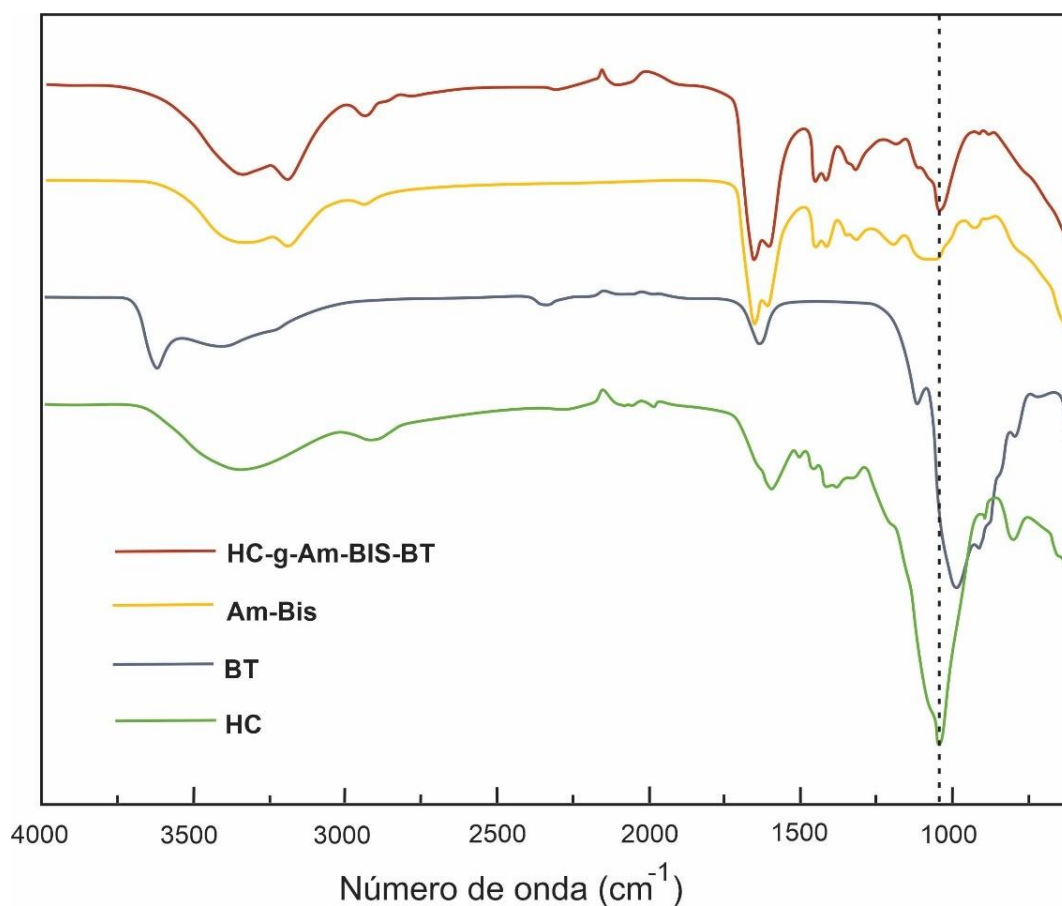


### 3.5. Análisis espectroscópico de las redes semi-interpenetradas.

El seguimiento de la reacción fue llevado a cabo mediante espectroscopia infrarroja. Los espectros FTIR-ATR de las HC, BT y poliacrilamida reticulada (Am-BIS) y la HC-Am-BIS se muestran en la **Figura 3.6**. La HC (línea verde) presenta las señales descritas previamente. Por otra parte, la bentonita (línea azul) presentó los picos en 3630 y 3431 cm<sup>-1</sup> atribuidos al estiramiento O-H (Al-OH) y estiramiento O-H respectivamente. La banda en 1645 cm<sup>-1</sup>, fue asignada a la flexión O-H. En lo que respecta al pico amplio e intenso en 1040 cm<sup>-1</sup> es atribuida al estiramiento de Si-O,



mientras que las bandas en  $790\text{ cm}^{-1}$  y  $524\text{ cm}^{-1}$  son consistentes con la señales clásicas del estiramiento de Si-O-Al y las vibraciones de flexión del Si-O-Al<sup>34-36</sup>.

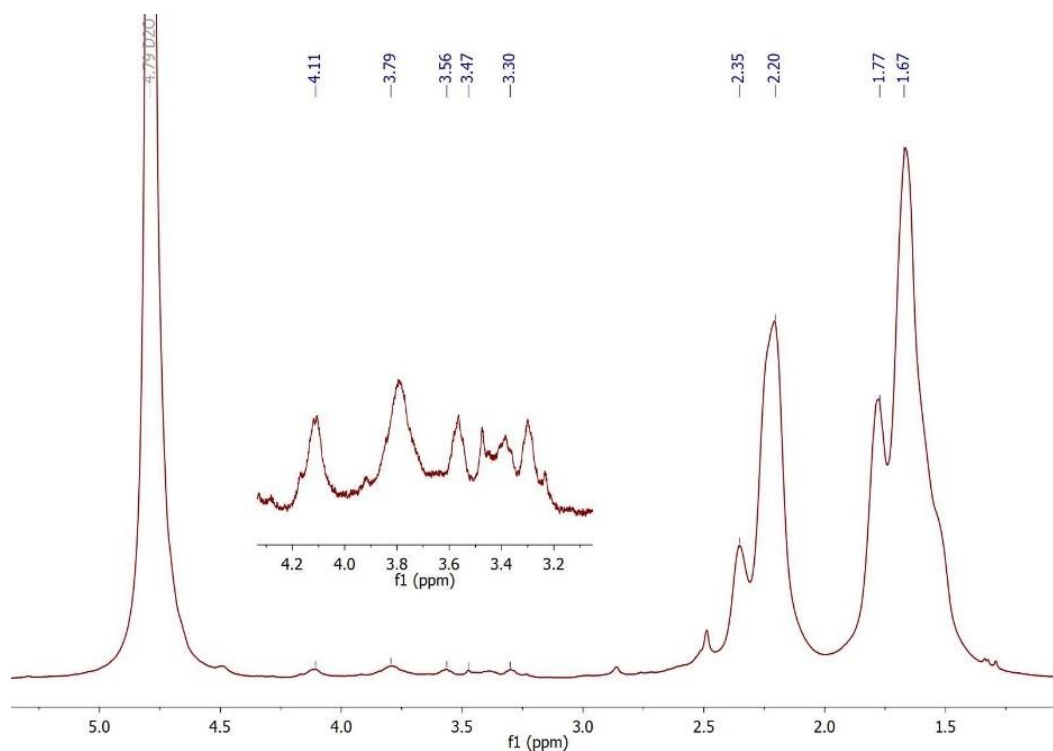


**Figura 3.6.** Espectro FTIR-ATR de hemicelulosas (HC), diferentes hidrogeles de HC-g-Am-BIS-BT y Am-Bis y BT.

Para el caso de los productos sintetizados, los espectros de Am-BIS (línea naranja) y HC-g-Am-BIS-BT (línea roja), mostraron una banda ancha alrededor de  $3342\text{ cm}^{-1}$  y un pico característico en  $3215\text{ cm}^{-1}$  debido a la vibración de estiramiento de N-H. Los señales que se observan a  $1651\text{ cm}^{-1}$  y  $1606\text{ cm}^{-1}$  se atribuyeron a la vibración de estiramiento del carbonilo y la vibración de flexión N-H del grupo amida<sup>37,38</sup>. Sin embargo, el espectro HC-g-Am-BIS-BT exhibió una banda adicional a  $1050\text{ cm}^{-1}$  que consiste en el estiramiento C-O-C de los enlaces glicosídicos. Estos resultados son similares a los informados por Gui-Bin Xu *et al* 2017, quienes sintetizaron hidrogeles

usando xilanos y que atribuyen estas señales como diagnóstica de la síntesis realizada 39,40.

Para la confirmación de la copolimerización y caracterizar el producto HC-g-Am-BIS-BT fue analizada mediante RMN  $^1\text{H}$  (Figura 3.7).

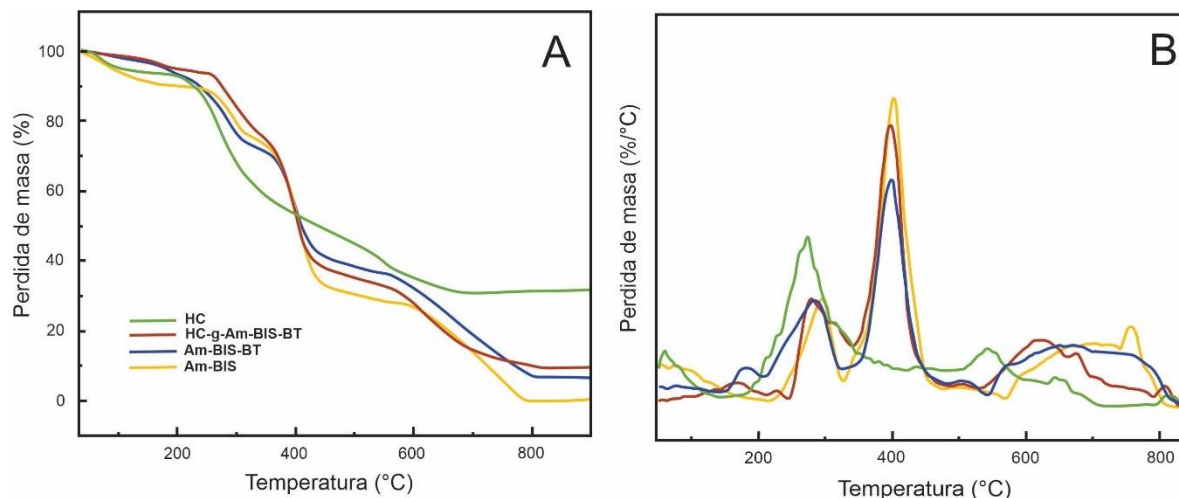


**Figura 3.7.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  de HC-g-Am-BIS-BT (500 MHz, en  $\text{D}_2\text{O}$ ).

Las señales de las unidades de poliacrilamida reticulada se identificaron como dos señales amplias: la primera señal, alrededor de 1,6 ppm, se atribuyó a los metilenos de la cadena polimérica. Mientras que la señal a 2,2 ppm surge como consecuencia de los protones metínicos de la cadena polimérica. Además, las señales que se aprecian entre 3,2-4,2 ppm pueden ser adjudicadas a los protones pertenecientes al polisacárido, confirmando lo observado mediante la espectroscopía FTIR-ATER<sup>41</sup>. Luego de una exhaustiva purificación realizando lavados con metanol y luego con agua, se pudo determinar a partir del espectro de RMN  $^1\text{H}$ , el remanente de acrilamida es del 1,2%.

### 3.6. Análisis térmico de las redes semi-interpenetradas.

Los productos obtenidos fueron también caracterizados y comparados con los reactivos de partida mediante métodos térmicos. Las curvas TGA (% de pérdida de masa) y DTG para hidrogeles de hemicelulosa y compuestos se muestran en las **Figuras 3.8A y B**. El producto sin hemicelulosa se incluyó con fines comparativos.



**Figura 3.8. A:**TGA y **B:**DTG TGA de la HC, BT, HC-Am-BIS-BT, Am-BIS-BT y Am-BIS.

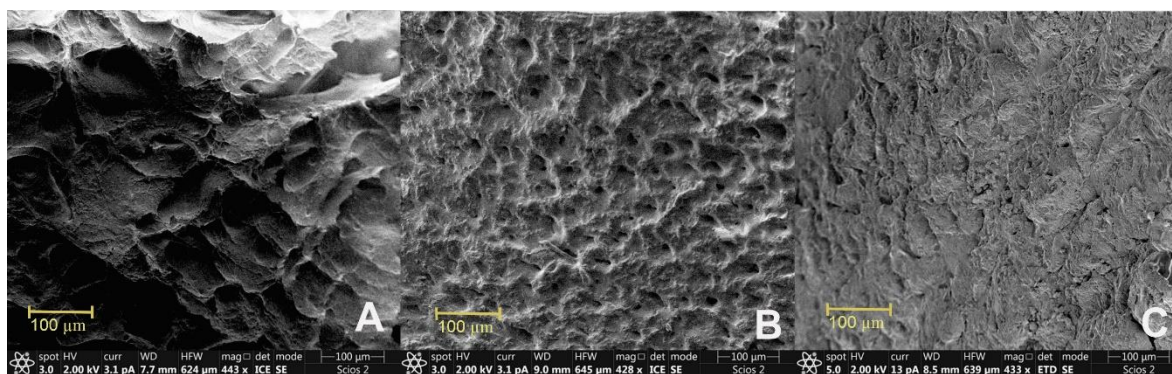
Tal como se aprecia en la **Figura 3.8**, en la primera etapa entre 50 a 200 °C, todas las muestras presentaron una pérdida de peso provocada por el agua remanente dentro de las diferentes estructuras. Sin embargo, HC-Am-BIS-BT mostró en esta etapa la menor pérdida de masa atribuida a un aumento en la hidrofobicidad debido al injerto de Am y Bis en las HC.

En la segunda etapa de descomposición entre 200-600 °C, Am-BIS presenta la mayor pérdida de masa asociada a la reacción de desaminación<sup>42</sup>. Para el caso de Am-BIS-BT mostró un aumento en su temperatura de descomposición en comparación con Am-BIS. Este comportamiento fue similar a los resultados reportados por Nakason y col., quienes observaron un efecto benéfico al aumentar la temperatura de descomposición de los materiales en los que se incorporó BT<sup>36,43</sup>. La rigidez que

proporciona la BT al sistema se da mediante la formación de nuevos enlaces que genera un aumento de su resistencia térmica<sup>44-46</sup>. En la tercera etapa (más de 600 °C), las cantidades de sólido remanente en las muestras fue aumentando a medida que fue adicionada las HC y la BT presentando para el caso HC-Am-BIS-BT 9,1 % mientras que Am-BIS-BT un 5,2 %. Este aumento en el porcentaje de material remanente se puede adjudicar a las fuertes interacciones de las cadenas de polímero que constituyen la red y las partículas de BT.

### 3.7. Morfología de las redes.

El efecto de la adición de las hemicelulosas en las morfologías de las redes semi-IPNs fue estudiada a través de evaluaciones en secciones transversales de las formulaciones del hidrogel mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Las imágenes SEM de las **Figuras 3.9A, 3.9B y 3.9C** corresponden a Am-BIS, Am-BIS-BT y HC-Am-BIS-BT respectivamente.



**Figura 3.9.** SEM de A: Am-BIS, B: Am-BIS-BT y C: HC-Am-BIS-BT.

Las micrografías mostradas en las **Figuras 3.9 (A, B y C)** presentan en todos los casos una estructura de red uniforme y regular con porosidad, indicando que la reacción entre los diferentes puntos de entrecruzamiento reactivos y covalentes está dispersa en la red de hidrogel.

Luego de la adición de BT (**Figura 3.9B**), podemos observar una reducción de la porosidad en la estructura. Esto es debido a que BT promueve la formación de puntos de entrecruzamiento, generando una disminución en el tamaño del poro del material<sup>47</sup>. El mismo efecto es observado luego de la adición de HC (**Figura 3.9C**). La reducción observada se adjudica al aumento de las interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno generadas por HC que favorece su reticulación en la red semi-IPN<sup>48</sup>

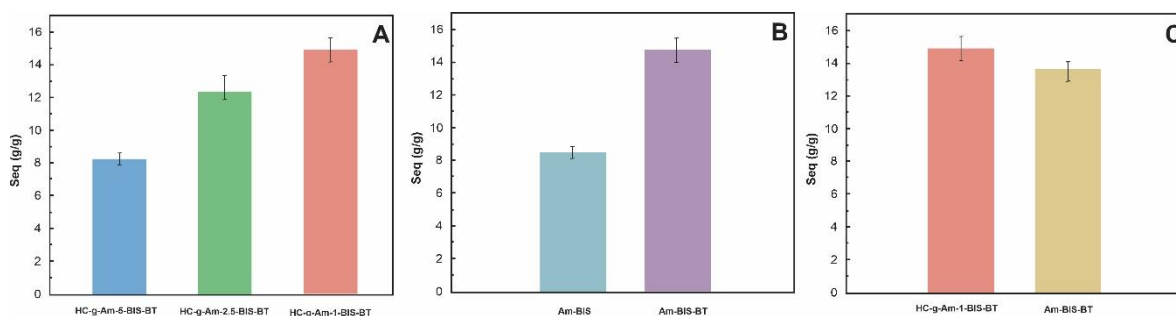
### 3.8. Ensayos de capacidad de hinchamiento en agua.

Uno de los ensayos de relevancia en el desarrollo de redes semi-IPN, son los correspondientes a la capacidad de hinchamiento. Este parámetro varía según la composición del material. En la **Figura 3.10** se presenta el grado de hinchamiento de las diferentes muestras respecto del efecto de la adición de los diferentes compuestos de partida.

Con la finalidad de evaluar el efecto de la concentración de BIS sobre el hinchamiento, se prepararon diferentes copolímeros HC-Am-BIS-BT, utilizando cantidades crecientes del monómero bidentado BIS (**Tabla 3.1; Figura 3.10A**). Como se puede observar en la **Figura 3.10A**, al aumentar la cantidad de BIS utilizada en la síntesis se observaron disminuciones en la capacidad de absorción del material. Resultados similares fueron informados por Peng y col. en la síntesis de IPNs con hemicelulosas-g-poli(ácido acrílico) quienes observaron cambios en la capacidad de absorción de los polímeros sintetizados a partir de la variación del agente de entrecruzamiento. Los aumentos en la concentración de BIS produjeron un aumento en el punto de entrecruzamiento que generó una disminución en los espacios libres entre las redes, en consecuencia, la estructura rígida 3D no puede contener una gran cantidad de agua<sup>49</sup>.

Al analizar el efecto de la bentonita sobre la absorbancia de agua en el hidrogel (**Figura 3.10B**). En este punto fueron comparados HC-Am-BIS con HC-Am-BIS-BT. Como se observa en la **Figura 3.10B** la adición de bentonita genera un aumento en la absorción de agua en el material. Estos resultados pueden atribuirse a la integración de

redes interpenetradas con la bentonita y podrían entrecruzarse a través de enlaces no covalentes, como los enlaces de hidrógeno, lo que da como resultado la formación de una red 3D de hidrogel<sup>49</sup>. Estos resultados fueron similares a los informados por Dai y col., quienes estudiaron el efecto de la adición de óxido de bentonita en diferentes formulaciones de polivinil alcohol/carboximetil celulosa. El aumento de la hinchazón de los hidrogeles a medida que aumentaba el porcentaje de bentonita fue adjudicada a la formación de estructuras porosas que facilitan la difusión del agua en el material<sup>35</sup>.



**Figura 3.10.** Efecto de **A:** concentración de BIS, **B:** concentración de bentonita **C:** concentración de hemicelulosas en el grado de hinchamiento de hidrogeles.

Finalmente, fue evaluado el efecto de la adición de hemicelulosa en la red semi-IPN (**Figura 3.10C, Am-BIS-BT y HC-Am-BIS-BT**). Como se observó previamente, el efecto decreciente en el hinchamiento de los materiales con el mayor porcentaje de BIS se atribuyó al aumento de la reticulación de los geles semi-IPN. En el caso del sistema HC-Am-BIS-BT, las hemicelulosas actúan como un reticulante multifuncional a través de enlaces covalentes y de hidrógeno entre las hemicelulosas y Am-BIS-BT aumentando la densidad de reticulación efectiva atribuida a la interacción física entre las hemicelulosas, y la red de poliacrilamida a través de entrelazamiento e interpenetración<sup>31</sup>.

### 3.9. Ensayos de adsorción de colorantes.

El proceso de adsorción es un método atractivo y una alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas. El agua es el recurso natural esencial e importante

de la Tierra. Actualmente, este recurso natural tiene un papel vital en la preservación de la calidad de vida y la ecología. Sin embargo, solo el 0,3 % de la cantidad total de agua es agua dulce. La limitada disponibilidad, así como su uso inadecuado, imposibilita satisfacer las demandas de la población existente. Entre los principales factores que han generado este aumento de la demanda mundial de consumo de agua se encuentran la expansión del riego agrícola, los cambios en los patrones de consumo, los aumentos en los niveles de vida y el aumento de la población mundial<sup>50,51</sup>.

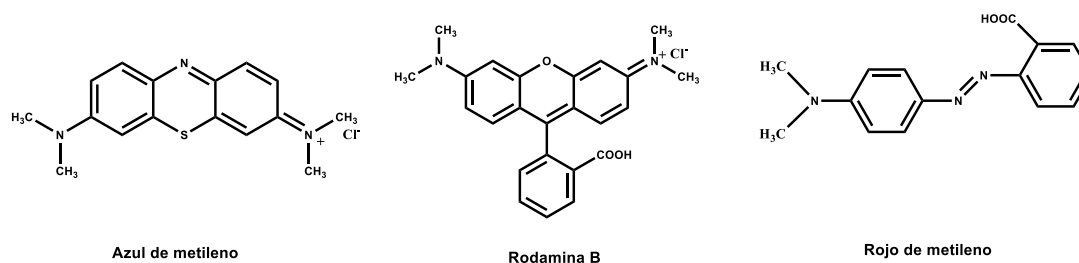
La contaminación del agua se presenta como uno de los mayores problemas que requieren una solución instantánea y realista. Según datos de la Organización de las Naciones Unidas (ONU), informa que cada día más de dos toneladas de basura artificial son arrojadas de manera negligente a nuestros ríos y arroyos<sup>52</sup>. La principal fuente de contaminación de estas fuentes naturales es causada por la descarga de efluentes industriales y no industrializados sin procesar con: colorantes, metales pesados, pesticidas, contaminantes orgánicos e inorgánicos<sup>53</sup>.

Las tintas son compuestos orgánicos que imparten color a un sustrato. Anualmente se producen más de 700.000 toneladas de varios colorantes y se utilizan en una gran cantidad de productos en las industrias textil, farmacéutica, cosmética, de envasado de alimentos, plásticos, papel, pintura y cuero<sup>54,55</sup>. Las operaciones de teñido y acabado ineficientes y los efluentes no tratados pueden causar una alteración significativa en las condiciones ecológicas de la vida acuática. El impacto incluye la disminución de la penetración de la luz a través del agua, lo que afecta directamente la fotosíntesis en las plantas acuáticas, alterando la fijación de dióxido de carbono causando deficiencia de oxígeno. Además, estos compuestos orgánicos han demostrado ser cancerígenos, teratogénicos y mutagénicos para los humanos, además de ser nocivos para el medio ambiente. Algunos de los efectos se relacionan con daño en el ADN, ictericia, náuseas, cianosis, necrosis, vómitos, confusión mental y shock. Por lo tanto, su eliminación a partir de aguas residuales se convierte en un objetivo esencial para la remediación ambiental y la salud pública<sup>56</sup>.

Los colorantes orgánicos se caracterizan por tener estructuras complejas que dificultan su degradación, generando desafíos en los procesos de extracción<sup>57</sup>. En este contexto, se han desarrollado varias estrategias que permiten su eliminación. Por lo tanto, los métodos de adsorción emergen como una de las soluciones más atractivas, prácticas y de bajo costo para remediar aguas contaminadas con colorantes.

Las técnicas de adsorción son empleadas en la actualidad con el objetivo de eliminar ciertos tintes contaminantes difíciles de remover por los tratamientos químicos y biológicos convencionales. Teniendo en cuenta el problema de la contaminación con colorantes en espejos de agua, se decidió realizar ensayos de remoción de los mismos con las redes semi-IPN sintetizadas y caracterizadas, como una posible alternativa en la remediación de aguas residuales provenientes de tintes y colorantes.

Los estudios de eliminación de colorantes, las muestras HC-Am-1-BIS-BT y Am-BIS-BT se utilizaron para evaluar el efecto de las hemicelulosas en la adsorción de colorantes: catiónicos tales como azul de metileno (MB) y rodamina B (Rh B) y un colorante aniónico azoico como es el rojo de metileno (MR), cuyas estructuras se presentan en la **Figura 3.11**

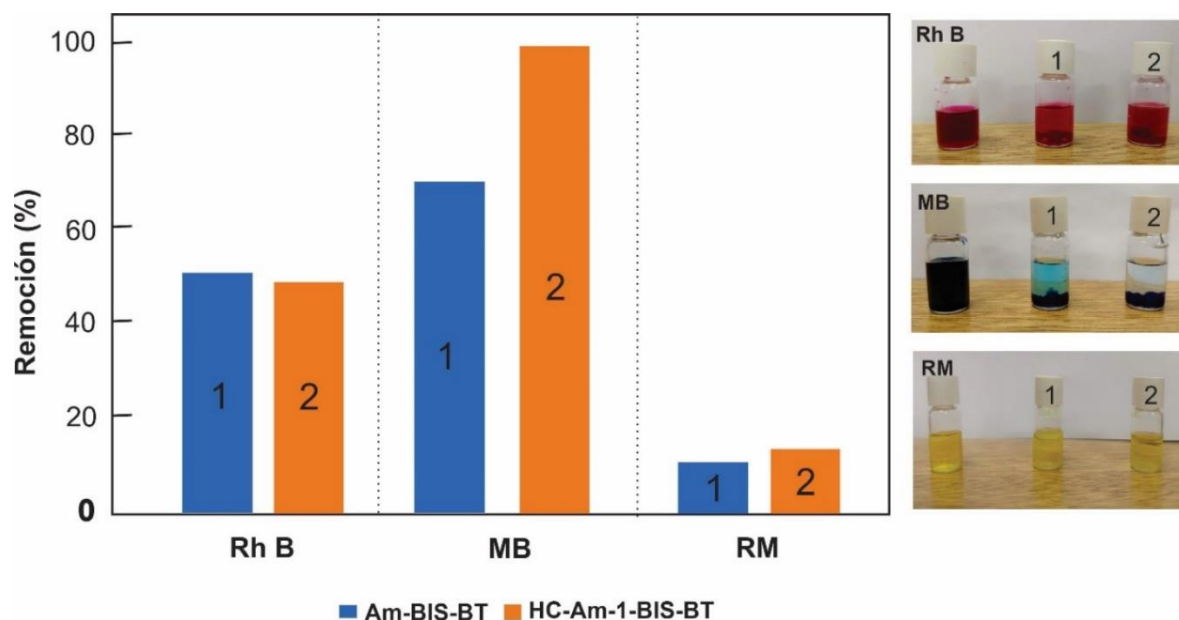


**Figura 3.11.** Estructuras de los colorantes: Azul de metileno, Rodamina B y Rojo de metileno

Se estimó sistemáticamente la adsorción de MB, Rh B y MR de soluciones acuosas en HC-g-Am-BIS-B y Am-BIS-B. Se utilizó a una concentración inicial para MB de 700



ppm, Rh B 700 ppm y MR con 50 ppm (**Figura 3.12**). La capacidad de adsorción de los hidrogeles se determinó a 1 hora de contacto con los diferentes colorantes.



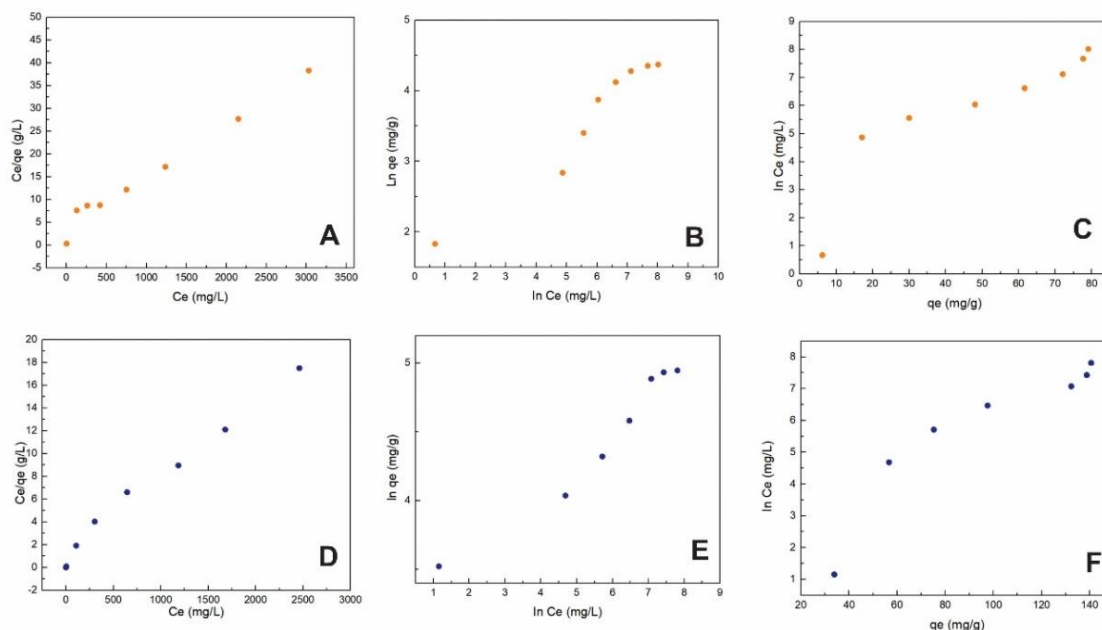
**Figura 3.12.** Remoción porcentual de MB, RhB, y MR por HC-Am-1-BIS-BT y Am-BIS-BT.

Para el caso de MB, se pudo observar que el Am-BIS-BT mostró una remoción del 69,5 % del colorante en la solución. En lo que corresponde al material con hemicelulosas (HC-Am-1-BIS-BT) mostró una mayor remoción de MB (95,6 %). En el caso de los ensayos realizados en Rh B, se observaron remociones menores a los obtenidos con MB. Para el caso del HC-Am-1-BIS- tuvo un máximo de adsorción de 49,7 %, mientras que para el BT Am-BIS-BT se obtuvo 51,5 %. A pesar de que RhB y MB son colorantes catiónicos, RhB cuenta con una estructura molecular más grande que MB por lo que causa un mayor impedimento estérico reduciendo la adsorción del colorante en el materia<sup>58,59</sup>. En cuanto a los estudios de adsorción realizados para MR, se observó una baja remoción de colorante en ambos materiales. Este efecto puede estar asociado al hecho de que MR y los ácidos glucurónicos que componen la red interpenetrada están en forma catiónica, por lo tanto, genera repulsiones entre las moléculas lo que se ve reflejado en la disminución de adsorción.

La adsorción es una operación unitaria que implica el contacto de una fase sólida con una fase fluida. La fase sólida se conoce como adsorbente mientras que la fase líquida que contiene uno o más compuestos a adsorber son denominados adsorbatos. Durante el proceso de adsorción, el adsorbato es atraído a la superficie del adsorbente y, en consecuencia, se reducen los grados de libertad y la energía libre superficial. La transferencia del adsorbato de la fase líquida a la fase sólida se lleva a cabo hasta alcanzar el equilibrio entre la cantidad de adsorbato ligado en el adsorbente y la cantidad de adsorbato que queda en la solución. El grado de afinidad entre el adsorbente y el adsorbato determina esta distribución en fase líquida y sólida.

Uno de los parámetros críticos en el diseño del sistema de adsorción es el estudio de las isothermas de equilibrio. Este parámetro muestra la cantidad de adsorbato que puede ser adsorbido por el adsorbente ( $q_e$ ) en relación con la concentración de equilibrio del adsorbato en fase fluida ( $C_e$ ). A partir de la forma de la curva de equilibrio ayuda a explicar ciertos fenómenos asociados con la interacción entre el adsorbato y el adsorbente. Por lo tanto, la forma de la isoterma no sólo proporciona información sobre la afinidad entre las moléculas, sino que también refleja el posible modo de interacción entre el adsorbato y el adsorbente.

Para el sistema binario; se aplicaron tres isothermas importantes, Langmuir, Freundlich y Temkin, (los cálculos matemáticos se encuentran en el Capítulo V) para ajustar los datos de equilibrio de este estudio. Los valores del coeficiente de correlación del ajuste lineal de las isothermas de Langmuir, Freundlich y Temkin indicaron que los datos experimentales obtenidos para los hidrogeles HC-Am-1-BIS-BT y Am-BIS-BT se ajustaban mejor a la isoterma de Langmuir que a las isothermas de Freundlich y Temkin (**Figura 3.13, Tabla 3.2**). Estos resultados indican adsorción monocapa de MB en sitios homogéneos específicos del adsorbente y que todos los sitios son equivalentes y relativamente homogéneos<sup>60-62</sup>.



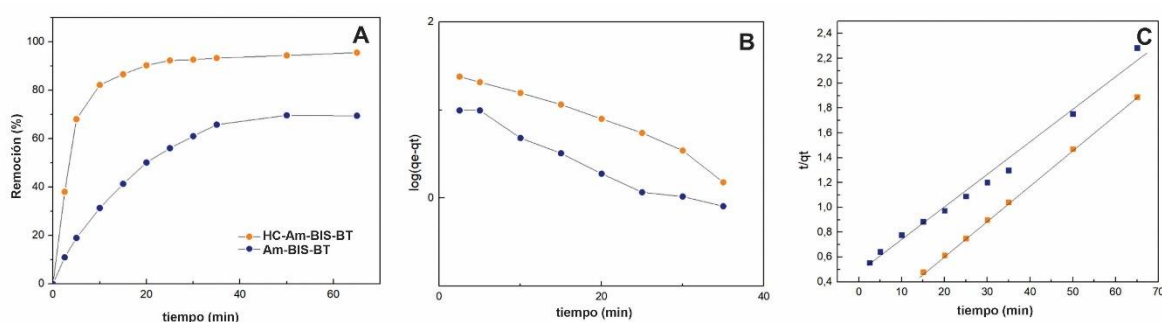
**Figura 3.13.** HC-Am-1-BIS-BT (A-C) and Am-BIS-BT (D-F). Gráficos de isothermas de Langmuir (A y D), isoterma de Freundlich (B y E) e isoterma de Tempkin (C y F).

Por otro lado, se observó un aumento de los valores  $q_{\max}$  de la isoterma de Langmuir en HC-Am-1-BIS-BT. Este aumento se debe a que la incorporación de hemicelulosas en el sistema crea una estructura densamente reticulada debido a la formación de enlaces de hidrógeno y entrelazamiento físico que facilita la interacción electrostática entre las moléculas del colorante y los sitios de unión, favoreciendo la adsorción de MB<sup>59,63</sup>. En cuanto a los factores de separación ( $R_L$ ) calculados en todas las concentraciones iniciales se encuentran dentro del rango de 0 a 1, lo que indica que la adsorción de MB en la superficie de los hidrogeles fue favorable<sup>64</sup>.

**Tabla 3.2.** Parámetros de las isothermas de Langmuir, Freundlich y Tempkin para la adsorción de MB sobre HC-Am-1-BIS-BT y Am-BIS-BT.

Colorante	IPN	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich			Isoterma de Tempkin		
		$q_{\max}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$1/n$	$K_f$ (mg/g)	$R^2$	BT	$K_T$ (L/mg)	$R^2$
MB	HC-Am-1-BIS-BT	140,66	7,34E-03	0,9833	0,221	23,222	0,9496	0,0492	8,60E+08	0,844
	Am-BIS-BT	88,495	2,95E-03	0,9792	0,376	4,2371	0,9442	0,0737	1,07E+13	0,8012

Dado que los hidrogeles mostraron la mayor capacidad de adsorción hacia MB, este tinte fue utilizado para realizar los estudios adicionales de cinética y comportamiento de adsorción. Se analizó la adsorción de MB obtenida en los diferentes sistemas (HC-Am-1-BIS-BT y Am-BIS-BT) (**Figura 3.14**). En este sentido, se comparó el efecto de la incorporación de hemicelulosas en la red para comprender el mecanismo de adsorción de MB sobre hidrogel. En este caso, los estudios de cinética de adsorción se investigaron utilizando modelos de pseudo-primer orden (PFO), pseudo-segundo orden (PSO) y difusión intrapartícula (IPD).



**Figura 3.14.** Porcentaje de remoción de HC-Am-1-BIS-BT y Am-BIS-BT a diferentes tiempos de contacto (A), y gráficos de modelo de pseudo-primer orden (B) y el modelo de pseudo-segundo-orden (C).

Tal como se observa en la **Figura 3.14A**, el proceso de adsorción de HC-Am-1-BIS-BT fue rápido, eliminando alrededor del 95 % de MB a los 60 min. Después de los 60 min, se observó una adsorción lenta. Este resultado es similar a lo reportado por Maijan y col<sup>59</sup>, quienes obtuvieron un comportamiento similar al hidrogel de poli(acrilamida/caucho natural en la adsorción de colorantes azoicos catiónicos y aniónicos. Este grupo justificó este comportamiento a la cantidad de sitios activos disponibles. En los primeros 60 minutos existe un mayor número de sitios activos lo que permite una rápida unión de las moléculas de adsorbato a MB. Posteriormente, en el estado de equilibrio, los sitios activos sobrantes se vuelven progresivamente incapaces de ser ocupados por el adsorbato debido a las fuerzas repulsivas entre los

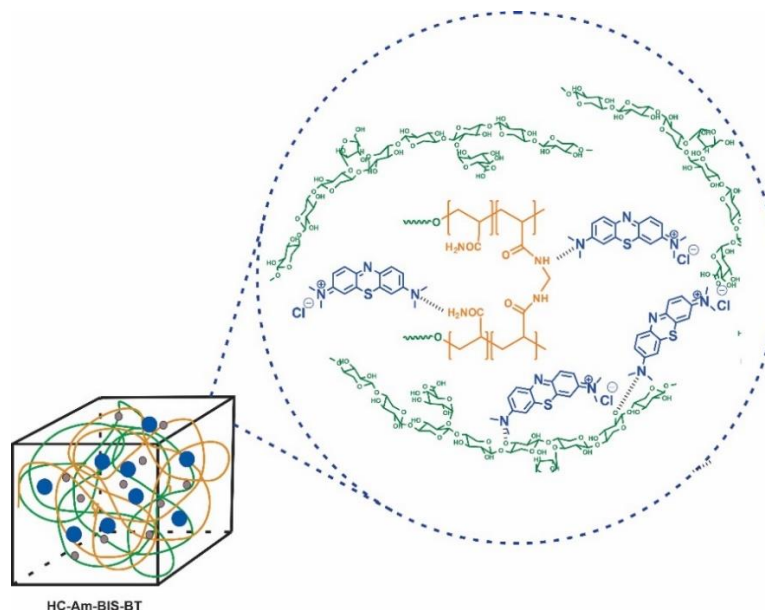
iones o moléculas contaminantes y el adsorbente, lo que da como resultado la formación de una meseta <sup>65,66</sup>.

De acuerdo con los parámetros resultantes, resumidos en la **Tabla 3.3**, el valor de  $R^2$  obtenido del modelo PSO es mayor que el del modelo PFO (cercano a 1). Estos resultados indicaron que ambos sistemas (HC-Am-1-BIS-BT y Am-BIS-BT) poseen un comportamiento cinético que se describe para un modelo PSO. Este modelo está controlado por un proceso de quimisorción que implica un paso de control de la tasa de atracción electrostática entre las cargas positivas y negativas en las moléculas de colorante catiónico y las cadenas de polímeros, respectivamente<sup>67</sup>.

**Tabla 3.3.** Parámetros de la cinética de adsorción de MB sobre HC-Am-1-BIS-BT y Am-BIS-BT.

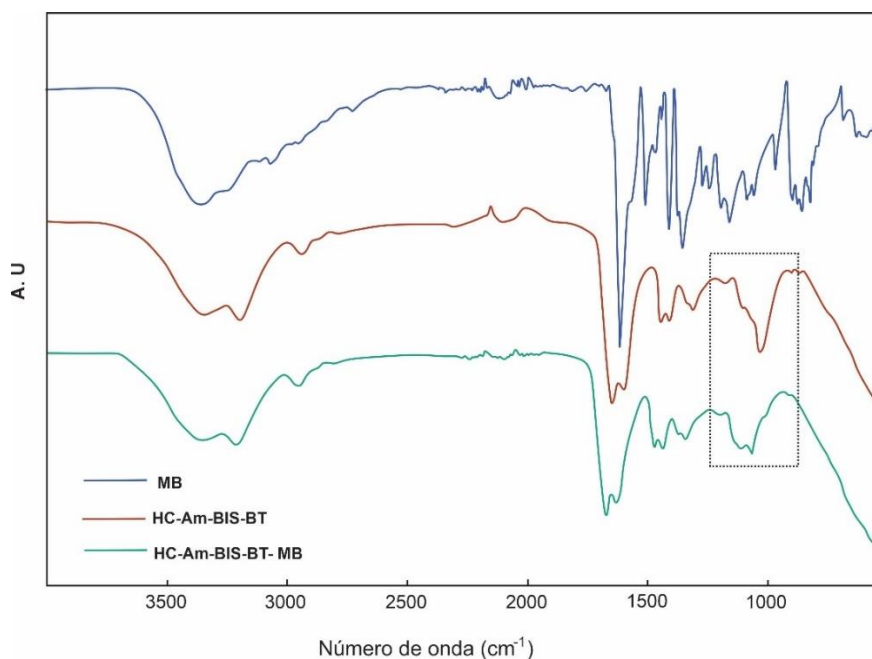
	qe(mg/g)	Pseudo-primer orden		Pseudo-segundo orden	
		K <sub>1</sub> (1/min)	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (1/min)	R <sup>2</sup>
<b>Am-BIS-BT</b>	28,45	0,0046	0,7718	0,0262	0,9932
<b>HC-Am-1-BIS-BT</b>	34,41	0,0192	0,9357	0,1060	0,9998

Al observar detalladamente la **Figura 3.14A**, Am-BIS-B posee una cinética de adsorción más lenta, atribuible a la ausencia de hidroxilos y carboxilos. La presencia de los grupos -COOH y -OH en las hemicelulosas que componen HC-Am-1-BIS-BT no sólo tienen un efecto reticulante, sino que también ofrecen suficientes sitios para interactuar con MB a través de interacciones enlace de hidrógeno, interacciones del tipo dipolo-dipolo, e interacción n- $\pi$  (o donante de electrones n- $\pi$ ). -interacciones del aceptor) (**Figura 3.15**)<sup>57,63,68,69</sup>. Sumado a este hecho la adición de bentonita permite una eliminación más eficaz del colorante debido a su interacción con los colorantes aniónicos<sup>33</sup>.



**Figura 3.15.** Ilustración de las interacciones entre HC-AM-1-BIS-BT y MB.

Estos resultados fueron corroborados, analizando los FTIR-ATR del HC-AM-BIS-B antes y después de la adsorción con MB (HC-AM-1-BIS-BT) (**Figura 3.16**).

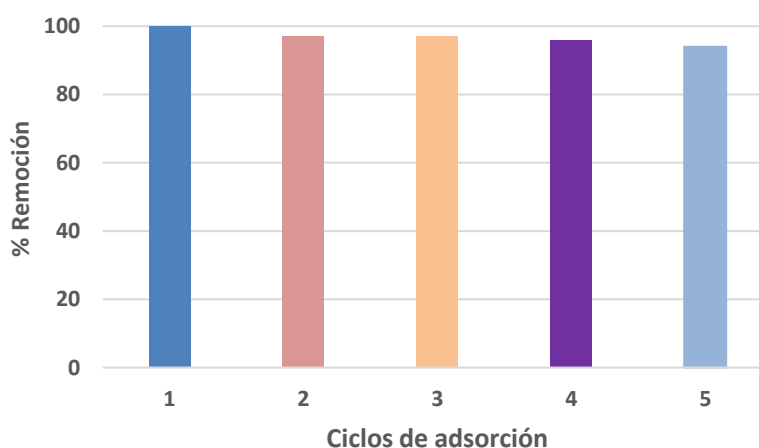


**Figura 3.16.** Espectro de IR del HC-AM-1-BIS-BT antes y después de poner en contacto con MB

El espectro obtenido luego del proceso de adsorción de MB (HC-AM-1-BIS-BT - MB) presenta una disminución de la banda entre  $1140\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la señal del estiramiento C-O. Estos resultados son similares a los obtenidos por Makhado y col<sup>70</sup>. para un hidrogel sintetizado a partir de goma ghatti/ácido poliacrílico/ $\text{TiO}_2$ , observaron variaciones en la señal a  $1080\text{ cm}^{-1}$  adjudicando esta disminución a la formación de enlaces hidrógeno durante el proceso de adsorción entre al MB y el hidrogel<sup>70</sup>.

### 3.10. Regeneración y reutilización

La capacidad de regeneración del HC-AM-1-BIS-BT ha sido estimada mediante el proceso de adsorción-desorción a partir de la solución MB de 400 ppm (**Figura 3.17**). Después de reutilizarse cinco veces, HC-AM-1-BIS-BT muestra una ligera disminución en la capacidad de adsorción. Estos resultados indican la capacidad de la nueva red interpenetrada, lo que sugiere la capacidad reutilizable, ya que es un uso potencial sostenible para la purificación de aguas residuales que contienen colorantes<sup>71,72</sup>.



**Figura 3.17.** Capacidades de estudios de adsorción del HC-AM-1-BIS-BT para MB después de regenerado cinco veces.

A partir de estos resultados, se puede decir, que fue sintetizada una eficiente red semi-IPN a partir de hemicelulosas provenientes del bambú, poliacrilamida reticulada

y bentonita. Los ensayos realizados en este material infieren que puede ser utilizado en la eliminación de colorantes, como la rodamina B, el azul de metileno y el rojo de metileno. La nueva red semi-IPN es capaz de eliminar casi el 100% del azul de metileno en 60 min, con una capacidad máxima de adsorción de 140,66 mg/g, pudiendo utilizar cinco secuencias de adsorción-desorción con una alta tasa de adsorción.



### **Parte III: Modificaciones de hemicelulosas mediante reacciones “click”.**

La hidrofiliidad de la hemicelulosa limita su rango de aplicaciones industriales, por lo que se han llevado a cabo una variedad de reacciones químicas para cambiar su carácter hidrofílico. El interés por aumentar el carácter hidrofóbico de las hemicelulosas ha ido creciendo en los últimos años y se resumió en un artículo de revisión reciente<sup>8,9</sup>.

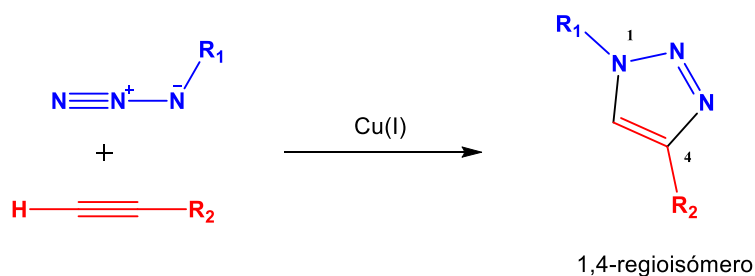
Entre los métodos de modificación usados para las hemicelulosas se ha descrito la esterificación con diferentes derivados ácidos. La acetilación usando anhídrido acético se llevó a cabo en varios medios de reacción tales como un sistema homogéneo no acuoso usando *N,N*-dimetilacetamida (DMA), cloruro de litio (LiCl) y 4-dimetilaminopiridina (DMAP) como catalizador<sup>73,74</sup>; líquido iónico con yodo como catalizador<sup>75</sup> y sin catalizador<sup>76</sup>. Por otro lado, derivados de hemicelulosas esterificados con ácido láurico fueron descritos en una patente internacional, no obstante, recientemente Zhang y col.<sup>77</sup> sintetizaron derivados de lauril mediante una reacción de transesterificación de laurato de vinilo y hemicelulosas mediada para preparar películas de empaque funcionales<sup>77</sup>. Estos avances abrieron paso al grupo de F. Shen y col. los cuales lograron obtener hemicelulosas anfifílicas a partir del injerto de ácidos grasos (ácido butírico, ácido octanoico, ácido láurico y ácido oleico) en las hemicelulosas logrando un autoensamble que dio como resultado la formación de micelas. Las micelas mostraron una excelente estabilidad, buena eficiencia de carga y excelentes tasas de liberación<sup>78</sup>.

Como un potencial empaque biodegradable, fue desarrollada una película de hemicelulosas a través de una reacción de esterificación/entrecruzamiento con ácido cítrico en un medio con alcohol polivinílico y sorbitol en diferentes proporciones. La modificación realizada sugiere una alternativa fácil y ecológica en la producción de hemicelulosas con hidrofobicidad elevada<sup>79</sup>. Se realizaron otras reacciones con el

objetivo de convertir los arabinoxilanos en un polímero más hidrófobo, como la introducción de grupos fluorados <sup>80</sup>.

En comparación con el método de modificación de injerto tradicional, la cicloadición dipolar 1,3 de azidas y alquinos terminales catalizada por cobre (I) (CuAAC) es uno de los métodos más simples, eficientes y fáciles de implementar y que reconfigurado el ámbito de la modificación de polisacáridos que anteriormente estaba dominado por enfoques sintéticos convencionales como la esterificación y la eterificación. Las reacciones "click" proporcionan vías de modificación suaves que nos permiten sintetizar derivados con funcionalidad, arquitectura y propiedades novedosas, que de otro modo serían difíciles de obtener a través de métodos convencionales<sup>9,81,82</sup>.

Entre las múltiples reacciones que podrían llamarse "click", la versión catalizada de la reacción de cicloadición dipolar 1,3 de Huigen entre azidas y alquinos terminales en Cu (I) (**Esquema 3.2**) ha centrado mayormente la atención en el diseño y la síntesis de nuevos derivados de polisacáridos. De hecho, recientes investigaciones reportan modificaciones realizadas usando esta metodología en polisacáridos como celulosa, almidón, quitosano, dextranos y xilanos, han proporcionado productos modificados con alto rendimientos para su potencial uso en áreas biomédicas.



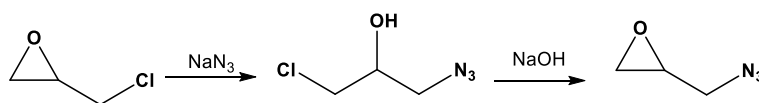
**Esquema 3.2.** Cicloadición [2+4] de azida y alquino terminar catalizada en Cu (I).

También se aplicó la reacción de CuAAC para modificar un xilano comercial de madera de abedul con el fin de obtener hidrogeles<sup>83</sup> y copolímeros obtenidos a partir de injertos con ácido poli(L-láctico) (PLLA)<sup>84</sup>.

Con base en lo descrito anteriormente y con el propósito de ampliar el rango de usos de las hemicelulosas nativas aislada de la caña Tacuara (bambú), el objetivo de este parte de la tesis es derivatizar este residuo agrícola a través de una metodología respetuosa con el medio ambiente, como es la reacción “click” a fin de aumentar su valor agregado.

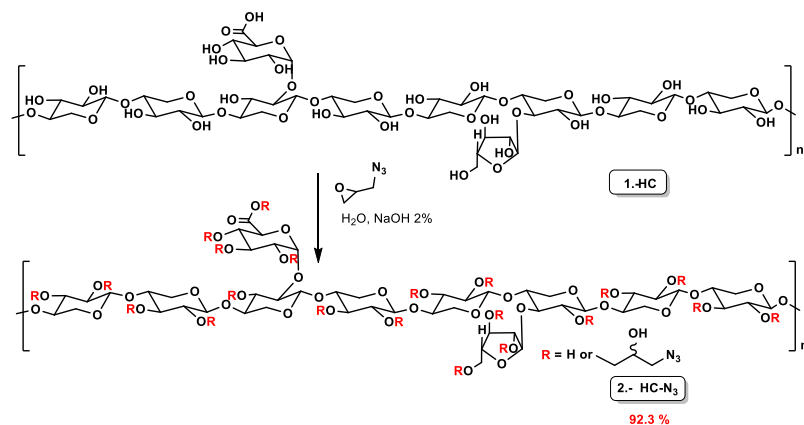
### 3.11. Síntesis de derivados de hemicelulosas *via* reacciones “click”

Un desafío importante en la explotación de CuAAC en la modificación de polisacáridos es la dificultad en la introducción de grupos azida o alquino necesarias para la posterior reacción de cicloadición. Para la modificación de las HC extraídas de la caña, se tomó como punto de partida la introducción de grupos azida en el polisacárido usando para ello la metodología descrita por Pahimanolis *et al.* y Dong Pang *et al.* usadas para la modificación de dextranos y amilosa<sup>85,86</sup>. Antes de comenzar la modificación de la HC, se procedió a la síntesis del 1-azido-2,3-epoxipropanol, que se llevó a cabo por la apertura del anillo de epiclorhidrina con azida de sodio en presencia de ácido acético (**Esquema 3.3**). Posteriormente el producto obtenido fue sometido a un tratamiento alcalino logrando generar el epóxido correspondiente



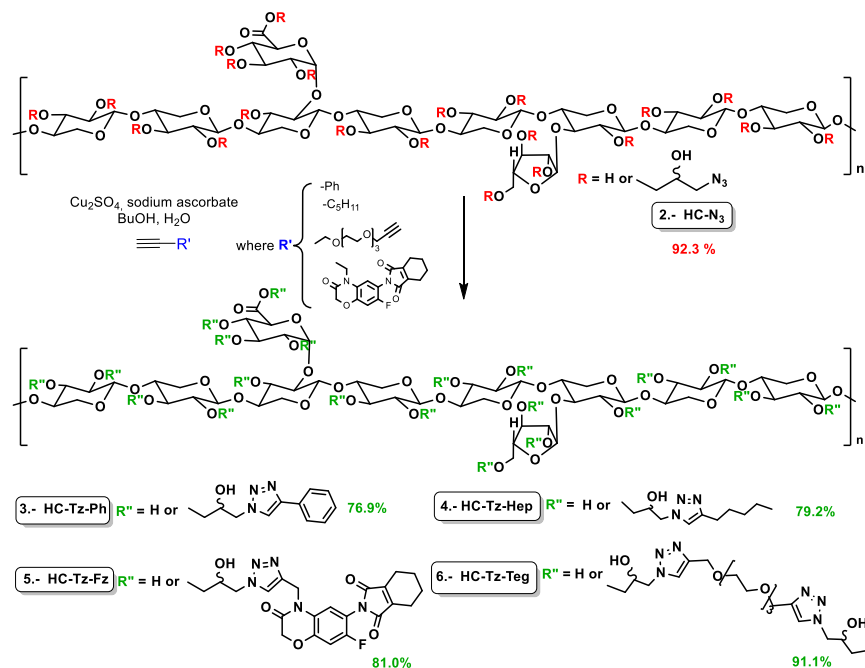
**Esquema 3.3.** Síntesis del 1-azido-2,3-epoxipropano

La reacción de eterificación del 1-azido-2,3-epoxipropano con los grupos hidroxilo de las HC fue llevado a cabo en condiciones alcalinas, método similar a la cationización e hidroxialquilación del xilano y otros polisacáridos usando epóxidos<sup>87,88</sup>. El producto se obtuvo con un rendimiento del 92,3% (**Esquema 3.4**).



**Esquema 3.4.** Esquema de reacción de azidación de hemicelulosas.

Ya obtenido el compuesto azidado correspondiente, fueron evaluadas las distintas posibilidades que brinda la metodología de cicloadición 1, 3-dipolar (CuAAC), utilizando diferentes alquinos terminales durante la reacción: alifáticos, aromáticos, heterocíclicos e inclusive oligómeros bifuncionalizados, y se presentan en la **Esquema 3.5**.

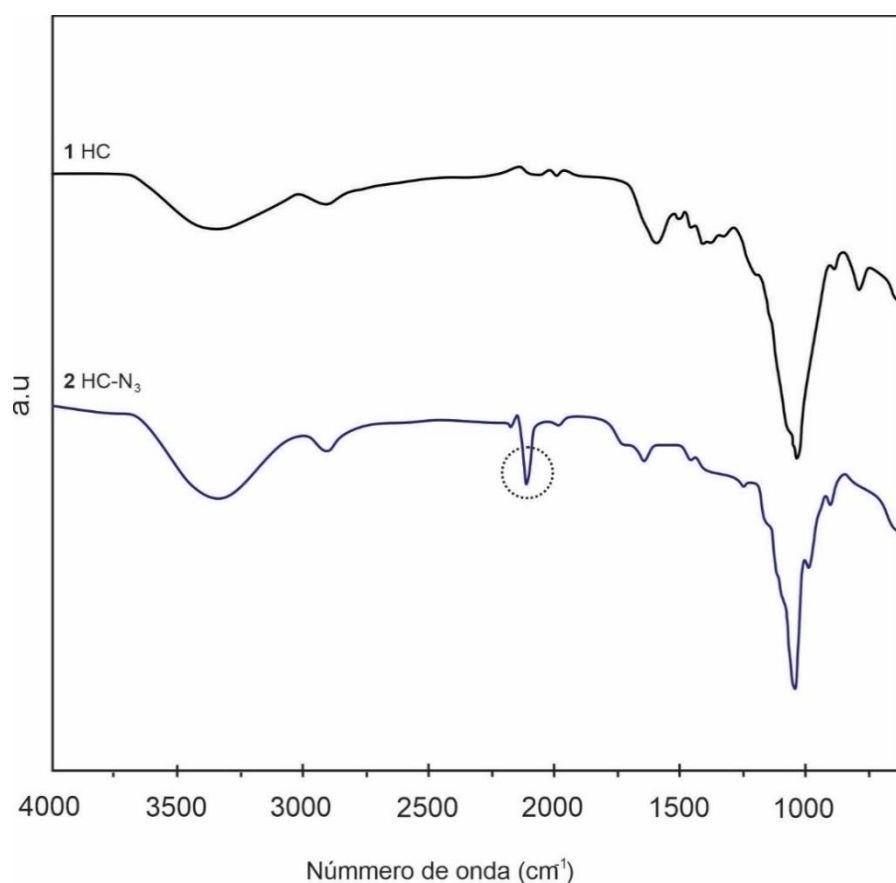


**Esquema 3.5.** Esquema de reacción de click entre grupos azido hemicelulosa y alquino terminal.

Los rendimientos de los productos sintetizados HC-Tz-Ph, HC-Tz-Hep, HC-Tz-Fz y HC-Tz-Teg fueron del 76,9 %, 79,2 %, 81,0 % y 91,1 % respectivamente.

### 3.12. Seguimiento de la modificación de HC por espectroscopía.

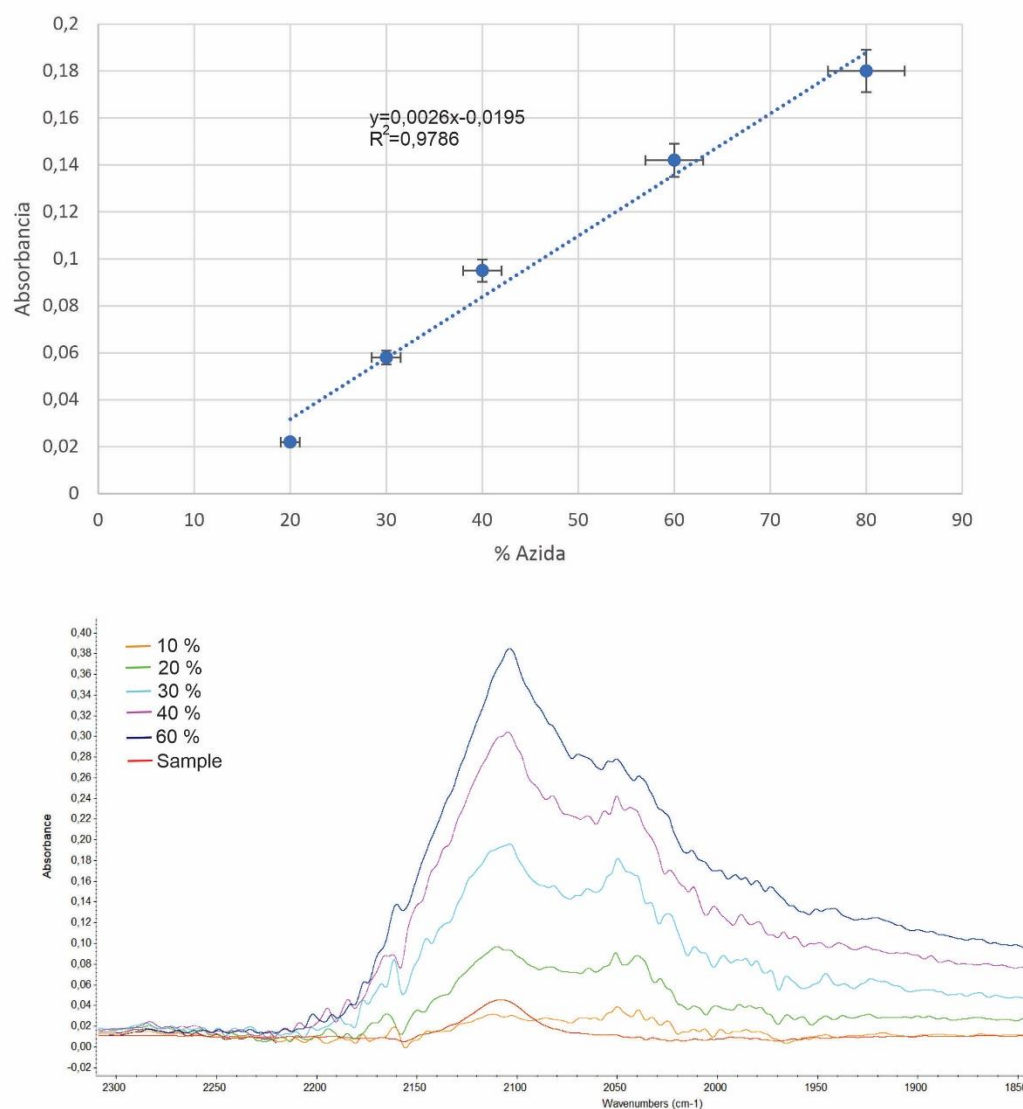
Para el seguimiento de las modificaciones realizadas a las hemicelulosas fue imprescindible el uso de la espectroscopía FTIR-ATR (**Figura 3.18**). Para el caso de las hemicelulosas azidadas (HC-N<sub>3</sub>) mostraron la banda típica del enlace N≡N del grupo azido a 2113 cm<sup>-1</sup><sup>183,89</sup>.



**Figura 3.18.** Espectros FTIR-ATR de hemicelulosas y hemicelulosas azidadas.

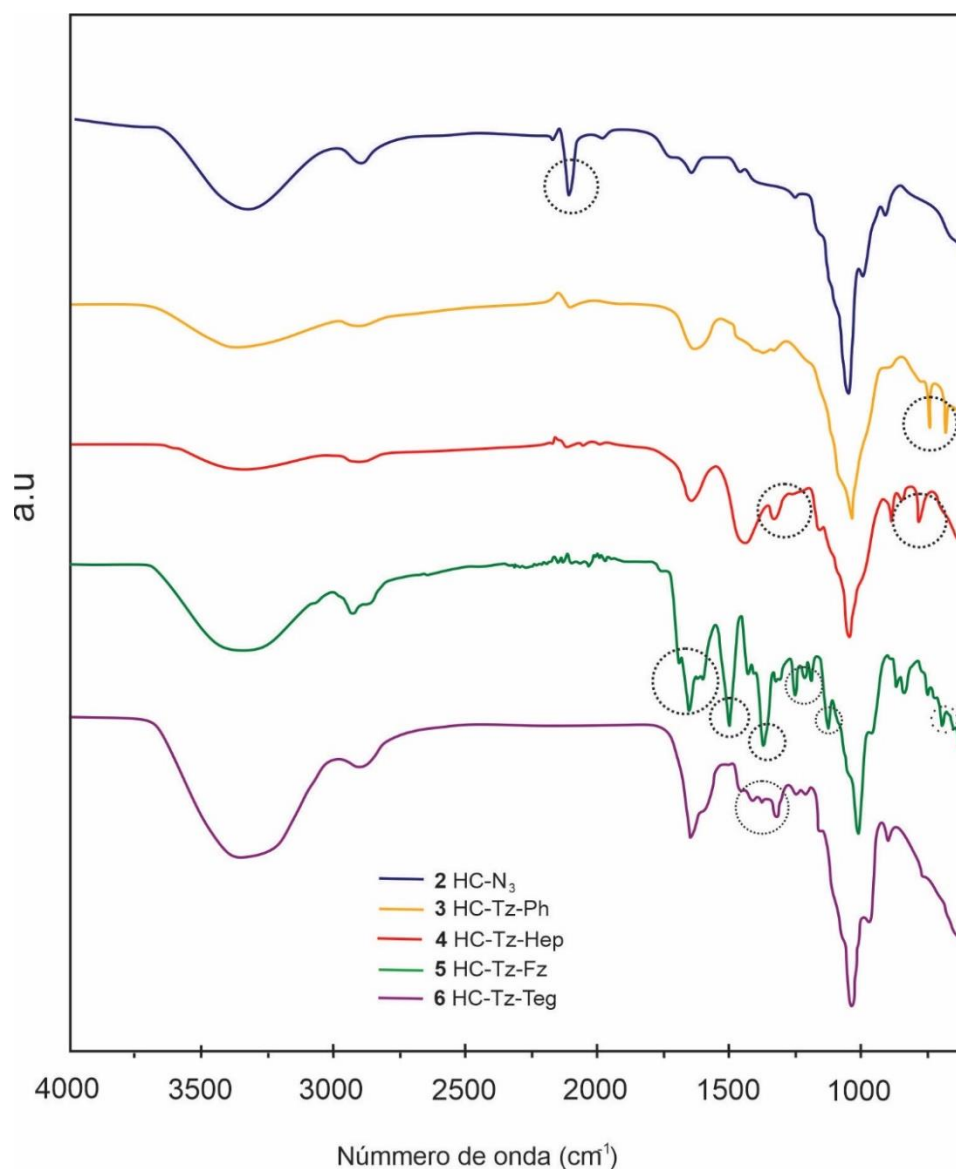
Por otro lado, al realizar un estudio comparativo las señales de los espectros de HC y HC-N<sub>3</sub> a 2890 cm<sup>-1</sup> asignada al estiramiento C<sub>sp3</sub>-H y la señal a 1721 cm<sup>-1</sup> correspondiente al estiramiento C=O no mostraron variaciones. En tal sentido, fue

tomada la absorbancia de la señal a  $2100\text{ cm}^{-1}$ , para la cuantificación del grado de incorporación del 1-azido-2,3-epoxipropano en HC. En principio se realizó la curva de calibración de absorbancia en función de diferentes porcentajes de azida de sodio en hemicelulosas **Figura 3.19**. A través de la ecuación de la recta y con el valor de adsorbancia de HC-N<sub>3</sub> se pudo constatar que para este caso la azidación de la HC se dio en un 7,53 %.



**Figura 3.19.** Curva de calibración para la determinación del grado de azidación

Luego de la reacción “click” para los diferentes grupos introducidos en las HC-N<sub>3</sub> se observa la desaparición de la señal a 2113 cm<sup>-1</sup>, indicando una conversión completa de los grupos azido (**Figura 3.20**)



**Figura 3.20.** Espectros FTIR-ATR de hemicelulosas azidadas y hemicelulosas triazoil-modificadas.

Los espectros de cada uno de los derivados mostraron las señales características de acuerdo con el grupo sustituyente de los alquinos y se indican a continuación:

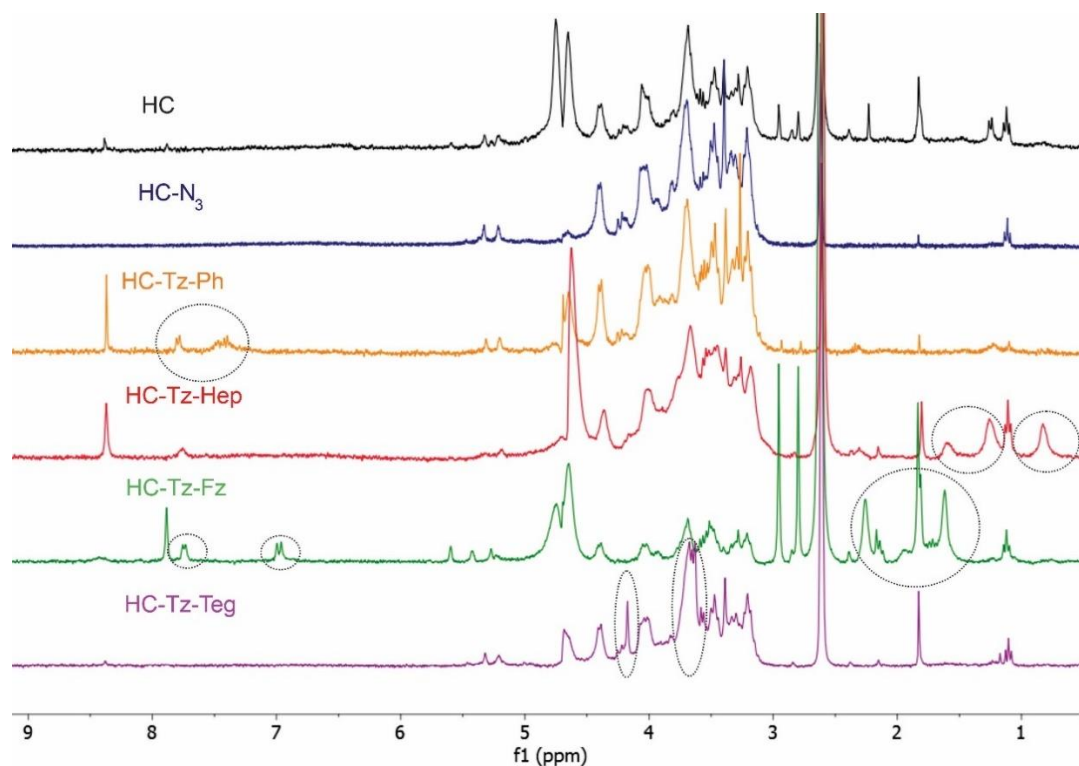
- En el espectro correspondiente HC-Tz-Ph, se observa la aparición de dos nuevas bandas a 744 y 688  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la flexión C-H de la monosustitución del anillo aromático introducido<sup>83,89</sup>.
- Para el caso de la modificación con 1-heptino, el producto obtenido mostró una banda ancha a 1421  $\text{cm}^{-1}$  asignada a la flexión del grupo  $\text{CH}_2$ , más una banda a 680  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de balanceo de metileno que es indicativa de una cadena lineal larga.
- Respecto del producto obtenido luego de la reacción de HC- $\text{N}_3$  y flumioxazina (HC-Tz-Fz), el espectro FTIR-ATR mostró las mismas señales informadas por Uang y col.<sup>90</sup>. Las bandas a 1655-1702  $\text{cm}^{-1}$  fueron asignadas al carbonilo en el resto benzoxazinilo. La señal a 1738-1701  $\text{cm}^{-1}$  fue asignada a carbonilo en el resto isoindolin-1,3-diona. Las otros picos características en Fz 1521, 1458, 1389, 1285, 722  $\text{cm}^{-1}$  se observaron también en el espectro de producto modificado.
- El espectro de HC-Tz-Peg no solo mostró todos los picos característicos de HC, sino que también mostró las bandas de absorción de etilenglicol, como flexiones correspondientes a metilenos y metilos a 1460  $\text{cm}^{-1}$  y 1342  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Así mismo, la señal a 1160  $\text{cm}^{-1}$  fue asignada al estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces C-O-C<sup>91,92</sup>.

Para realizar una caracterización estructural más completa, fue usada la espectroscopía RMN  $^1\text{H}$ . El compuesto resultante de la incorporación del fragmento azidado, HC- $\text{N}_3$  (2), mostró un espectro muy similar al de HC (1) (**Figura 15**). Dado que las señales correspondientes a la cadena xilano no mostraron cambios significativos puede inferir que la reacción entre la hemicelulosa y el 1-azido-2,3-epoxipropano ocurrió principalmente en los carbohidratos de la cadena lateral.

En el caso del espectro de la hemicelulosa modificada con fenilacetileno, HC-Tz-Ph (3), se observaron nuevas señales aromáticas a  $\delta$  entre 7,40 ppm y  $\delta$  7,81 ppm del



fenilo y a  $\delta$  8,37 ppm donde resuena el protón de las unidades de triazólicas. La integración de las señales aromáticas ( $\delta$  7,9-7,0 ppm) normalizadas y la señal correspondiente al carbono anomérico de la arabinosa ( $\delta$  5,31 ppm) indicaría una relación aproximada de 1:1 entre el fragmento aromático de fenilacetileno y las unidades de arabinosa en la hemicelulosa (ver **Figura 3.21**).



**Figura 3.21.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  de hemicelulosas y derivados.

Por otra parte, el espectro de HC-Tz-Hep (4) mostró señales a  $\delta$  (ppm): 0.89, 1.32 y 1.66 correspondientes a los protones de la cadena alifática y una señal a 8,44 ppm asignada a la resonancia de los protones de los anillos triazólicos.

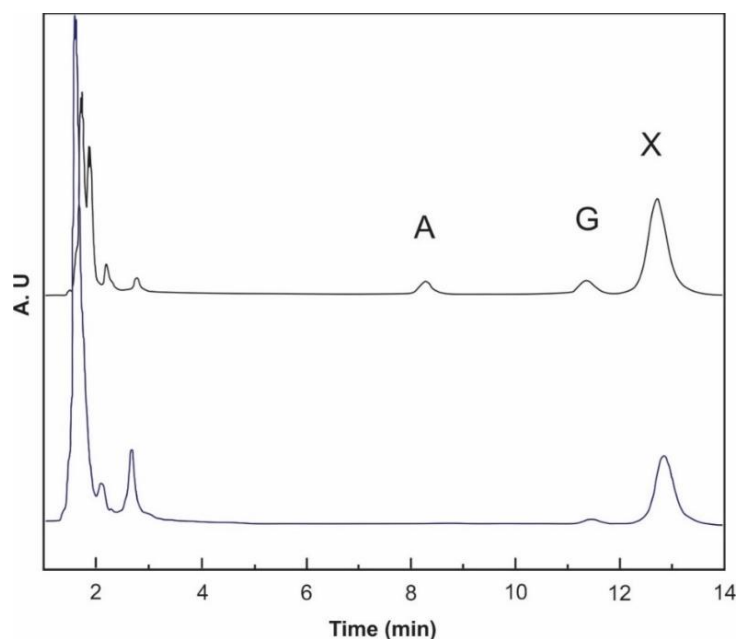
HC-Tz-Fz (5), el espectro presentó dos dobletes a  $\delta$  7,75 ppm y  $\delta$  6,98 ppm y un singlete a  $\delta$  7,89 ppm correspondientes a las porciones aromáticas de flumioxazin y al protón del ciclo del triazólico, respectivamente. Las señales del fragmento ciclohexilo que resuenan a  $\delta$  (ppm) 1,62, 1,84 y 2,86 también se observaron en la región alifática. Es importante señalar que la señal aromática más cercana al grupo modificado durante

la reacción pasa de 7,05 a 7,75 ppm, que confirma el cambio del anillo alquinilo por el triazol.

El espectro correspondiente al producto de reacción entre HC-N<sub>3</sub> y el bis-*O*-propargiltri(etilenglicol), muestra nuevas señales a  $\delta$  4,17 ppm, 3,63 ppm y 3,67 ppm asignadas a los metilenos proporcionados por el bromuro de propargilo y la cadena trietilenglicol. Además, la aparición de la señal a  $\delta$  8,38 ppm confirma la formación del anillo triazólico. En este caso, la señal correspondiente al grupo triazólico tiene una relación de 0,34:1 respecto a las unidades de arabinosa, lo que indica que la reacción es menos efectiva.

### 3.13. Análisis cromatográfico de azúcares neutros.

Con el objetivo de determinar las variaciones de las composiciones de carbohidratos neutros entre HC y HC-N<sub>3</sub>, en colaboración con la Dra. Agusti se utilizó la cromatografía de intercambio iónico (HPAEC).

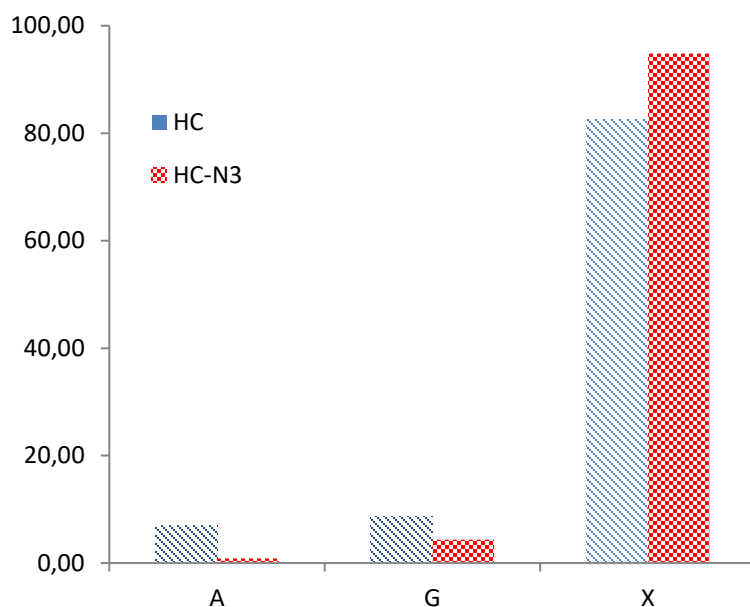


**Figura 3.22.** Cromatogramas de los productos de hidrólisis de la fracción de HC (parte superior de panel) y HC-N<sub>3</sub> (parte baja del panel). Estándares: A, arabinosa; G, glucosa y X, xilosa.

Las muestras fueron sometidas a hidrólisis usando ácido sulfúrico (10%), para luego ser neutralizada con hidróxido de sodio, que luego ser analizadas por HPAEC. Para la muestra de HC (**Figura 3.22**, panel superior), el cromatograma permitió determinar la composición porcentual de los azúcares neutros en la muestra: xilosa (82,5 %) con menores cantidades de glucosa (8,7 %) y arabinosa (7,0 %). El análisis de los residuos modificados por la azidación, HC-N<sub>3</sub> (2) se analizó por HPAEC (**Figura 3.22**, panel inferior).

Para el caso de la muestra de HC-N<sub>3</sub> la composición porcentual de azúcares neutros fue de: 94,83 % de xilosa, 4,35 % de glucosa y 0,82 % de arabinosa.

A partir de los resultados obtenidos por HPAEC se pudo realizar un estudio comparativo de HC y HC-N<sub>3</sub>. Tal como se observa en la **Figura 3.23**, el gráfico muestra una reducción significativa en la proporción de arabinosa y glucosa con respecto a la xilosa, sugiriendo que la azidación tuvo lugar mayoritariamente en los residuos de arabinosa y algunas unidades de glucosa. Este dato es consistente con la cuantificación realizada por FTIR-ATR, donde se observó un grado de azidación 7.53 %.

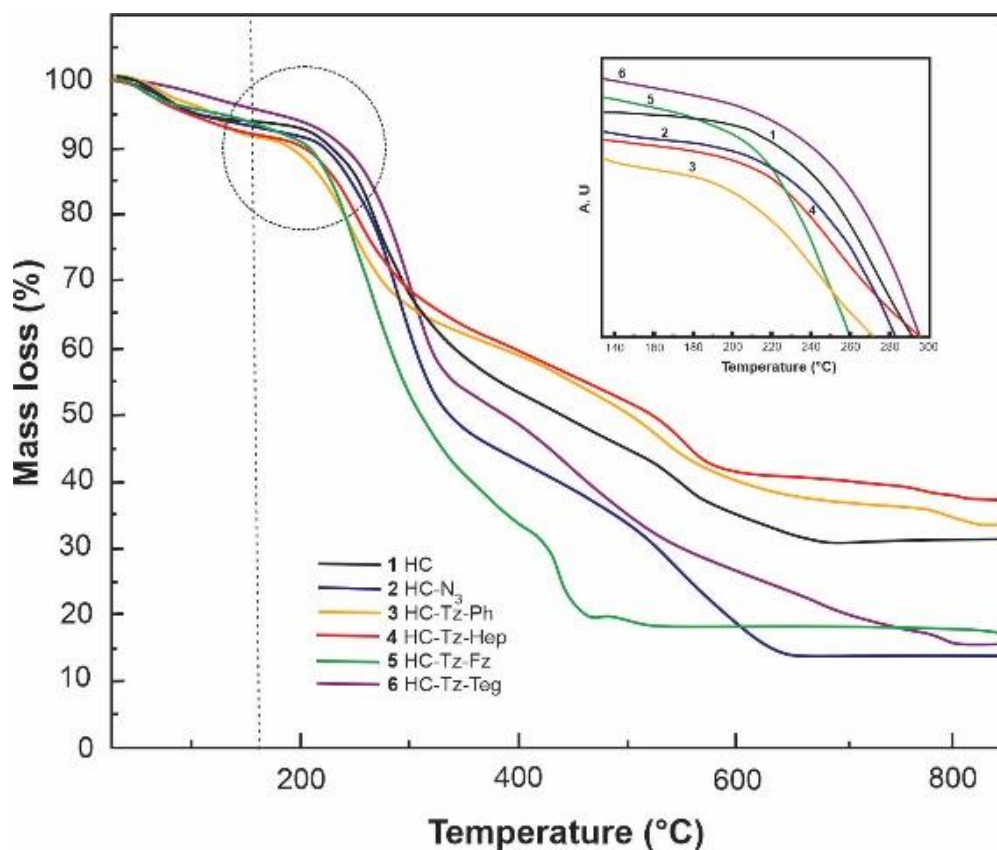


**Figura 3.23.** Proporción de azúcares neutros en HC y HC-N<sub>3</sub>.

Este resultado, permite afirmar que la mayor reactividad de arabinosa y la glucosa podría explicarse no solo porque están estéricamente más expuestos, sino que también contienen grupos hidroxilos primarios más reactivos para el ataque nucleofílico del epóxido azidado en la HC (**Figura 3.24**).

### 3.14. Análisis térmico de las hemicelulosas modificadas via reacciones “click”.

En lo que respecta a la caracterización térmica de los productos modificados durante la azidación de las HC así como la posterior cicloadición con Ph, Hep, Teg y Fz se muestra en la **Figura 3.24**. Tal como se observa en los termogramas obtenidos los procesos de degradación de las diferentes muestras se generaron en tres etapas.



**Figura 3.24.** Termogramas TGA de las hemicelulosas y las hemicelulosas modificadas.

En la primera etapa a temperaturas cercanas a los 100 °C se produjeron pequeña pérdida de peso de cada una de las muestras: 4,4 %, 4,1 %, 4,7 %, 3,1 % para los productos **2** a **5** respectivamente. Esta pérdida al igual que en el caso previo de la HC, es atribuible al agua adsorbida por las muestras. En el caso de la muestra **6** solo se observa una pérdida de 1.6 %, este hecho puede atribuirse a un aumento en la hidrofobicidad debido a la modificación química.

En los casos HC-Tz-Ph y HC-Tz-Hep se observa una disminución de su estabilidad en el primer paso con respecto a HC. Resultados similares fueron observados por Shen y col. y Jandura y col. quienes reportaron una disminución en las temperaturas de descomposición debido a la incorporación de ácidos grasos de diferentes longitudes de cadena en hemicelulosas y celulosa<sup>78,93</sup>. Esta disminución de la estabilidad térmica puede explicarse por la formación de estructuras de nuevo orden en la región sustituida que debilitan las interacciones entre las cadenas poliméricas<sup>78,93</sup>.

Para **2** y **3**, por otro lado, se mostró una tasa máxima de pérdida de peso a 290 °C y 244 °C, respectivamente, con pérdidas de peso de 66 y 78 %. Mientras que en el caso de **5** se observaron dos etapas de degradación con picos a 258 °C y 435 °C, con una importante pérdida de peso (74 %), alcanzando una estabilidad térmica justo por encima de los 473 °C.

El aumento de la estabilidad presentada por las hemicelulosas modificadas con bis-*O*-propargil-tri(etilenglicol), se puede justificar posiblemente por un aumento en el peso molecular del material. Estos resultados abren paso a la reacción “click” como una alternativa simple, sostenible y prometedora, que permite aumentar el valor agregado de las hemicelulosas para futuras aplicaciones.

### 3.15. Conclusión.

En el presente capítulo se presenta el aislamiento y caracterización de hemicelulosas provenientes de la caña Tacuara. A través de las técnicas espectroscópicas y de cromatografía, se pudo elucidar que las hemicelulosas extraídas

estaban formadas por una columna vertebral de xilanos unidos 1-4 con ramificaciones compuestos por arabinosa y ácidos glucurónicos.

Con la finalidad de generar un valor agregado a las hemicelulosas extraídas en este trabajo fueron presentadas dos alternativas en la aplicación de este heteropolisacárido.

La primera alternativa se logró sintetizar una red polimérica semiinterpenetrante a partir de hemicelulosas, poliacrilamida reticulada y bentonita reduciendo en un 10 % el uso de monómeros derivados del petróleo. Además, el material sintetizado puede ser usado para eliminar colorantes, como la rodamina B, el azul de metileno y el rojo de metileno. Esta nueva red es capaz de eliminar casi el 100% del azul de metileno en 60 min, con una capacidad máxima de adsorción de 140,66 mg/g, pudiéndose reutilizar hasta 5 ciclos sin variar mayormente su capacidad de adsorción.

Por otro lado, la segunda alternativa permitió desarrollar una ruta simple, eficiente y versátil para modificar hemicelulosa decorada con grupos alifáticos, aromáticos y heterocíclicos mediante química “click”. El comportamiento térmico de estos nuevos polisacáridos fue similar al de los HC excepto en el caso del biopolímero modificado con bis-O-propargil-tri(etilenglicol) que mostró mayor estabilidad térmica y mayor grado de descomposición, pudiendo ser una causa del aumento del peso molecular de este polisacárido. Este método simple y sostenible es una vía prometedora en el desarrollo de novedosos materiales a base de hemicelulosa, ya que permite la introducción de residuos alifáticos, aromáticos, heterocíclicos (un compuesto bioactivo) y bifuncionales, con altos rendimientos en condiciones ecológicas.

## Referencias

- 1 G. Velvizhi, K. Balakumar, N. P. Shetti, E. Ahmad, K. Kishore and M. Aminabhavi, *Bioresour. Technol.*, 2022, **343**, 126151.
- 2 L. Bhatia and A. Bihari, *Biofuels, Bioprod. Bioref*, 2022, 838–858.
- 3 *Chemosphere*.
- 4 A. N. Arzami, T. M. Ho and K. S. Mikkonen, *Food Res. Int.*, 2022, **151**, 110818.
- 5 M. F. Qaseem, H. Shaheen and A. M. Wu, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2021, 144.
- 6 X. F. Sun, H. H. Wang, Z. X. Jing and R. Mohanathas, *Carbohydr. Polym.*, 2013, **92**, 1357–1366.
- 7 M. Ma and X. Ji, *Pap. Biomater.*, 2021, **6**, 47–60.
- 8 O. Gordobil, I. Egüés, I. Urruzola and J. Labidi, *Carbohydr. Polym.*, 2014, **112**, 56–62.
- 9 S. Nkrumah-Agyeefi, B. J. Pella, N. Singh, A. Mukherjee and C. Scholz, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2019, **128**, 376–384.
- 10 P. Harmsen, W. Huijgen, L. Bermudez and R. Bakker, *Biosinergy*.
- 11 N. Tang, X. Tan, Y. Cai, M. Y. He, Z. Y. Xiang, H. Ye and J. L. Ma, *Ind. Crops Prod.*, 2022, **178**, 114551.
- 12 M. Kačuráková, P. S. Belton, R. H. Wilson, J. Hirsch and A. Ebringerová, *J. Sci. Food Agric.*, 1998, **77**, 38–44.
- 13 S. Banerjee, A. F. Patti, V. Ranganathan and A. Arora, *Food Bioprod. Process.*, 2019, **117**, 38–50.
- 14 R. H. Marchessault and C. Y. Liang, *J. Polym. Sci.*, 1962, **59**, 357–378.
- 15 K. P. Sao, M. D. Mathew and P. K. Ray, 1987, **21**, 407–414.
- 16 H. Yang, N. Yi, S. Zhao, M. F. Qaseem, B. Zheng, H. Li, J. X. Feng and A. min Wu, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020, **165**, 1119–1128.
- 17 Y. Guan, B. Zhang, X. M. Qi, F. Peng, C. L. Yao and R. C. Sun, *Carbohydr. Polym.*, 2015, **129**, 201–207.
- 18 S. Fernanda, C. Amaral, E. Mazepa, G. Lanzi and L. Joana, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2022, **207**, 893–904.
- 19 Y. Chen, J. Shan, Y. Cao, X. Shen, C. Tang, M. Li, W. Zhuang, C. Zhu and H. Ying, *Ind. Crops Prod.*, 2022, **180**, 114704.
- 20 J.-L. Ren and R.-C. Sun, *Hemicelluloses*, Elsevier, 1st edn., 2010.
- 21 K. Werner, L. Pommer and M. Broström, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2014, **110**, 130–137.
- 22 H. Liu, Y. Yao, Y. Yan and X. Wang, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020, **161**, 1535–1544.
- 23 J. S. Walters and J. I. Hedges, *Anal. Chem.*, 1988, **60**, 988–994.
- 24 Y. Cao and R. Mezzenga, *Nat. Food*, , DOI:10.1038/s43016-019-0009-x.
- 25 M. B. Patil, S. B. Rajamani, S. N. Mathad, A. Y. Patil, M. A. Hussain, H. S. Alorfii, A. Khan, A. M. Asiri, I. Khan and M. Puttegowda, *J. Mater. Res. Technol.*, 2022, **20**, 3537–3548.

- 26 K. Rop, D. Mbui, N. Njomo, G. N. Karuku, I. Michira and R. F. Ajayi, *Heliyon*, 2019, **5**, e01416.
- 27 A. Yumin, D. Ligu, Y. Yi and J. Yongna, *RSC Adv.*, 2022, **12**, 11632–11639.
- 28 Q. Yang, J. Peng, H. Xiao, X. Xu and Z. Qian, *Carbohydr. Polym.*, 2022, **278**, 118952.
- 29 S. Pandey, E. Makhado, S. Kim and M. Kang, *Environ. Res.*, 2023, **217**, 114909.
- 30 D. Qiao, L. Yu, X. Bao, B. Zhang and F. Jiang, *Carbohydr. Polym.*, 2017, **175**, 141–148.
- 31 C. Zhou and Q. Wu, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, 2011, **84**, 155–162.
- 32 M. Jiang, N. Niu and L. Chen, *Sep. Purif. Technol.*, 2022, **285**, 120376.
- 33 G. L. Dotto, F. K. Rodrigues, E. H. Tanabe, R. Fröhlich, D. A. Bertuol, T. R. Martins and E. L. Foletto, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2016, **4**, 3230–3239.
- 34 H. Dai and H. Huang, *Cellulose*, 2017, **24**, 69–84.
- 35 H. Dai, Y. Huang and H. Huang, *Eco-friendly polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose hydrogels reinforced with graphene oxide and bentonite for enhanced adsorption of methylene blue*, Elsevier Ltd., 2018, vol. 185.
- 36 S. Thakur, A. Verma, V. Kumar, X. Jin Yang, S. Krishnamurthy, F. Coulon and V. K. Thakur, *Fuel*, 2022, **309**, 122114.
- 37 X. F. Sun, Z. Jing and G. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, **128**, 1861–1870.
- 38 X. Yu, X. Huang, C. Bai and X. Xiong, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2019, **26**, 32859–32865.
- 39 X. Liu, M. Chang, H. Zhang and J. Ren, *Macromol. Mater. Eng.*, 2022, **2200251**, 1–12.
- 40 G. Bin Xu, W. Q. Kong, C. F. Liu, R. C. Sun and J. L. Ren, *Materials (Basel)*, , DOI:10.3390/ma10080971.
- 41 W. Liu, Q. Hou, C. Mao, Z. Yuan and K. Li, *Journa Agric. food Chem.*, , DOI:dx.doi.org/10.1021/jf300787b.
- 42 D. R. Biswal and R. P. Singh, *Carbohydr. Polym.*, 2004, **57**, 379–387.
- 43 C. Nakason, T. Wohmang, A. Kaesaman and S. Kiatkamjornwong, *Carbohydr. Polym.*, 2010, **81**, 348–357.
- 44 L. hua Fu, T. hua Cao, Z. wei Lei, H. Chen, Y. ge Shi and C. Xu, *Mater. Des.*, 2016, **94**, 322–329.
- 45 X. Liu, S. Luan and W. Li, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2019, **132**, 954–962.
- 46 H. Hosseinzadeh, M. Sadeghzadeh and M. Babazadeh, *J. Biomater. Nanobiotechnol.*, 2011, **2011**, 311–317.
- 47 J. S. Gonzalez, A. Ponce and V. A. Alvarez, *Adv. Mater. Lett.*, 2016, **7**, 979–985.
- 48 H. Satani, M. Kuwata and A. Shimizu, *Carbohydr. Res.*, 2020, **494**, 108054.
- 49 X. W. Peng, J. L. Ren, L. X. Zhong, F. Peng and R. C. Sun, *J. Agric. Food Chem.*, 2011, **59**, 8208–8215.
- 50 K. Roa, E. Oyarce, G. D. C. Pizarro and S. Julio, *Sustain. Mater. Technol.*, , DOI:10.1016/j.susmat.2021.e00320.
- 51 T. Liu, C. O. Aniagor, M. I. Ejimofor, M. C. Menkiti, Y. M. Wakawa, J. Li, R. A.



- Akbour, P.-S. Yap, S. Y. Lau and J. Jeevanandam, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2022, **117**, 21–37.
- 52 K. Sadanand Pandey, Edwin Makhado, Sujeong Kim, Misook, *Environ. Res.*, 2022, 109181.
- 53 A. Sridhar, M. Ponnuchamy, A. Kapoor and S. Prabhakar, *J. Hazard. Mater.*, 2022, **424**, 127432.
- 54 M. D. Lord, G. Neve, M. Keating and J. Budhathoki-Uprety, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2022, **4**, 6192–6201.
- 55 D. Peramune, D. C. Manatunga, R. S. Dassanayake, V. Premalal, R. N. Liyanage, C. Gunathilake and N. Abidi, *Environ. Res.*, 2022, **215**, 114242.
- 56 R. Sivakumar and N. Y. Lee, *Chemosphere*, 2022, **286**, 131890.
- 57 P. Kongseng, P. Amornpitoksuk and S. Chantarak, *React. Funct. Polym.*, 2022, **172**, 105207.
- 58 S. Vahedi, O. Tavakoli, M. Khoobi, A. Ansari and M. Ali Faramarzi, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2017, **80**, 452–463.
- 59 P. Maijan, K. Junlapong, J. Arayaphan, C. Khaokong and S. Chantarak, *Polym. Degrad. Stab.*, , DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2021.109499.
- 60 B. C. Melo, F. A. A. Paulino, V. A. Cardoso, A. G. B. Pereira, A. R. Fajardo and F. H. A. Rodrigues, *Carbohydr. Polym.*, 2018, **181**, 358–367.
- 61 B. Gao, H. Yu, J. Wen, H. Zeng, T. Liang, F. Zuo and C. Cheng, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2021, **9**, 106346.
- 62 C. Wang, G. Zhou, X. Wang, J. Liu, D. Li and C. Wu, *Sep. Purif. Technol.*, 2021, **275**, 119154.
- 63 S. D. K. Seera, D. Kundu, P. Gami, P. K. Naik and T. Banerjee, *Carbohydr. Polym.*, 2021, **256**, 117520.
- 64 J. Arayaphan, P. Maijan, P. Boonsuk and S. Chantarak, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2021, **168**, 875–886.
- 65 Y. Zhou and M. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016, **55**, 1148.
- 66 I. Ayouch, I. Kassem, Z. Kassab, I. Barrak, A. Barhoun, J. Jacquemin, K. Draoui and M. El Achaby, *Surfaces and Interfaces*, 2021, **24**, 101124.
- 67 K. Junlapong, P. Maijan, C. Chaibundit and S. Chantarak, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020, **158**, 258–264.
- 68 A. gamal El-Shamy, *Polymer (Guildf.)*, 2022, **242**, 124579.
- 69 L. Chen, Y. Zhu, Y. Cui, R. Dai, Z. Shan and H. Chen, *Chem. Eng. J.*, 2021, **405**, 126953.
- 70 E. Makhado, B. R. Motshabi, D. Allouss, K. E. Ramohlola, K. D. Modibane, M. J. Hato, R. M. Jugade, F. Shaik and S. Pandey, *Chemosphere*, 2022, **306**, 135524.
- 71 F. Wang, Y. Zhu, W. Wang, L. Zong, T. Lu and A. Wang, *Front. Chem.*, 2017, **5**, 1–13.
- 72 Q. Lv, Y. Qiu, M. Wu and L. Wang, , DOI:10.1002/app.49322.
- 73 J. M. Fang, R. C. Sun, J. Tomkinson and P. Fowler, *Carbohydr. Polym.*, 2000, **41**, 379–387.

- 74 R. C. Sun, J. Tomkinson, J. Liu and Z. C. Geng, *Polym. J.*, 1999, **31**, 857–863.
- 75 J. L. Ren, R. C. Sun, C. F. Liu, Z. N. Cao and W. Luo, *Carbohydr. Polym.*, 2007, **70**, 406–414.
- 76 N. G. V. Fundador, Y. Enomoto-Rogers, A. Takemura and T. Iwata, *Carbohydr. Polym.*, 2012, **87**, 170–176.
- 77 L. Hu, H. Peng, Y. Zhang, Q. Xia, H. He, R. Ruan, Y. Liu and A. Liu, *Carbohydr. Polym.*, 2020, **231**, 115699.
- 78 F. Shen, H. Ling, W. Ge, Y. Yang, X. Wang, J. Ren and X. Wang, *Carbohydr. Polym.*, , DOI:10.1016/j.carbpol.2021.117886.
- 79 H. Shao, H. Sun, B. Yang, H. Zhang and Y. Hu, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 2395–2401.
- 80 M. Gröndahl, A. Gustafsson and P. Gatenholm, *Macromolecules*, 2006, **39**, 2718–2721.
- 81 E. Çakmakçı, M. Özdemir, F. Şen, M. Bulut and B. Yalçın, *Ind. Crops Prod.*, , DOI:10.1016/j.indcrop.2022.114870.
- 82 J. Huo, H. Hu, M. Zhang, X. Hu, M. Chen, D. Chen, J. Liu, G. Xiao, Y. Wang and Z. Wen, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 2281–2287.
- 83 N. Pahimanolis, A. Sorvari, N. D. Luong and J. Seppälä, *Carbohydr. Polym.*, 2014, **102**, 637–644.
- 84 Y. Enomoto-Rogers and T. Iwata, *Carbohydr. Polym.*, 2012, **87**, 1933–1940.
- 85 N. Pahimanolis, A. H. Vesterinen, J. Rich and J. Seppala, *Carbohydr. Polym.*, 2010, **82**, 78–82.
- 86 J. D. Pang, B. X. Zhuang, K. Mai, R. F. Chen, J. Wang and L. M. Zhang, *Mater. Sci. Eng. C*, 2015, **49**, 485–492.
- 87 K. Petzold, K. Schwikal, T. Heinze and A. Ebringerova, 2006, 49–56.
- 88 V. Bigand, C. Pinel, D. Da, S. Perez, F. Rataboul, P. Huber and M. Petit-conil, *Carbohydr. Polym.*, 2011, **85**, 138–148.
- 89 N. Pahimanolis, U. Hippi, L. S. Johansson, T. Saarinen, N. Houbenov, J. Ruokolainen and J. Seppälä, *Cellulose*, 2011, **18**, 1201–1212.
- 90 L. U. H. Uang, Z. H. K. E. H. Ou, A. I. P. L. Iu and X. I. A. O. M. O. U, 2005, 7908–7914.
- 91 Z. Kou, D. Dou, L. Lan, J. Zhang, P. Lan, Q. Yu and Y. Zhang, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020, **145**, 655–662.
- 92 C. Zhang, M. R. Salick, T. M. Cordie, T. Ellingham, Y. Dan and L. S. Turng, *Mater. Sci. Eng. C*, 2015, **49**, 463–471.
- 93 P. Jandura, B. Riedl and B. V. Kokta, *Polym. Degrad. Stab.*, 2000, **70**, 387–394.

---

C A P Í T U L O   I V  
L I G N I N A

---

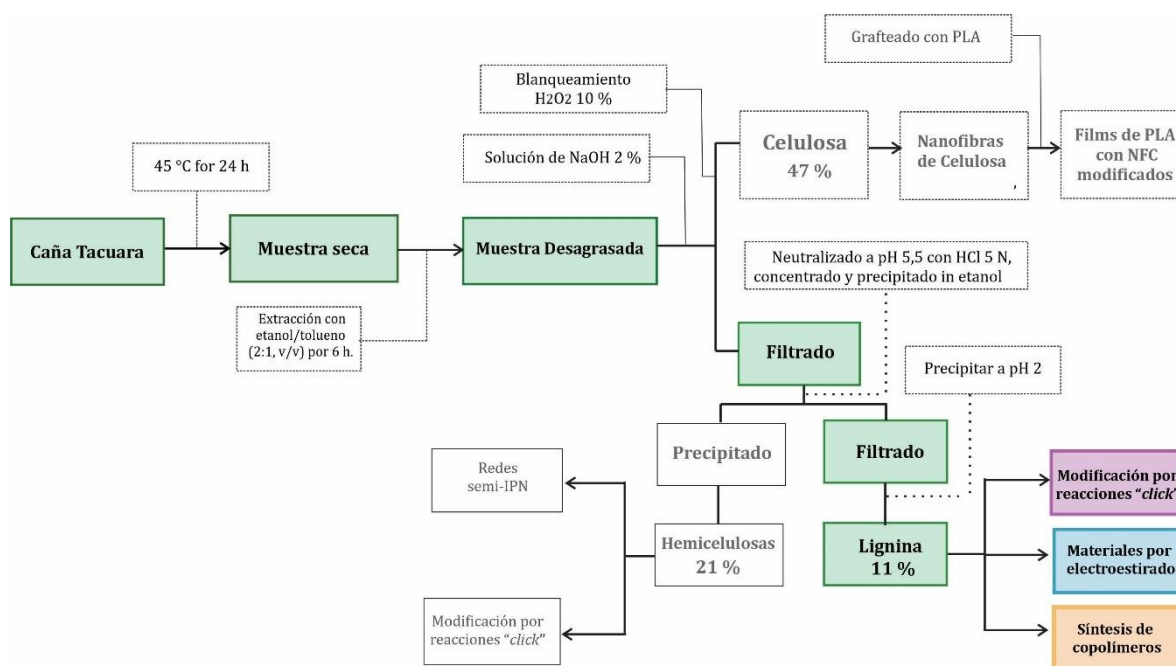
## Capítulo IV. Lignina

Entre los biopolímeros más abundantes, la lignina lidera la lista de materiales que aún no se explotan por completo. Este biopolímero presenta una atractiva estructura aromática. Actualmente, el aproximadamente 98 % de la producción de lignina (de los 80 millones de toneladas anuales estimados) se quema con fines de recuperación de energía, hecho que claramente no está en concordancia con los principios de la economía circular. Este desperdicio de recursos representa una oportunidad perdida, principalmente cuando, estudios recientes de evaluación del ciclo de vida (LCA), destacan que cuando se agrega en materiales y/o como carga, la lignina puede reducir los impactos ambientales sobre sus contrapartes basadas en petróleo<sup>1</sup>. Teniendo en cuenta estos datos, la valorización de la lignina es una alternativa potencial en el desarrollo de nuevos materiales con alto valor agregado y su explotación resulta clave en el desarrollo de la economía circular sobre todo en las biorrefinerías<sup>2</sup>.

En los últimos años han proliferado diferentes trabajos de investigación referidos a lignina enmarcados en el estudio de polímeros renovables y materiales compuestos. La lignina se considera una excelente materia prima sustituta para la preparación de productos químicos y polímeros, aunque una de las principales dificultades que aún persisten es la falta de una estructura bien definida y la flexibilidad parcial de la misma vinculada a su origen, incluidos los procedimientos de fragmentación y de extracción

La valorización de la lignina es un área de investigación que tiene como objetivo convertir la lignina en productos químicos y materiales útiles, como biocombustibles, plásticos y productos químicos para su uso en industrias como la farmacéutica, la cosmética y la agricultura<sup>3</sup>.

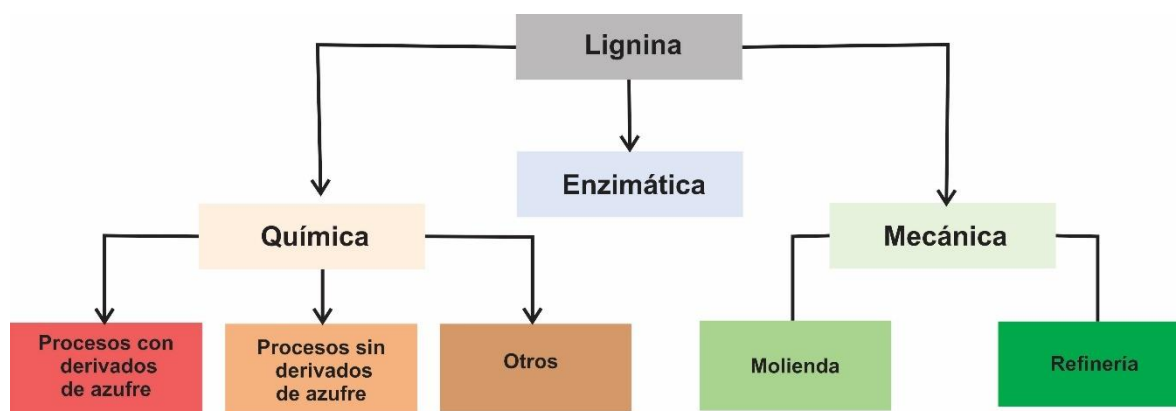
En el presente capítulo se proponen dos metodologías sintéticas para modificar la lignina y obtener materiales con valor agregado. La lignina utilizada en esta tesis se obtuvo según el procedimiento que se muestra en la **Figura 4.1**. La primera etapa, consistió en la caracterización espectroscópica y térmica de la lignina extraída de la Caña Tacuara. Posteriormente, en una segunda etapa, se muestran potenciales aplicaciones de la lignina y sus derivados. El biopolímero fue modificado utilizando reacciones “click” (CuAAC), y los derivados fueron reticulados en PVA para generar nuevos materiales aplicando electroestirado (*electrospinning*). Los materiales desarrollados se ensayaron como potenciales ecobiosorbentes para la eliminación de fármacos emergentes en aguas residuales y fenonas de distintas hidrofobicidades. Finalmente, y con el objetivo de obtener materiales anfífilos, se llevaron a cabo copolimerizaciones usando monómeros que se encuentran en la estructura de la lignina (alcohol cinámico y bencílico)<sup>4</sup> y derivados de glucosa.



**Figura 4.1.** Diagrama de la obtención y derivatización de la Lignina.

## Parte I: Extracción y Caracterización de lignina

Al considerar el uso industrial de la lignina para producir materiales y productos químicos de alto valor es importante tener en cuenta que: los cambios estructurales y las características físicas y químicas de la misma no solo están relacionados con su composición, sino que también dependen de los diferentes procesos de deslignificación y pretratamiento. A lo largo de los años se han desarrollado una gran cantidad de procesos para el fraccionamiento de la biomasa lignocelulósica que permiten la separación de la lignina. Estos procesos se pueden dividir en: físicos<sup>5</sup>, químicos<sup>6</sup> y enzimáticos<sup>7</sup> (**Figura 4.2**).



**Figura 4.2.** Técnicas de extracción de lignina

Los pretratamientos físicos que incluyen molienda, irradiación (p. ej., microondas), extrusión y ultrasonificación, se utilizan principalmente para aumentar el área superficial accesible y el tamaño de los poros, así como, disminuir la cristalinidad y facilitar el procesamiento posterior. Sin embargo, los pretratamientos químicos son los más usados a nivel industrial en la obtención de la lignina. La efectividad de la aplicación de este método de extracción radica en el uso de ácidos, bases o solventes en combinación con fuertes condiciones físicas, como altas temperaturas y presiones, que rompen de manera eficiente los componentes de la pared celular y facilitan la

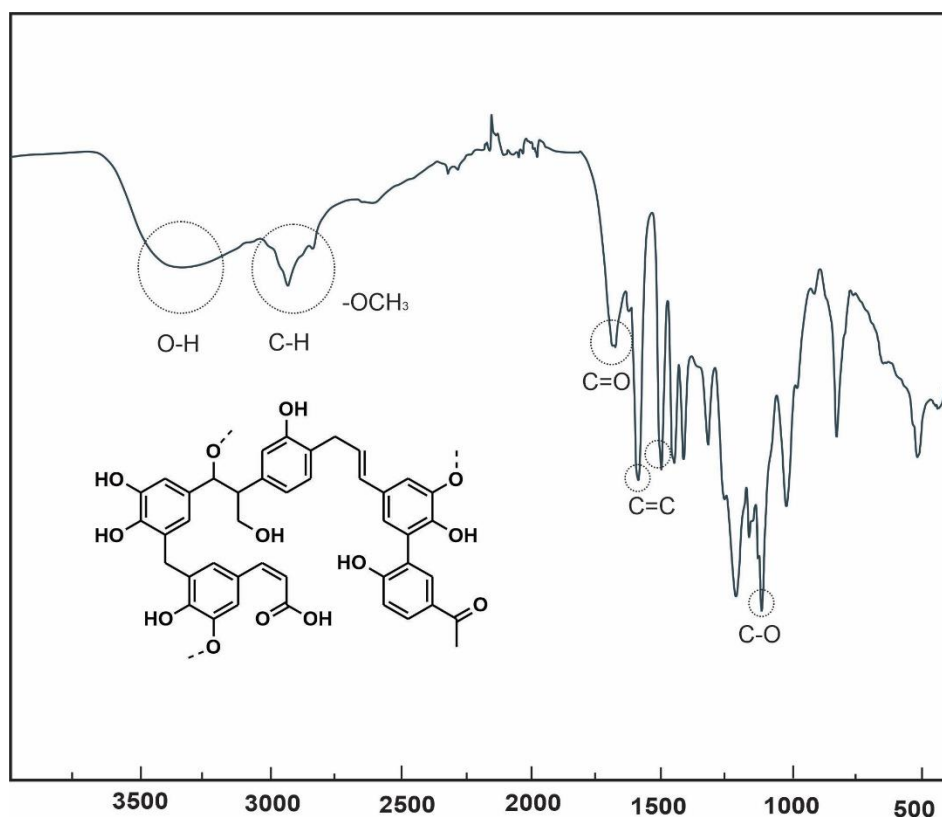
liberación de la lignina. Finalmente, los pretratamientos biológicos utilizan microorganismos o enzimas para la biodegradación de la biomasa lignocelulósica, que puede convertirse directamente en productos de alto valor. Gran parte de la industria papelera usa el método Kraft para la extracción de lignina. Este método usa mezclas de hidróxido de sodio/sulfito de sodio a altas temperatura (170 °C). El alto contenido de azufre del producto final (1-8%) complica su tratamiento y/o modificación<sup>6</sup>. Además, este producto carece de atractivo debido a su deficiente calidad organoléptica que puede generar problemas en su valorización. Estos factores hacen que el proceso genere desechos de alto impacto ambiental<sup>8</sup>.

Teniendo en cuenta las ventajas y desventajas de las diferentes metodología enumeradas, se aplicó el método alcalino para la extracción de ligninas de la caña Tacuara en la presente tesis. Así, la caña se trató con una solución de NaOH al 2 % y se calentó a 45 °C, obteniendo bajo estas condiciones, los iones fenolatos. El resultado de esta extracción es un licor negro. Esta solución fue llevada a pH 2 a fin de producir la protonación de los fenolatos y carboxilatos, como consecuencia, la lignina fenólica resultante precipitó en la fase acuosa. Por otro lado, en estas condiciones, la acción nucleofílica de los hidroxilos ( $\text{OH}^-$ ) posibilita la ruptura de los enlaces  $\alpha$  éster de la lignina generando iones carboxilatos<sup>2</sup>. Luego de filtrado y secado, se obtuvo un sólido marrón correspondiente a la lignina con un rendimiento másico del 88,9 %, que fue caracterizado de forma espectroscópica y térmica.

#### 4.1. Análisis espectroscópicos de las ligninas extraídas de la caña Tacuara

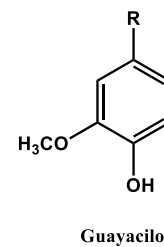
Para la caracterización espectroscópica se realizaron los espectros de FTIR-ATR y de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . El espectro FTIR-ATR (**Figura 4.3**) de la lignina mostró una banda ancha entre 3100–3700  $\text{cm}^{-1}$  asignable a las vibraciones de estiramiento del enlace O-H del grupo hidroxilo alifático y fenólico y ácidos carboxílicos. Por otro lado, la señal característica a 2943  $\text{cm}^{-1}$  es debida al estiramiento C-H en los grupos metileno ( $-\text{CH}_2$ ) y metilo ( $-\text{CH}_3$ ) de las cadenas laterales en la lignina<sup>9,10</sup>. Además, el hombro a 2840  $\text{cm}^{-1}$  está asociado con la vibración en grupos metoxilos aromáticos ( $-\text{OCH}_3$ ).

OCH<sub>3</sub>)<sup>9,11</sup>. En cuanto a la señal a 1690 cm<sup>-1</sup>, fue asignada al estiramiento C=O de los grupos carboxílicos presentes. Las señales a 1598 cm<sup>-1</sup> y 1510 cm<sup>-1</sup> corresponden a la vibración esquelética aromática (C=C) de la lignina<sup>12</sup>. Las señales a 1462 y 1422 cm<sup>-1</sup> son causados por el estiramiento de los enlaces fenol-éter de la lignina<sup>12</sup>. Estas señales son consistentes con datos informados en literatura<sup>10,12,13</sup>.



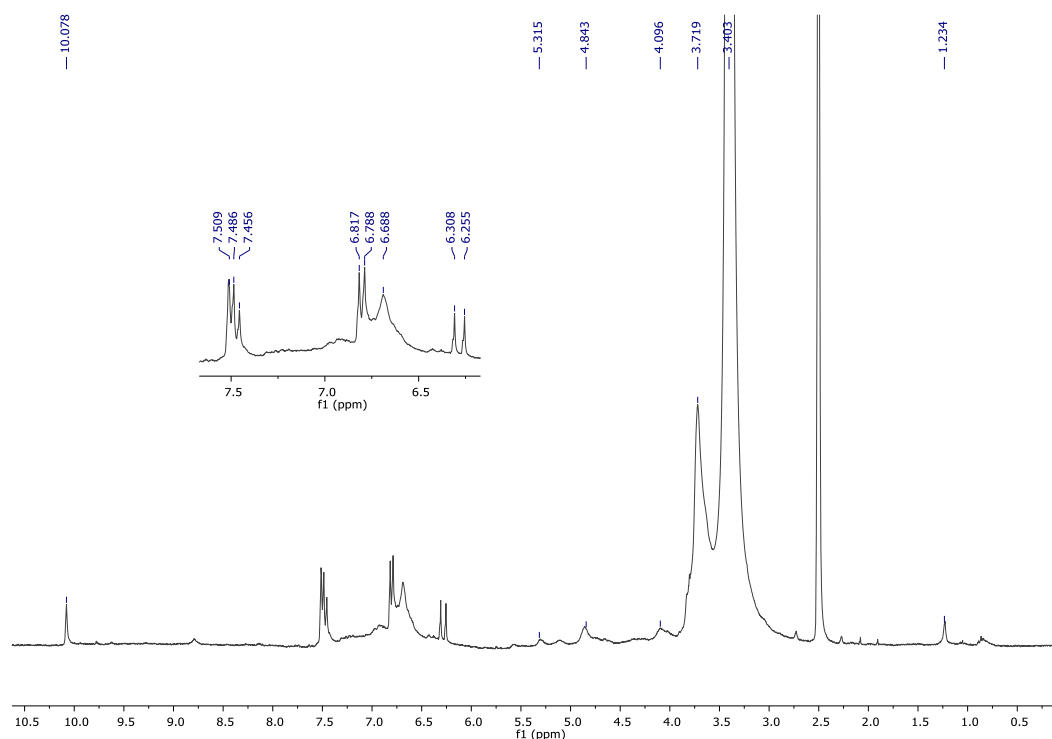
**Figura 4.3.** Espectro FTIR-ATR de las ligninas extraídas de la caña Tacuara

Además, se observan bandas que indican la presencia de grupos derivados del Guayacilo (**G**): las bandas a 1327 cm<sup>-1</sup> y 1222 cm<sup>-1</sup> que corresponden a la deformación C-O; mientras que las señales a 1173 cm<sup>-1</sup> y 1125 cm<sup>-1</sup>, se deben a la deformación en el plano del metilo (C-H) de los anillos aromáticos que generalmente se encuentra en la lignina de madera dura. Acerca de la señal a 1028 cm<sup>-1</sup> corresponde a la vibración de deformación de los enlaces C-H en los anillos aromáticos<sup>14</sup>.



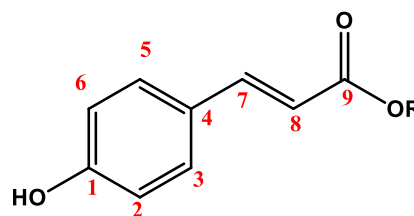


La lignina fue caracterizada también espectroscopía RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en la **Figura 4.4** se muestra el espectro del RMN  $^1\text{H}$  de la lignina de Caña Tacuara.



**Figura 4.4.** Espectro RMN de  $^1\text{H}$  de la lignina (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ).

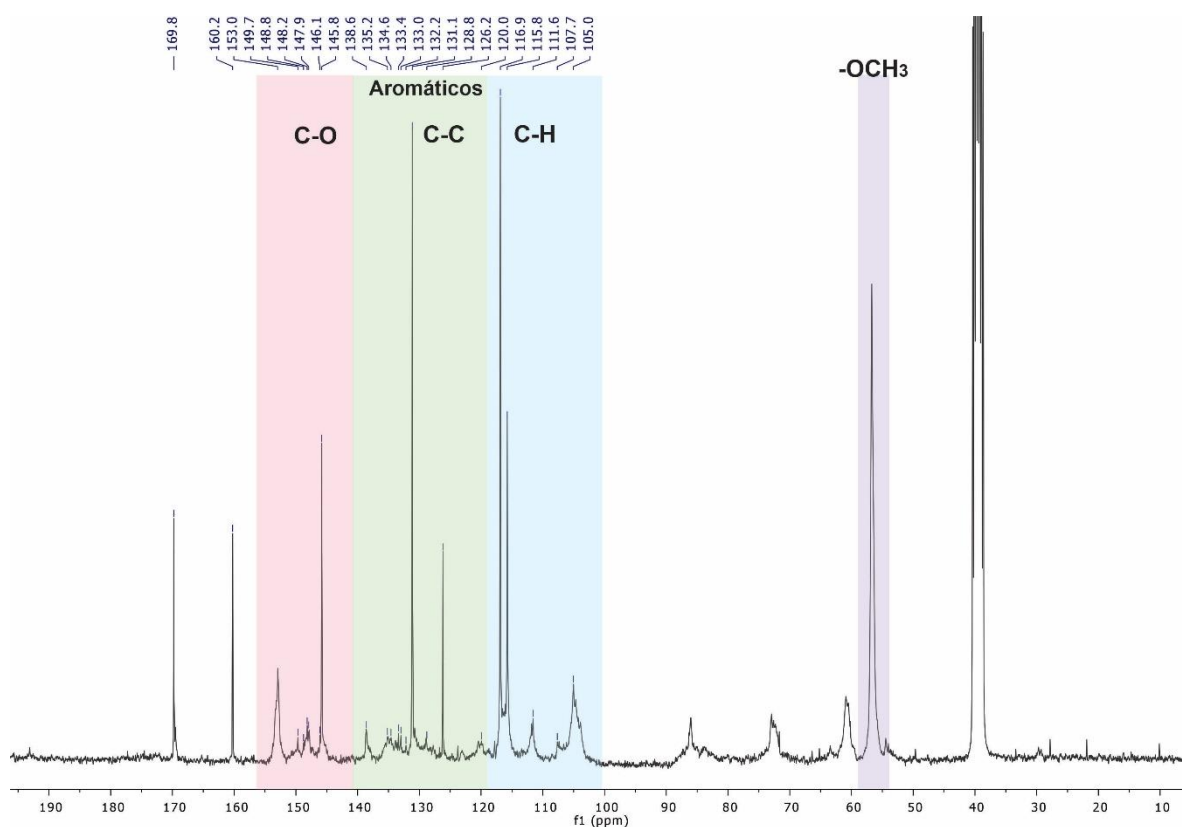
El espectro fue dividido en cuatro zonas: una zona a campos altos (entre 0,6 y 1,74 ppm) correspondientes a grupos metileno de cadena alifática<sup>15</sup>; una zona oxigenada (entre  $\delta$  3,0 y 4,4 ppm) donde se evidencia, entre otras, la presencia de los grupos metoxilos ( $-\text{OCH}_3$ ) por una señal ancha centrada a  $\delta$  3,72 ppm; luego en la zona entre  $\delta$  4,5 – 6,0 ppm donde se observan señales remanentes de hidratos de carbono asociados a la lignina y finalmente en la zona aromática ( $\delta$  6-8 ppm) donde se destacan principalmente las señales aromáticas correspondientes a la unidad de ácido *p*-coumárico (***p*-CA**). Se pueden observar señales a  $\delta$  6,28 ( $J = 15,9$ ; H-8), 6,79 ( $J = 8,5$ , H-2, H-6), 7,49 ( $J = 16,0$ , H-7) y 7,51 ( $J = 8,6$ , H-3, H-5)<sup>16</sup>, que son asignados a los protones que se enumeran en la estructura



R = H, ácido cumárico.  
R = alquilo, cumaratos

pudo observar también, en menor proporción, la aparición de un doblete a  $\delta$  6,36 ( $J = 15,8$ ; H-8) que corresponde a las unidades de *p*-cumaratos, lo que evidencia que el método de extracción empleado produjo la hidrólisis de la mayoría de estas unidades. El resto de las señales no pudieron ser asignadas ya que se encuentran superpuestas con señales de otras unidades estructurales aromáticas. Finalmente, la señal a  $\delta$  9,99 ppm corresponde a protones aldehídicos de unidades de benzaldehído<sup>17</sup>.

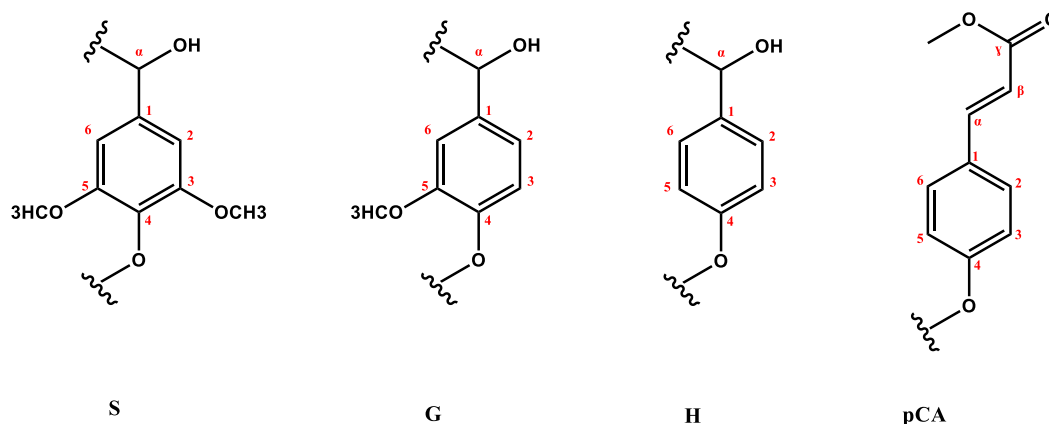
El espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (**Figura 4.5**) de la lignina extraída de la caña Tacuara permitió realizar una caracterización más exhaustiva de la composición mayoritaria del heteropolímero aromático.



**Figura 4.5.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  de la lignina extraída de la caña Tacuara en DMSO- $\text{d}_6$ .

En este caso fueron analizadas las señales de los carbonos entre  $\delta$  100-175 ppm correspondientes a la zona aromática. Las señales observadas son similares a las reportadas por Zhengjun y col. en los que realiza la caracterización estructural de la

lignina extraída del bambú Dragon (*S. sinicus*)<sup>18</sup>. Brevemente serán descriptas las señales para la caña Tacuara y asignadas a las unidades expuestas en la **Figura 4.6**.



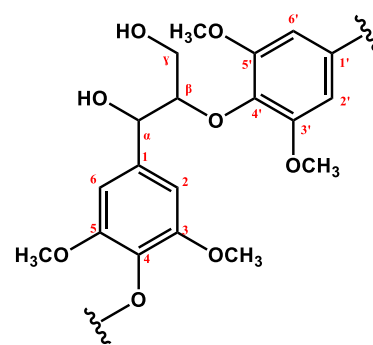
**Figura 4.6.** Estructuras presentadas en la fracción aislada de lignina en la caña Tacuara.

Las señales a  $\delta$  169,8, 160,2, 145,8, 131,1, 126,2, 116,9, y 115,8 ppm fueron asignadas a  $C_\gamma$ ,  $C_4$ ,  $C_\alpha$ ,  $C_2/C_6$ ,  $C_1$ ,  $C_3/C_5$  y  $C_\beta$  del ácido *p*-cumárico (**p-CA**), respectivamente, como se mencionó anteriormente.

Por otro lado, señales con menor intensidad pueden ser asignadas a:

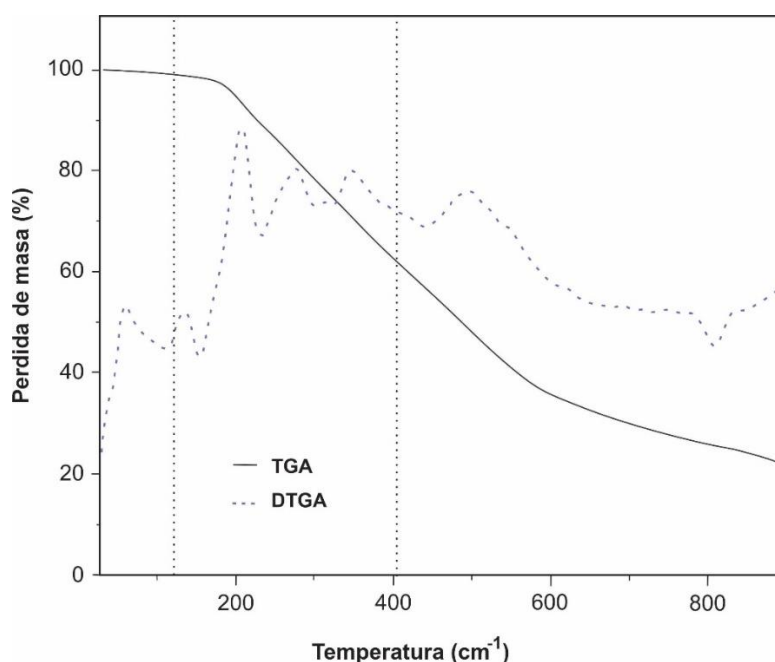
- Las unidades de siringilo (**S**) que están representadas por picos a  $\delta$  153,0 ( $C_3/C_5$ ), 138,6 ( $C_4$ ), 135,2, 133,4 y 133,0 ( $C_1$ ), 107,7 ( $C_2$ ,  $C_6$ , con  $\alpha$ -carbonilo) y 105,0 ( $C_2$ ,  $C_6$ ).
- Las unidades de guayacilos (**G**), en los siguientes rangos de señales en  $\delta$ , según lo informado por Weng y col: 149,7 -148,0 ppm al  $C_3$ ; 146,8-145,8 ppm al  $C_4$ ; 119,4-118,4 ppm al  $C_6$ ; 115,1-114,7 ppm al  $C_5$  y 111,1-110,4 ppm al  $C_2$  mientras que, para  $C_1$ , son asignadas a señales a  $\delta$  134,6 y 133,4<sup>16</sup>.

Además de los restos aromáticos de la lignina se observan señales en la zona correspondiente a carbonos unidos a oxígeno (entre 90 y 50 ppm):  $\delta$  entre 87-85 ppm se asigna al  $C_\beta$ , de las unidades tipo  **$\beta$ -O-4** tanto de configuración eritro como treo. A  $\delta$  entre 73,8-71,5 ppm se asigna al  $C_\alpha$  en las unidades tipo  **$\beta$ -O-4**, mientras que la señal a  $\delta$  62,3-59,0 ppm se asigna al  $C_\gamma$  en las unidades tipo  **$\beta$ -O-4**<sup>19</sup>. Finalmente, una señal aguda a  $\delta$  56,6 ppm es asignada a los grupos metoxilos presentes en la lignina.



## 4.2. Análisis Termogravimétrico de las ligninas.

Para la caracterización térmica de la lignina, se realizó el análisis de la curva de TGA/DTGA mostrada en la **Figura 4.7**.



**Figura 4.7.** Análisis termogravimétrico de la lignina extraída de la Caña Tacuara.

En el termograma se pueden observar tres etapas de descomposición: En el primer evento, se observa una pérdida de masa del 2 % por debajo de 105 °C, que

puede atribuirse a la evaporación del agua remanente en la muestra. Entre 105 a 400 °C ocurre el segundo evento térmico. En este intervalo se observa una pérdida de masa importante de aproximadamente el 63 %. En este rango de temperatura ocurre la descomposición de alcoholes alifáticos, ésteres y ácidos, todos de baja masa molecular<sup>20</sup>. En lo que respecta al tercer intervalo entre 400-600 °C, la pérdida de masa corresponde a la ruptura de los enlaces  $\alpha$ - y  $\beta$ -aril-alquil-éter y las reacciones de condensación de los anillos aromáticos en la lignina. A temperaturas mayores a 600 °C se observa una descomposición que comienza a ser más lenta. Los residuos de carbón, alrededor del 25 % de la lignina son considerados como el principal producto de la pirólisis. El bajo contenido de residuos es atribuido a un alto contenido de grupo metoxilos en la estructura de la lignina. Estos datos son consistentes con los informados previamente en literatura<sup>21,22</sup>.

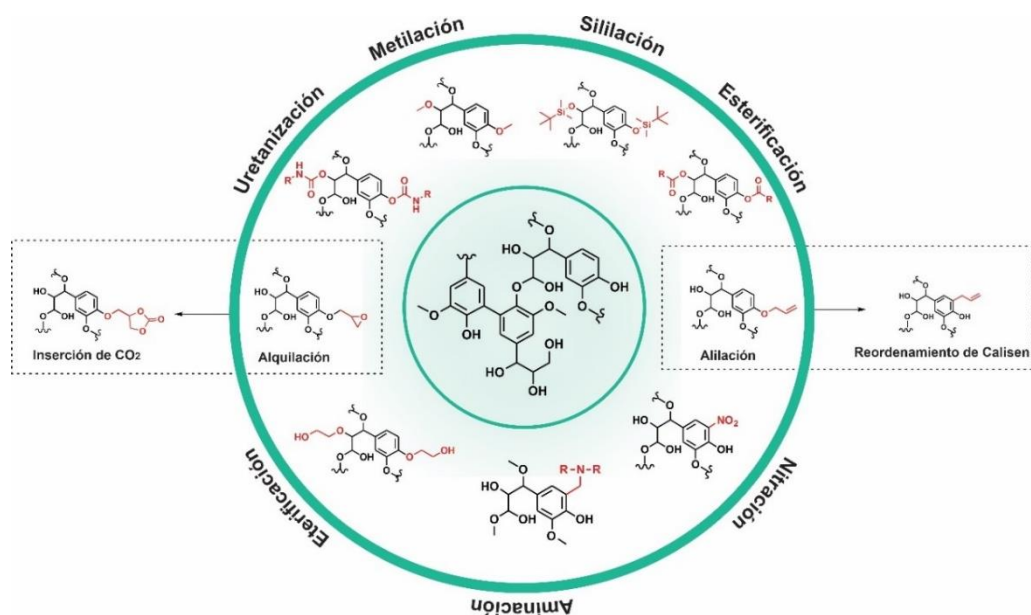
## Parte II: Modificación de ligninas vía reacciones “click”

Independientemente del método de extracción, todas las estructuras de lignina tienen grupos funcionales reactivos, como anillos aromáticos, hidroxilos alifáticos y fenólicos, responsables de algunas de sus propiedades generales como la multipolaridad (característica hidrofílica e hidrofóbica)<sup>23</sup>. La modificación de estos centros reactivos permite aumentar la estabilidad de los polímeros derivados, aumentar su solubilidad en disolventes orgánicos y mejorar su fragilidad en el procesamiento.

En literatura, se pueden encontrar informadas diferentes funcionalizaciones del anillo aromático de la lignina. Así, la aminación de los anillos aromáticos fue llevada a cabo mediante la reacción de Mannich<sup>24</sup>. Por otro lado, derivados nitrados de la lignina se utilizaron para la síntesis de poliuretanos<sup>2</sup>, mientras que la alquilación ha jugado un papel interesante en la formación de resinas<sup>25</sup>.

La esterificación es una de las reacciones más estudiadas en este biopolímero, donde han sido descritas las reacciones usando cloruros ácidos<sup>26,27</sup>, anhídridos<sup>28,29</sup>, lactides<sup>30</sup>, lactonas y ácidos carboxílicos<sup>31,32</sup>. La mayoría de las aplicaciones a base de ligninas esterificadas se utilizan para la síntesis de poliésteres, resinas epoxi y materiales elastoméricos. La tosilación es una de las técnicas usadas para la modificación en ligninas ya que genera un intermediario que puede ser modificado fácilmente mediante una posterior reacción de sustitución nucleófila. Otro de los métodos alternativos en la modificación de estos hidroxilos es la sililación. Esta ruta de modificación permite obtener derivados de lignina con mejoras en su estabilidad térmica y cambios en su polaridad, lo que la hace soluble en un mayor espectro de solventes orgánicos. Por ejemplo, Buono et al. demostraron, a través de sus estudios, que la sililación de la lignina mejora su compatibilidad en mezclas con polietileno de baja densidad<sup>33</sup>.

La eterificación por su parte es una ruta de modificación interesante que permite también mejorar la solubilidad de la lignina. Además, las mejoras en sus propiedades mecánicas y térmicas hacen que esta reacción sea una opción para utilizar la lignina en diferentes resinas. Alternativamente, también se pueden introducir grupos alquinos en las unidades de fenilpropanona a través de la reacción de propargilación, permitiendo obtener derivados que pueden ser usados posteriormente en reacciones de cicloadición para la formación de resinas termoestables<sup>34</sup>. Las reacciones de modificación de las ligninas se resumen en la **Figura 4.8**.



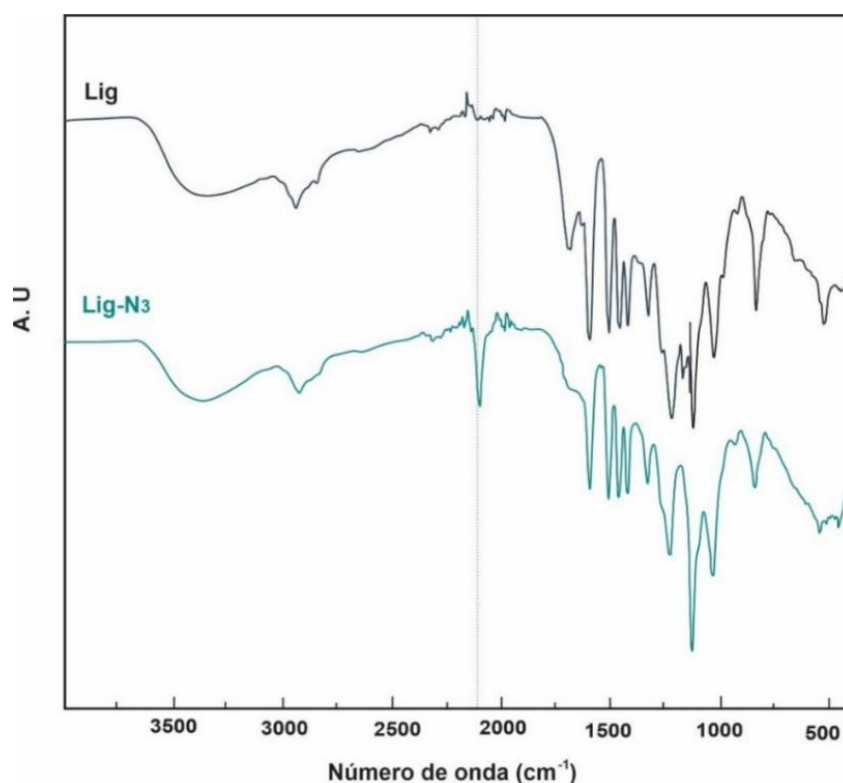
**Figura 4.8.** Posibles modificaciones químicas de la lignina.

Otras modificaciones de la lignina descritas en literatura son las reacciones de cicloadición. Reacciones de Diels-Alder furano-maleimida<sup>8</sup>, reacciones de cicloadición de alquino-azida<sup>34</sup>, reacciones tiol-eno<sup>35</sup> y tiol-maleimida<sup>36</sup> se han llevado a cabo con el objetivo de generar diferentes propiedades en este biopolímero. En particular, la cicloadición alquino-azida, ha sido utilizada para generar entrecruzamientos e injertos (grafting) en la lignina, por lo general utilizando macromoléculas modificadas con dienos o con dienófilo<sup>34</sup>.

Con el objetivo de proporcionar perspectivas interesantes para la producción de polímeros aromáticos renovables a base de lignina, se propuso una ruta alternativa para la modificación de ligninas mediante la reacción de cicloadición entre el derivado azidado de la lignina extraída de la caña tacuara y alquinos di- y tetra-sustituídos. Nuestro objetivo al introducir estos cambios fue generar derivados entrecruzados que aumenten el peso molecular y a la vez puedan favorecer la captura de ciertos compuestos orgánicos con el propósito de utilizarse en remediación de aguas.

#### 4.3. Análisis espectroscópico de las ligninas modificadas.

La modificación y la cuantificación del grado de sustitución de la lignina fue llevada de manera similar al procedimiento realizado en el **Capítulo III** para la modificación de hemicelulosas. En la primera fase se realizó la azidación del biopolímero, usando el 1-azido-2,3-epoxipropano en medio alcalinas. El producto de la reacción fue analizado mediante espectroscopía de FTIR-ATR (**Figura 4.9**).

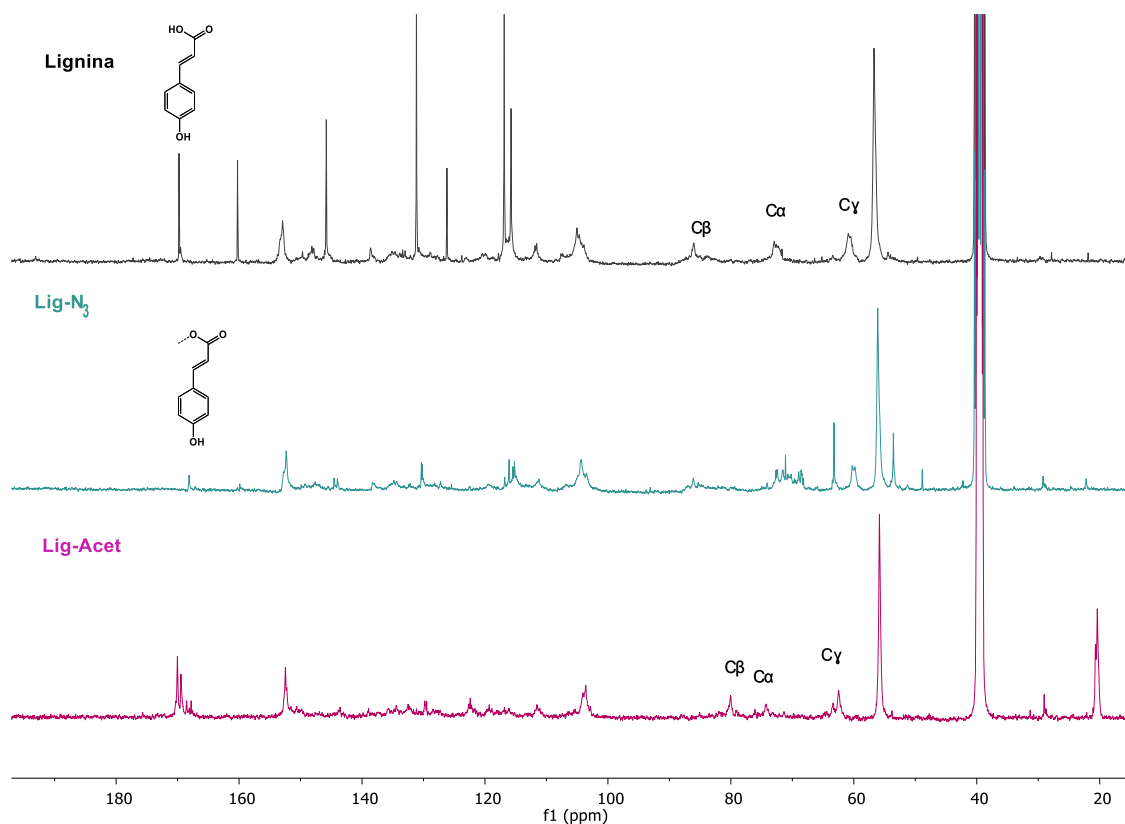


**Figura 4.9.** Espectros FTIR-ATR de la lignina y la lignina azidada.



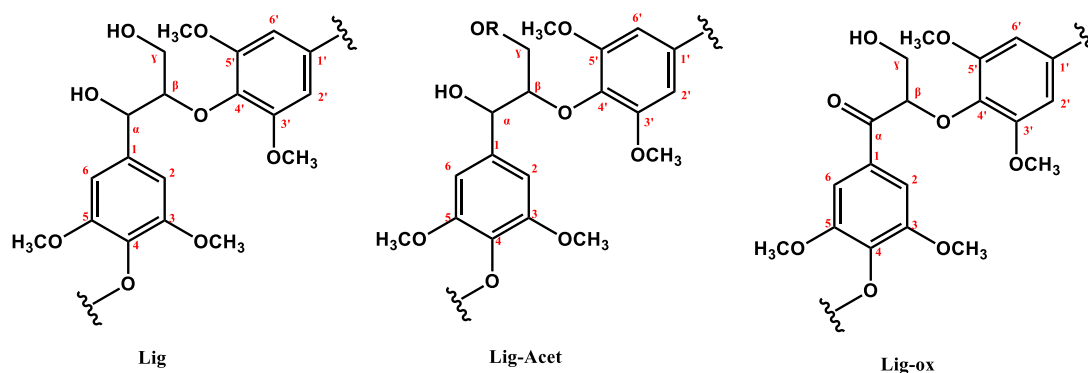
La lignina azidada (Lig-N<sub>3</sub>) mostró la aparición de un pico a 2110 cm<sup>-1</sup> típico de estiramiento del grupo azida, indicando el éxito de la reacción<sup>37</sup>. El producto sintetizado tuvo un rendimiento masico del 89 %. En cuanto al grado de sustitución calculado midiendo la absorbancia del grupo azido fue de 28,3 % (Ver parte experimental del Capítulo III).

El producto de la reacción fue analizado por espectroscopia de RMN <sup>13</sup>C (Figura 4.10). En el espectro de la lignina azidada se puede observar la disminución de las señales correspondientes al *p*-cumárico así como la aparición de señales en la zona de carbonos unidos a oxígeno ( $\delta$  68-71 ppm) debido al fragmento azidado incorporado. Adicionalmente, a 53,6 ppm se observa una señal adjudicable al grupo metileno unido al azido (CH<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>)<sup>38</sup>.



**Figura 4.10.** Espectros de RMN <sup>13</sup>C de la lignina (Lig), lignina acetilada (Lig-Acet) y lignina azidada (Lig-N<sub>3</sub>).

Debido a que la sustitución podría realizarse sobre otros hidroxilos además de los fenólicos, se acetilo la lignina con el objetivo de determinar los posibles hidroxilos reactivos unidos a carbonos alifáticos de las estructuras  $\beta$ -O-4 mayoritarios en la lignina (**Figura 4.11**).

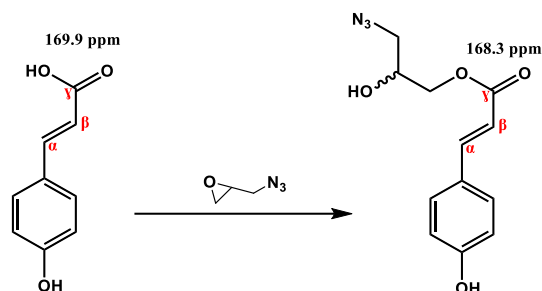


**Figura 4.11.** Estructuras presentes en lignina extraída de la caña tacura: enlace  $\beta$ -O-4' (Lig) subestructura  $\beta$ -O-4'  $\gamma$ -acetilada (Lig-Acet) uniones  $\beta$ -O-4'  $\gamma$ -p-comaroilado (Lig-ox).

Comparando el espectro de la lignina aislada con el de la Lig-Acet podemos observar un desplazamiento de dos grupos de señales a campos más bajos (mayores  $\delta$ ) debido al efecto de la acetilación. Esto indicaría que estos grupos corresponden a hidroxilos que se encontraban libres:  $C_{\alpha}$  y  $C_{\gamma}$  de las unidades  $\beta$ -O-4 (**Figura 4.11**). Por otra parte, la señal restante ( $C_{\beta}$ ) se desplaza a deltas más bajos lo que estaría indicando que no sufre la reacción de acetilación, pero si los cambios en los hidroxilos vecinos<sup>16,18</sup>.

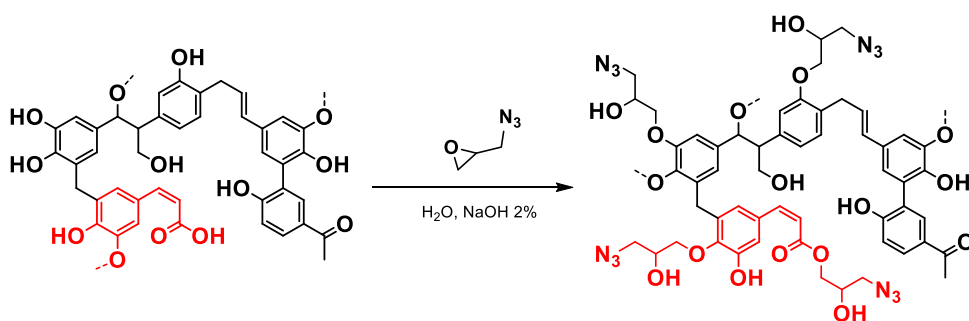
Para el caso del espectro correspondiente a Lig-N<sub>3</sub>, la señal del  $C_{\alpha}$  está solapada con las nuevas señales que se observan como consecuencia de la adición del grupo 1,2-epoxipropeno de C-N por lo que no se evidencia una clara eterificación del hidroxilo. En lo que respecta al  $C_{\gamma}$ , no se observa un desplazamiento lo que estaría indicando que no sufre modificaciones durante la reacción. Tampoco se ven desplazados los  $C_{\beta}$  de las unidades  $\beta$ -O-4<sup>16,18</sup> (**Figura 4.11**).

Sin embargo, en la Lig-N<sub>3</sub> la señal del carbonilo correspondiente al **p-CA** (169,8 ppm) se desplaza a 168,2 ppm debido a la formación del éster como consecuencia del ataque del carboxilato sobre el reactivo epoxidado (**Esquema 4.1**)<sup>16</sup>. Este comportamiento fue también observado por Went y col<sup>16</sup>.



**Esquema 4.1.** Desplazamiento químico de la señal del carbonilo por esterificación.

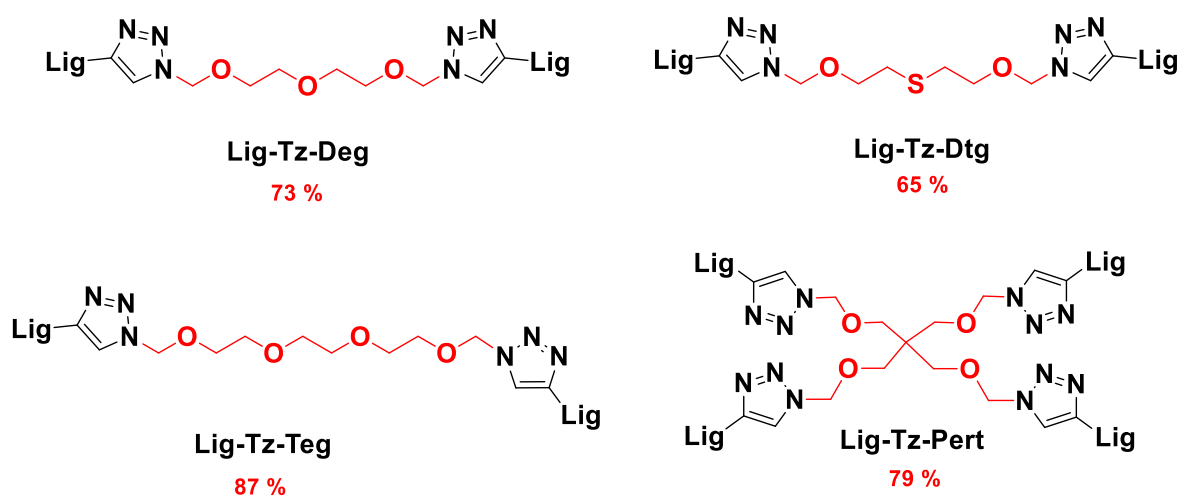
A partir de los análisis espectroscópicos realizados podríamos decir que el esquema de reacción correspondiente a la modificación de la lignina bajo las condiciones de reacción empleadas es el siguiente (**Esquema 4.2**).



**Esquema 4.2.** Reacción entre la lignina y el 1-azido-2,3-epoxipropeno en medio básico.

Los alquinos di- y tetrasustituidos utilizados para la reacción “click”, fueron sintetizados a partir de los correspondientes alcoholes por reacción de los mismos con NaH y bromuro de propargilo tal como se describe en literatura (Ver sección experimental, ítem 4.3).

Teniendo la lignina azidada, se realizó la reacción de cicloadición en forma similar a lo ya descrito para la hemicelulosas usando los cuatro entrecruzantes previamente sintetizados (Bis-O-propargil-di(etilenglicol), bis-O-propargil-tri(etilenglicol), 4,10-dioxo-7-tiotrideca-1,12-diino y el tetrakis(propiniloximetil)metano)) obteniéndose los siguientes productos (**Esquema 4.3**):

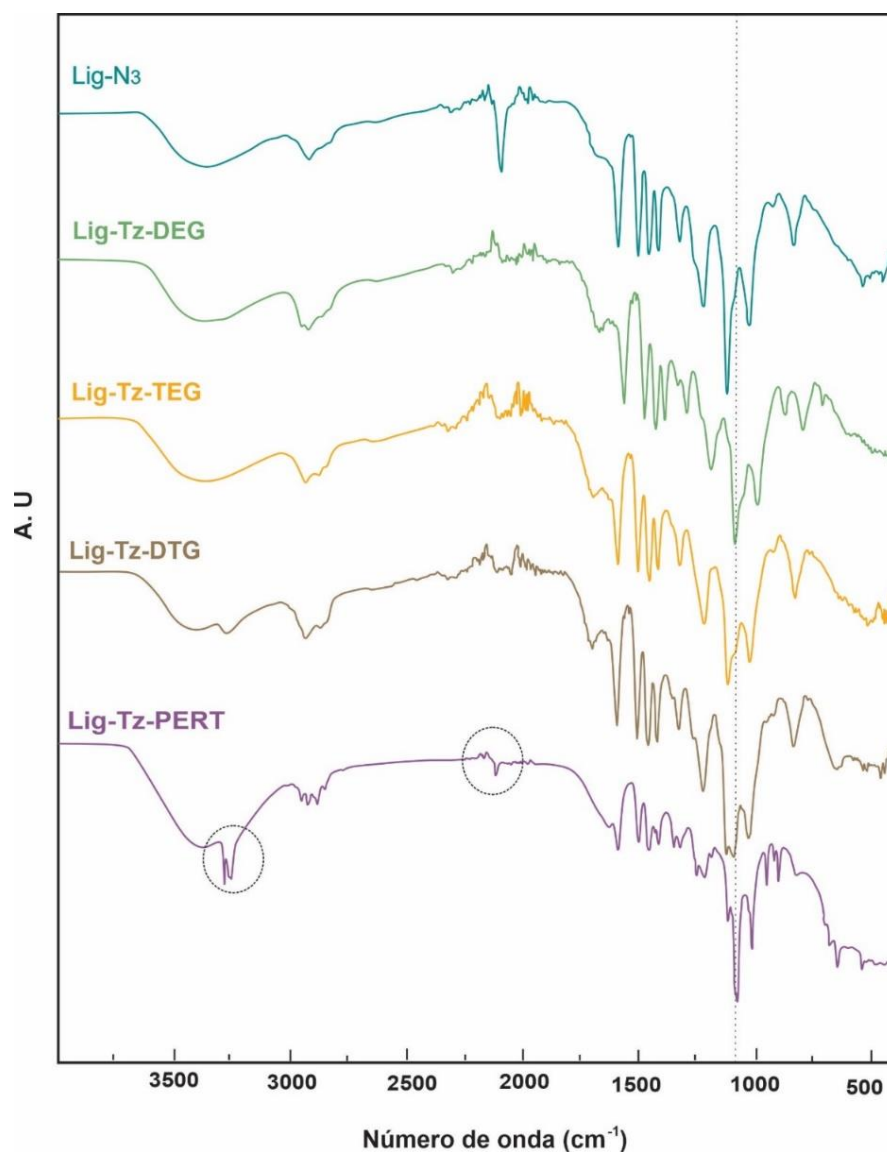


**Esquema 4.3.** Productos provenientes de la reacción de cicloadición entre Lig-N<sub>3</sub> y entrecruzantes di- y tetrasustituidos y sus rendimientos masicos.

Los productos modificados a partir de la reacción de cicloadición fueron estudiados espectroscópicamente. A continuación, se muestran los espectros de FTIR-ATR de las ligninas modificadas (**Figura 4.12**).

Luego de la reacción de cicloadición se puede observar en los espectros de los cuatro derivados triazolicos un aumento en la intensidad de la señal a 1160 cm<sup>-1</sup>, adjudicado al estiramiento asimétrico y simétrico C-O-C de los entrecruzantes adicionados<sup>39,40</sup>. Para el caso del espectro de Lig-Tz-Pert se observa una pequeña banda a 2100 cm<sup>-1</sup>, así como una banda a 3200 cm<sup>-1</sup> asociado a restos del alquino sin reaccionar<sup>41</sup>. En todos los casos se pudo observar la desaparición del pico

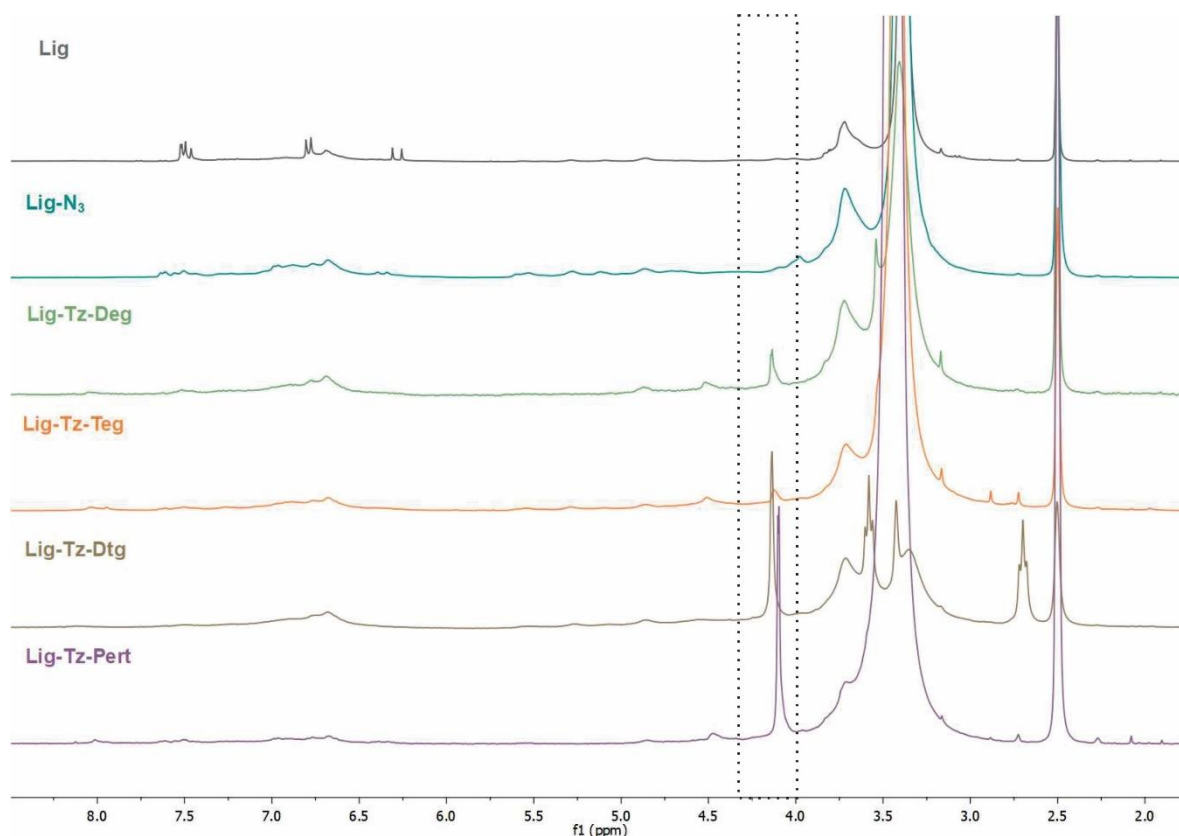
característico relacionado con los grupos azida ( $2100\text{ cm}^{-1}$ ), indicando el éxito de la reacción “click”<sup>34</sup>.



**Figura 4.12.** Espectros FTIR-ATR de los productos obtenidos luego de la reacción de cicloadición.

Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  de los derivados triazólicos se muestran en la **Figura 4.13**. En todos los espectros podemos observar una disminución generalizada de las señales aromáticas. Pero fundamentalmente en los espectros de Lig-Tz-Deg, Lig-Tz-Teg, Lig-Tz-DTg y Lig-Tz-Pert se verifica la aparición de una nueva señal a 4,12 ppm

correspondiente a los hidrógenos unido a carbonos oxigenados de los entrecruzantes adicionados.



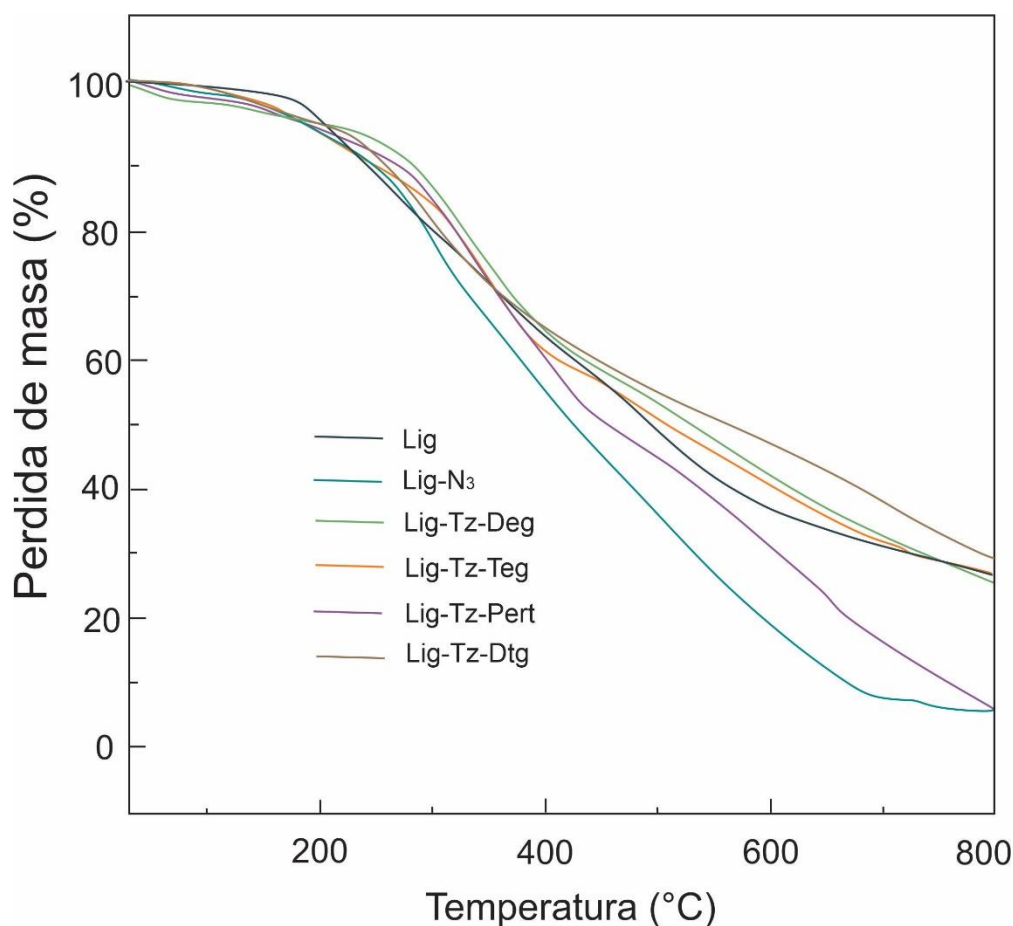
**Figura 4.13.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  lignina y las ligninas modificadas mediante la reacción de cicloadición.

Además, se observan entre  $\delta$  7.9 y 8.2 ppm la aparición de señales que son adjudicables al protón del anillo triazólico generado en la reacción de cicloadición. Los datos espectroscópicos estarían confirmando que en todos los casos se produjo la reacción de cicloadición.

#### 4.4. Efecto de la modificación química en la estabilidad térmica de las ligninas.

Se llevaron a cabo mediciones de TGA para analizar la estabilidad térmica de las muestras de lignina y lignina modificadas (**Figura 4.14**). La lignina y sus modificaciones son estables hasta aproximadamente 200 °C con una pérdida de masa

del 5 % y posteriormente entre 200-340 °C, experimentan una descomposición gradual en la que se rompen los enlaces éster y éter y la ruptura de los enlaces de carbono intramoleculares. A partir de 340 °C hasta 800 °C se puede observar que Lig-Tz-Dtg presenta una mayor estabilidad térmica (masa residual final de 30 %) que la lignina azidada (Lig-N<sub>3</sub>)(15 % de masa residual). Este efecto podría explicarse debido a la presencia de azufre en el entrecruzante que puede generar radicales, estabilizando térmicamente el material. Esto no ocurre en la Lig-N<sub>3</sub> ya que, al no estar entrecruzada, los grupos azido son susceptibles a la descomposición (**Esquema 4.3**). Un efecto análogo fue observado en Lig-Tz-Pert, en el que tal como se demostró por FTIR-ATR la presencia de grupos alquinos libres, generan el mismo comportamiento<sup>42</sup>.



**Figura 4.14.** TGA de los productos obtenidos luego de la reacción de cicloadición.

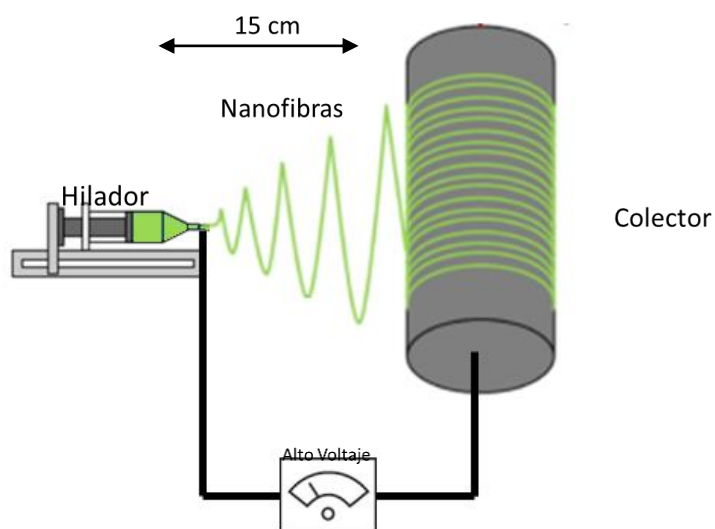
### Parte III: Desarrollo de nanofibras compuestas

Las propiedades fisicoquímicas de la lignina no la convierten en el mejor candidato en el desarrollo de materiales compuestos. Sin embargo, se han realizado numerosas investigaciones en los que realizan mezclas de lignina con polímeros sintéticos. Poliolefinas como el polietileno o el polipropileno<sup>44</sup> y polímeros aromáticos como el poliestireno<sup>45</sup> han sido mezclados con lignina en el desarrollo de embalajes flexibles. Por otro lado, y con la finalidad de aumentar la proporción renovable del material polimérico, mezclas de lignina con polisiloxano<sup>46</sup> o poliacrilonitrilo (PAN)<sup>47</sup> han sido informados en literatura. Recientes estudios de M. Tanase-opedal y col.<sup>48</sup> han publicado novedosos materiales para su potencial uso biomédico a partir de la combinación de lignina con ácido poliláctico por impresión 3D. Así mismo, las mezclas con poliamidas han generado potenciales materiales retardantes de llama<sup>49</sup>. Si bien existen muchos estudios de mezclas poliméricas en los que incorporan lignina en su formulación, los resultados han sido inconsistentes, debido a las diferencias en la miscibilidad y propiedades mecánicas del producto final.

No obstante, se ha reportado el efecto beneficioso en la formulación de materiales a partir de polivinil alcohol (PVA) y lignina (Lig). Los materiales obtenidos mediante técnicas como *casting* y extrusión dieron como resultado mejoras en las propiedades mecánicas y térmicas de la matriz polimérica<sup>50,51</sup>. Partiendo de estos hallazgos se han realizado pruebas con el fin de desarrollar fibras a partir de materiales compuestos de PVA y lignina. Entre las diferentes técnicas el hilado por fusión es uno de los métodos relativamente simples. No obstante, dicha metodología implica altos riesgos de degradación de las macromoléculas debido al calor y las tensiones de alargamiento/cizallamiento involucradas en el procesamiento por fusión. Por lo tanto, el hilado en húmedo podría ser un método prometedor. Aunque, ciertos estudios han informado la producción de fibras con grandes diámetros, lo cual es una limitación para su aplicabilidad<sup>52</sup>. Es por este motivo que el electroestirado es una alternativa para la producción de materiales nanoestructurados.



Esta técnica usa un potencial eléctrico para superar la tensión superficial de una solución polimérica viscosa. Las fibras producidas en el equipo se alargan y solidifican a medida que viaja a través del campo eléctrico hasta un colector (**Figura 4.15**). A pesar de ser un procedimiento relativamente sencillo de realizar en un laboratorio, ya que requiere un equipamiento mínimo, la física detrás del proceso es compleja<sup>53</sup>.



**Figura 4.15.** Representación esquemática de un equipo de electroestirado.

El tamaño y morfología de la fibra está directamente relacionado con la concentración de polímeros, influenciando la viscosidad relacionados con el enredo de las cadenas poliméricas, a menor enredo menor viscosidad. Si la concentración está muy diluida las fibras se rompen antes de llegar al plato colector debido a la tensión superficial, por el caso contrario si está muy concentrada no se podrá formar la fibra por su alta viscosidad, impedimento para el paso de solución a través del capilar.

Una de las principales ventajas de esta técnica es que no requiere calentamiento. Además, la formación de fibras a escala nanométrica proporciona propiedades interesantes a los materiales, con potenciales aplicaciones de adsorción debido a las altas áreas superficiales.

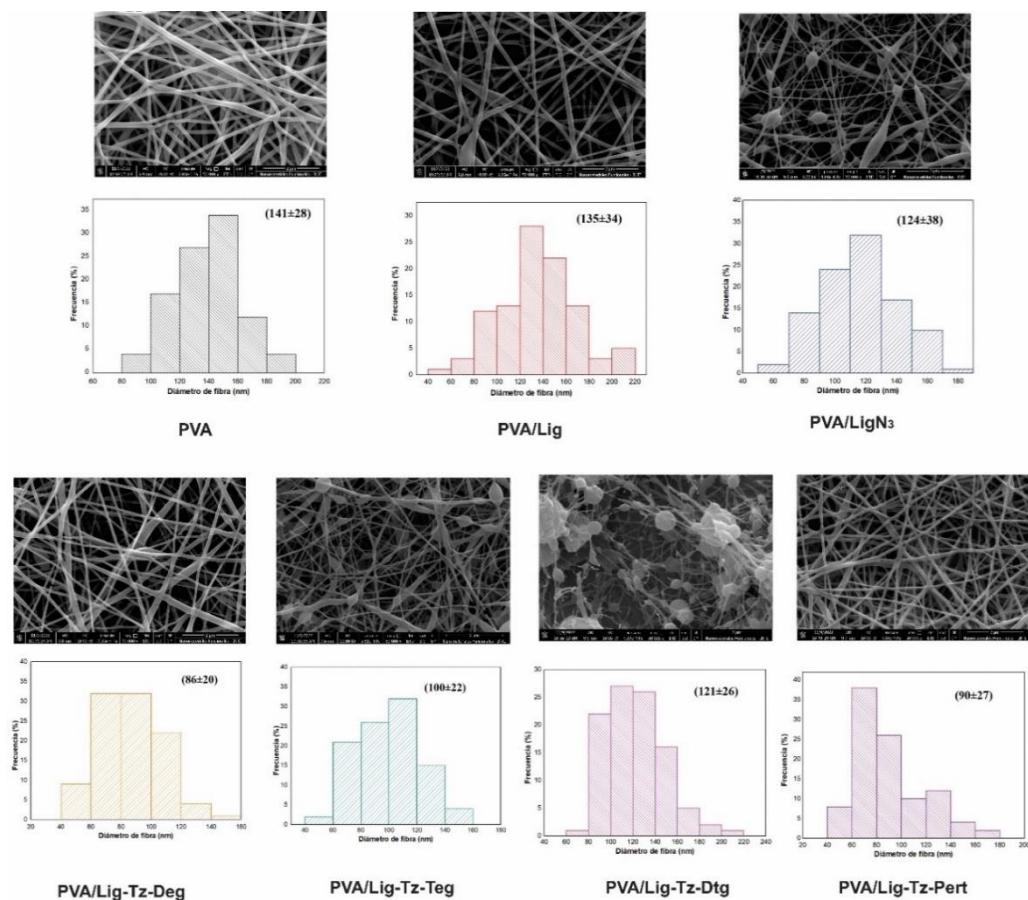
En esta sección de la tesis, se presenta el desarrollo de mallas de PVA con lignina y ligninas modificadas, a partir de una colaboración con el grupo de las Dra. Goyanes y Ribba, con potencial aplicación en la adsorción de farmacos emergentes en agua. En los ultimos años se ha detectado un incremento en las concentraciones de diferentes fármacos en agua dulce. Por lo tanto resulta importante el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan su remoción<sup>43</sup>.

#### **4.5. Análisis morfológico de las mallas obtenidas por electroestirado.**

Para la elaboracion de las mallas se utilizaron condiciones optimizadas para el electroestirado de este polímero (PVA) descriptas anteriormente por Ribba y col<sup>54</sup>. Cabe mencionar que para todas estas mallas se utilizaron las mismas condiciones de electroestirado con la finalidad de observar el efecto de la adición de diferentes cargas de lignina modificadas en la morfología y propiedades térmicas de las mallas. Para este punto fueron desarrolladas mallas de PVA y PVA cargadas con 2 % de Lig, Lig-N<sub>3</sub>, Lig-Tz-Deg, Lig-Tz-Teg, Lig-Tz-Dtg, Lig-Tz-Pert. En la **Figura 4.16**, son mostradas las morfologías presentadas por cada uno de estos materiales, así como la distribución del diámetro de fibra.

En las diferentes micrografías se pueden observar mallas compuestas por nanofibras orientadas aleatoriamente que generaban una red nanoestructurada interconectada. Las membranas constan de fibras con diámetros medios que van en el rango de 80-140 nm.

Al comparar las distribuciones de los diámetros de fibras, se observó una disminución generalizada de los diámetros en los materiales que contenían Lig, Lig-N<sub>3</sub>, Lig-Tz-Deg, Lig-Tz-Teg, Lig-Tz-Dtg, Lig-Tz-Pert. Dicha reducción se adjudica a la posible variación de la densidad de las mezclas poliméricas previa al proceso de electroestirado por la adición de la carga<sup>55,56</sup>.



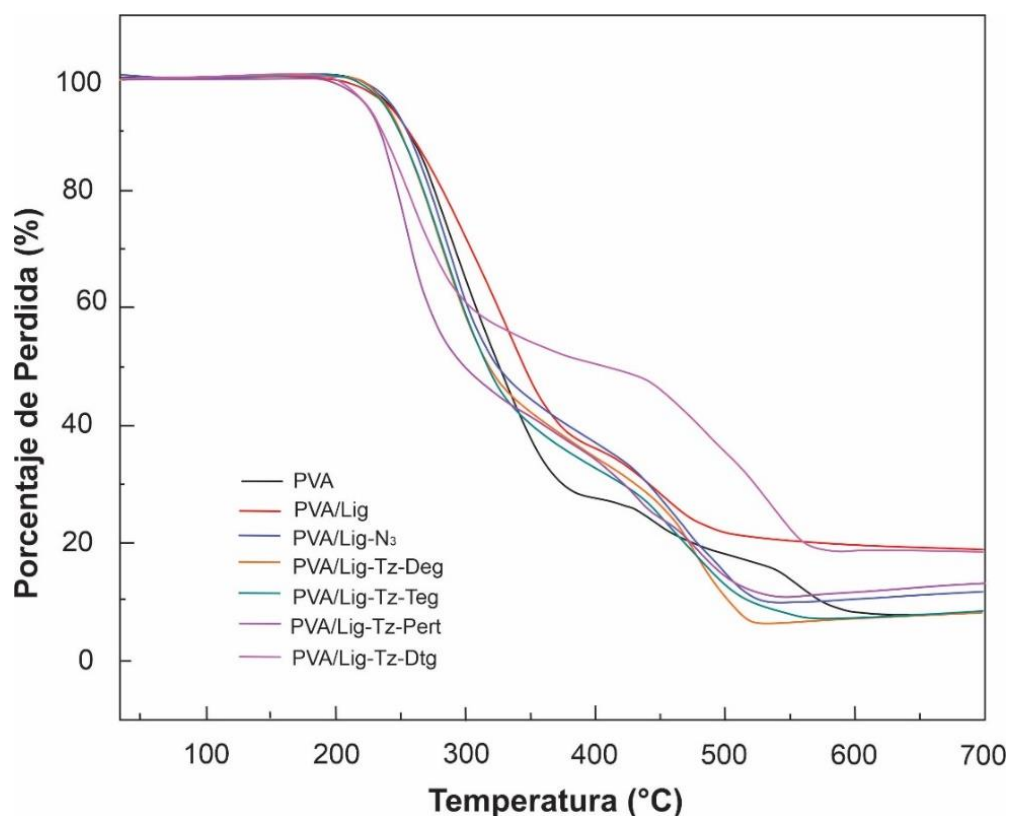
**Figura 4.16.** Micrografías de las mallas de PVA, PVA/Lig, PVA/Lig-N<sub>3</sub>, PVA/-Tz-Deg, PVA/Lig-Tz-Teg, PVA/Lig-Tz-Dtg, y PVA/Lig-Tz-Pert.

En los casos particulares de los materiales cargados con Lig-N<sub>3</sub>, Lig-Tz-Deg y Lig-Tz-Dtg fue observada la aparición de esferas (*beads*). Esta morfología puede presentarse o no en las fibra mediante la manipulación de parámetros de operación (voltaje aplicado, diámetro de la aguja, caudal, distancia de la placa colectora).

#### 4.6. Efecto de la adición de lignina y ligninas modificadas en la estabilidad térmica de las mallas de PVA.

La estabilidad térmica de los nuevos materiales fue analizada por termogravimetría. El análisis termogravimétrico de las mallas de PVA y de las mallas compuestas son mostradas en la **Figura 4.17**.

En la primera etapa de descomposición se observa entre 200 a 350 °C, todas las muestras presentaron una pérdida de peso provocada por la descomposición (reacciones de deshidratación) del PVA en las muestras<sup>57</sup>. Sin embargo, las mallas cargadas con Lig-Tz-Dtg y Lig-Tz-Pert, presentaron una menor pendiente de descomposición comparadas con el resto (PVA, PVA/Lig, PVA/Lig-N<sub>3</sub>, PVA/-Tz-Deg y PVA/Lig-Tz-Teg). Esta reducción es adjudicada al debilitamiento de las interacciones entre las cadenas de PVA asociada al: elevado grado de entrecruzamiento del Lig-Tz-Pert que limito su reticulación e interacción con el PVA; así como a la reducción de las interacciones del tipo de puente de hidrógeno de la carga (Lig-Tz-Dtg) con el PVA.



**Figura 4.17.** Termograma de las mallas de PVA, PVA/Lig, PVA/Lig-N<sub>3</sub>, PVA/-Tz-Deg, PVA/Lig-Tz-Teg, PVA/Lig-Tz-Dtg, y PVA/Lig-Tz-Pert.

En la segunda etapa de descomposición entre 300-550 °C, la malla de PVA cargada con Lig-Tz-Dtg mostró la mayor estabilidad térmica con respecto a las otras

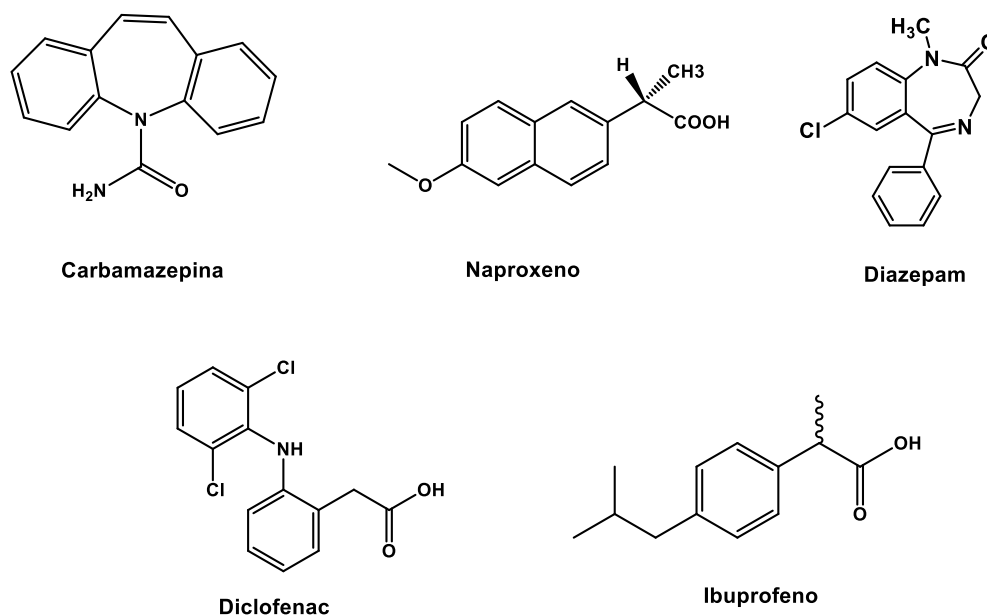
muestras. Esta diferencia pudo adjudicarse a la presencia de grupos tiolados tal como se observó en el termograma de Lig-Tz-Dtg, a pesar de tener una proporción de 2 % en el PVA. La malla de PVA presenta la mayor pendiente de descomposición la cual se asocia a la descomposición de la cadena polimérica principal.

Finalmente, entre 500-700 °C, el comportamiento se mantiene, donde las mallas de PVA/Lig y PVA/Lig-Tz-Dtg registra una masa residual de 20 %.

#### 4.7. Estudios de adsorción de fármacos.

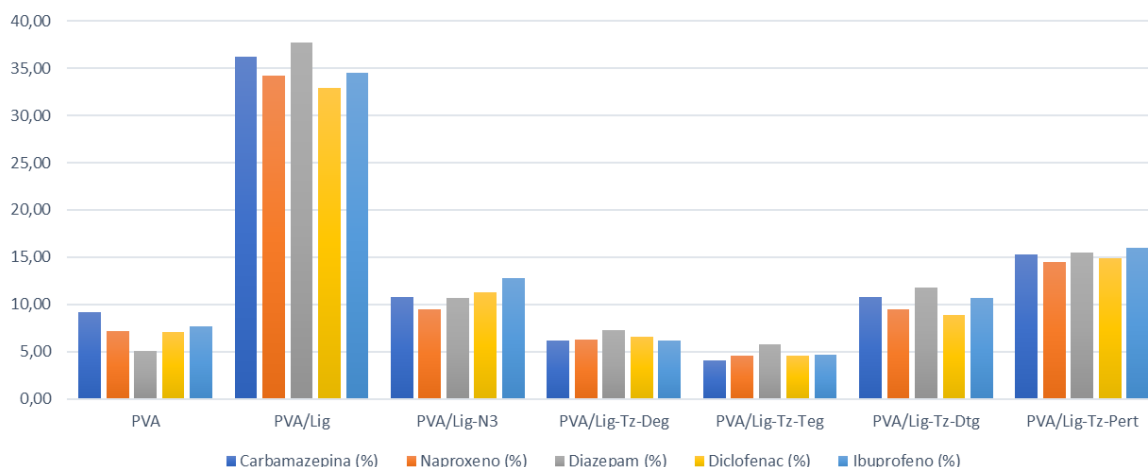
Se llevó a cabo la evaluación de las mallas desarrolladas en el proceso de adsorción de fármacos en agua. Para ello, fue evaluado el porcentaje de remoción de mezclas de fármacos conocidos durante 48 horas. Este estudio fue dividido en dos partes:

Una primera parte consistió en la evaluación de las mallas desarrolladas en aguas dopadas con **fármacos polares** como Carbamazepina, Naproxeno, Diazepam, Diclofenac e Ibuprofeno (**Figura 4.18**).



**Figura 4.18.** Fármacos polares usados en los estudios de adsorción.

Los resultados arrojados por cromatografía líquida de alta presión se presentan como porcentajes de remoción en la **Figura 4.19**.



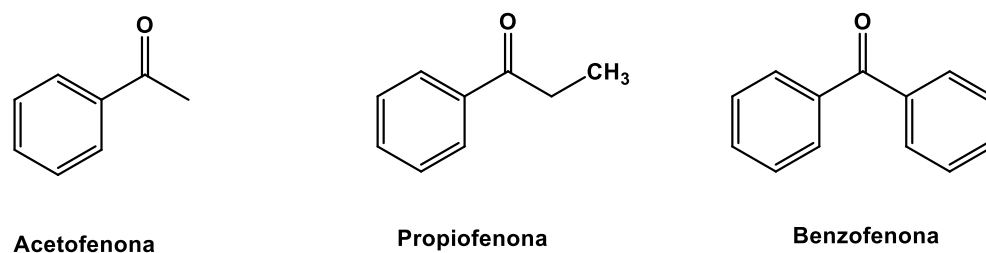
**Figura 4.19.** Ensayos de adsorción de los fármacos polares.

Tal como se observa en la **Figura 4.19**, la malla de PVA sin carga presenta valores de adsorción de 5 a 10%, siendo el mayor porcentaje observado para la carbamazepina. Este efecto se adjudica a las interacciones de puente de hidrógeno propios del PVA, y las diferentes moléculas de la mezcla de los fármacos. Observando las mallas cargadas con las lignina y sus modificaciones, el efecto de adsorción fue en el orden siguiente: Lig> Lig-Tz-Pert > Lig-N3>Lig-Tz-Dtg> Lig-Deg> Lig-Tz-Teg.

La malla PVA/Lig obtuvo un mayor porcentaje de remoción de fármacos, registrándose un resultado de 33 a 37 %. Estos valores pueden ser atribuidos a las interacciones de puente de hidrógeno debido a la presencia de grupos hidroxilos, fenólicos y carboxílicos en la lignina que aún no se encuentran modificados químicamente.

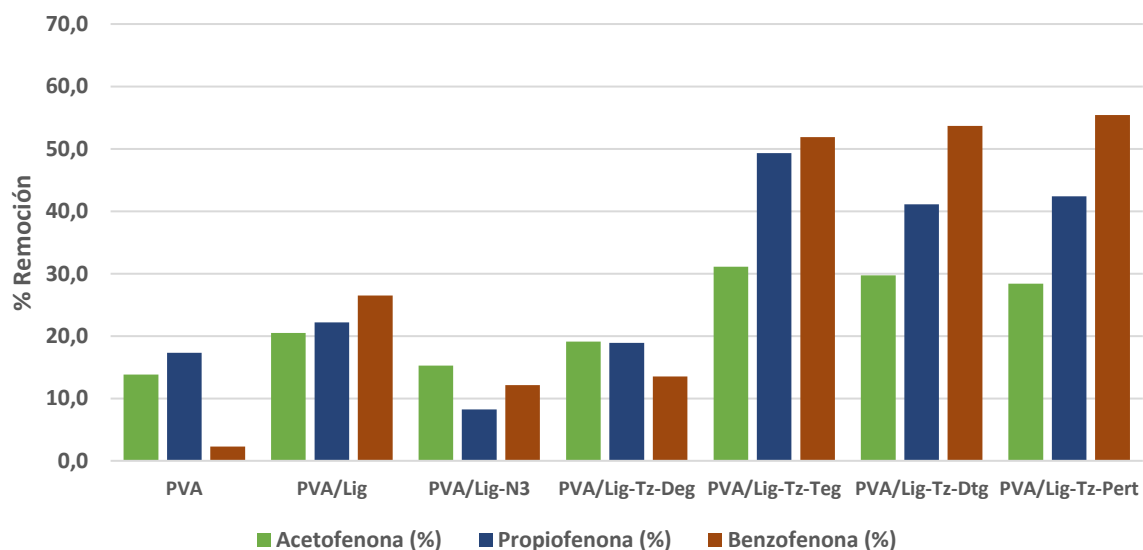
Se observa un descenso generalizado en la adsorción de los fármacos para las mallas PVA/Lig-N<sub>3</sub>, PVA/Lig-Tz-Deg, PVA/Lig-Tz-Teg, PVA/Lig-Tz-Dtg y PVA/Lig-Tz-Pert. Este efecto se atribuye a la sustitución de los sitios en los que se generan las interacciones de tipo puente de hidrógeno por las moléculas que se utilizaron para la modificación de la lignina.

Un segundo estudio de adsorción de las mallas desarrolladas fue realizado evaluando su interacción con fenonas que sirven como modelos de fármacos apolares como: acetofenona, propiofenona y benzofenona (**Figura 4.20**):



**Figura 4.20.** Modelos de fármacos apolares usados en los estudios de adsorción.

Luego de 48 h, se obtuvieron los siguientes porcentajes de remoción mostrados en la **Figura 4.21**.



**Figura 4.21.** Ensayos de adsorción de fenonas.

Tal como se observa en la **Figura 4.21**, las tres cargas en las mallas de PVA que lideran las máximas adsorciones son Lig-Tz-Pert > Lig-Tz-Dtg > Lig-Tz-Teg. Esto es de esperar ya que las modificaciones de estas cargas son más afines a los grupos aromáticos de las fenonas utilizadas. Vale destacar que la benzofenona es adsorbida en un 55% para la malla cargada con Lig-Tz-Pert.

En el caso de la malla PVA/Lig a pesar de poseer grupos polares, la presencia de grupos aromáticos permite las interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  con las fenonas, registrando valores de adsorción no despreciables del orden del 27 %. El resto de las mallas presentan porcentajes de adsorción similares.

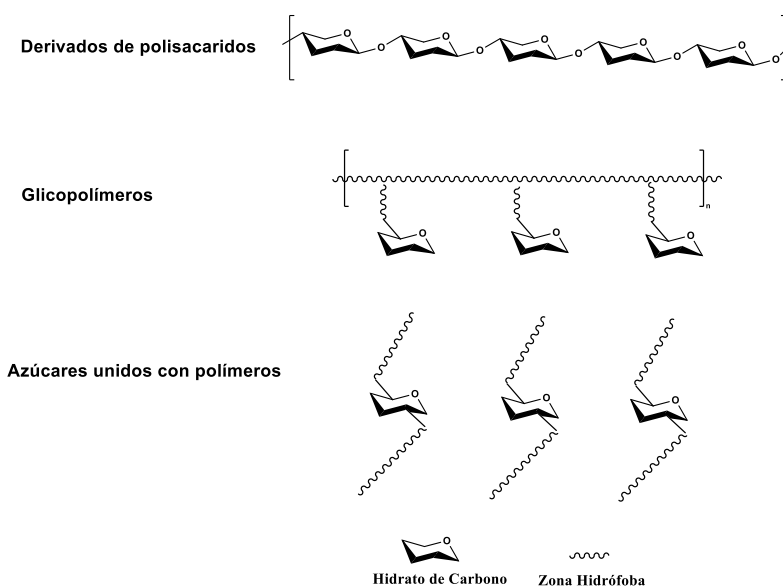
Para el comportamiento general de adsorción de las mallas no se descarta que haya una influencia importante asociada a la morfología de las fibras, presentándose en el resultado final un compromiso entre las interacciones moleculares y la distribución de tamaño de fibras, así como la presencia de esferas. Esto es una propuesta a estudiar en próximos ensayos.



## Parte IV: Síntesis de glicopolímeros

Durante los últimos años y en sintonía con el cuidado del medioambiente, las nuevas tendencias usan componentes de la naturaleza con el fin de obtener nuevos materiales. Es de esperar que los materiales basados en componentes de la biomasa sean más compatibles y biodegradables, generando menores desechos y minimizando el uso de los materiales derivados del petróleo. En este sentido, muchos autores han generado avances considerables en los métodos de síntesis de nuevos materiales, los que condujeron al desarrollo de polímeros a base de hidratos de carbono con arquitecturas complejas, composición y pesos moleculares definidos<sup>58</sup>.

Los sistemas poliméricos basados en hidratos de carbono se pueden clasificar en tres grupos principales según la ubicación del derivado de azúcar en la cadena polimérica (**Figura 4.22**). (i) derivados de polisacáridos, en los que el azúcar forma parte de la cadena principal polimérica; (ii) polímeros donde los restos de azúcar se conjugan como grupos colgantes, y (iii) polímeros que se obtiene por “grafting”.

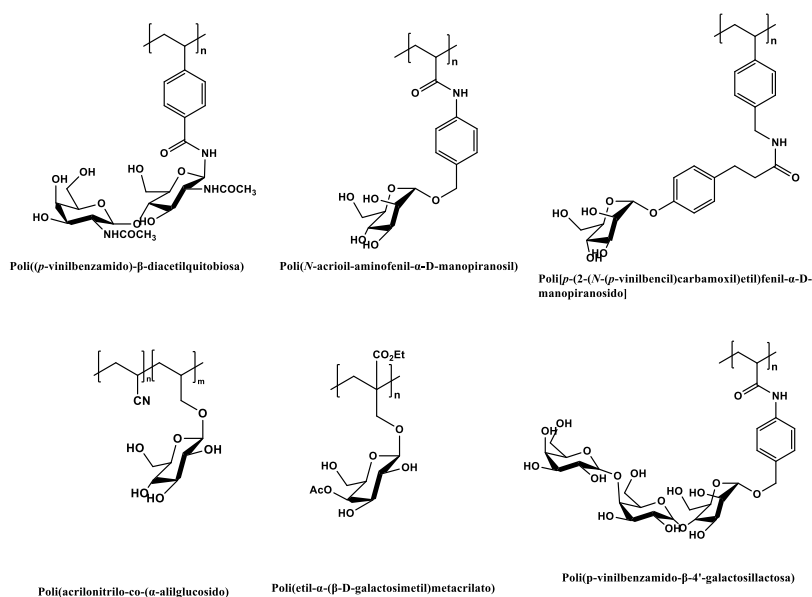


**Figura 4.22.** Representación esquemática y clasificación de los polímeros basados en azúcares.

Dentro de esta clasificación los glicopolímeros son la clase más usada para el desarrollo de biomateriales. Es así, que los glicopolímeros se pueden definir como polímeros sintéticos que no poseen un esqueleto de hidratos de carbono, pero los poseen como grupos colgantes o terminales. Su síntesis se puede realizar mediante la polimerización de monómeros que tienen como sustituyente a un azúcar o mediante funcionalización de cadenas poliméricas con azúcares. Entre las distintas técnicas de polimerización usadas destacan:

- **Polimerización radicalaria**

La polimerización por radicales libres es la más usada para la síntesis de glicopolímeros. La ventaja de esta técnica radica en la amplia gama de condiciones de reacción en términos de solventes y temperaturas. La síntesis de los glicomonómeros se lleva a cabo mediante la derivatización de un hidrato de carbono con un sustituyente vinílico. El polímero resultante se genera a partir de la adición sucesiva de los monómeros gracias a la elevada reactividad de los radicales libres generado para su posterior polimerización. En la **Figura 4.23** se muestran algunas estructura presentadas por Ting y col<sup>59</sup>.



**Figura 4.23.** Glicopolímeros sintetizados a través de polimerización radicalaria.

- **Polimerización radicalaria controlada**

Las técnicas de polimerización controlada/viva como la polimerización por radicales de transferencia de átomos (ATRP)<sup>60</sup>, la polimerización por transferencia de cadena de fragmentación por adición reversible (RAFT)<sup>61</sup> y la polimerización mediada por nitróxido (NMP)<sup>62</sup> también se han utilizado para sintetizar glicopolímeros con reducida distribución de pesos moleculares<sup>58</sup>.

- **Modificación post-polimerización**

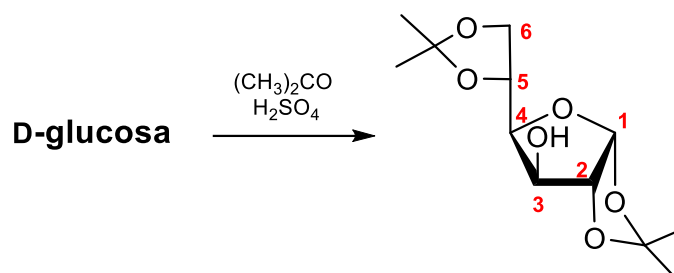
En esta técnica se modifican polímeros que contengan grupos laterales con una amplia gama de funcionalidad.

En esta sección se presentará la síntesis y caracterización de copolímeros novedosos derivados de la D-glucosa con monómeros también de la biomasa, cuyas unidades conforman la red polimérica de la lignina.

Otro de los objetivos de esta parte es modificar la hidrofiliidad de la lignina por introducción de unidades colgantes de monosacáridos, generando así un nuevo material y utilizando un producto de la biomasa que actualmente es descartado.

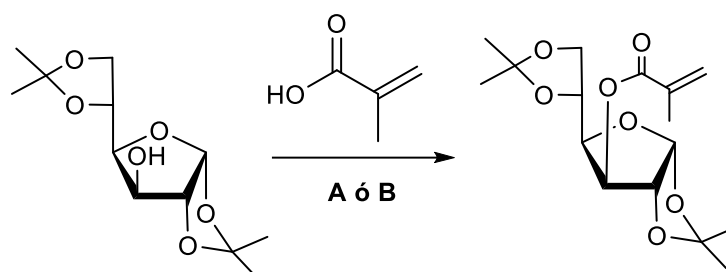
#### **4.8. Síntesis y caracterización espectroscópica de monómeros.**

Debido a la abundancia presentada por la glucosa en la naturaleza, fue seleccionada para la síntesis de los nuevos glicopolímeros. Para esta modificación, se tuvo en cuenta la alta reactividad del grupo metacrilato para la homo- y copolimeración. La síntesis del monómero derivado del hidrato de carbono se llevó a cabo en dos pasos. Un primer paso de protección de los grupos hidroxilos de las posiciones 1,2,5 y 6 de la D-glucosa mediante un tratamiento con acetona catalizada en ácido sulfúrico. Esta reacción dio como resultado el derivado 1,2:5,6-di-O-isopropiliden- $\alpha$ -D-furanosa (DIP) (**Esquema 4.4**).



**Esquema 4.4.** Síntesis del 1,2,5,6-di-isopropilidén- $\alpha$ -D-glucofuranosa (DIP).

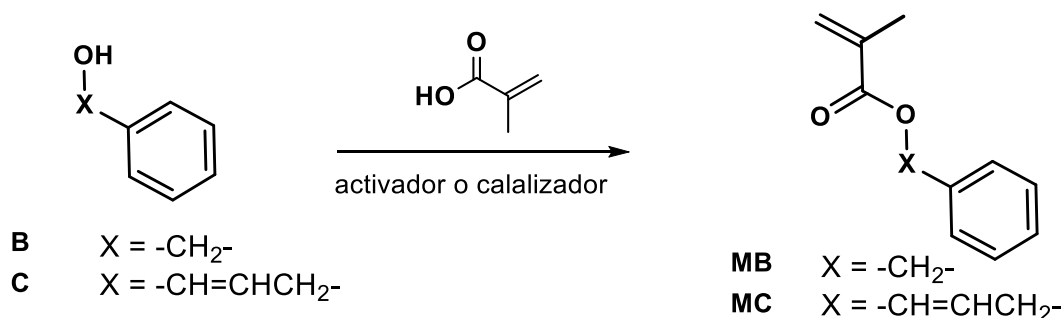
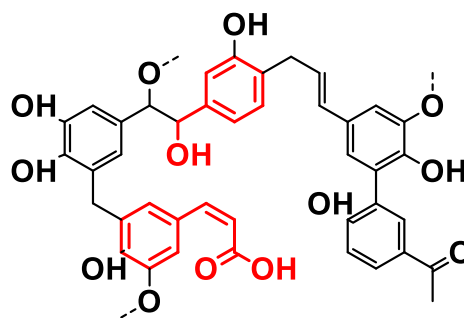
La síntesis del metacrilato 3-*O*-metacrioil-1,2:5,6-di-*O*-isopropiliden-D-glucofuranosa (**MD**), se realizó mediante una esterificación de **DIP**, con ácido metacrílico mediante dos metodologías (A y B) (**Esquema 4.5** y **Esquema 4.6**).



**Esquema 4.5.** Síntesis del 3-*O*-metacrioil-1,2:5,6-di-*O*-isopropiliden-D-glucofuranosa (**MD**).

Los métodos (**A** y **B**) implicaban la activación del ácido seguido de la reacción con el alcohol. Estos métodos requerían el uso de solventes orgánicos, como el diclorometano, y luego la activación como un cloruro de ácido (tratamiento con cloruro de tionilo) o con un agente de condensación como DCC. En el caso del uso de cloruro de tionilo (**Método A**), la dificultad radicaba en los dos pasos de reacción que implicaban la manipulación intermedia del producto con la concomitante pérdida o descomposición del reactivo. En el caso del uso de DCC (**Método B**), el rendimiento disminuía debido a los múltiples pasos necesarios para obtener el compuesto puro sin el producto de la DCC que es la diciclohexilurea. Para **MD** se obtuvieron rendimiento entre 48-56 %.

Teniendo en cuenta que la lignina está constituida principalmente de tres unidades fenilpropanoides hemos utilizado, el alcohol cinámico y bencílico, como monómeros modelos. Para la derivatización de estos alcoholes fueron usadas las metodologías **A** y **B** realizadas en la modificación de la D-glucosa. Así mismo, se llevó a cabo un tercer método más amigable (**Esquema 4.6**). Para ello se realizó la reacción mediante el uso de un catalizador derivado de sílice en el que no fue necesario utilizar ningún disolvente. El catalizador, que es un metal derivado del molibdato fosfórico se encontraba soportado sobre nanosílice, fue provisto por el Grupo de Investigación en Síntesis Orgánica Ecoeficiente (GISOE) liderado por el Dr. Romanelli. El producto se obtuvo a tiempos cortos (40 minutos) bajo radiación de microondas (condiciones **Tabla 4.1**). Además, es pertinente mencionar que no se observaron productos secundarios. La purificación del producto fue sencilla ya que el catalizador se eliminó por filtración. Fue interesante observar que el catalizador podía reutilizarse durante al menos tres reacciones sin una pérdida importante de rendimiento.



**Esquema 4.6.** Síntesis de los metacrilatos de bencilo y cinamilo.

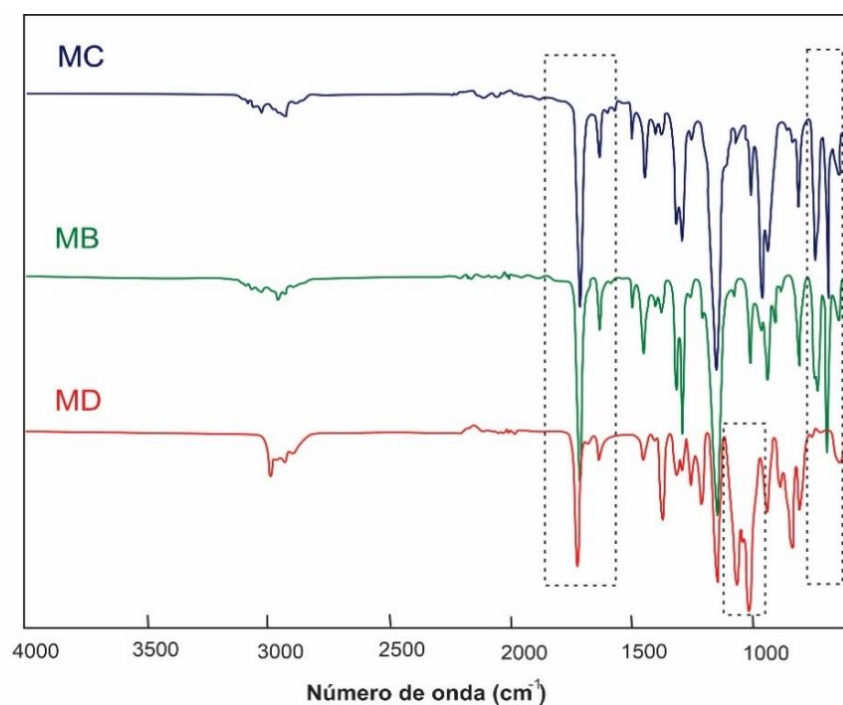
A continuación, se muestran los rendimientos de los monómeros sintetizados después de la purificación por cromatografía en columna (**Tabla 4.1**).

**Tabla 4.1.** Métodos, condiciones y rendimientos de los monómeros sintetizados.

Monómero	Método	Temp (°C)	Tiempo (min)	R %
<b>MB</b>	Cloruro ácido	30	120	48
	DCC/DMAP	40	120	52
	Cat/ MW	80	40	76
<b>MD</b>	Cloruro ácido	30	120	48
	DCC/DMAP	40	120	56
<b>MC</b>	Cloruro ácido	30	120	51
	DCC/DMAP	40	120	49
	Cat/ MW	40	10	56

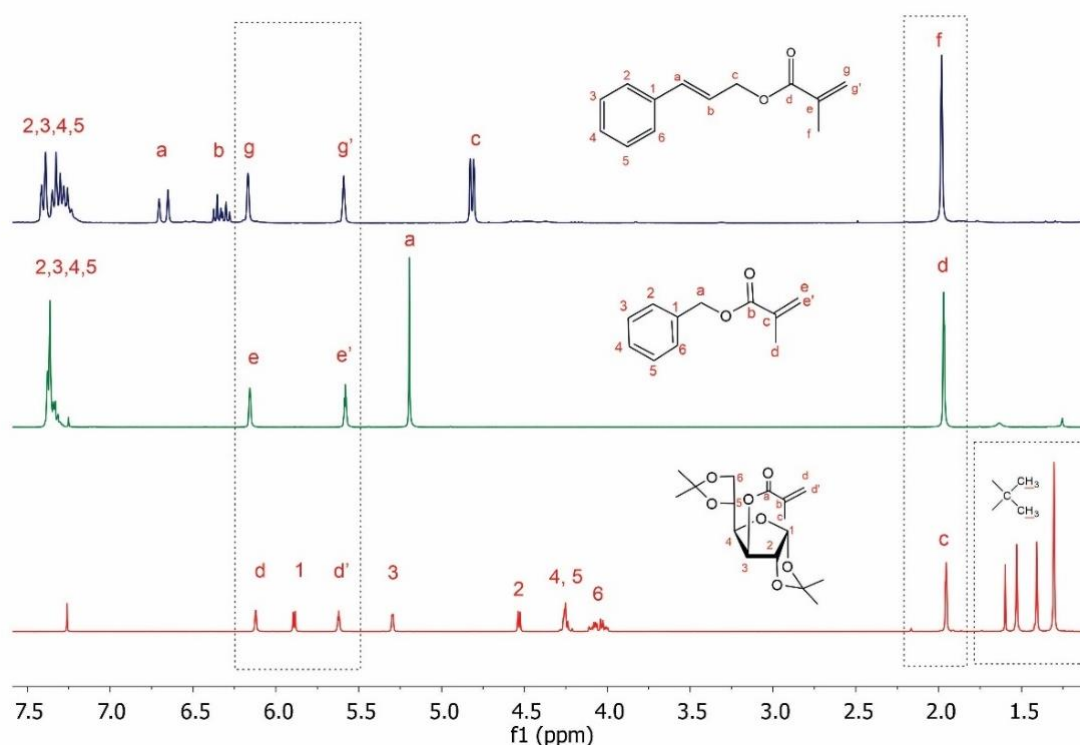
MW= Microondas; Cat: Catalizados; DCC: Dicilihexilcarbodimida; DMAP: dimetilaminopiridina

Luego, se procedió al análisis espectroscópico y caracterización fisicoquímica de los derivados obtenidos. El análisis de los espectros FTIR-ATR de los monómeros **MC**, **MB** y **MD** son presentados en la **Figura 4.24**.

**Figura 4.24.** Espectros FT-IR de los monómeros sintetizados.

Los monómeros **MB** y **MC** presentaron las señales a 3034 y **MD** a 2957  $\text{cm}^{-1}$  las cuales fueron asignadas a los estiramientos  $\text{Csp}^2\text{-H}$  y  $\text{Csp}^3\text{-H}$ , respectivamente. De forma análoga, en todos los espectros se observa una señal intensa a 1715  $\text{cm}^{-1}$ , característica del estiramiento del grupo carbonilo del éster ( $\text{C=O}$ ) y la señal a 1637  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento  $\text{C=C}$ . En el caso de **MD**, la señal a 1100  $\text{cm}^{-1}$  puede asignarse a los estiramientos de los enlaces  $\text{C-O}$ . Para el caso de **MB** y **MC**, se observaron dos picos a 700 y 740  $\text{cm}^{-1}$ , asignables a la flexión fuera del plano del  $\text{C-H}$  aromático.

En los espectros RMN  $^1\text{H}$  de **MC**, **MB** y **MD** se presentan en la **Figura 4.25**.

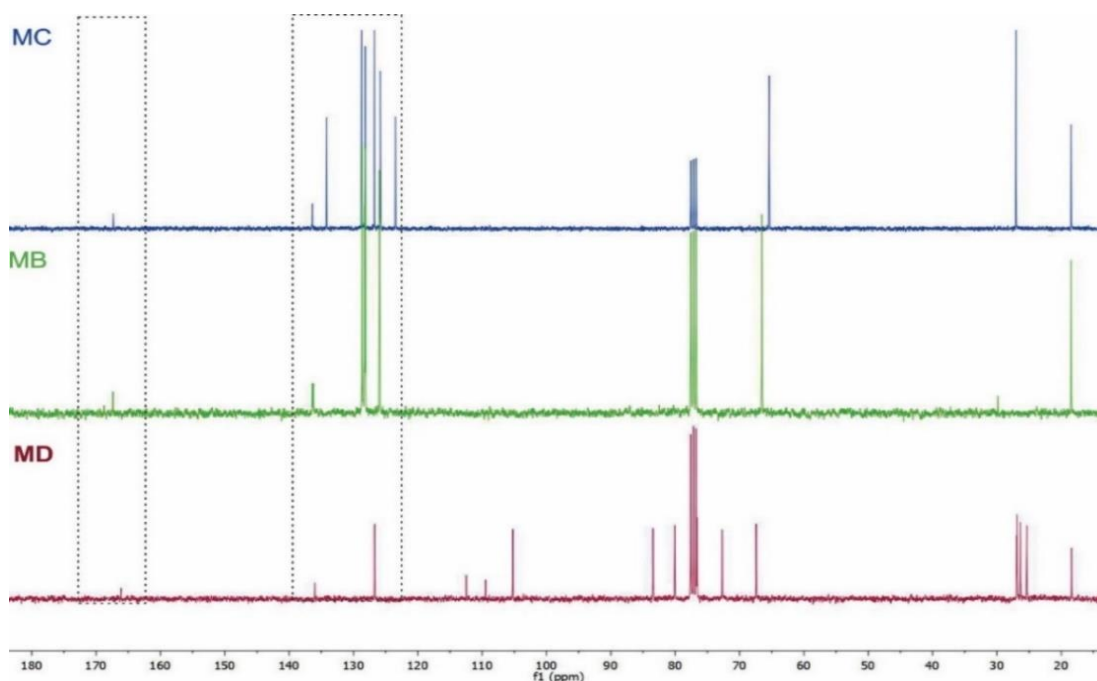


**Figure 4.25.** Espectros RMN- $^1\text{H}$  de los monómeros sintetizados

Estos espectros mostraron para los tres monómeros las señales diagnósticas del metileno del grupo metacrílico a  $\delta$  6,2 y 5,6 ppm con su correcta integración, así como los protones del grupo metilo a  $\delta$  2,0 ppm. Para el caso de **MD**, además fueron observadas las señales del monosacárido entre  $\delta$  4,10 y 6,25 ppm, así como las señales

correspondientes a los grupos protectores isopropilidenos que resuenan a  $\delta$  1,56 y 1,25 ppm. Por último, **MB** y **MC** mostraron las señales a campos bajos a  $\delta$  7,3 ppm correspondiente a los protones en el anillo aromático.

Los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  de **MC**, **MB** y **MD** son mostrados (**Figura 4.26**).



**Figura 4.26.** Espectro RMN- $^{13}\text{C}$  de los monómeros **MB**, **MC**, **MD**.

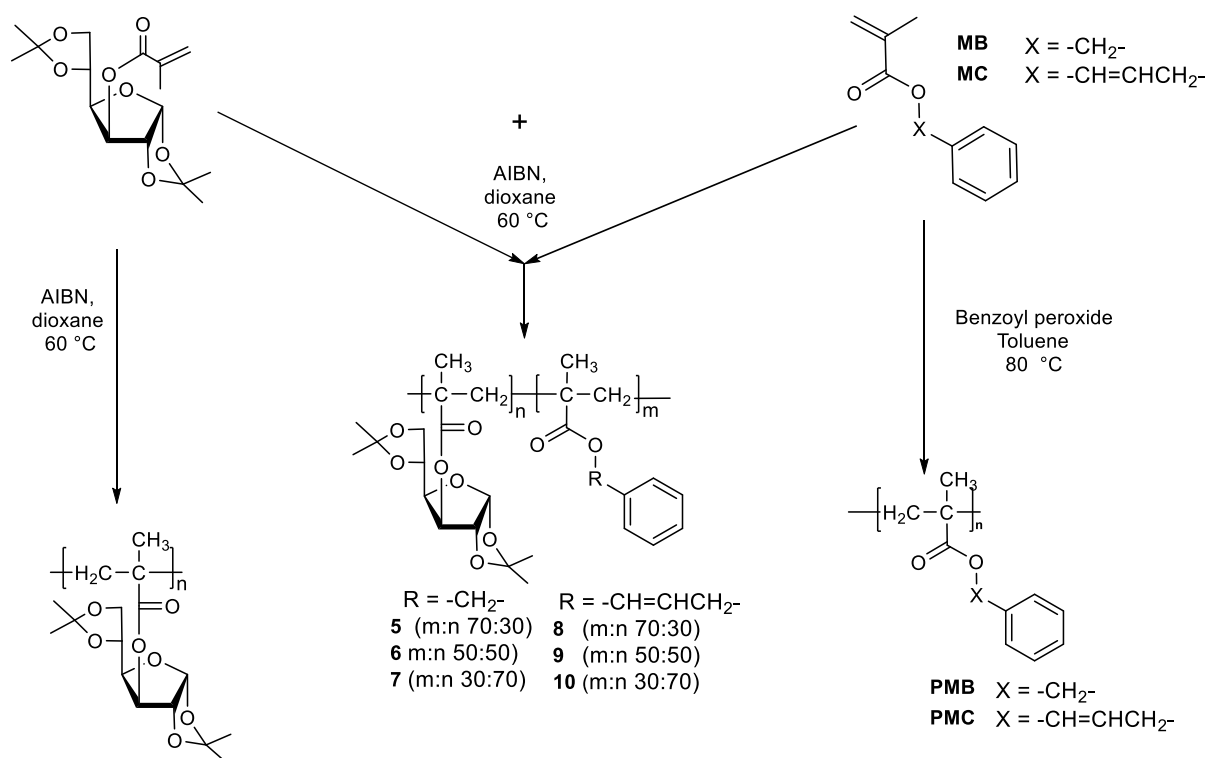
Tal como se observa en la **Figura 4.26**, los espectros mostraron las señales características el grupo carbonilo en torno a  $\delta$  167 ppm así como los carbonos vinílicos del grupo metacrílico a  $\delta$  123,5 y 136 ppm. A partir de la información obtenida mediante los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y el correspondiente espectro bidimensional se logró la asignación del protón anomérico de **MD** a  $\delta$  6,1 ppm correlaciona con el carbono a  $\delta$  126 ppm.

#### 4.9. Síntesis y caracterización de polímeros.

Para la síntesis de los nuevos glicopolímeros se decidió realizar una polimerización por radicales libres de los derivados metacrílicos de las moléculas mencionadas y utilizando como iniciador peróxido de benzofl o



azobisisobutironitrilo (AIBN). En el **Esquema 4.7** se muestra las reacciones de homo y copolimerización llevadas a cabo.



**Esquema 4.7.** Ruta de síntesis para para la preparación de los homopolímeros y copolímeros.

A continuación, se presenta una tabla donde se resume los porcentajes de rendimiento, así como los pesos moleculares de los homo- y copolímeros (**Tabla 4.2**).

**Tabla 4.2.** Rendimientos y peso molecular de los homopolímeros.

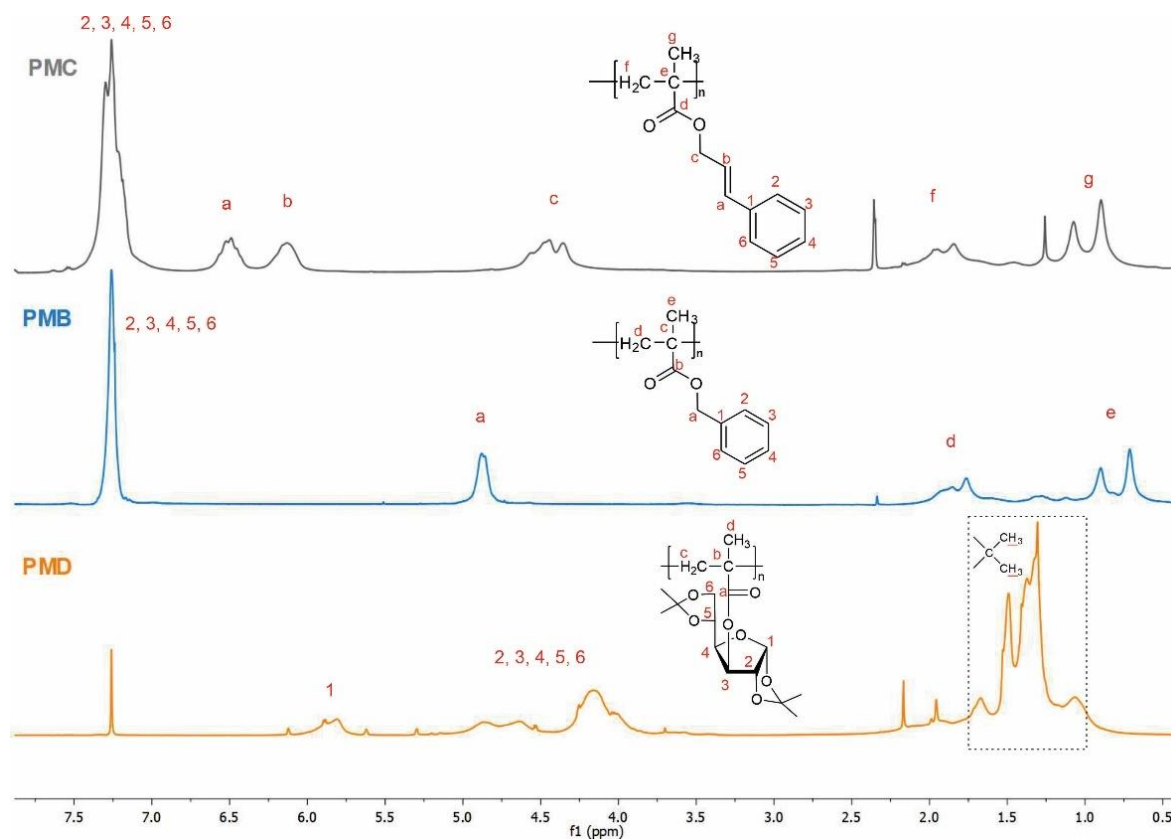
Polímeros	%R	Mn	Mw	MP	PD
<b>PMD</b>	70	7873	27574	20147	3,5
<b>PMC</b>	69	22510	63629	54611	2,82
<b>PMB</b>	90	14428	32922	21899	2,28

Tal como se observa en la **Tabla 4.2** los pesos moleculares obtenidos para **PMD** tenían pesos moléculares más bajos que los comparados con **PMB** y **PMC**. La diferencia observada podría estar relacionada con la diferencia de volúmenes de las unidades monoméricas. La unidad del derivado de la D-glucosa son de mayor tamaño que las unidades de **MB** y **MC**.

Para una caracterización completa de estos homo- y copolímeros, se llevaron a cabo estudios espectroscópicos y térmicos de los polímeros sintetizados. Para la síntesis del homopolímero derivado del metacrilato de bencilo (**PMB**) o del cinamilo (**PMC**), la condición optimizada usaba peróxido de benzoílo como iniciador, tolueno como solvente y a una temperatura de 80 °C. En estas condiciones se obtuvo luego de la precipitación en metanol los compuestos **PMB** y **PMC** con un rendimiento del 78 % y 69 %, respectivamente. Para la síntesis del homopolímero de **MD**, las condiciones óptimas de polimerización utilizaban AIBN como catalizador en dioxano a 60 °C y precipita en agua. El rendimiento de esta reacción fue del 70 %.

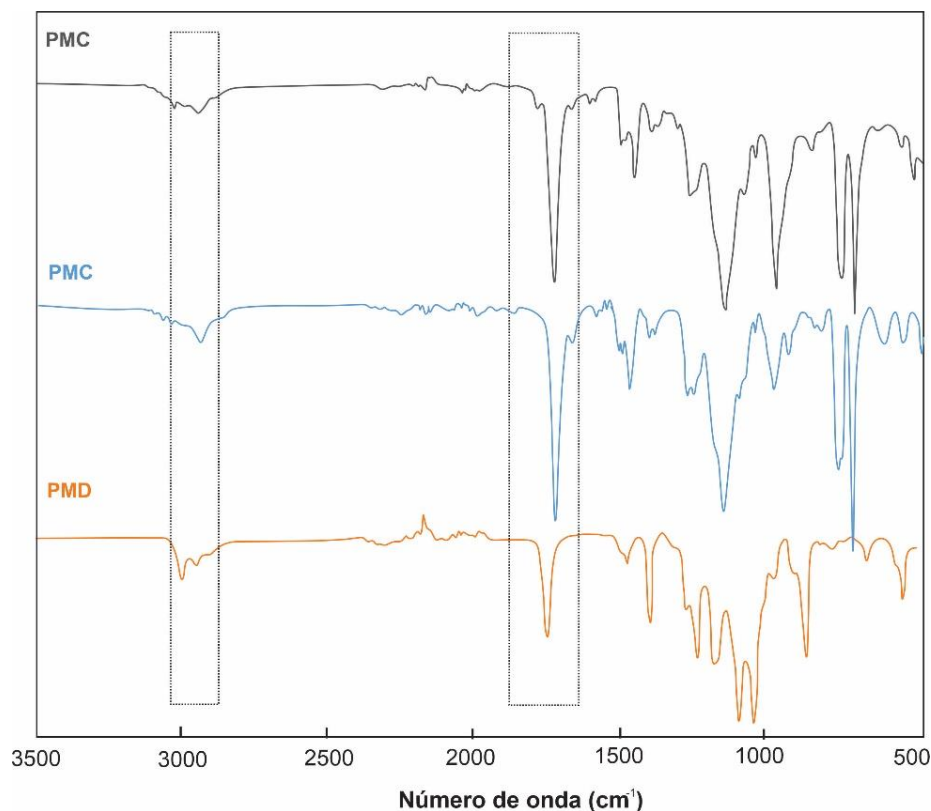
En todos los espectros de RMN  $^1\text{H}$  de **PMB**, **PMC** y **PMD** (**Figura 4.27**), fue interesante notar el ensanchamiento de todas las señales, indicativo de que ya no se trataba de un monómero sino de un polímero. Para el caso de **PMB** y **PMC** se observaron las señales características de los protones aromáticos en torno a 7,2 ppm.

En el espectro de **PMB** se observaba la señal característica de los protones del metileno bencílico en  $\delta$  4,9 ppm y los protones de metilo y metileno de una cadena alifática que resuenan a  $\delta$  0,8 y 1,8 ppm, respectivamente. **PMC** mostró las señales correspondientes al doble enlace unido al grupo aromático del alcohol cinamílico a  $\delta$  entre  $\delta$  6,50 y 6,13 ppm. En lo que respecta a **PMD**, además de las señales a 1,4 ppm características de diisopropilideno y metílico del grupo metacrilato, la otra señal característica del protón anomérico observado a 5,8 ppm. El resto de los protones pertenecientes al azúcar resuenan entre  $\delta$  3,7 y 4,1 ppm.



**Figura 4.27.** Espectros RMN  $^1\text{H}$  de los homopolímeros **PMC**, **PMB** y **PMD**.

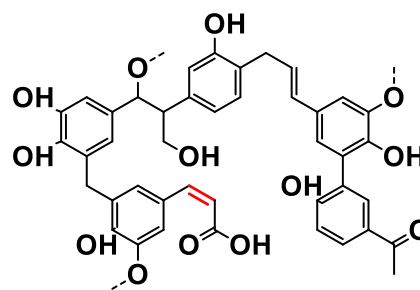
El análisis FTIR-ATR de los homopolímeros es mostrado en la **Figura 4.28**. Los productos de homopolimerización presentaron picos característicos a  $1715\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al carbonilo de la estructura polimérica ( $\text{C}=\text{O}$ ) y los estiramientos de los enlaces  $\text{Csp}^2\text{-H}$  y  $\text{Csp}^3\text{-H}$  a  $3034$  y  $2957\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.



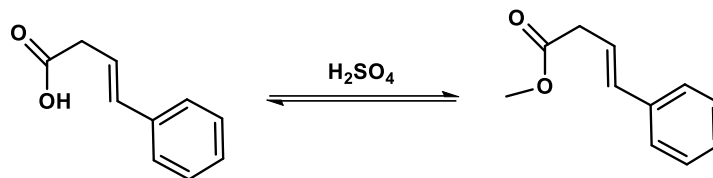
**Figura 4.28.** Espectros FTIR-ATR de los homopolímeros PMC, PMB y PMD.

#### 4.10. Síntesis de los Copolímeros.

La lignina posee en su estructura sistemas  $\alpha,\beta$  insaturados. Estructuras con estos sistemas no pueden homopolimerizarse radicalmente debido al impedimento estérico. No obstante, se ha informado copolimerizaciones con monómeros vinílicos como acrilatos y estirenos<sup>63,64</sup>. Por tal motivo inicialmente fue planteada la reacción de copolimerización entre la lignina y **MD**.

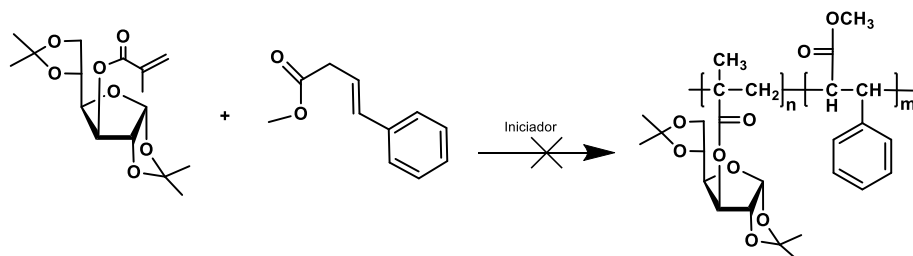


Debido a la complejidad estructural presentada por la lignina y a la dificultad en su caracterización, se planteó, el uso de un derivado del ácido cinámico como modelo de sistema  $\alpha,\beta$  insaturado. La derivatización del ácido cinámico se llevó a cabo mediante su esterificación con metanol en un medio ácido (**Esquema 4.8**).



**Esquema 4.8.** Síntesis del cinamato de metilo.

Para la copolimerización entre el cinamato de metilo y MD se llevó a cabo mediante AIBN o peróxido de benzoilo como iniciador tal como se muestra en el **Esquema 4.9**.



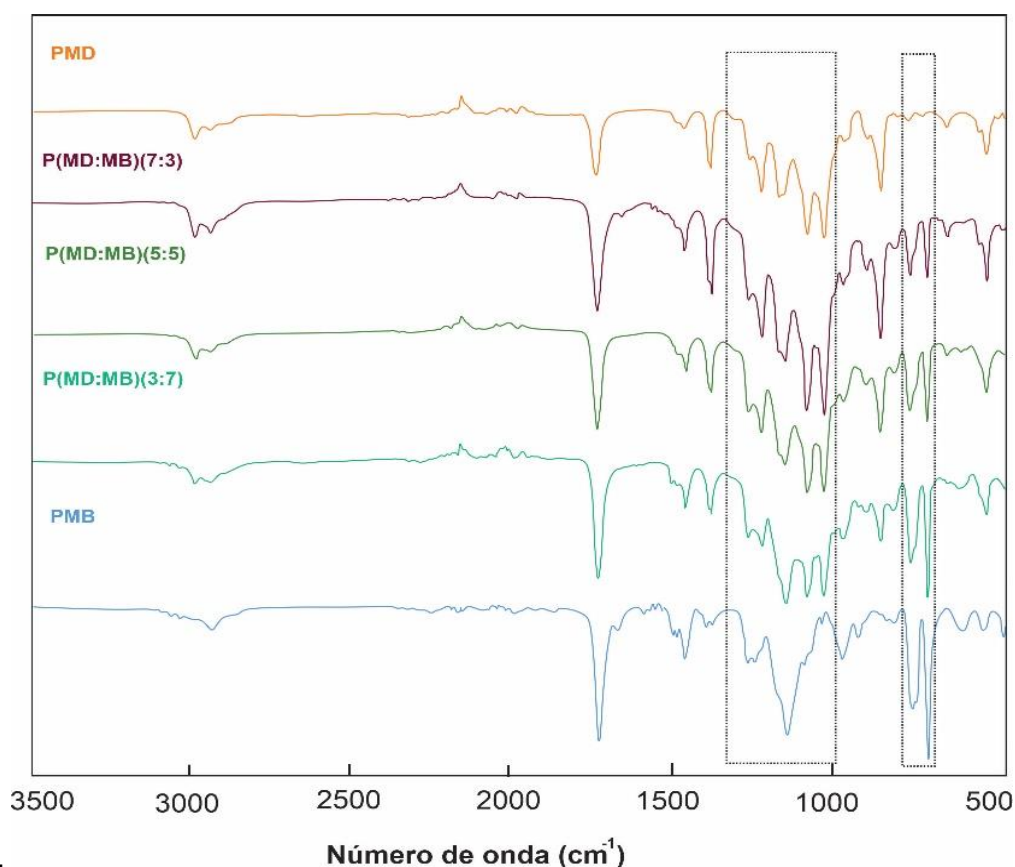
**Esquema 4.9.** Síntesis del cinamato de metilo.

La reacción no procedió muy probablemente debido a la baja reactividad del doble enlace conjugado. Es así que se decidió continuar con la caracterización de los copolímeros de los derivados de **MB** o **MC** con **MD** en distintas proporciones monoméricas (**Esquema 4.7, Tabla 4.3**).

**Tabla 4.3.** Rendimientos y peso molecular de los co-polímeros.

Polímeros	%R	Mn	Mw	MP	PD
<b>P(MD:MC) 7:3</b>	60,31	32873	65955	40799	2,01
<b>P(MD:MC) 5:5</b>	66,25	29006	76138	21934	2,62
<b>P(MD:MC) 3:7</b>	61,38	35389	73499	53649	2,08
<b>P(MD:MB) 7:3</b>	75,23	25505	80600	76657	3,16
<b>P(MD:MB) 5:5</b>	88,49	24168	54321	46885	2,25
<b>P(MD:MB) 3:7</b>	76,01	23175	54480	50540	2,35

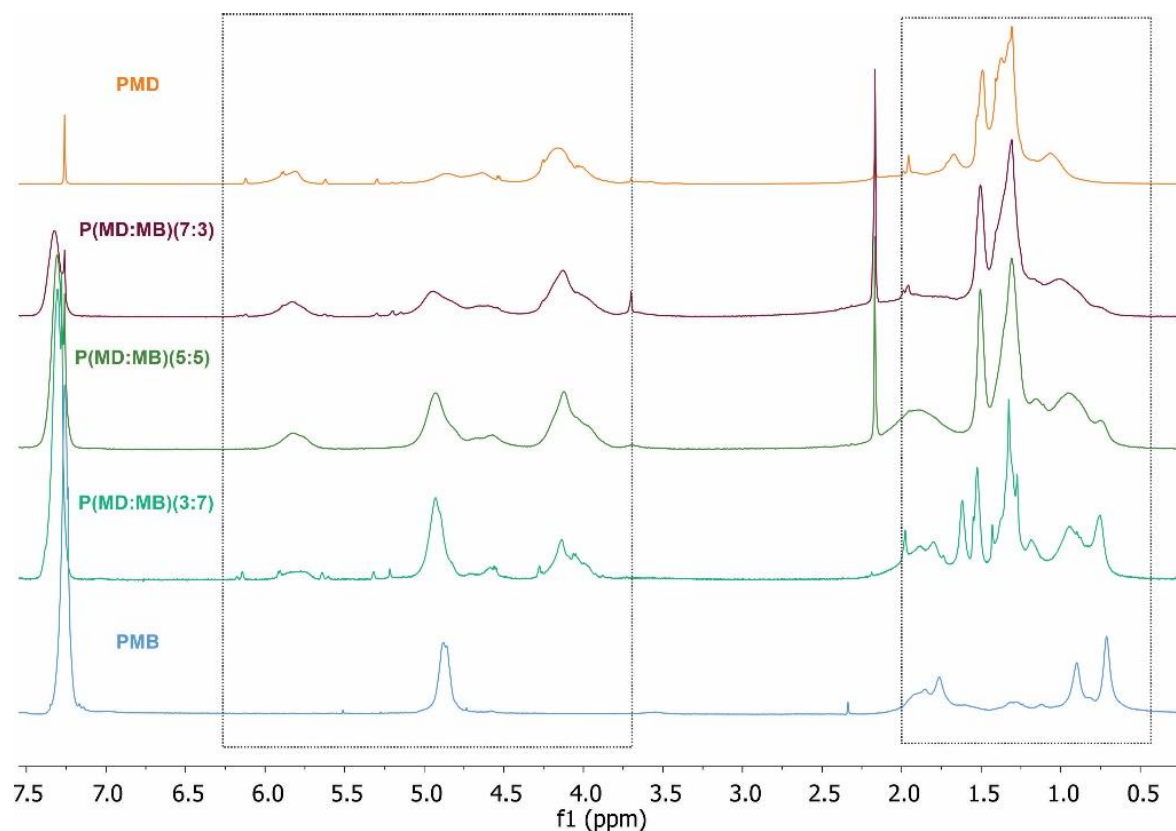
Los copolímeros fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas al igual que los homopolímeros. A continuación, sólo se presentarán los resultados de los copolímeros **P(MD:MB)** pero estudios análogos se realizaron con la otra serie y todos se presentan en la parte experimental. El espectro de FTIR-ATR del copolímero es mostrado en la **Figura 4.29**.



**Figura 4.29.** Espectros FTIR-ATR de los homo- y copolímeros de MD y MB.

Para este copolímero se puede observar, además de las señales ya mencionadas en los homopolímeros, que al amentar la proporción de MB la señal a 700 y 740  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la flexión fuera del plano del C-H aromático fue creciendo. Del mismo modo fue observado un aumento de la señal a 1100  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración del enlace C-O del azúcar (**MD**).

En lo que respecta a la caracterización mediante RMN  $^1\text{H}$  se muestra a continuación en la **Figura 4.30**.



**Figura 4.30.** Espectros RMN  $^1\text{H}$  de los homo- y copolímeros de MD y MB.

En este espectro se puede observar que las señales de ambos homopolímeros estaban presentes en los espectros del copolímero. A partir de los espectros de RMN  $^1\text{H}$  de los homo- y copolímeros se pudo obtener y por ende confirmar que la relación entre los monómeros se mantuvo durante la polimerización, mostrando una similitud en reactividad de ambos monómeros. Este resultado se obtuvo por comparación de las áreas de señales características de los monómeros, por ejemplo, protones aromáticos frente a protones anoméricos. Los resultados estuvieron de acuerdo con los resultados esperados ya que la reactividad de los derivados metacrílicos es similar e independiente del sustituyente colgante.

#### 4.11. Análisis de ángulo de contacto.

La hidrofilia relativa de la superficie de los homo- y copolímeros sintetizados fue evaluada mediante la medición de los ángulos de contacto estático de los homo- y copolímeros. Para ello, las diferentes muestras fueron solubilizadas en diclorometano, puestas sobre portaobjetos y secados al vacío. Sobre la superficie de los polímeros secos fueron realizadas las mediciones de ángulo de contacto en agua, obteniendo los resultados mostrados en la **Tabla 4.4**:

**Tabla 4.4.** Ángulo de contacto de los homo- y copolímeros sintetizados.

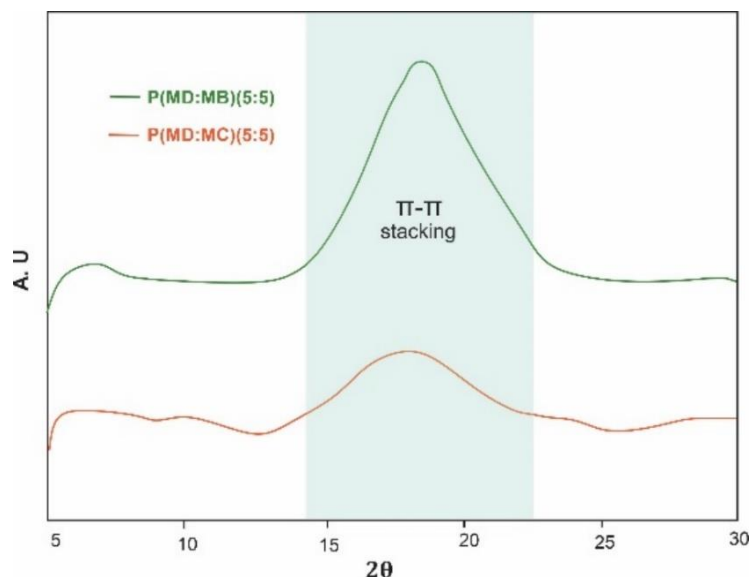
Polímero	Ángulo (°)
PMC	83
PMD	85
P(MC:MD) (5:5)	87
PMB	65
P(MB:MD) (5:5)	84

Tal como se muestra en la **Tabla 4.4**, no existen diferencias significativas en los ángulos de contacto obtenidos para la serie del homo- y copolímeros de MC y MD. Es interesante observar el valor del homopolímeros PMB resulta ser el más hidrofílico. Sin embargo, su copolímero con el azúcar presento valores de ángulo de contacto significativamente mayores. Estos resultados sugieren la presencia del bloque de los derivados del hidrato de carbono protegido en la superficie del film.

#### 4.12. Análisis de Rayos X.

El hallazgo antes mencionado fue corroborado a partir del análisis de difracción de rayos X de los copolímeros P(MD:MB)(5:5) y P(MD:MC)(5:5) (**Figura 4.31**).





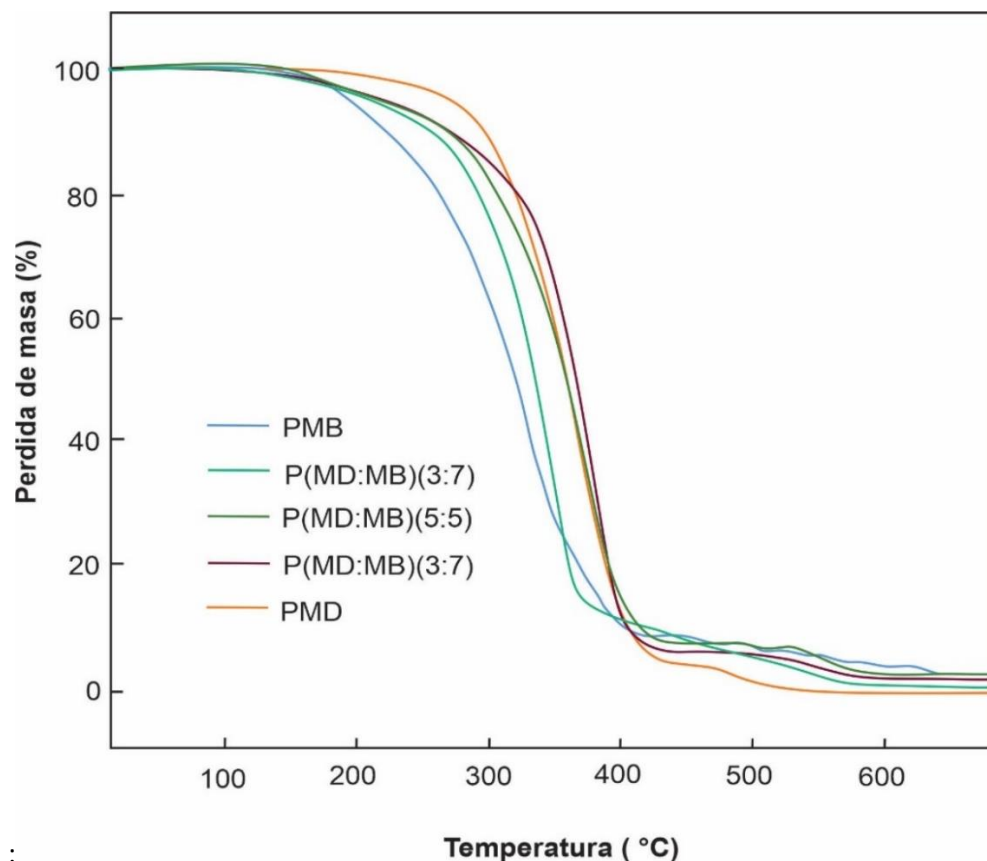
**Figura 4.31.** DRX de los copolímeros

Como se observa en el difractograma, ambos copolímeros poseen una señal a aproximadamente  $19^\circ$ , característico de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  stacking. Este apilamiento espacial de compuestos aromáticos genera un aumento en su estabilidad y potencial capacidad de encapsulación de fármacos<sup>65</sup>.

#### 4.13. Análisis térmico de los polímeros.

Las curvas termogravimétricas de los sistemas de copolímeros MD:MB, así como sus respectivos homopolímeros se ilustran en la **Figura 4.32**.

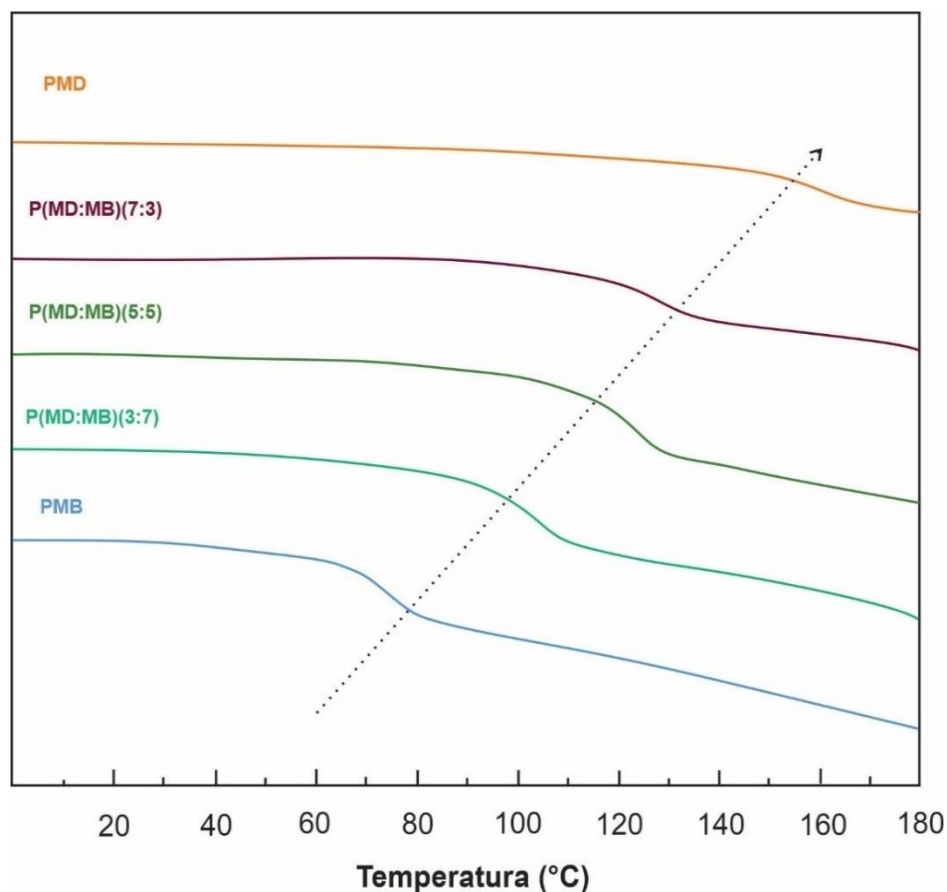
Las temperaturas de descomposición de PMD y PMB ocurrieron en una sola etapa a aproximadamente  $355^\circ\text{C}$  y  $375^\circ\text{C}$  respectivamente. Las estabilidades térmicas de estos dos homopolímeros son considerablemente diferentes entre sí, los residuos a  $600^\circ\text{C}$  para los dos homopolímeros son 1 % y 3 %, respectivamente. Los copolímeros P(MD:MB) en proporción 7:3 y 5:5 están entre las temperaturas de descomposición de los dos homopolímeros. Sin embargo para el copolímero P(MD:MB)(3:7), se observó un aumento en la estabilidad térmica presentada  $393^\circ\text{C}$  adjudicada a variaciones en su conformación que permite la formación de interacciones intermoleculares más fuertes.



**Figura 4.32.** TGA de los homo- y copolímeros MD y MB.

Por otro lado, fue realizado un seguimiento del efecto de la proporción de los monómeros usados para la síntesis de los diferentes copolímeros en la variación de la  $T_g$  mostrada en la **Figura 4.33**.

A partir de los termogramas DSC se pudo obtener los valores de  $T_g$  de los polímeros. En los termogramas se observó que el homopolímero del derivado de bencilo, **PMB**, presentó una  $T_g$  alrededor de 75 °C mientras que **PMD**, el valor de la  $T_g$  se presentó en 160 °C, tal como se reportan en la bibliografía<sup>66,67</sup>. Para los copolímeros los valores de  $T_g$  se presentaron en valores intermedios. La diferencia en los valores de  $T_g$  entre ambos homopolímeros puede estar relacionada con los diferentes grupos laterales.

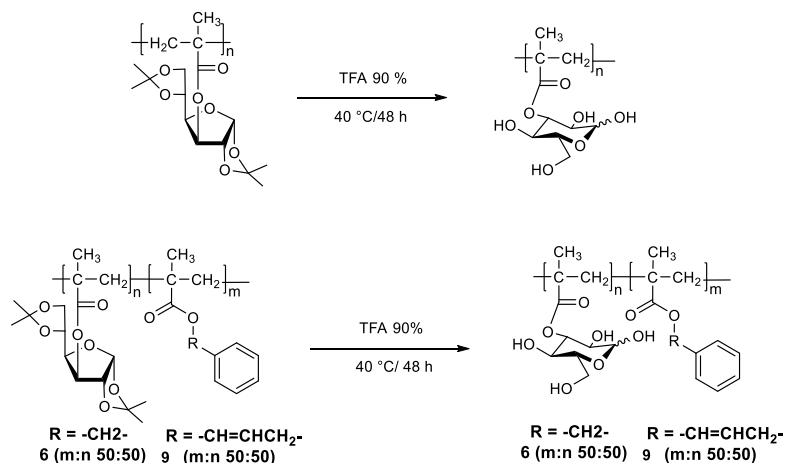


**Figura 4.33.** DSC de los homo- y copolímeros MD y MB.

Un aumento del porcentaje de **MD** produce un incremento del valor de la T<sub>g</sub>, esto podría atribuirse a un apilamiento del sustituyente de carbohidratos.

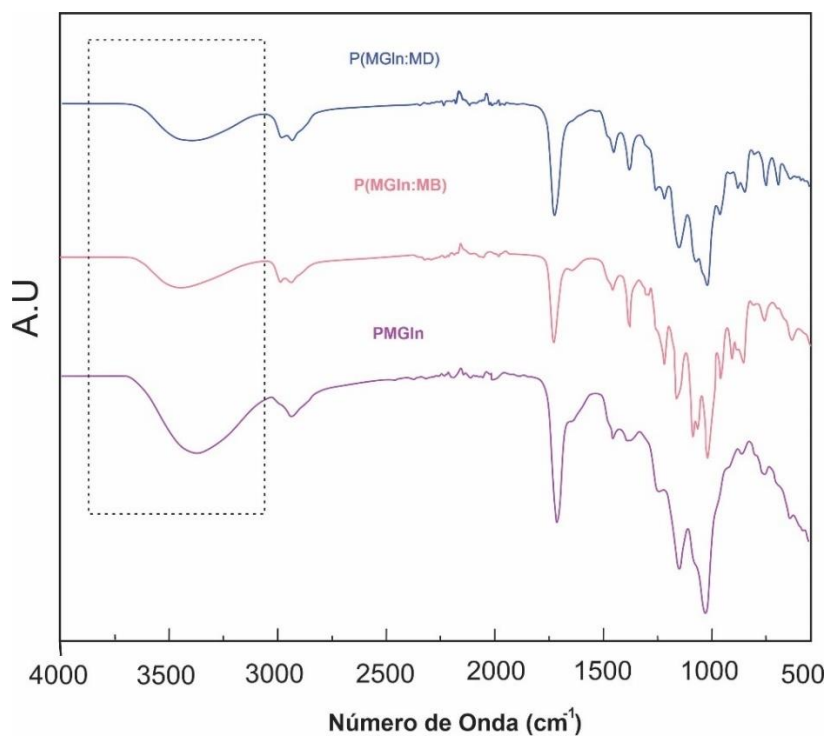
#### 4.14. Desprotección de los polímeros sintetizados.

Con la finalidad de sintetizar polímeros con potenciales características anfífilas. Los polímeros PMD, P(MD:MB)(5:5) y P(MD,MC)(5:5) fueron sometidos a la desprotección de los grupos hidroxilos en los segmentos que contenían el 1,2,5,6-diisopropilidén- $\alpha$ -D-glucofuranos. Para ello, estos polímeros fueron tratados con una solución de ácido trifluoroacético al 90 % (**Esquema 4.10**).



**Esquema 4.10.** Reacción de desprotección de PMD, P(MD:MB) y P(MD,MC)

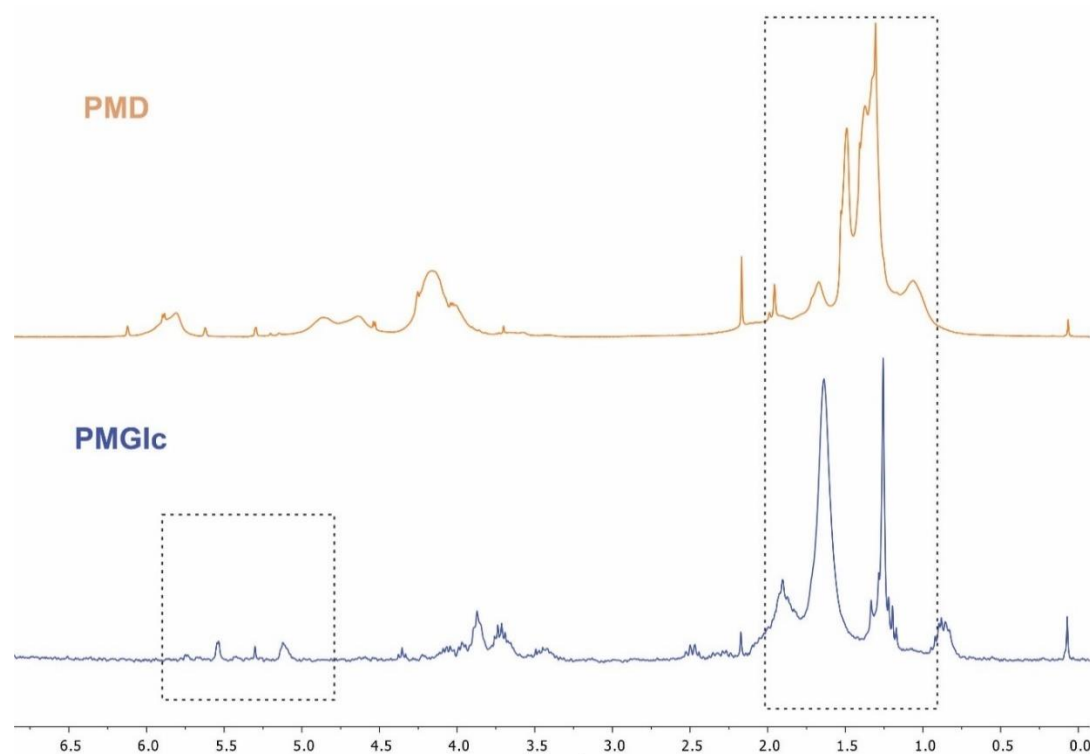
Mediante la técnica espectroscopía FTIR-ATR fue posible analizar PMGln, P(MGln:MB)(5:5) y P(MGln,MC)(5:5) antes (**Figura 4.30**) y después (**Figura 4.34**) de la reacción de desprotección.



**Figura 4.34.** Espectro FTIR-ATR de los productos desprotegidos.

En el espectro FTIR-ATR de los diferentes polímeros, las bandas correspondientes al carbonilo del éster ( $C=O$ ) y los estiramientos de los enlaces  $Csp^2-H$  y  $Csp^3-H$  a  $3034$  y  $2957\text{ cm}^{-1}$  no se ven modificadas. No obstante, la aparición de una banda ancha alrededor de  $3500\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la presencia de grupos hidroxilos confirman el éxito de la reacción<sup>68</sup>.

Para el análisis de RMN  $^1H$  de los productos de desprotección, fue tomado el espectro del PDGln a modo de ejemplo (**Figura 4.35**).

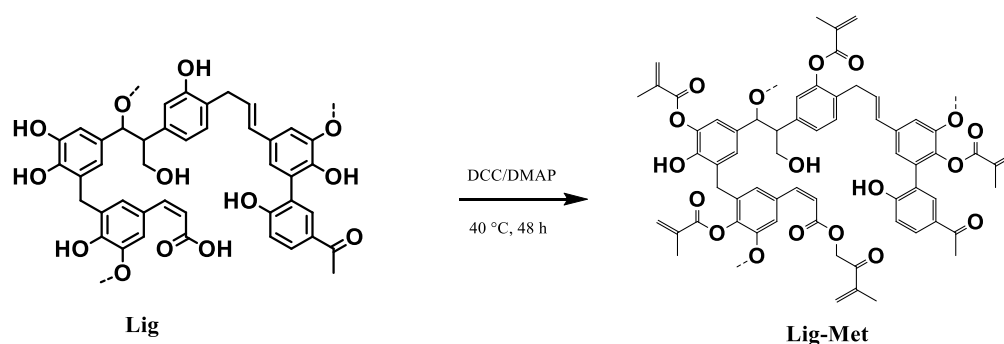


**Figura 4.35.** Espectro RMN  $^1$  del PMGlc

Tal como se observa en el espectro RMN  $^1H$ , las señales correspondientes a los grupos metilo de las unidades de isopropilideno a  $\delta = 1,25-1,5\text{ ppm}$  han desaparecido. Por otro lado, la aparición los picos  $5,9\text{ ppm}$  y  $5,5\text{ ppm}$  surgen de los protones unidos al carbono anomérico ( $H-1(\alpha)$ ,  $H-1(\beta\text{-piranosa})$ )<sup>68</sup>. Las variaciones obtenidas en los espectros de RMN, así como el cambio de solubilidad de la muestra (insolubilidad en diclorometano y agua) confirman la desprotección de las estructuras poliméricas.

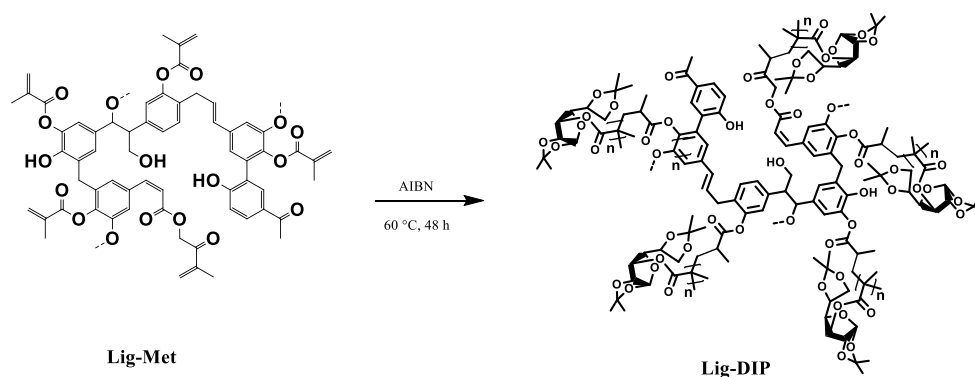
#### 4.15. Modificación de la lignina.

En base a los resultados obtenidos para la obtención de copolímeros anteriormente mencionados se extendió la metodología a la lignina. Para ello se derivatizó la lignina como Lig-Met y luego se utilizaron las mismas condiciones optimizadas para la reacción con el derivado de glucosa. A continuación, se presentan los resultados preliminares de modificación de la lignina con derivados de hidratos de carbono, MD. El esquema siguiente presenta la ruta sintética que involucra dos pasos de reacción: el primero implicaba la esterificación de la lignina como derivado metacrílico usando con ácido metacrílico usando DCC y DMAP (**Esquema 4.11**).



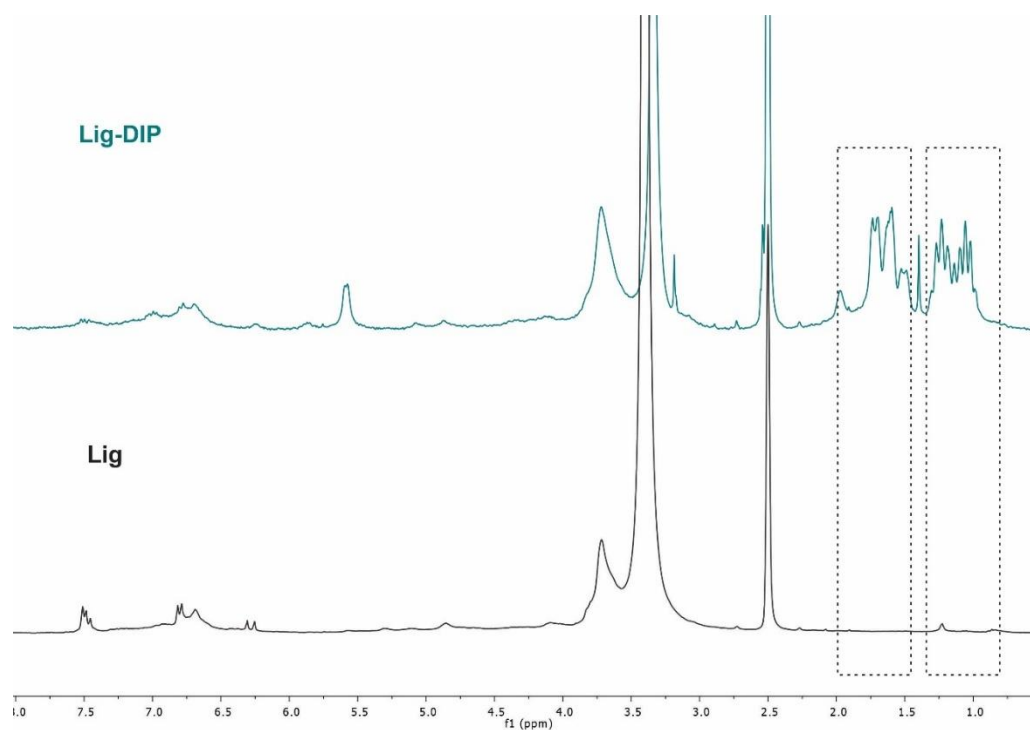
**Esquema 4.11.** Esterificación de la lignina con ácido metacrílico.

En el segundo paso, se llevó a cabo el acoplamiento de la Lig-Met con MD en DMF catalizada con AIBN según se presenta en el **Esquema 4.12**.



**Figura 4.12.** Copolimerización de la Lig-Met con MD.

Inicialmente se ensayó la modificación de la lignina con el cloruro del ácido metacrílico pero no hubo reacción.



**Figura 4.36.** Comparación de los espectro RMN <sup>1</sup>H de la lignina y Lig-DIP.

Como se observa en la **Figura 4.36**, en el espectro Lig-DIP, se observa la aparición de las señales entre 1,5 ppm – 2,0 ppm, correspondiente a la formación del copolímero. Además, la ausencia de señales correspondiente a los grupos metacrilatos. En lo que respecta a las señales entre 0,5 – 1,5 ppm pueden ser asignadas a restos de dicilohexil urea que no pudo ser extraído del polímero. A partir de estos resultados se puede confirmar la modificación realizada, no obstante, en ensayos futuros se plantea mejorar las condiciones de reacción que permitan obtener un producto con un menor grado de impurezas.

#### 4.15. Conclusión

En el presente capítulo se llevó a cabo el aislamiento y caracterización de ligninas provenientes de la caña Tacuara. A través de técnicas espectroscópicas, se

pudo elucidar la presencia de unidades de siringilo, guayacilo y *p*-hidroxifenilo. Además, durante la caracterización por RMN  $^{13}\text{C}$ , destacaron las señales aromáticas correspondientes a la unidad de ácido *p*-coumárico y a enlaces éter tipo  $\beta$ -O-4 susceptibles a hidrólisis durante el proceso de aislamiento.

Con la finalidad de generar un valor agregado a las ligninas extraídas en este trabajo fueron presentadas dos alternativas en la aplicación de este heteropolímero aromático:

En la primera alternativa se logró entrecruzar ligninas azidadas mediante la reacción de cicloadición (CuAAC) con alquinos di- y tetra-sustituídos. Mediante un estudio comparativo de los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  de las ligninas, ligninas acetiladas y ligninas azidadas, se demostró la modificación de los fenoles y ácidos carboxílicos de la lignina mediante la apertura de anillo del 1-azido-2,3-epoxipropano. Los productos modificados fueron reticulados posteriormente en PVA generando nuevos materiales por electroestirado (electrospinning). Los materiales desarrollados mostraron estructuras nanométricas con variabilidad en su capacidad de captura de fármacos. El material cargado con lignina exhibió adsorciones cercanas al 50 % en la mezcla de fármacos polares. Mientras que para las mallas cargadas con las ligninas modificadas presentaron mayores adsorciones en modelos de fármacos apolares. Estos materiales se visualizan como potenciales ecobisorbentes en la remediación de aguas contaminadas con fármacos.

En un segundo apartado, fueron sintetizados copolímeros usando monómeros que se encuentran en la estructura de la lignina (alcohol cinámico y bencílico) y derivados de glucosa. Los monómeros fueron sintetizados utilizando tres diferentes alternativas, siendo la de mayor rendimiento, la llevada a cabo en presencia de un catalizador, sin el uso de solventes. A partir de las condiciones de reacción optimizadas en la copolimerización de MD con MC y MB y la desprotección de los grupos isopropilideno, fue modificada satisfactoriamente la lignina. El producto



obtenido se presenta como un potencial material afilico que puede ser usado en la industria energética.

## Referencias

- 1 V. K. Garlapati, A. K. Chandel, S. P. J. Kumar, S. Sharma, S. Sevda, A. P. Ingle and D. Pant, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2020, **130**, 109977.
- 2 Y. Yang, Y. Wang, M. Zhu, J. Zhao, D. Cai and H. Cao, *Mater. Today Sustain.*, 2023, **22**, 100367.
- 3 B. L. Tardy, E. Lizundia, C. Guizani, M. Hakkarainen and M. H. Sipponen, *Mater. Today*, , DOI:10.1016/j.mattod.2023.04.001.
- 4 S. Laurichesse and L. Avérous, *Prog. Polym. Sci.*, 2014, **39**, 1266–1290.
- 5 A. Tribot, G. Amer, M. A. Alio, H. De Baynast, C. Delattre, A. Pons, J. Mathias, J. Callois, C. Vial and P. Michaud, *Eur. Polym. J.*, 2019, **112**, 228–240.
- 6 P. Figueiredo, K. Lintinen, J. T. Hirvonen, M. A. Kostiaainen and H. A. Santos, *Prog. Mater. Sci.*, 2018, **93**, 233–269.
- 7 L. An, G. Wang, H. Jia, C. Liu, W. Sui and C. Si, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2017, **99**, 674–681.
- 8 P. Buono, A. Duval, L. Averous and Y. Habibi, *Polymer (Guildf.)*, 2017, **133**, 78–88.
- 9 D. T. Sarve, R. Dutta, A. Rastogi and J. D. Ekhe, *J. Indian Chem. Soc.*, 2022, **99**, 100398.
- 10 T. A. Amit, R. Roy and D. E. Raynie, *Curr. Res. Green Sustain. Chem.*, , DOI:10.1016/j.crgsc.2021.100106.
- 11 M. Yu, D. He, Y. Zhang, D. He, X. Wang and J. Zhou, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2021, **192**, 498–505.
- 12 Y. Liu, T. Hu, Z. Wu, G. Zeng, D. Huang, Y. Shen, X. He, M. Lai and Y. He, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2014, **21**, 14004–14013.
- 13 L. Yang, D. Wang, D. Zhou and Y. Zhang, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2016, **85**, 417–424.
- 14 J. Zhao, W. Xiuwen, J. Hu, Q. Liu, D. Shen and R. Xiao, *Polym. Degrad. Stab.*, 2014, **108**, 133–138.
- 15 A. Moubarik, N. Grimi, N. Boussetta and A. Pizzi, *Ind. Crop. Prod.*, 2013, **45**, 296–302.
- 16 J. L. Wen, B. L. Xue, F. Xu, R. C. Sun and A. Pinkert, *Ind. Crops Prod.*, 2013, **42**, 332–343.
- 17 C. Fernández-Costas, S. Gouveia, M. A. Sanromán and D. Moldes, *Biomass and Bioenergy*, 2014, **63**, 156–166.
- 18 Z. Shi, G. Xu, J. Deng, M. Dong, V. Murugadoss, C. Liu, Q. Shao, S. Wu and Z. Guo, *Green Chem. Lett. Rev.*, 2019, **12**, 235–243.
- 19 D. Yang, L. Zhong, T. Yuan, X. Peng and R. Sun, *Ind. Crop. Prod.*, 2013, **43**, 141–149.
- 20 M. D. M. Arruda, S. da Paz Leôncio Alves, I. J. da Cruz Filho, G. F. de Sousa, G. A. de Souza Silva, D. K. D. do Nascimento Santos, M. do Carmo Alves de Lima, G. J. de Moraes Rocha, I. A. de Souza and C. M. L. de Melo, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2021, **180**, 286–298.

- 21 M. Oliet, M. V Alonso, M. A. Gilarranz and F. Rodr, *Ind. Crop. Prod.*, 2007, **7**, 150–156.
- 22 G. Gri, V. Passoni, M. Levi and S. Turri, , DOI:10.1021/acssuschemeng.5b00073.
- 23 J. Guo, X. Chen, J. Wang, Y. He, H. Xie and Q. Zheng, *Polymers (Basel)*, , DOI:10.3390/polym12010056.
- 24 M. Kollman, X. Jiang, S. J. Thompson, O. Mante, D. C. Dayton, H. M. Chang and H. Jameel, *Green Chem.*, 2021, **23**, 7122–7136.
- 25 S. Yang, Y. Zhang, T. Q. Yuan and R. C. Sun, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2015, **132**, 1–8.
- 26 O. Gordobil, E. Robles, I. Egüés and J. Labidi, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 86909–86917.
- 27 K. A. Y. Koivu, H. Sadeghifar, P. A. Nousiainen, D. S. Argyropoulos and J. Sipilä, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2016, **4**, 5238–5247.
- 28 J. T. Sutton, K. Rajan, D. P. Harper and S. C. Chmely, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 36456–36463.
- 29 M. Trejo-Cáceres, M. C. Sánchez and J. E. Martín-Alfonso, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2023, **227**, 673–684.
- 30 Q. Wu, X. Zhang, C. Si, M. Zhang, C. Li and L. Dai, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2022, **221**, 1041–1052.
- 31 S. Bertella and J. S. Luterbacher, *Trends Chem.*, 2020, **2**, 440–453.
- 32 A. Adjaoud, R. Dieden and P. Verge, *Polymers (Basel)*, 2021, **13**, 1–19.
- 33 P. Buono, A. Duval, P. Verge, L. Averous and Y. Habibi, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2016, **4**, 5212–5222.
- 34 Y. Han, L. Yuan, G. Li, L. Huang, T. Qin, F. Chu and C. Tang, *Polymer (Guildf)*, 2016, **83**, 92–100.
- 35 M. A. Jedrzejczyk, P. D. Kouris, M. D. Boot, E. J. M. Hensen and K. V. Bernaerts, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2022, **4**, 2544–2552.
- 36 P. Buono, A. Duval, L. Averous and Y. Habibi, *ChemSusChem*, 2017, **10**, 984–992.
- 37 M. Jang, H. Y. Shin, D. Jang, S. M. Jo, S. Kim and S. Kim, *Appl. Polym. Mater.*, , DOI:10.1021/acsapm.2c00034.
- 38 N. Pahimanolis, U. Hippi, L. S. Johansson, T. Saarinen, N. Houbenov, J. Ruokolainen and J. Seppälä, *Cellulose*, 2011, **18**, 1201–1212.
- 39 Z. Kou, D. Dou, L. Lan, J. Zhang, P. Lan, Q. Yu and Y. Zhang, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020, **145**, 655–662.
- 40 C. Zhang, M. R. Salick, T. M. Cordie, T. Ellingham, Y. Dan and L. S. Turng, *Mater. Sci. Eng. C*, 2015, **49**, 463–471.
- 41 H. B. Tinmaz, I. Arslan and M. A. Tasdelen, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2015, **53**, 1687–1695.
- 42 Y. S. Jung, A. Canlier and T. S. Hwang, *Polymer (Guildf)*, 2018, **141**, 102–108.
- 43 O. A. Ajala, S. O. Akinlawo, A. Bamsaye, D. T. Adedipe, M. O. Adesina, O. A. Okon-Akan, T. A. Adebuseyi, A. T. Ojedokun, K. A. Adegoke and O. S. Bello, *RSC Adv.*, 2023, **13**, 4678–4712.
- 44 G. Podstra, P. Alexy and B. Kos, 2000, **41**, 4901–4908.
- 45 M. Canetti and F. Bertini, *Compos. Sci. Technol.*, 2007, **67**, 3151–3157.
- 46 G. Stiubianu, M. Cazacu, M. Cristea and A. Vlad, *J. of Applied Polymer Sci.*, , DOI:10.1002/app.
- 47 X. Dong, C. Lu, P. Zhou, S. Zhang, L. Wang and D. Li, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 42259–

- 42265.
- 48 M. Tanase-opedal, E. Espinosa, A. Rodr and G. Chinga-carrasco, *Materials (Basel)*, 2019, 1–15.
- 49 N. Mandlekar and F. Rault, *Polymers (Basel)*, , DOI:10.3390/polym11010180.
- 50 S. Kubo and J. F. Kadla, *Biomacromolecules*, 2003, **4**, 561–567.
- 51 P. Posoknistakul, C. Tangkrakul, P. Chaosuanphae, S. Deepentharn, W. Techasawong, N. Phonphirunrot, S. Bairak, C. Sakdaronnarong and N. Laosiripojana, *ACS Omega*, 2020, **5**, 20976–20982.
- 52 H. Ding, S. Lin and L. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, **134**, 1–8.
- 53 M. P. Arrieta, J. López, D. López, J. M. Kenny and L. Peponi, *Ind. Crops Prod.*, 2016, **93**, 290–301.
- 54 L. Ribba, M. Parisi, N. B. D’Accorso and S. Goyanes, *J. Biomed. Nanotechnol.*, 2014, **10**, 3508–3535.
- 55 W. Zhang, P. Yang, X. Li, Z. Zhu, M. Chen and X. Zhou, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2019, **141**, 747–755.
- 56 M. Uddin, P. K. Alaboina, L. Zhang and S. Cho, *Mater. Sci. Eng. B*, 2017, **223**, 84–90.
- 57 Y. Park, M. You, J. Shin, S. Ha, D. Kim, M. H. Heo, J. Nah, Y. A. Kim and J. H. Seol, *Sci. Rep.*, 2019, **9**, 1–10.
- 58 B. Voit and D. Appelhans, *Macromol. Chem. Phys.*, 2010, **211**, 727–735.
- 59 S. R. S. Ting, G. Chen and M. H. Stenzel, *Polym. Chem.*, 2010, **1**, 1392–1412.
- 60 A. Mateescu, J. Ye, R. Narain and M. Vamvakaki, *Soft Matter*, 2009, **5**, 1621–1629.
- 61 M. Nagao, Y. Kimoto, Y. Hoshino and Y. Miura, *ACS Omega*, 2022, **7**, 13254–13259.
- 62 S. R. S. Ting, E. H. Min, P. Escalé, M. Save, L. Billon and M. H. Stenzel, *Macromolecules*, 2009, **42**, 9422–9434.
- 63 Y. Terao, S. Sugihara, K. Satoh and M. Kamigaito, *Eur. Polym. J.*, 2019, **120**, 109225.
- 64 Y. Terao, K. Satoh and M. Kamigaito, *Biomacromolecules*, 2019, **20**, 192–203.
- 65 M. Lin, Y. Dai, F. Xia and X. Zhang, *Mater. Sci. Eng. C*, 2021, **119**, 111626.
- 66 F. Biryann and K. Demirelli, *Fibers Polym.*, 2017, **18**, 1629–1637.
- 67 U. Koch and E. J. Yaacoub, *Macromol. Chem. Phys.*, 2003, **204**, 803–812.
- 68 M. Nasiri Oskooie, M. Pooresmaeil and H. Namazi, *J. Polym. Res.*

---

C A P Í T U L O   V  
M É T O D O S  
E X P E R I M E N T A L E S

---

## Capítulo V. Técnicas Experimentales

### 5.1. Instrumentos y métodos generales

Todas las síntesis se llevaron a cabo utilizando reactivos comerciales de grado analítico sin previa purificación. Los solventes utilizados fueron de grado pro análisis o anhidros y, en la mayoría de los casos, fueron secados y destilados antes de su uso según procedimientos estándares de laboratorio. Los solventes anhidros se utilizaron sin purificación previa manipulándolos con jeringa y bajo atmosfera de argón.

Los análisis por cromatografía en capa delgada (CCD) se efectuaron empleando placas de sílica gel 60 F<sub>254</sub> (Merck) soportadas sobre aluminio (0,2 mm de espesor) empleando distintos sistemas de solventes. Las mismas se revelaron por exposición a luz UV de 254 nm, y/o por inmersión en una solución de ácido sulfúrico 5% en etanol, que contenía 0,5% de *p*-anisaldehído, y posterior calentamiento. Las soluciones en solventes orgánicos se secaron con MgSO<sub>4</sub> y se concentraron en rotavapor. Finalmente, los polímeros comerciales usados durante esta tesis fueron previamente purificados. En cuanto a las reacciones bajo irradiación de microondas se realizaron con un equipo Monowave 300 de Anton-Para.

### 5.2. Cromatografía de exclusión por tamaño

La cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), se llevó a cabo con un equipo HPLC Waters, equipado con un detector de índice de refracción (Waters 2414) y una columna Styragel HR4 (Waters) de longitud 300 mm y diámetro 7,8 mm con un rango de *M<sub>w</sub>* de 5000-6000000 g/mol. Los ensayos fueron realizados empleando como solvente elución THF de grado HPLC, filtrado y desgasificado antes de cada ensayo, usando un flujo de 1 mL/min. La distribución de pesos moleculares de las muestras se determinó empleando un método de calibración universal usando patrones de poli(estireno) monodisperso marca Fluka. Posteriormente, se filtraron con membranas de 0,45 µm de diámetro para eliminar cualquier residuo sólido.

### 5.3. Cromatografía Líquida de alta eficacia.

Los análisis se realizaron por cromatografía de alta eficiencia (HPLC) de la casa comercial Thermo Scientific, equipado con una bomba cuaternaria (P4000), un control de temperatura, un desgasificador de vacío (SCM 1000), un detector UV dual (UV2000). Los datos se registraron con el software Chrom Quest 5.0. La determinación por HPLC se realizó utilizando una columna Symmetry C-18 (Waters, Milford, Massachusetts), con una dimensión de 150 x 4,6 mm, 5  $\mu$ m. La fase móvil consistió en una mezcla de metanol: agua (75:25 v/v). El caudal se fijó en 1 mL min<sup>-1</sup> y el volumen de inyección fue de 10  $\mu$ L. La temperatura de la columna se fijó a 30 °C. La adquisición se realizó a 220 y 240 nm.

### 5.4. Cromatografía de intercambio aniónico de alto rendimiento.

Para el análisis de los constituyentes en las fracciones hemicelulósicas aisladas se usó la cromatografía de intercambio aniónico de alto rendimiento (HPAEC), utilizando un sistema de HPLC Dionex ICS 5000 equipado con un detector amperométrico de pulsos y una columna analítica de intercambio iónico CarboPac PA10 (4 x 250 mm) equipada con una columna de protección PA-10 4x50 mm). Los azúcares neutros de las subfracciones hemicelulósicas se liberaron mediante hidrólisis con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 10% durante 2 h a 105 ° C. Después del proceso de hidrólisis, la muestra hidrolizada se separó en NaOH 5 mM (sin carbonato y purgada con nitrógeno) durante 20 min, seguido de un gradiente de NaAc 0-75 mM en NaOH 5 mM durante 15 min. Luego, la columna se lavó con NaOH 200 mM para eliminar el carbonato durante 10 min, y se siguió una elución de 5 min con NaOH 5 mM para reequilibrar la columna antes de la siguiente inyección. El proceso de análisis total se realizó a 30 ° C. La calibración se realizó con solución estándar de D-glucosa, D-xilosa, L-arabinosa, D-galactosa, D-manosa, ácido glucurónico y ácido galacturónico.

### 5.5. Resonancia Magnética Nuclear.

Se obtuvieron espectros de RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C en diversos solventes (CDCl<sub>3</sub>, D<sub>2</sub>O, DMSO-d<sub>6</sub>) e instrumentos (frecuencias de 200, 300 y 500 MHz para <sup>1</sup>H). Las

asignaciones de los espectros  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , se confirmaron con ayuda del experimento bidimensional  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ . Los espectros de RMN fueron procesados empleando el software Mestre Nova. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se informan en ppm relativos al tetrametilsilano (TMS) como estándar interno, y las constantes de acoplamiento ( $J$ ) se expresan en Hz.

### **5.6. Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia atenuada.**

Fue usado un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier de reflectancia atenuada (ATR-FTIR) (Nicolet IS50). Los espectros se recogieron en el rango de  $4000\text{ cm}^{-1}$  -  $500\text{ cm}^{-1}$ , con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### **5.7. Análisis Termogravimétricos**

Los análisis termogravimétricos (TGA) se realizaron utilizando Shimadzu TGA-51H. Aproximadamente 5 mg de cada muestra eran sometidos a calentamiento de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  a una velocidad de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y flujo de nitrógeno  $30\text{ mL}/\text{min}$ . La pérdida de peso de los materiales fue calculada en base seca y se anotaron las diferentes fases de degradación

### **5.8. Calorimetría de Barrido Diferencial.**

Las mediciones calorimétricas se realizaron en un escaneo diferencial TA Q20 calorímetro en atmósfera seca de nitrógeno. Se usó patrón de indio para la calibración. Se colocaron muestras de 5 a 10 mg en la capsula de DSC. Durante el primer ciclo de calentamiento las muestras se calentaron a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  y mantenido a esa temperatura durante 10 minutos para eliminar el historial térmico. Entonces, las muestras fueron enfriado a  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  a una velocidad de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , mantenido durante 10 min y calentado nuevamente a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . El valor de  $T_g$  se tomó como el punto medio de la transición. En cuanto a el programa utilizado para analizar los resultados fue TA Instrument Analysis 2000 para Windows 2000/XP, Versión 4,4 A Build 4.4.05, Copyright (c) 1998 – 2006, TA Instruments – Waters LLC.



Para el caso del PLA y los materiales compuestos de PLA y CNF fue calculado el grado de cristalinidad ( $X_c$ ), usando la Eq. (1).

$$X_c = \left[ \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^c} \right] \times \frac{100}{W_{PLA}} \quad (1)$$

Donde  $\Delta H_m$  y  $\Delta H_c$  representa la entalpía de fusión y cristalización respectivamente,  $\Delta H_m^c$  es la entalpía de fusión (93.6 J/g), para un PLA 100% cristalino.  
<sup>1</sup>.  $W_{PLA}$  representa la fracción de peso de PLA en la muestra.

### 5.9. Difracción de Rayos X

Se utilizó un difractómetro de rayos X Siemens D 5000 para observar el posible cambio en patrones de difracción de rayos X durante el aislamiento de los materiales de partida, el seguimiento de sus modificaciones y la comparación de los productos finales con mezclas físicas. El voltaje y la corriente del generador de rayos X fueron de 40 kV y 30 mA, respectivamente. La radiación era Cu  $K_\alpha$  con una longitud de onda de 1,54 Å. Los patrones de difracción se obtuvieron en la habitación temperatura en el rango de  $2\theta$  entre 14 ° y 21 ° por paso de 0.02 °.

### 5.10. Caracterización Mecánica.

Se realizaron pruebas de tracción uniaxial con un dinamómetro INSTRON 5982 a las películas compuestas. Las curvas de tensión-deformación fueron obtenidas a 5 mm/min y usando una celda de carga de 1 kN de acuerdo con la ASTM D638 estándar. La dimensión de la muestra fue de 8 x 0,3 x 30 (en mm) que denota, respectivamente, la anchura, espesor y largo de las muestras. Se evaluaron entre 6 y 8 muestras y acondicionadas a 23 °C y 60% de HR durante al menos 48 h antes de la prueba. De estas pruebas, el módulo de Young promedio, la resistencia a la tracción y la deformación a la rotura y sus desviaciones fueron calculados. El trabajo de fractura también se estimó a partir del área bajo la curva del gráfico de tensión-deformación antes de la rotura.

### 5.11. Microscopia Electrónica de Barrido.

El análisis morfológico se ha llevado a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Las imágenes fueron tomadas con un Microscopio electrónico FE-SEM (Carl Zeiss NTS- SUPRA 40). Para el caso de la suspensión de nanopartículas, una gota de esta fue diluida, sonicadas repetidas veces usando acetona y metanol como solventes y posteriormente depositada sobre una lámina de sílice, y luego llevada a una estufa al vacío por 24 horas a 30 °C. Para el caso de los films e hidrogeles, pequeños trozos del material fueron sumergidos en nitrógeno líquido, y posteriormente quebrados. Luego, las muestras eran recubiertas con una capa muy fina de oro mediante “sputtering” (pulverización catódica) durante 20 segundos, con la finalidad de otorgarles propiedades conductoras.

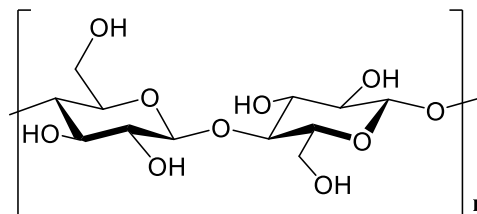
### 5.12. Análisis de Ángulo de Contacto.

Las pruebas de ángulo de contacto se llevaron a cabo con un tensiómetro de ángulo de contacto dinámico a temperatura ambiente, utilizando la técnica de medición de gotas sésiles. Para cada prueba fueron usados 10  $\mu\text{L}$  de varios líquidos: diyodometano, formamida y agua. Las mediciones del ángulo de contacto ( $\alpha$ ) se realizaron trigonométricamente determinando la altitud mínima para que una gota de agua comience a rodar. Para una muestra dada, el ángulo de contacto fue medida 10 veces.

## Capítulo II: Celulosa

### 5.13.Extracción de Celulosa.

La caña de Tacuara (*Guadua Angustifolia Kunth*), de 2-3 años, se recolectó de las orillas del delta de la ciudad de Tigre ubicada en Buenos Aires, Argentina. Los tallos fueron cortados en secciones de aproximadamente 3 x 3 cm; las piezas fueron sumergidas en agua destilada por 24 h y procesadas en una licuadora. La pulpa obtenida se lavó con agua destilada, se filtró y se secó a 45 °C durante 24 h. Luego, la pulpa seca fue sometida a extracciones con solventes en un Soxhlet a 90 °C durante 6 h, usando una mezcla de etanol:tolueno (2:1). Posteriormente, el sólido obtenido fue secado en una estufa al vacío a 45 °C durante 3 h<sup>2-4</sup>. Después, el producto seco fue sometido a repetidos tratamientos en medio básico con una solución de NaOH (2%) a 75 °C en agitación mecánica constante durante 30 min. A continuación, se filtró la suspensión y luego se lavó con agua desionizada hasta obtener en el filtrado un pH 7. El residuo rico en celulosa del filtrado se introdujo en el balón fondo redondo para llevar a cabo el proceso de blanqueamiento usando una solución de peróxido de hidrógeno al 10% en peso por 6 h a 60 °C con agitación mecánica constante. La pulpa blanqueada fue filtrada, lavada y secada en un horno de convección a 40°C durante 24 h. A partir de este procedimiento extrajeron fibras blancuzcas que fueron caracterizadas por ensayos térmicos, análisis espectroscópicos, de difracción y microscopía<sup>5</sup>.



### 5.14.Caracterización química de la celulosa:

Para determinar la composición química de la celulosa extraída de la caña Tacuara (después del tratamiento químico) fueron utilizadas las normas de la Technical Association of Pulp and Paper Industry (TAPPI), TAPPI T222 om-02 para lignina y TAPPI T203 cm-99 para hemicelulosas y celulosa.

### 5.15. Determinación del contenido de lignina (T 222 om-15)

Para realizar este análisis fueron pesados 0,5 g secos de muestra en un tubo de ensayo. Luego se añadieron 5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 72 % en peso. Posteriormente, se mantuvo el tubo de ensayo en un baño termostático a 30 °C con continua agitación durante una hora. Transcurrido ese tiempo, el contenido del tubo de ensayo fue transferido (arrastrando con agua destilada) a un vaso de precipitado de 250 mL hasta llegar a un peso de 150 g. Posteriormente, se introdujo el frasco en estufa al vacío durante 1 hora a 120 °C. A continuación, se filtró el contenido del vaso de precipitado por gravedad y el producto filtrado fue puesto nuevamente en una estufa 60 °C hasta peso constante. El contenido total de lignina fue calculado por diferencia de pesada<sup>6</sup>.

### 5.16. Determinación celulosa tipo alfa-, beta- y gamma en pulpa (T 203 cm-99)

Se agregaron 1,0 g del residuo blanqueado a un vaso de precipitado de 300 mL. Luego fueron añadidos 75 mL de NaOH al 17,5% y se sometió la muestra a agitación hasta dispersarla completamente. Posteriormente, se adicionaron 25 mL más de NaOH al 17,5% para completar los 100 mL dejando la solución agitándose durante 30 min. Pasado el lapso tiempo, la mezcla fue llevada a un baño maría a 25 °C y adicionado 100 mL de agua destilada con agitación contante durante 30 min. Posteriormente, la mezcla fue filtrada, desechando los primeros 10 mL recolectados.

Para la determinación de la alfa celulosa, con una pipeta se tomaron 5 mL del producto filtrado y se depositaron en un Erlenmeyer. Luego con agitación constante se adicionaron 5 mL de dicromato de potasio al 0,5 N y 25 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 98%. Luego de 15 minutos, fueron añadidos 25 mL de agua destilada, dejando en agitación hasta que la mezcla llegara a temperatura ambiente. Cuando la mezcla alcanzo la temperatura ambiente, fue titulada con una solución de sulfato de amonio ferroso al 0,1 N usando ferroína como indicador. Para el cálculo de la alfa celulosa se usó la **Ecuación 2**:

$$\% \text{ Alfa celulosa} = 100 - \frac{6,85(V_2 - V_1) \times N \times 20}{A \times W} \quad (\text{Ec. 2})$$

**V<sub>1</sub>:** Volumen gastado en la titulación del filtrado, mL.

**V<sub>2</sub>:** Volumen gastado en la titulación del blanco, mL.

**N:** Normalidad de la solución de sulfato ferroso de amonio.

**A:** Volumen del filtrado, mL.

**W:** Peso seco de la pulpa blanqueada, g.

Para la determinación de la beta y gamma celulosa, en un tubo de ensayo se depositaron 50 mL del filtrado y 50 mL de ácido sulfúrico al 3 N. Luego, la muestra se sometió a calentamiento en un baño maría a 80 °C por 15 min dejada en reposo durante 12 hs. Culminado el tiempo, la muestra se centrifugo 20 min a 40 rpm y se tomaron 10 mL del sobrenadante depositándolo en un Erlenmeyer. Junto con el sobrenadante, se añadieron al Erlenmeyer 3,3 mL de dicromato de potasio al 0,5 N y 30 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 98%. Se agito la mezcla y se esperó a que llegara a temperatura ambiente, para luego ser titulada con una solución sulfato de amonio ferroso al 0,1 N usando ferroína como indicador. Para el cálculo del porcentaje de gamma celulosa, se usó la siguiente expresión:

$$\% \text{ Gamma celulosa} = \frac{[6,58(V_4 - V_3) \times N \times 20]}{25 \times W} \quad (\text{Ec. 3})$$

**V<sub>3</sub>:** Volumen gastado de sulfato de amonio ferroso en la titulación de la muestra.

**V<sub>4</sub>:** Volumen gastado de sulfato de amonio ferroso en el blanco.

A partir de la siguiente expresión se determinó la beta celulosa

$$\% \text{ Beta celulosa} = 100 - (\% \text{ Alfa celulosa} - \% \text{ Gamma celulosa}) \quad (\text{Ec. 4})$$

Para la determinación de la hemicelulosa se usó la siguiente expresión.

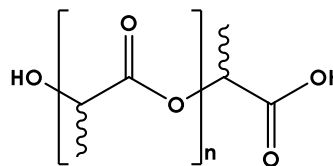
$$\textbf{Hemicelulosas} = \% \textit{Gamma celulosa} + \% \textit{Beta celulosa} \textbf{ (Ec. 5)}$$

### 5.17. Preparación de las nanofibrilas de celulosa (CNF)

En un mezclador IKA de alto cizallamiento (T-T18 ULTRA TURRAX Basic), fue tratada una suspensión de celulosa al 2% en agua a 15.000 rpm. Posteriormente, el producto resultante fue refinado, haciéndolo pasar 60 veces a través de un molinillo de alta fricción (MKCA6-2, Masuko Sanguo, Japan). La separación entre los discos fue ajustada a 9  $\mu\text{m}$ . Luego, las CNF fueron centrifugadas a 10.000 rpm con la finalidad de reducir el contenido de agua. A partir de este procedimiento se obtuvo una suspensión con partículas color blancuzca <sup>7,8</sup>.

### 5.18. Síntesis del ácido poliláctico (PLA1)

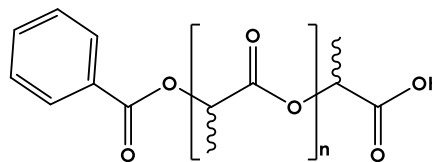
La síntesis de PLA1 se llevó a cabo a partir de pequeñas modificaciones de los métodos previamente descritos <sup>9,10</sup>. La síntesis se realizó por condensación del ácido L-láctico (LLA), usando ácido p-toluenosulfónico



(TSA) como catalizador. En un balón de fondo redondo de tres bocas, se colocaron y se mezclaron 100 mL de LLA y 0.4 g de TSA. Luego, la mezcla se calentó a 175 °C a presión reducida para comenzar la policondensación. Después de un período de 24 horas de policondensación, se detuvo la reacción; Los productos se disolvieron en cloroformo y se precipitaron en metanol. Finalmente, el precipitado se filtró y se secó en un horno de vacío a 40 °C durante 48 horas. El producto obtenido se caracterizó por métodos físicos, espectroscópicos y térmicos.

### 5.19. Síntesis de PLA1Bz

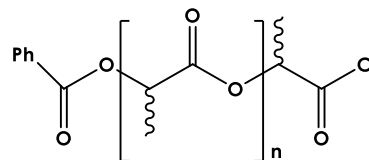
La protección de los grupos hidroxilo de PLA1 se llevó a cabo adicionando en un balón de tres bocas PLA1 (1 g) y cloroformo (20 mL). Posteriormente, se incorporaron 30 mL de tolueno y la mezcla se sometió



a calentamiento (45 °C) bajo agitación constante hasta la disolución completa. Luego, se adicionaron 0,3 mL de cloruro de benzoilo y 0,3 mL de piridina, dejando la solución en constante agitación durante 24 horas a 45 °C. Al producto crudo de reacción se agregó cloruro de metileno y extrajo con ácido clorhídrico (5 %), bicarbonato de sodio (5 %) y finalmente con agua. La fase etérea posteriormente fue secada con sulfato de sodio anhidrido y posteriormente volcada en etanol para inducir la precipitación. La mezcla se filtró y se lavó con etanol frío al 95%. El producto, PLA1Bz, se dejó a temperatura ambiente durante 24 h para luego ser secado en un horno de vacío hasta su uso posterior.

### 5.20. Síntesis de PLA1BzCl

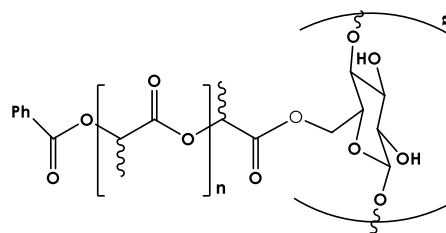
La activación de los grupos carboxilo, se llevó a cabo disolviendo en un matraz de tres cuellos PLA1Bz (3.824 g) en 60 mL de una mezcla de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y tolueno (50% v/v), a 70 °C. Luego fueron añadidos el cloruro



de tionilo (0,2 mL) y la trietilamina (TEA) (0,5 mL) y se dejó la mezcla agitando constantemente durante 3 h. El producto obtenido se denominó PLA1BzCl y se usó sin más purificación.

### 5.21. Síntesis del PLA1Bz-g-CNF

CNF (2 g) fueron suspendidas en 100 mL de agua. Posteriormente la suspensión de CNF fue intercambiada de solvente a partir de centrifugaciones (10.000 rpm) y redispersiones sucesivas (agua a acetona, y luego acetona a



tolueno, ambas cuatro veces). Luego, 0,19 g de CNF dispersadas en tolueno previamente sonicadas, fueron agregados al balón que contenía PLA1BzCl. La mezcla fue calentada a 40 °C en constante agitación durante 4 horas. Pasado el lapso, el crudo de reacción se extrajo con ácido clorhídrico (5 %), bicarbonato de sodio (5 %) y finalmente con agua. A la fase orgánica fue agregado sulfato de sodio anhidrido y posteriormente volcada en etanol para inducir la precipitación. El producto heterogéneo se filtró, lavando el sólido con etanol al 95 %. El producto aislado y purificado fue secado en un horno a vacío hasta peso constante.

### 5.2.2.Preparación de Films

Después de la purificación de los productos PLA1, PLA1Bz y PLA1Bz-g-CNF, se prepararon los nanocompuestos por evaporación de solventes “solvent casting” utilizando diclorometano como disolvente. Inicialmente, se disolvió PLA de alto peso molecular (**Tabla 5.1**) en diclorometano (12 mL) usando un agitador magnético. A continuación, era añadido el PLA1Bz-g-CNF variando su contenido de 0 a 5% basado en el peso total de PLA (**Tabla 5.1**).

**Tabla 5.1.** Composición de los nanocompuestos de PLA/PLA1Bz-g-CNF y PLA/PLA1Bz/CNF.

	%PLA	% PLA1Bz-g-CNF	%PLA1Bz/CNF
<b>1</b>	100	-	-
<b>2</b>	98.0	2.0	-
<b>3</b>	97.0	3.0	-
<b>4</b>	96.0	5.0	-
<b>5</b>	98.0	-	2.0

Posteriormente, los nanocompuestos se vertieron en capsulas de Petri, para luego ser secados completamente a 50 °C al vacío durante 48 horas. Con fines comparativos, se preparó una mezcla de PLA, PLA1Bz y CNF (PLA / PLA1Bz / CNF)

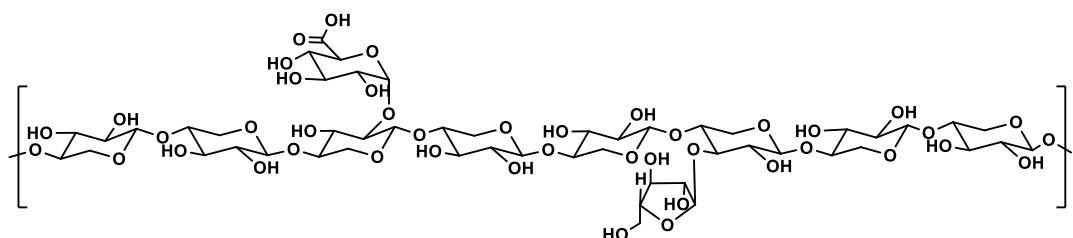


utilizando procedimientos similares. La tabla 2 muestra la composición de los diferentes materiales.

## Capítulo III: Hemicelulosas.

### 5.23.Extracción de Hemicelulosas.

Para la extracción de la hemicelulosa se tomó el filtrado obtenido luego de la extracción en medio alcalino de la celulosa.



Se ajustó el líquido filtrado a pH 6 con una solución de HCl al 0,5 M. Luego, la solución obtenida se concentró realizando una destilación al vacío hasta obtener aproximadamente un tercio de su volumen inicial. La muestra concentrada, se vertió en tres volúmenes de etanol al 95 % para inducir la precipitación de las hemicelulosas. Posteriormente, la mezcla heterogénea, fue sometida a centrifugación a 10.000 rpm a 4°C durante 20 minutos. Luego, el sólido fue lavado con etanol al 95 % y separado nuevamente centrifugándolo. Todo el líquido juntado durante la separación por centrifugado fue recolectado para luego extraer de las ligninas. Finalmente, las hemicelulosas aisladas fueron liofilizadas para posteriormente ser caracterizadas.

### 5.24.Preparación de red interpenetrada de HC

En un reactor se disolvieron 0,1 g de HC en 5 mL de una solución con NaOH al 0,2 % y se colocaron en un baño de agua a 25 °C durante 1 h con agitación constante. En la solución de HC se adicionó acrilamida (AM), persulfato de amonio (APS), *N,N*-metilenbisacrilamida (BIS) y bentonita (BT) en la proporción que se muestra en la **Tabla 5.2**. El sistema se purgó con argón durante 20 min. Finalmente, 0,1 g de TEMED se añadieron, iniciando la reacción. Después de aproximadamente 3 h el material resultante se filtró y se lavó con metanol. Luego de evaporar el disolvente a presión

reducida el sólido obtenido fue sumergido en agua durante 48 h. Pasado el tiempo, el agua remanente fue descartada para luego secar el material hidratado en una estufa al vacío a 40 °C hasta peso constante.

**Tabla 5.2.** Proporciones de material de partida para la síntesis de redes interpenetradas con y sin hemicelulosas.

Muestra	Bis (%)	BT (%)	HC (%)	Am (%)
A-BIS	5	0	0	95
HC-g-Am-BIS	5	0	10	85
Am-BIS-BT	5	10	0	85
HC-Am-5-BIS-BT	5	10	10	75
HC-Am-2.5-BIS-BT	2,5	10	10	72,5
HC-Am-1-BIS-BT	1	10	10	79
Am-1-BIS-BT	1	10	0	89

### 5.25. Ensayos de hinchamiento.

A través del método gravimétrico se realizaron experimentos de hinchamiento utilizando agua desionizada a temperatura ambiente. Los hidrogeles hinchados se retiraron de las soluciones, se limpiaron con papel de filtro y luego se pesaron lo antes posible. Las pruebas se realizaron por triplicado. La relación de hinchamiento ( $S$ ) en el tiempo ( $t$ ) se calculó como sigue **Ecuación 6**:

$$S = \frac{W_t - W_d}{W_d} \quad (\text{Ec. 6})$$

donde el término  $W_t$  es el peso en el momento  $t$  durante el proceso de hinchamiento y  $W_d$  es el peso inicial del hidrogel seco.

## 5.26. Adsorción termodinámica y estudios de cinética.

### 5.26.1. Estudios de adsorción de colorantes

Fueron preparadas soluciones de MB a 700 mg/L, Rh B a 700 mg/L y MR a 50 mg/L. Usando un espectrofotómetro Jenway 6705 fueron generadas las curvas de calibración. Las longitudes de onda usadas para los diferentes estudios fueron a: 664 nm para MD, Rh B a 554 nm y MR a 430 nm <sup>11</sup>. A través de las curvas de calibración pudieron ser medidas las capacidades de adsorción  $q_e$  (mg/g), utilizando la **Ecuación 7**:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad \text{(Ec. 7)}$$

donde  $C_o$  y  $C_e$  son las concentraciones inicial y de equilibrio de los colorantes (mg/L),  $m$  es la masa adsorbente (g) y  $V$  es el volumen de solución de MB (L).

Para identificar el modelo de adsorción, se eligió el colorante MB. Los datos experimentales de concentración de MB de las soluciones antes (soluciones entre 50-2000 mg/L) y después de la eliminación del colorante en el equilibrio se utilizaron para interpretar cuatro modelos de adsorción:

La ecuación de las isotermas de Langmuir. (**Ecuación 8**), ecuación de Freundlich (**Ecuación 9**) y la ecuación de Temkin. (**Ecuación 10**) son presentadas a continuación:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{(Ec. 8)}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{(Ec. 9)}$$

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad \text{(Ec. 10)}$$

El parámetro en Ec 7-9,  $C_e$  (mg/L) correspondiente a la concentración en el equilibrio de MB en solución,  $q_e$  (mg/g) es la cantidad de MB adsorbido en el equilibrio.

Para el caso de la isoterma de Langmuir,  $q_m$  (mg/g) se define como la capacidad máxima de adsorción de cobertura monocapa. Los valores de  $q_m$  (pendiente ( $1/q_m$ )) y  $K_L$  (corte ( $1/(q_m K_L)$ )) se pudieron estimar al graficar  $C_e/q_e$  vs  $C_e$ . Los valores de  $q_m$  y  $K_L$  se determinaron a partir de la y el del gráfico obtenido.

Para el caso del Modelo de Freundlich los parámetros ( $K_f$ ) y ( $n$ ) están relacionados con la capacidad e intensidad de adsorción.  $K_F$  y el indicador  $1/n$  se obtienen graficando  $\ln q_e$  contra  $\ln (C_e)$ .

En la isoterma de Temkin BT ( $J \cdot mol^{-1}$ ) es la constante que está controlada por la temperatura, ya que  $K_T$  (L/g) es la constante de enlace en el equilibrio. Los valores de las constantes  $B$  y  $K_T$  se obtuvieron a partir de la pendiente y el intercepto obtenidos al graficar  $q_e$  contra  $\ln C_e$ .

### 5.27. Cinética de adsorción

Los estudios cinéticos se realizaron a 25 °C y pH 7 utilizando aproximadamente 0,05 g de HC-g-Am-BIS-BT y Am-BIS-BT y 5 mL de solución MB (400 mg/L) con un tiempo de contacto de 10– 1440 minutos. Se utilizó la **Ecuación 11** para estimar la capacidad de eliminación de colorante MB y la eficiencia de eliminación (%), respectivamente

$$\text{Remoción de colorante (\%)} = \frac{100(C_o - C_e)}{C_o} \quad \text{(Ec. 11)}$$

Para determinar el mecanismo de control del proceso de adsorción, los datos cinéticos experimentales se ajustaron a través de tres modelos cinéticos, incluidas las ecuaciones (12) y (13) de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden respectivamente.

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - K_1 t \quad (\text{Ec. 12})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Ec. 13})$$

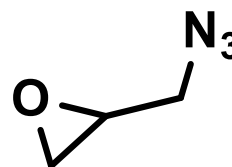
donde  $q_t$  (mg/g) es la capacidad de adsorción en el tiempo  $t$  (min), y  $K_1$  (1/min) y  $K_2$  (g/mg.min) son las constantes de velocidad de los modelos PFO y PSO, respectivamente.

### 5.28. Estudios de reutilización

La reutilización de HC-g-Am-BIS-BT se estudió mediante cinco ciclos de adsorción/desorción. Se usó una muestra (0,1 g) para absorber 400 mg/l de MB. Las pruebas se repitieron usando la misma muestra. Después del equilibrio de adsorción entre MB y HC-g-Am-BIS-BT, las muestras se separaron por filtración y las muestras se secaron por completo. Luego, en la desorción, el hidrogel se lavó usando una solución acuosa destilada y HCl (0.1 M). Después de un lavado posterior, el material se reutilizó nuevamente para otro proceso de adsorción.

### 5.29. Preparación del 1-azido-2,3-epoxipropano.

La síntesis de 1-azido-2,3-epoxipropano se realizó a partir de epíclorhidrina. La reacción de apertura del anillo del epóxido con el ion azida se realizó a partir de modificaciones de acuerdo a métodos ligeramente modificados encontrado en la

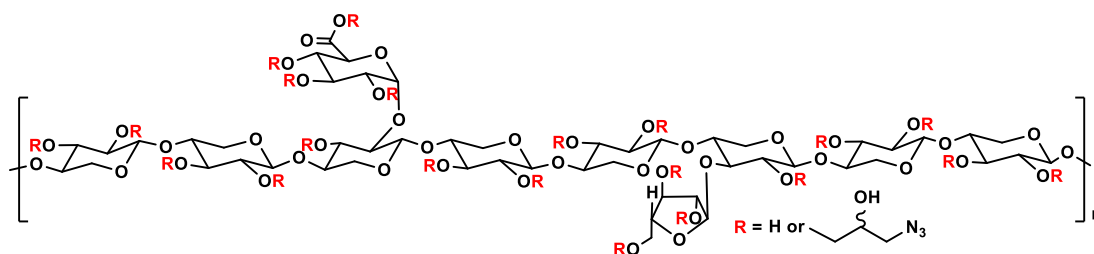


bibliografía 12,13. Fueron mezclados, isopropanol (35,0 mL) y ácido acético (1,1 mL, 19,2 mmol) con una solución de  $\text{NaN}_3$  (1,2415 g, 19,2 mmol) en 25,0 mL de agua. A continuación, se añadió epíclorhidrina (1,0 mL, 12,8 mmol) con agitación, dejando el desarrollo de la reacción durante 24 horas con agitación constante a 35 °C. Luego, para eliminar el exceso de iones azida, se añadió una solución de  $\text{NaNO}_2$  (1,8 mL, 6,5 mmol), seguido de la adición gota a gota de  $\text{HNO}_3$  (0,9 mL, 13,0 mmol). La solución obtenida de 1-azido-3-cloropropanol (confirmado por análisis de RMN  $^1\text{H}$ ) se almacenó en la oscuridad a temperatura ambiente y se usó sin purificación adicional.

Para la conversión de 1-azido-3-cloropropanol a 1-azido-2,3-epoxipropano se añadió antes de su uso 1 ml de NaOH 5 M por cada 7,9 ml del 1-azido-3-cloropropanol preparado y se agitó a 25 °C. durante 10 min. El epóxido obtenido se usó inmediatamente para la funcionalización con azida de hemicelulosas.

### 5.30. Introducción de grupos azida a la columna vertebral de las hemicelulosas.

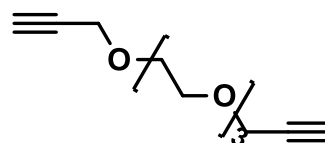
A una solución acuosa de hemicelulosas (0,500 g en 10,0 mL de agua), se le añadió una solución de 1,00 mL de NaOH 5 M, sometiendo a agitando durante 30 min a 45 °C. Luego, se añadió la solución con 1-azido-2,3-epoxipropano a la solución que contenía hemicelulosa, agitando constantemente a 45 °C durante 24 h.



Culminado el tiempo de agitación la mezcla fue llevada a pH 6,0 usando HCl al 5,0 M. El solvente remanente en el crudo de reacción fue evaporado a presión reducida dejando en el balón un tercio de su volumen inicial. El producto resultante fue volcado en tres volúmenes de etanol al 95% y centrifugado. El solvente fue decantado y el sólido fue lavando, usando etanol al 70%. El producto obtenido fue liofilizado, obteniendo como resultado un sólido color marrón. La reacción tuvo un rendimiento del 92,3%.

### 5.31. Síntesis del bis-*O*-propargil-tri(etilenglicol)

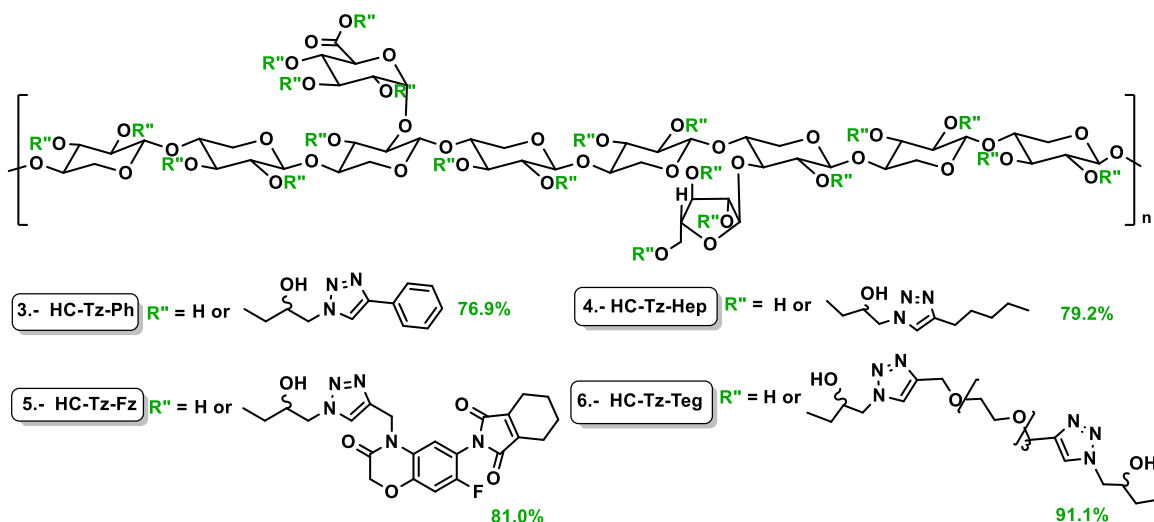
La síntesis se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito por Yahui Feng et al. (2011). Brevemente, una mezcla de NaH (0,30 g; 3,0 equiv.) y tri(etilenglicol) (0,60 g; 4,0 mmol) en THF seco (10 ml), se añadieron 6,0 equivalentes de bromuro de propargilo. La reacción se agitó durante 48 horas a 25 °C. Pasado el tiempo, el solvente se evaporó y el producto se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. El crudo



se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (EtOAc:ciclohexano)(1:9) obteniendo un líquido amarillo 0,77 g (96,0 %) <sup>14</sup>. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 22 °C): δ = 4,20 (d, *J* = 2,4 Hz, 4 H, α-CH<sub>2</sub>), 3,72–3,67 (m, 12 H, -OCH<sub>2</sub>), 2,42 (t, *J* = 3,0 Hz, 2 H, -C≡CH) ppm.

### 5.32. Cicloadición 1,3-dipolar entre HC-N<sub>3</sub> y alquinos terminales.

Se disolvieron 0,10 g de HC-N<sub>3</sub> y un exceso del alquino (10,1 mmol) (heptino, fenilacetileno, *bis-O*-propargyl-tri(ethylene glycol) y Flumioxazin) en 5 mL de una solución de NaOH (2%): *tert*-butanol en proporción (1:1). En la reacción con flumioxazin (Fz), en lugar de *tert*-butanol, se usó THF en la misma proporción. Después de la disolución completa, se añadieron sucesivamente CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (8,00 mg; 0,035 mmol), ácido ascórbico (20 mg; 0,11 mmol) y NaHCO<sub>3</sub> (13 mg; 0,15 mmol) en atmósfera de nitrógeno.



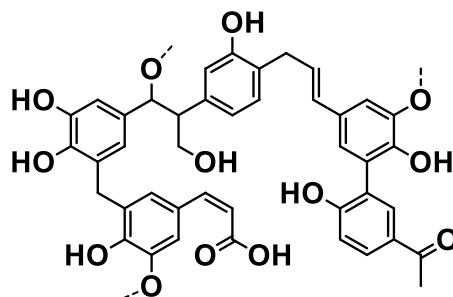
La mezcla de reacción se calentó a 40 °C durante 48 h. El precipitado sólido se filtró y se lavó con tres volúmenes de etanol (95%). Finalmente, el producto se secó al vacío a 40 °C durante 48 h. Los sólidos obtenidos tuvieron rendimientos desde 76-91%.



## Capítulo IV: Ligninas

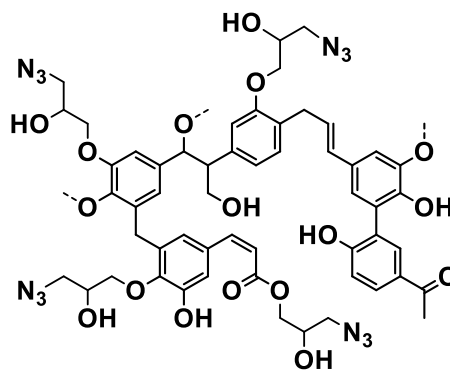
### 5.33. Extracción de ligninas

Fueron concentradas a un tercio de su volumen inicial los líquidos recolectados durante la separación de las hemicelulosas por centrifugado. Luego se ajustó el líquido obtenido a pH 2 con una solución de HCl al 0,5 M. La muestra concentrada, se vertió en tres volúmenes de etanol al 95 % para inducir la precipitación de las ligninas. Posteriormente, la mezcla heterogénea, fue sometida a centrifugación a 10.000 rpm a 4°C durante 20 minutos. Luego, el sólido fue lavado con etanol al 95 % y separado nuevamente centrifugándolo. Las ligninas aisladas fueron finalmente liofilizadas para su posterior caracterización.



### 5.34. Introducción de grupos azida a la lignina.

A una solución acuosa de lignina (0,500 g en 10,0 mL de agua), se le añadió una solución de 1,00 mL de NaOH 5 M, sometiendo a agitación durante 30 min a 45 °C. Luego, se añadió la solución con 1-azido-2,3-epoxipropano a la mezcla, agitando constantemente a 45 °C durante 24 h. Culminado el tiempo de agitación la mezcla fue llevada a pH 2 usando HCl al 5,0 M. El precipitado formado fue separado filtrando al vacío, realizando lavados continuos con agua destilada. El sólido marrón fue secado al vacío a 40 °C hasta peso constante. La reacción tuvo un rendimiento del 88,9 %.

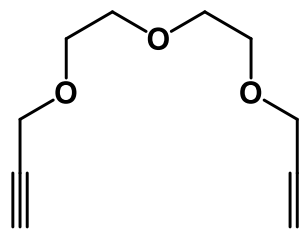


### 5.35. Procedimiento General para la síntesis de alquinos terminales

La síntesis se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento descrito por Peter Jervis et al <sup>15</sup>. Brevemente, en atmosfera inerte, un balón en un baño 0 °C y con agitación constante fue añadido NaH a una solución con el alcohol en DMF anhidro. Posteriormente, fue agregado una punta de espátula de Bu<sub>4</sub>NI y bromuro de propargilo (solución al 80 % p/p en tolueno). Luego de que la mezcla llegara a temperatura ambiente, fue dejada en agitación durante la noche. Posteriormente, se destiló el solvente al vacío, extrayendo luego el producto CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. El crudo se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice usando una mezcla (acetona:ciclohexano)(1:9).

### 5.36. Síntesis Bis-*O*-propargil-di(etilenglicol) (DEG).

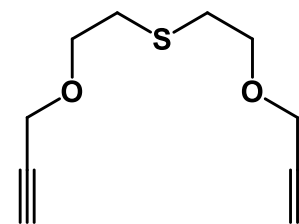
Se usaron 3 equivalentes de NaH y bromuro de propargilo por equivalente de dietilenglicol. Luego de la purificación mediante cromatografía de columna y posterior concentrado a partir de destilación al vacío se obtuvo un líquido denso color amarillo. Rendimiento: 65 %.



FT-IR  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 2866, 2114, 1443, 1349m, 1288, 1136, 1094, 1033, 918. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2,41 (t, 2H, J 2.4 Hz), 3,53 (stack, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4,12 (d, 4H, J 2.4 Hz)

### 5.37. Síntesis del 4,10-dioxo-7-tiotrideca-1,12-diino (DTG).

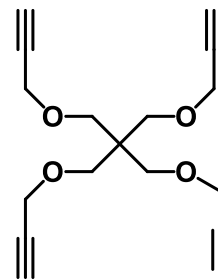
Se usaron 3 equivalentes de NaH y bromuro de propargilo por equivalente de 2,2-tiobisietanol. Luego de la etapa de purificación mediante la cromatografía de columna y posterior concentración mediante la destilación en vacío se obtuvo un líquido denso color amarillo. Rendimiento: 78 %.



FT-IR  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3289, 2922, 2857, 2116, 1443, 1096 cm<sup>-1</sup>. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2,43 (t, J = 2,4 Hz, 2 H), 2,76 (t, J = 6,6 Hz, 4 H), 3,67 (t, J = 6. Hz, 4 H), 4,18 (d, J = 2.4 Hz, 4 H).

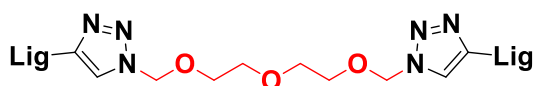
### 5.38. Síntesis del tetrakis(propiniloximetil)metano (PETR).

Fue usado 1 equivalente de pentaeritritol, 5 equivalentes de NaH y bromuro de propargilo. Luego de su separación mediante la cromatografía de columna y posterior concentrado a partir de destilación a presión reducida se obtuvo un líquido denso color amarillo. Rendimiento: 60 %. FT-IR  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3278, 2920, 2888, 2117, 1471, 1437, 1357, 1087. RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,41 (s, 4 H), 3,53 (s, 8 H), 4,19 (s, 8 H).

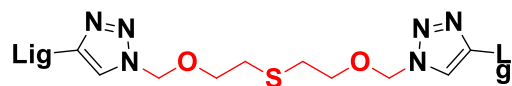


### 5.39. Cicloadición 1,3-dipolar entre Lig- $\text{N}_3$ y alquinos terminales

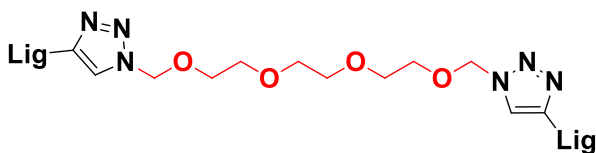
Fueron disueltos 0,10 g de Lig- $\text{N}_3$  y un exceso del alquino (10,1 mmol) (Bis-O-propargil-di(etilenglicol), *bis*-O-propargil-tri(etilenglicol), 4,10-dioxo-7-tiotrideca-1,12-diino, tetrakis(propiniloximetil)metano) en 5 mL de una solución de NaOH (2%): THF en proporción (1:1). Después de la disolución completa, se añadieron sucesivamente  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (8,00 mg; 0,035 mmol), ácido ascórbico (20 mg; 0,11 mmol) y  $\text{NaHCO}_3$  (13 mg; 0,15 mmol) en atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, la reacción se llevó a cabo con agitación constante durante 48 h a 40 °C. Culminado el tiempo, se indujo la precipitación del producto llevando la solución a pH 2 adicionando poco a poco gotas de HCl 5 M. El sólido obtenido fue filtrado, lavado y secado en una estufa al vacío hasta peso constante.



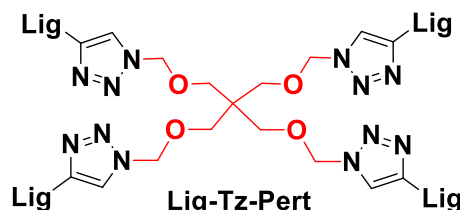
Lig-Tz-Deg  
73 %



Lig-Tz-Dtg  
65 %



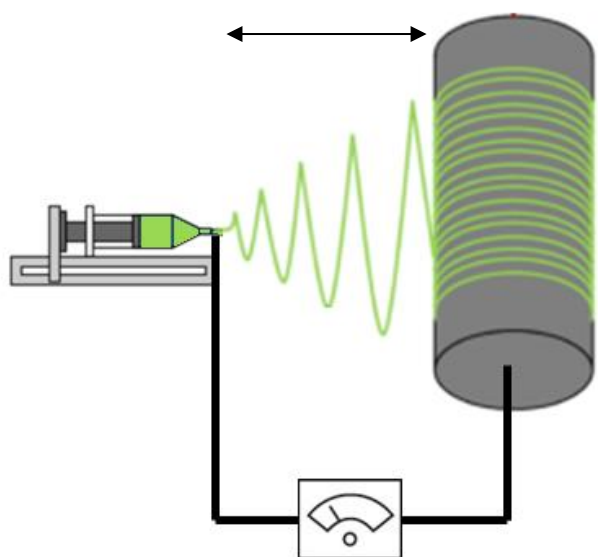
Lig-Tz-Teg  
87 %



Lig-Tz-Pert  
79 %

#### 5.40. Generación de mallas de nanoestructuradas

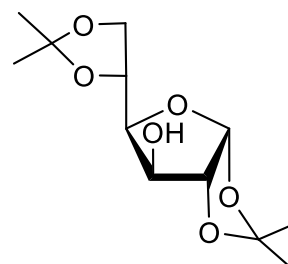
En primer lugar, se prepararon soluciones madre de PVA (12 % p/p) disolviendo PVA en polvo y lignina o lignina modificada (2 % p/p con respecto al PVA) en agua destilada a 80 °C durante 1 h bajo agitación magnética constante. Para el proceso de electroestirado (**Figura 5.1**), fueron usadas las condiciones establecidas en estudios realizados por el grupo de la Dra Silvia Goyanes <sup>16,17</sup>. Fue usada 30 kV, con una separación entre el inyector y el recolector de 15 cm. Las mallas obtenidas fueron curadas térmicamente a 195 °C durante 5 min.



**Figura 5.1.** Representación esquemática de un equipo de electroestirado.

#### 5.41. 1,2,5,6-di-isopropilidén- $\alpha$ -D-glucofuranosa (DIP).

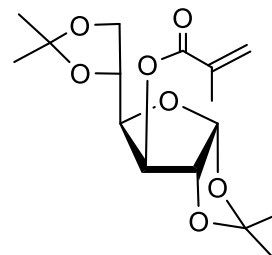
Se disolvieron (10 g; 55,5 mmol) de D-glucosa anhidra en 0,2 L de acetona. La mezcla se agitó vigorosamente en un baño de agua con hielo. Se añadió gota a gota  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (8,4 mL). Una vez finalizado el agregado se dejó reaccionar durante 6 horas a temperatura ambiente. Después pasado el lapso, la solución se enfrió a 0 ° C y posteriormente se adiciono una solución



acuosa de hidróxido de sodio (12 g disueltos en 15 mL de agua). Se añadió una pequeña cantidad de bicarbonato de sodio hasta neutralidad. Después de agitar durante la noche, la solución se filtró y el disolvente se eliminó a presión reducida. El sólido se disolvió en 100 ml de diclorometano y la solución se lavó con 100 ml de agua. La fase acuosa se extrajo luego tres veces con 100 mL de diclorometano. Las capas orgánicas se juntaron y luego se concentraron a presión reducida. La recrystalización en ciclohexano dio 7,63 g de cristales blancos (52,87% de rendimiento), P.f.= 110 °C consistente con los datos bibliográficos.

#### 5.42. Síntesis del 3-O-metacrililoil-1,2:5,6-di-O-isopropiliden- $\alpha$ -D-glucofuranosa (MD).

**Técnica 1:** Se preparó el cloruro de ácido, sometiendo a agitación constante en un baño de agua-hielo una mezcla que contenía 166 mg de ácido metacrílico, 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhídrido y 1 mL de cloruro de tionilo. Posteriormente se dejó la mezcla agitando durante 2 horas



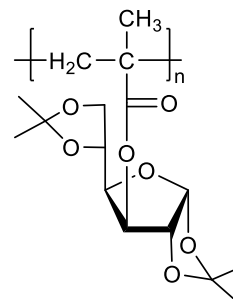
a 25 °C en atmosfera inerte. Culminado el tiempo de reacción, se elimina el HCl producido en la reacción, burbujeando al producto de reacción con nitrógeno. Luego de ello, y sin purificación intermedia, se adicionó lentamente el cloruro de metacrililo a una solución que contenía (0,4108 g; 1,58 mmol) 1,2,5,6-di-isopropilidén- $\alpha$ -D-glucofuranosa y trietilamina 0,500 mL en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco (5 mL) a 0 °C con agitación constante. Luego, la mezcla se agitó a 25°C durante 4 h. Culminado el tiempo, la reacción se dio por finalizada por agregado de  $\text{H}_2\text{O}$ , realizando extracciones con  $\text{NaHCO}_3$  5%, HCl 5%. Las fase orgánicas se evaporaron y el residuo se purificó por cromatografía en columna de silica gel utilizando como eluyente una mezcla de ciclohexano:acetato de etilo (90:10). Se obtuvieron 0,2502 g de producto con un rendimiento del 48,28 %.

**Técnica 2:** A una solución de 1,2:5,6-di-O-isopropiliden-D-glucofuranosa (0,50 g, 0,47 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (9,3 mL) se añadieron ácido metacrílico (43 mg, 0,50 mmol), DCC (97 mg, 0,47 mmol) y DMAP (62 mg, 0,50 mmol) a 25 °C. Después de agitar durante

2 h a 25 °C, la finalización de la reacción se confirmó por CCD (ciclohexano/acetona 7:3) que reveló una mancha principal ( $R_f$  0,50). La mezcla de reacción se colocó rápidamente en un baño a -5 °C durante 30 min. El precipitado se filtró y la solución se disolvió en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 ml) y la solución se lavó con HCl,  $\text{NaHCO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . La capa orgánica se secó con  $\text{MgSO}_4$ , se filtró y concentró. El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice. (9:1 ciclohexano/Acetona  $\rightarrow$  8:2) obteniendo como resultado un líquido incoloro (0.3546 mg, 56,25 %).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  6.12 (s, 1H,  $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 5.89 (d,  $J$  = 6,0 Hz, 1H), 5.63 (t,  $J$  = 3,0 Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{AC}$ , E form H), 5.30, 4.54, 4.25, 4.05 (7 H, fracción del azúcar), 1.96 (s, 3 H), 1.60–1.30 (m, 12 H, 4  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 27 °C)  $\delta$  165,9, 135,8, 126,5, 112,3, 109,3, 105,1, 83,3, 79,9, 75,5, 72,5, 67,3, 26,8, 26,7, 26,2, 26,2, 25,2, 18,3.

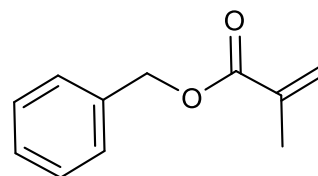
#### 4.43. Síntesis de poli(3-O-metilcrioil-1,2:5,6-di-O-isopropiliden- $\alpha$ -D-glucofuranosa) (PMD).

PMB fue obtenida a través de una polimerización convencional vía radical libre usando peróxido de benzoilo (PBz) (al 0,2% basado en el total del peso del monómero) como iniciador en 1 mL de tolueno a 80 °C bajo atmósfera inerte en un tubo Schlenk durante 48 h. El polímero resultante fue purificado precipitado en metanol, eliminando la presencia de monómero residual. El homopolímero fue filtrado y secado al vacío a 40 °C hasta peso constante obteniendo un rendimiento del 70,04%. El producto de reacción es un polvo de color blanco <sup>18</sup>.



#### 4.44. Síntesis del metacrilato de benzoílo (MB).

**Técnica 1.** En un balón fondo redondo se mezclaron ácido metacrílico (39 mg, 0,50 mmol), DCC (97 mg, 0,49 mmol), DMAP (62 mg, 0,50 mmol) y alcohol bencílico (0,5 g, 0,46 mmol) con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 ml). La mezcla



de reacción se agitó a 45 °C en un baño de agua durante 2 h. Finalizada la misma, la

reacción fue confirmada por CCD (ciclohexano/acetona 7:3) que reveló una mancha principal ( $R_f$  0,55). El crudo de reacción fue puesto en un baño a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 30 min. El producto se filtró, disolviéndolo posteriormente en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 ml) para luego realizar extracciones con HCl,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . La capa orgánica se secó con  $\text{MgSO}_4$ , se filtró y concentró. El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice. (9:1 ciclohexano/Acetona) obteniendo como resultado un líquido incoloro (42 mg, 52 %).

**Técnica 2:** En un tubo de microondas fueron mezclados el ácido metacrílico y el alcohol bencílico con 50 mg del catalizador soportado en sílice. Posteriormente la reacción se llevó a cabo en el equipo de microondas a las condiciones mostradas en la **Tabla 5.3**.

**Tabla 5.3.** Condiciones de reacción vía microondas para MB.

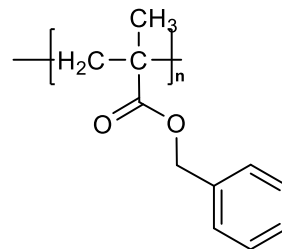
Ácido metacrílico	Alcohol bencilico	Catalizador (mg)	tiempo (min)	temperatura (°C)	Cat (%)	Observación	
0,5 mmol	0,5 mmol	50	20	120	50	Se descompuso	
			20	120	20	Se descompuso	
			20	100	50	Se descompuso	
			20	90	50	Se descompuso	
			20	80	50	Rendimientos cercanos al 76 %	
1	0,5		40	80	50		
0,5	0,5		40	80	40		
			40	80	20		

El producto obtenido fue solubilizado en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y posteriormente filtrado. El producto filtrado fue concentrado usando el rotavap.

**MB** presento las siguientes señales en los espectros RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$ : RMN- $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  7.38-7.15 (m, 5H, Ph), 6.06 (s, 1H, COCCH), 5.49 (t,  $J = 3.0$  Hz, 1H, COCCH), 5.09 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.97 (s, 3H, CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta$  167,25, 136,24, 136,13, 128,54, 128.13, 128,01, 125.81, 66.39, 29,71, 18,35.

#### 4.45. Síntesis del poli(bencilmetacrilato) (PMB).

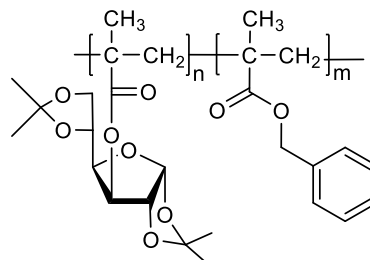
MB y BzO (0,2%, basado en el peso total del monómero) fueron disueltos en tolueno en un tubo Schlenk. La solución fue burbujeada con argón durante 10 min. El tubo se selló y se sumergió en un baño de agua precalentado a 60 °C. Después de 48 horas, la mezcla de reacción se diluyó con tolueno y se precipitó tres veces con metanol y se secó al vacío a 40 °C durante 24 h para obtener un polvo blanco de PMB con un rendimiento del 89,53 %. El homopolímero se caracterizó utilizando varios métodos espectroscópicos y térmicos.



#### 4.46. Copolimerización del 3-O-metacrioil-1,2:5,6-di-O-isopropiliden-D-glucofuranosa y metacrilato de bencilo P(MD:MB).

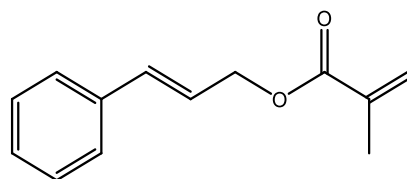
Para la copolimerización fueron usados MD y MB como monómeros. La reacción fue llevada en 1,4-dioxano usando AIBN (0,2 %, basado en el peso total de los monómeros) como iniciador. En un tubo Schlenk se realizaron las copolimerizaciones variando

(MD:MC) en proporciones (7:3, 5:5, 3:7). Posteriormente, las soluciones fueron burbujeadas con Argón durante 10 min. Luego, la mezcla fue incubada en un baño de aceite termostático a 60 °C durante 48 horas. Finalizado el tiempo de reacción el crudo se diluyó con THF y se precipitó tres veces con agua. El sólido resultante se filtró y secó en una estufa al vacío a 40 °C durante 24 h obteniendo un sólido blanco con un rendimiento (75,23%; 88,49%; 76,01%).



#### 4.47. Síntesis del metacrilato de cinamilo.

**Técnica 1:** Fue disuelto (0,34 g, 4,0 mmol) de ácido metacrílico en diclorometano anhidro CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL). Posteriormente se adicionó una mezcla con dicitlohexilcarbodimida (DCC) (0,74 g, 3,7 mmol) y



4-dimetilaminopiridina (DMAP) (0,45 g, 3,7 mmol) en 5 mL de diclorometano anhidro



a 25 °C en constante agitación durante 30 min. Culminado este tiempo se añadió el alcohol cinámico (0,5000 g, 1,92 mmol) disuelto en 4 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, agitando constantemente agitó por 2 h a 45 °C, hasta conversión total del compuesto de partida (R<sub>f</sub> 0,70, ciclohexano:acetona 7:3). La mezcla de reacción se llevó a un baño de hielo/sal durante 30 minutos y posteriormente fue filtrado. El producto filtrado se diluyó con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) y se lavó sucesivamente con solución de HCl al 5%, una solución saturada (s.s.) de NaHCO<sub>3</sub>, y agua. La solución se secó con MgSO<sub>4</sub>, se filtró y se concentró. El producto se purificó por columna de sílica gel con ciclohexano para luego ser eluido usando una mezcla (98:2) ciclohexano:acetona, obteniéndose el éster correspondiente como un líquido incoloro. Rendimiento 49 %.

**Técnica 2:** En un tubo de microondas fueron mezclados el ácido metacrílico y el alcohol bencílico con 50 mg del catalizador soportado en sílice. Posteriormente la reacción se llevó a cabo en el equipo de microondas a las condiciones mostradas en la **Tabla 5.4**.

**Tabla 5.4.** Condiciones de reacción via microondas para MC.

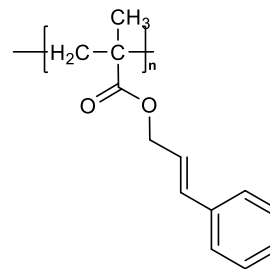
Ácido metacrílico	Alcohol bencílico	Catalizador (mg)	tiempo (min)	temperatura (°C)	Cat (%)	Observación
0,5 mmol	0,5 mmol	50	20	120	50	Se descompuso
0,5	0,5	50	40	80	20	Reacción incompleta
			40	100	20	R=59,22 %

El producto obtenido fue solubilizado en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y posteriormente filtrado. El producto filtrado fue concentrado usando el rotavap.

**MC** presento las siguientes señales en los espectros RMN de <sup>13</sup>C y <sup>1</sup>H: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2,01 (s ancha, 3H), 4,84 (d ancha, *J*=6 Hz, 2H), 5,61 (t, *J*= 1,08, 1H), 6,20 (s ancha, 1 H), 6,36 (dt, *J*=15; 6 Hz, 1H), 6,71 (d, *J*=15 Hz, 1H), 7,45-7,26 (m, 5); <sup>13</sup>C NMR: 51,85, 117,94, 128,21, 129,03, 130,44, 134,53, 145, 02, 167,59.

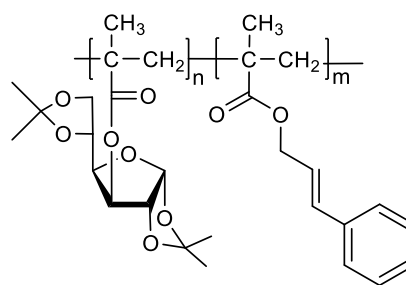
#### 4.48. Síntesis del polimetacrilato de cinamilo (PMC)

En un tubo Schlenk fueron disueltos en tolueno MC y BzO (0,2%, basado en el peso total del monómero). Posteriormente la solución fue burbujeada con argón durante 10 min. El tubo se selló y se sumergió en un baño de agua precalentado a 60 °C. Luego de 48 horas de reacción la mezcla se diluyó con tolueno y se precipitó tres veces con metanol. El sólido se filtró y se secó al vacío a 40 °C durante 24 h para obtener un polvo blanco de PMC con un rendimiento del 69,0 %. El homopolímero fue caracterizado mediante técnicas espectroscópicas y térmicas.



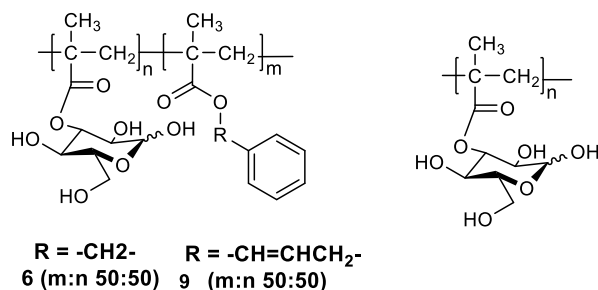
#### 4.49. Copolimerización del 3-*O*-metacrioíl-1,2:5,6-di-*O*-isopropiliden-D-glucofuranosa y metacrilato de cinamilo P(MD:MC).

Para el estudio de la copolimerización del 3-MDP-Glu con el MC, un conjunto de experimentos fue llevado a cabo variaciones en la proporción de monómeros (MD:MC) (7:3, 5:5, 3:7) en el sistema. Los monómeros fueron disueltos en 1,4-dioxano en un tubo Schlenk. Posteriormente, a la mezcla fue adicionada AIBN al 0,2% (basado el total de la sumatoria de las masas de monómeros) como iniciador. La mezcla se agito durante 48 h a 60 °C en atmosfera inerte. Culminado el tiempo de reacción, se purifico el polímero sometiendo a precipitación en agua. El sólido fue posteriormente filtrado y secado al vacío a 40 °C hasta peso constante. El rendimiento de la reacción para (MD:MC) (7:3, 5:5, 3:7) fue de (60,3 %: 66,3 %: 61.4 %).



#### 4.50. Desprotección de PMD,

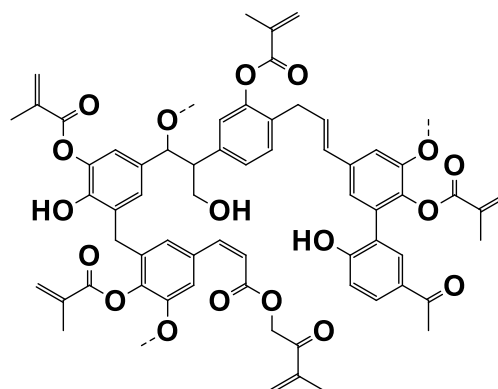
**P(MD,MB) y P(MD,MC).** Se realizó la desprotección de los isopropiliden mediante el procedimiento publicado por Weijun et al con ligeras modificaciones<sup>19</sup>. En un balón fueron



adicionados 0,1 g de polímero (PMD, P(MD:MB) o P(MD:MC)), posteriormente fueron disueltos en 20 mL de una solución de ácido fórmico 90 %. La reacción se dejó en agitación a 40 °C durante 48 h. Posteriormente, se añadieron 8 mL de agua destilada al medio de reacción y se continuó agitando durante otras 3 h. El producto obtenido se concentró con una bomba de vacío y finalmente se obtuvo el sólido amarillo.

#### 4.51. Esterificación de Lignina (Lig-g-Met)

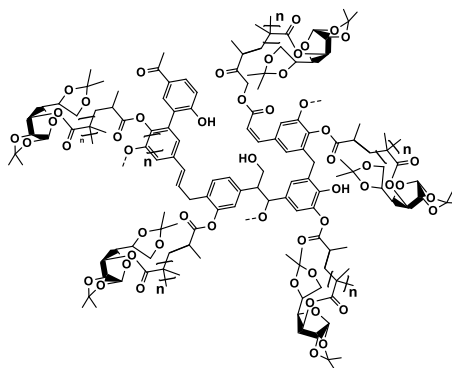
La lignina se modificó para obtener grupos terminales alqueno tal como lo reportó Hailing et al<sup>20</sup>. En un balón fondo redondo fueron disueltos 0.1 g de lignina y 0.28 g en 10 mL de DMF. La mezcla fue sometida a calentamiento a 45 °C en constante agitación en atmosfera inerte durante 30 min. Culminado el tiempo se adicionaron 0,16 g de DMAP y 0,3 de



ácido metacrílico disueltos cada uno en 4 mL de DMF. Posteriormente, la reacción se dejó durante 48 h a matraz con agitación constante a 45 °C. El producto se concentró usando la destilación al vacío para luego precipitar el compuesto sintetizado con HCl 5 M. El sólido obtenido fue filtrado y secado al vacío a 70 °C durante 2 h. Posteriormente, el polvo marrón se disolvió en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se precipitó en hexano, y se secó en el horno de vacío a 70 °C durante la noche. El producto fue caracterizado mediante técnicas térmicas y espectroscópicas. Rendimiento 45 % m/m.

#### 4.52. Grafting del Lig-g-Met con MD.

Para la reacción de copolimerización entre Lig-g-Met y MD, se disolvieron en un tubo Schlenk, 0,1 g del derivado de la lignina (Lig-g-Met) y 0,2 g de MD. La reacción fue llevada en DMF usando AIBN (0,2 %, basado en el peso total de los monómeros) como iniciador. Luego, se procedió a burbujear la solución con Argón durante 10 min. Posteriormente, la mezcla fue incubada en un baño de aceite termostático a 60 °C durante 48 horas. Finalizado el tiempo de reacción el crudo se diluyó con DMF y se precipitó llevando la solución a pH 2. El sólido resultante se filtró y secó en una estufa al vacío a 40 °C durante 24 h obteniendo un sólido blanco con un rendimiento de 43 %.



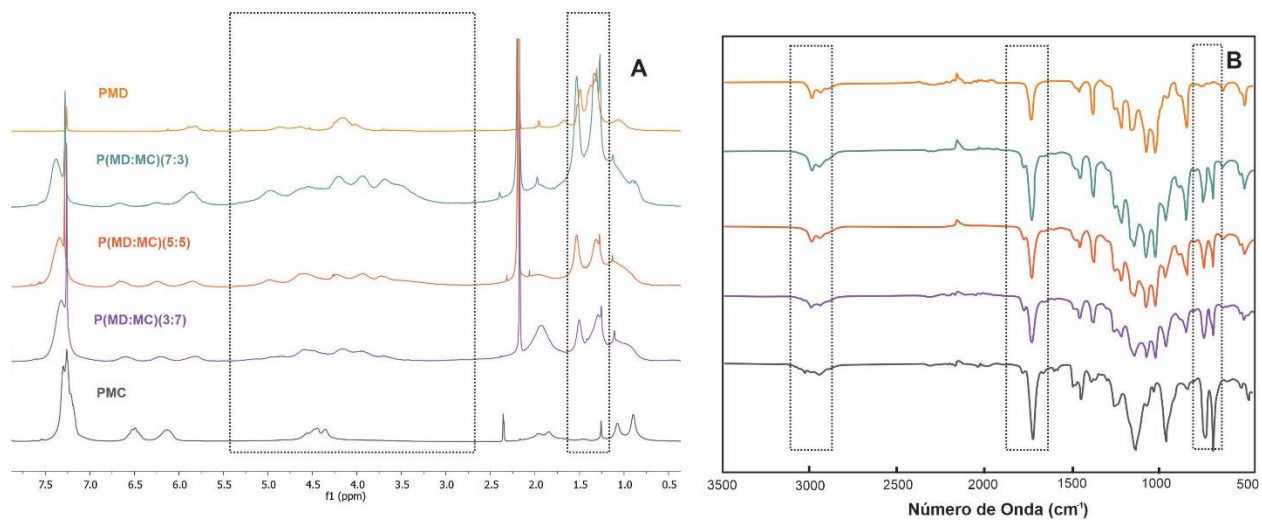
## Referencias

- 1 E. Quero, A. J. Müller, F. Signori, M. B. Coltelli and S. Bronco, *Macromol. Chem. Phys.*, 2012, **213**, 36–48.
- 2 K. Abe, S. Iwamoto and H. Yano, *Biomacromolecules*, 2007, **8**, 3276–3278.
- 3 M. Li, L. J. Wang, D. Li, Y. L. Cheng and B. Adhikari, *Carbohydr. Polym.*, 2014, **102**, 136–143.
- 4 P. Lu and Y. Lo Hsieh, *Carbohydr. Polym.*, 2012, **87**, 564–573.
- 5 R. C. Sun, J. Tomkinson, Y. X. Wang and B. Xiao, *Polymer (Guildf)*., 2014, **41**, 2647–2656.
- 6 Tappi, *T222 Om-02*, 2011, 1–7.
- 7 O. Nechyporchuk, M. N. Belgacem and J. Bras, *Ind. Crops Prod.*, 2016, **93**, 2–25.
- 8 S. Saini, Ç. Yücel Falco, M. N. Belgacem and J. Bras, *Carbohydr. Polym.*, 2016, **135**, 239–247.
- 9 T. Minh, H. Hoa and P. Ngoc, *Radiat. Phys. Chem.*, 2013, **83**, 105–110.
- 10 K. Fukushima, Y. Furuhashi, K. Sogo, S. Miura and Y. Kimura, *Macromol. Biosci.*, 2005, **5**, 21–29.
- 11 K. C. Bedin, A. C. Martins, A. L. Cazetta, O. Pezoti and V. C. Almeida, *Chem. Eng. J.*, 2016, **286**, 476–484.
- 12 F. Fringuelli, O. Piermatti, F. Pizzo and L. Vaccaro, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 6094–6096.
- 13 N. Pahimanolis, A. Sorvari, N. D. Luong and J. Seppälä, *Carbohydr. Polym.*, 2014, **102**, 637–644.
- 14 Y. Feng, J. Li, L. Jiang, Z. Gao, W. Huang, F. Jiang, N. Luo, S. Han, R. Zeng and D. Yang, *European J. Org. Chem.*, 2011, 562–568.
- 15 P. J. Jervis, M. Moulis, J. P. Jukes, H. Ghadbane, L. R. Cox, V. Cerundolo and G. S. Besra, *Carbohydr. Res.*, 2012, **356**, 152–162.
- 16 S. Estevez-Areco, L. Guz, R. Candal and S. Goyanes, *J. Polym. Environ.*, 2022, **30**, 2812–2823.
- 17 A. Vergara-rubio, P. Rivas-rojas, A. Fern and A. Larra, *J. Environ. Chem. Eng.*, , DOI:10.1016/j.jece.2020.104664.
- 18 Z. Chen, H. Bao and J. Liu, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2001, **39**, 3726–3732.
- 19 W. Ye, S. Wells and J. M. Desimone, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2001, **39**, 3841–3849.
- 20 H. Liu, N. Mohsin, S. Kim and H. Chung, *J. Polym. Sci.*, , DOI:10.1002/pola.29483.

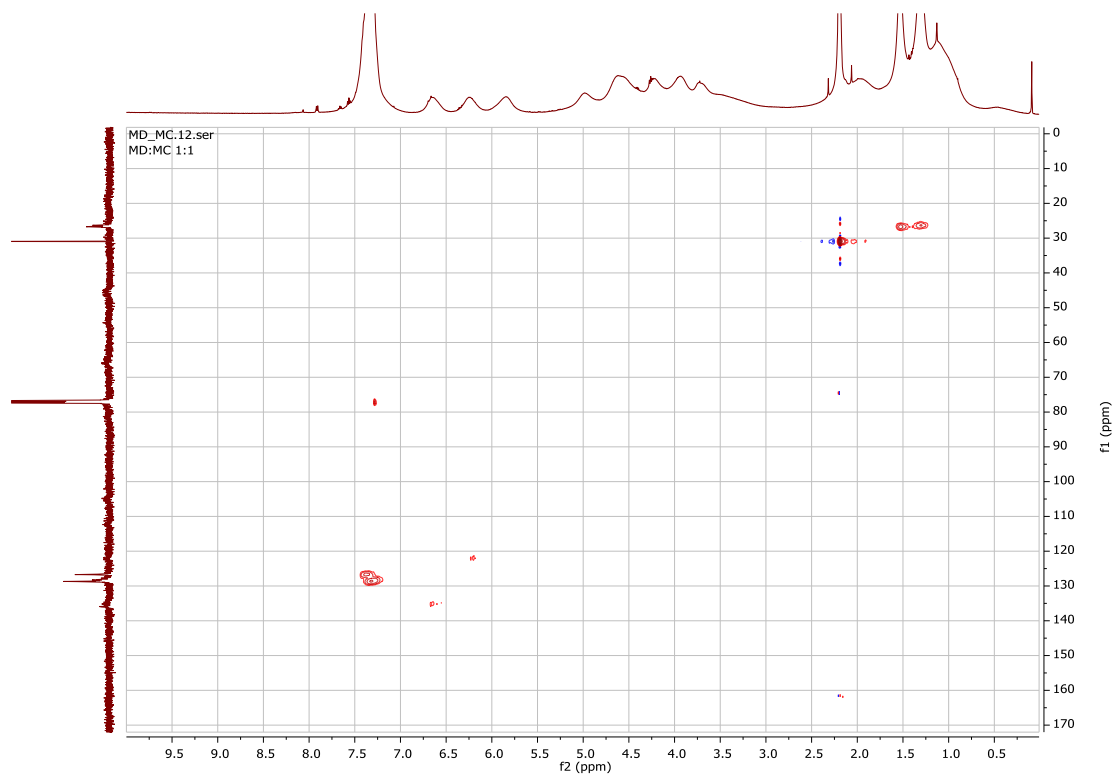
---

A N E X O S

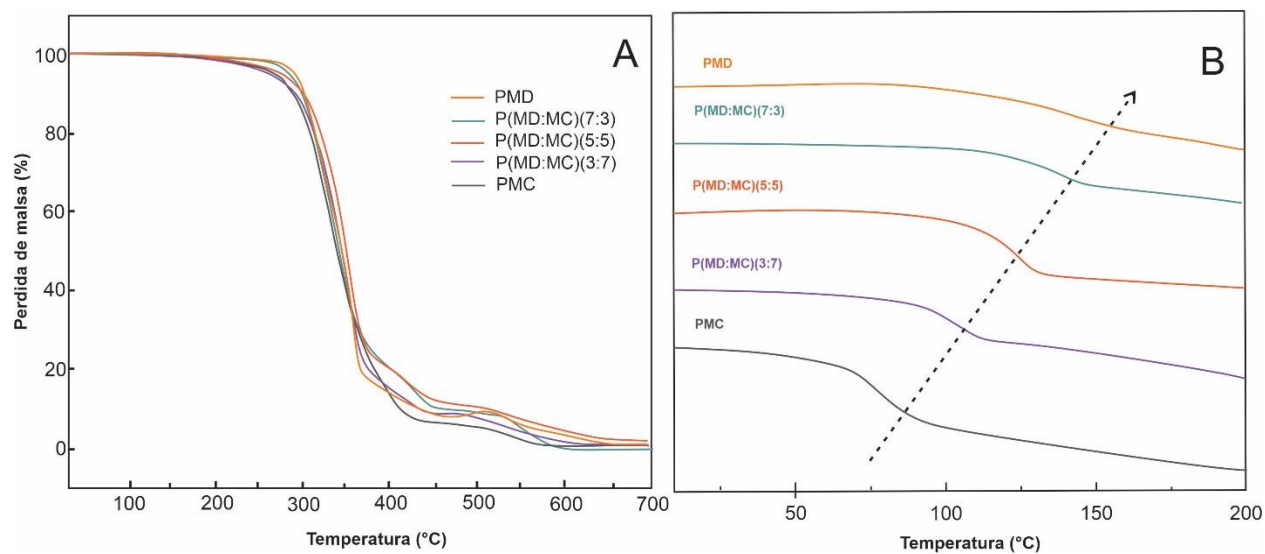
---



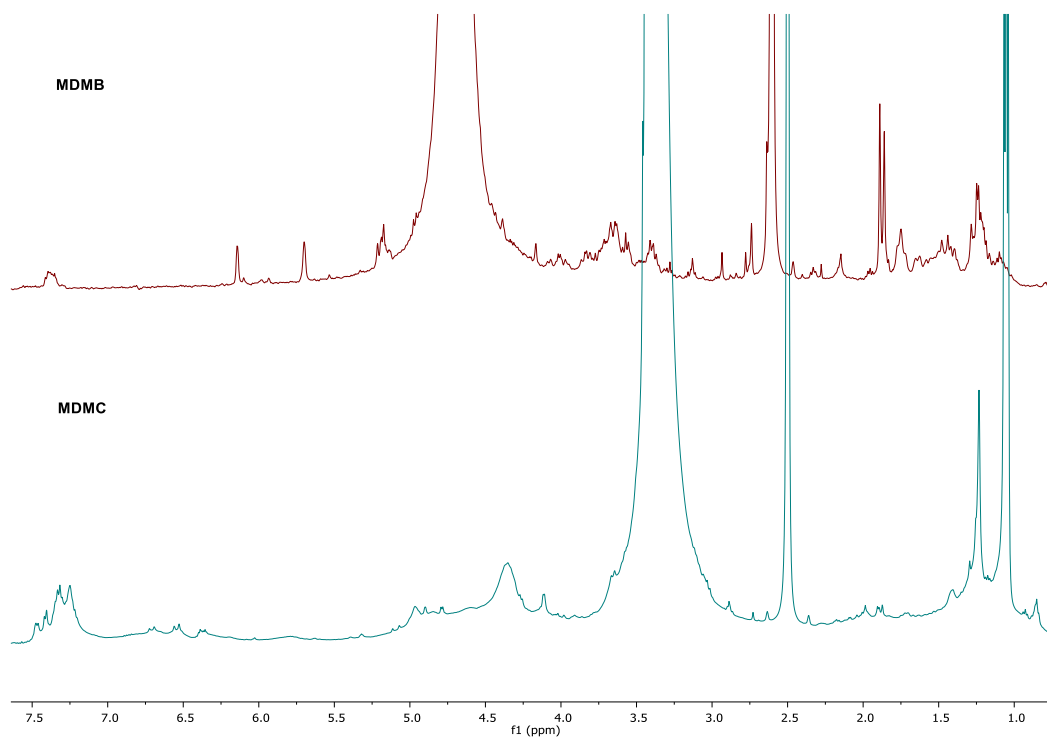
**Anexo 1.** Espectros RMN  $^1\text{H}$  (A) e IR (B) de los copolímeros de la serie MD:MC.



**Anexo 2.** HSQC del P(MD:MC)(5:5).



**Anexo 3.** Análisis térmico de los copolímeros MD;MC. (A) TGA y (B) DSC.



**Anexo 4.** Espectros RMN  $^1\text{H}$  preliminares de los P(MD:MB) y P(MD:MC) desprotefidos.



Las estrategias actualmente usadas por las diferentes industrias para fomentar la sostenibilidad de su manufactura es la economía circular. Este modelo se presenta como el espacio económico donde el valor de los productos, materiales y recursos se mantiene en la economía el mayor tiempo posible, y la generación de residuos se minimiza. A través de esta economía, se puede lograr el reintegro de estos al sistema productivo para su reutilización. En otras palabras, esta estrategia permite pasar de un sistema de producción lineal, que consiste en la producción de bienes, su uso, y deshecho de residuos, a una economía circular que pretende cerrar el ciclo de vida de materias primas, productos, residuos y energía. De esta forma, se reduce la generación de residuos al mínimo y se cierra su ciclo de vida, de modo tal que los residuos no sean vistos como desechos sino como recursos. Las energías renovables a partir del viento, el sol, el agua y los recursos de biomasa son líderes en este sentido. El bambú, uno de los recursos de la biomasa lignocelulósica de más rápido crecimiento y más ampliamente disponible. Sin embargo, la caña Tacuara es una especie invasiva sin gran valor comercial que es abundante en el delta argentino.

El objetivo general del trabajo de tesis es el aprovechamiento de los componentes mayoritarios de una especie invasora como la caña Tacuara (una especie de bambú del Delta Argentino) para el desarrollo de nuevos materiales poliméricos fomentando la economía circular. Particularmente, se propuso el aislamiento y caracterización de celulosa, hemicelulosa y lignina que luego por modificaciones químicas permitieran obtener diferentes materiales.

En el primer capítulo de la Tesis: Introducción, se presentan en forma sucinta los lineamientos generales de esta Tesis doctoral para luego presentar el objetivo general y los objetivos particulares. Es válido destacar que en cada uno de los capítulos posteriores se presenta una introducción específica de cada aplicación en particular y luego comenzamos con la síntesis y caracterización de los nuevos materiales poliméricos.

El **capítulo II**, trata de la obtención de las nanofibras de celulosa (CNFs), que se modificaron químicamente en superficie. La modificación en los CNFs se llevó a cabo con cadenas cortas de ácido poliláctico (PLA), previamente sintetizado en nuestro laboratorio (PLA1). La modificación química tuvo como objetivo poder utilizar estas nanofibras de celulosa con mayor hidrofobicidad como nanocargas compatibles con una matriz de ácido poliláctico de mayor peso molecular, para preparar films biodegradables flexibles. En primera instancia, el injerto se confirmó mediante experimentos espectroscópicos, microscópicos y térmicos. Los materiales obtenidos a partir de estas nanocargas modificadas covalentemente mostraron una mejora en la estabilidad térmica respecto de las nanofibrillas no modificadas, lo que las convierte en una alternativa buena y reproducible como refuerzo en nanocompuestos. En la segunda parte, se evaluó el efecto de las nanofibras modificadas incorporándolas a la matriz PLA, si bien se observaron mejoras moderadas en las propiedades térmicas por debajo del 5% de nanocarga, el dato relevante es que por SEM pudimos observar que no se producen agregados en la matriz de estas nanofibras modificadas. Las pruebas mecánicas mostraron un efecto plastificante, este resultado podría ser una opción para resolver los problemas de migración de los plastificantes utilizados comúnmente para mejorar las propiedades mecánicas del PLA.

El **capítulo III** tuvo como propósito ampliar la gama de usos de las hemicelulosas nativas (HC) aisladas de la caña Tacuara, para cumplir con este objetivo se aisló y caracterizó la hemicelulosa de esta planta invasora argentina y en segundo lugar se procedió a su derivatización con el objetivo de aumentar el valor agregado de este residuo agrícola a través de una metodología respetuosa con el medio ambiente, como es la “*reacción click*”. Se utilizó una ruta simple, eficiente y versátil para modificar la HC para funcionalizar con grupos alifáticos, aromáticos y heterocíclicos, así como con derivados bifuncionalizados a través de la química de la reacción “*click*”, que permitieran mostrar la versatilidad de la metodología propuesta. Las hemicelulosas (HC) se funcionalizaron primero con grupos azido, incorporándose preferentemente a los residuos de arabinosa y glucosa. La reacción *click* con alquinos terminales con diferentes sustituyentes produjo los nuevos materiales de base biológica con

rendimientos superiores al 75 %. Las nuevas hemicelulosas modificadas se caracterizaron espectroscópicamente mediante técnicas ATR-FT-IR y  $^1\text{H}$  NMR. El comportamiento térmico de estos nuevos polisacáridos fue similar al de los HC excepto en el caso del biopolímero modificado con bis-*O*-propargiltri(etilenglicol) que mostró mayor estabilidad térmica y mayor grado de descomposición. Este método simple y sustentable es una vía prometedora en el desarrollo de novedosas hemicelulosas basadas, que permite la introducción de residuos alifáticos, aromáticos, heterocíclicos (un compuesto bioactivo) y bifuncionales, con altos rendimientos en condiciones ecológicas.

Asimismo, se realizaron los primeros estudios de la síntesis de redes interpenetradas utilizando hemicelulosa con el objetivo de obtener hidrogeles para aplicaciones en la remoción de colorantes de uso industrial. Por otra parte, dado que hay interés considerable de generar nuevos materiales que utilizan biorresiduos como adsorbentes en el tratamiento de aguas residuales, se trabajó en la síntesis de redes semi-interpenetrada de poliacrilamida reticulada en presencia de hemicelulosas obtenidas de caña endémica, utilizando condiciones suaves de reacción. La estructura de los hidrogeles se caracterizó espectroscópicamente (FTIR, NMR), termogravimetría y experimentos SEM. La red semiinterpenetrada permitió reducir en un 10 % el uso de acrilamida, sin modificar sus temperaturas de descomposición y manteniendo su capacidad de adsorción de agua. Los nuevos hidrogeles se aplicaron a la eliminación de colorantes, como la rodamina B, el rojo de metileno y el azul de metileno en soluciones acuosas. En el caso del azul de metileno se observa la mayor remoción con un máximo de adsorción de  $q_{\text{max}}=140,66$  mg/g. El porcentaje de remoción de azul de metileno tiene una alta eficiencia (95,6%) después de 60 min, en comparación con el material sin hemicelulosas que solo es del 69,5%. La cinética de adsorción y las isothermas de adsorción en equilibrio están de acuerdo con el modelo cinético de pseudo-segundo orden y el modelo de isoterma de Langmuir, respectivamente. El hidrogel desarrollado representa un adsorbente alternativo potencial para un sistema sostenible de tratamiento de aguas residuales.

En el **capítulo IV**, En este capítulo, se aprovecha la metodología usada para la modificación de las hemicelulosas y se aplica en las ligninas extraídas de la caña Tacuara. La introducción de grupos azido en la columna vertebral de la lignina se realizó por eterificación con 1-azido-2,3-epoxipropano para obtener Lig-N<sub>3</sub>. Posteriormente, se realizó la reticulación de la lignina usando alquinos di y tetrasustituídos mediante cicloadición de azida-alquino catalizada por cobre (CuAAC). Posteriormente, se utilizaron estas ligninas reticuladas en mezclas de alcohol polivinílico para generar nuevos materiales mediante electrospinning. Los productos desarrollados se utilizaron como potenciales ecobiosorbentes en la eliminación de fármacos emergentes en aguas residuales. Por otro lado, y con el objetivo de generar nuevos materiales anfífilos a través de la modificación de ligninas usando derivados de glucosa, se llevaron a cabo copolimerizaciones entre un derivado de la D-glucosa y monómeros que conforman en su mayoría a la lignina (alcohol cinámico y bencílico). En esta fase se realizaron la síntesis y caracterización de homo- y copolímeros derivados de monómeros. En cuanto a las polimerizaciones se realizaron mediante el método de copolimerización radicalaria usando como iniciados AIBN o peróxido de benzoílo (BzOOBz), utilizando diferentes relaciones monoméricas. Todos los precursores al igual que los productos fueron caracterizados por métodos espectroscópicos (FTIR, RMN, mono- y bidimensional) y métodos térmicos (TGA, DSC). La determinación de los pesos moleculares se realizó por SEC. Finalmente, a partir de la metodología de polimerización realizada, se realizó la modificación de la lignina con ácido metacrílico para luego ser sometidos a la reacción de polimerización en presencia del derivado de la D-glucosa.

Finalmente, en el **Capítulo V**, Parte Experimental se presentan las técnicas y metodologías utilizadas para la obtención de los nuevos materiales poliméricos.

Parte de este trabajo de tesis dio origen hasta el momento a diferentes presentaciones en congresos nacionales e internacionales y a las publicaciones que se listan a continuación:

## PUBLICACIONES

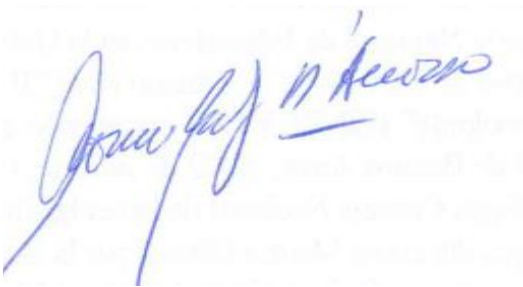
- “New Advances in Environmental Friendly Materials”. N. L. Garcia, **C. A. Rodríguez**, N. B. D’Accorso. *Modern Approaches on Material Science*, **2018**, 23-24.
- "Isolation and characterization of cellulose nanofibers from Argentine Tacuara Cane (*Guadua Angustifolia Kunth*)". **C. A. Rodríguez Ramírez**, F. Rol, J. Bras, A. Dufresne, N. L. Garcia, N. B. D’Accorso. *Journal of Renewable Materials*, **2019**, 7, 373-381.
- “Alternative modification by grafting in bamboo cellulose nanofibrils: A potential option to improve compatibility and tunable surface energy in bionanocomposites” **C. A. Rodríguez-Ramírez**, A. Dufresne, N. B. D’Accorso, N. L. Garcia. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2022**, 211, 626–638.
- “Eco-friendly and efficient modification of native hemicelluloses via click reaction” **C. A. Rodríguez-Ramírez**, M. L. Fascio, R. Agustí, N. B. D’Accorso, N. L. Garcia. *New Journal of Chemistry*, **2023**, 47, 1777–1783.
- “Hemicelluloses hydrogel to remove dye pollution”. **C. A. Rodríguez-Ramírez**, J. E. Tasqué, N. L. Garcia, N. B. D’Accorso. *International Journal of Biological Macromolecules*, *Aceptado con mayores correcciones*.

## CAPITULOS DE LIBRO

- Bionanocomposites of alginates: their chemistry and applications. Nancy L. García. Mario D. Contín, **Carlos Rodríguez Ramirez**, Norma Beatriz D’Accorso. **Título del libro:** “Alginate: Versatile Polymer in Biomedical Applications and Therapeutics” Editorial: Apple Academic Press, USA. Editor: Amit Kumar Nayak y M Saquib Hasnain. ISBN: 978-1-77188-782-3. Año: **2019**
- Mulch plastic systems: Recent advances and applications. Verónica Manzano, Nancy L. García, **Carlos Rodríguez Ramírez**, Norma D’Accorso, Silvia Goyanes **Título del libro:** Polymers for Agri-Food Applications. Editor: Dr. Tomy J. Gutiérrez. Idioma: Inglés. Editorial: Springer; Edición: 1st ed. 2019. Tapa dura:

662 páginas. Fecha estimada para su publicación: August, 2019. ISBN 978-3-030-19415-4. Año: **2019**.

- Cellulose and starch nanoparticles: Function and surface modifications for biomedical applications. Evangelina Repetto, **Carlos Rodríguez Ramirez**, Nancy Lis García, Verónica E. Manzano, and Norma D'Accorso. **Título del Libro:** "Polysaccharides Nanoparticles". Capítulo: 23. Editors: Jayachandran Venkatesan, Se-Kwon Kim, Sukumaran Anil, Rekha P. D. ISBN-10: 0128223510 . ISBN-13: 978-0128223512. Editorial: Elsevier . Año: **2022**



Dra. Norma B. D'Accorso  
Directora de Tesis



Dra. Nancy Lis Garcia  
Directora Adjunta de Tesis



Lic. Carlos A. Rodríguez R  
Tesisista