

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**TRATAMIENTO DE CELULOSA
DISSOLVING MEDIANTE EL USO DE
DISOLVENTES EUTÉCTICOS**

**(Dissolving cellulose treatment by using Deep
Eutectic Solvents)**

Para acceder al Título de

Graduado en Ingeniería Química

Autor: Álvaro Mowinckel Corpas

TÍTULO	Tratamiento de celulosa <i>dissolving</i> mediante el uso de disolventes eutécticos		
AUTOR	Álvaro Mowinckel Corpas		
DIRECTOR/CODIRECTOR	Tamara Llano Astuy/Alberto Coz Fernández		
TITULACIÓN	Grado en Ingeniería Química	FECHA	14/07/2021

PLABRAS CLAVE

Alfa-celulosa, biomasa lignocelulósica, celulosa, Pasta *dissolving*, reactividad Fock, viscosidad intrínseca.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El cambio climático y la contaminación atmosférica son grandes problemas de la sociedad actual. Se ha llegado a la conclusión de que ambos fenómenos están ampliamente relacionados con el uso masivo de combustibles fósiles, que además de ser perjudiciales para el planeta son un bien escaso. Por este motivo, desde hace ya más de una década se están buscando soluciones que pasen por reducir o sustituir el consumo de combustibles fósiles. En este sentido, la biomasa lignocelulósica se ha erigido como una gran alternativa a estos problemas debido a su abundancia y su carácter renovable.

Tradicionalmente, el tratamiento de biomasa lignocelulósica ha empleado procesos contaminantes y perjudiciales para el medioambiente como el organosolv, proceso Kraft o proceso al sulfito ácido. El tratamiento de biomasa lignocelulósica con Disolventes Eutécticos (DES) es una tecnología novedosa respecto a los tratamientos presentados anteriormente y es también más respetuoso con el medio ambiente. Los DES exhiben propiedades fisicoquímicas cercanas a las de los líquidos iónicos, que también se han empleado en este tipo de tratamientos, sin embargo, los DES son fácilmente reutilizables y se pueden obtener de forma más barata y sencilla que los líquidos iónicos.

En este trabajo fin de grado se ha estudiado el tratamiento de pasta *dissolving* con DES con el objetivo de optimizar el proceso con el fin de mejorar la calidad de la pasta para su posterior uso en la producción de viscosa. Para ello, se ha estudiado (i) la caracterización de la materia prima, (ii) el tratamiento con una mezcla DES (cloruro de colina con ácido láctico), (iii) el efecto de variables de entrada (tiempo, temperatura y ratio DES:pasta) y (iv) comparación de los resultados obtenidos con la bibliografía en biomasa lignocelulósica con mezclas DES.

RESULTADOS

La caracterización de la materia prima fue: reactividad Fock $81,3 \pm 1,87$ %, α -celulosa $89,1 \pm 1,01$ % y viscosidad intrínseca $467 \pm 2,81$ mL/g.

De los resultados obtenidos con la mezcla DES a diferentes temperaturas, tiempos y ratios se destaca que para la reactividad y α -celulosa las variables son importantes desde un punto de vista estadístico. Para la reactividad Fock el valor óptimo obtenido fue 97,97 % con una influencia notable del ratio, tiempo y temperatura (1:20; 80 °C; 66 minutos). Para el contenido de alfa-celulosa se obtuvo un valor óptimo de 93,04 % con una influencia notable del ratio solamente (1:2,91; 30 °C; 110 minutos). También desde un punto de vista estadístico el ratio, la temperatura y el tiempo no afectan de forma

significativa a la viscosidad intrínseca de la pasta tratada, por ello no se observa una tendencia clara en los resultados obtenidos.

Los mejores resultados obtenidos fueron 97,76 % para la reactividad Fock (1:20; 80 °C; 105 minutos), 94,10 % para el contenido de α -celulosa (1:1; 30 °C; 105 minutos) y 529,0 mL/g para la viscosidad intrínseca (1:1; 55 °C; 30 minutos). Estos resultados son comparables a los obtenidos por otros autores revisados en la bibliografía, ya que en estudios anteriores se pudo concluir que bajo ratio 1:20 a 60 °C y durante 60 minutos se obtuvo una reactividad del 93,70 %, reduciendo el consumo de CS₂ un 15,83 %.

También se analizó la reducción de gasto de CS₂ según el ratio, donde se vio que para el ratio pasta:DES 1:20 la reducción fue mayor (10,79 %). Para el ratio 1:1 la reducción fue la menor, 8,80 %. Asimismo, el mejor valor de reducción de disulfuro de carbono fue 16,86 % bajo unas condiciones de 1:20, 80 °C y 105 minutos. El peor resultado en reducción de CS₂ fue 0,363 % bajo unas condiciones de 1:1, 55 °C y 180 minutos.

CONCLUSIONES

Mediante un análisis estadístico aplicando un modelo de superficie de respuesta a un diseño de Box-Behnken, se llevó a cabo la optimización del tratamiento de muestras de celulosa *dissolving* con la mezcla DES ChCl-LA. Las condiciones óptimas de tratamiento fueron. A esas condiciones la reactividad Fock es del 92,1 %, el contenido en α -celulosa es del 91,7 % y la viscosidad intrínseca es de 486,9 mL/g. A esas condiciones y gracias a la mejora de la reactividad de la celulosa *dissolving*, se ha conseguido ahorrar el consumo de CS₂ en el proceso de fabricación de fibra de viscosa en un 10,79 %.

Los DES son una opción más limpia que los disolventes tradicionales. Además, queda demostrado que el uso de estos DES es viable en el tratamiento de biomasa lignocelulósica con el fin de producir viscosa.

BIBLIOGRAFÍA

Arce, C., Llano, T., González, S., & Coz, A. (2020). Use of green solvents as pre-treatment of dissolving pulp to decrease CS₂ consumption from viscose production. *Cellulose*, 27(17), 10313–10325. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03465-3>

Chen, Z., & Wan, C. (2019). A novel deep eutectic solvent/acetone biphasic system for high-yield furfural production. *Bioresource Technology Reports*, 8 (September), 100318. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100318>

Llano, T. (2016). Developments in a sulphite pulping process for the valorisation of its carbohydrate resources within the biorefinery concept. In University of Cantabria. <http://hdl.handle.net/10902/8257>

TÍTULO	<i>Dissolving pulp treatment by deep eutectic solvents</i>		
AUTOR	Álvaro Mowinckel Corpas		
DIRECTOR/CODIRECTOR	Tamara Llano Astuy/Alberto Coz Fernández		
TITULACIÓN	<i>Grado en Ingeniería Química</i>	FECHA	14/07/2021

KEY WORDS

Alpha-cellulose, lignocellulosic biomass, cellulose, dissolving pulp, Fock reactivity, intrinsic viscosity.

SCOPE

Today, climate change and air pollution are major problems in society. It has been concluded that both phenomena are widely related to the massive use of fossil fuels, which in addition to being harmful to the planet are a scarce good. For this reason, for more than a decade, solutions have been sought to reduce or replace the consumption of fossil fuels. In this sense, lignocellulosic biomass has emerged as a great alternative to these problems due to its abundance and its renewable nature.

Traditionally, lignocellulosic biomass treatment has used polluting and environmentally damaging processes such as organosolv, Kraft process or acid sulfite process. The treatment of lignocellulosic biomass with Deep Eutectic Solvents (DES) is a new technology with respect to the treatments presented previously and it is also more respectful with the environment. DES exhibit physicochemical properties close to those of ionic liquids, which have also been used in this type of treatment, however, DES are easily reusable, and they can be obtained cheaper and easier than ionic liquids.

In this final degree project, the treatment of dissolving pulp with DES has been studied to optimize the process to improve the quality of the pulp for later use in the production of viscose. For this, we have studied (i) the characterization of the raw material, (ii) the treatment with a DES mixture (choline chloride with lactic acid), (iii) the effect of input variables (time, temperature, and ratio pulp:DES), and (iv) comparison of the results obtained with the bibliography on lignocellulosic biomass with DES mixtures.

RESULTS

The characterization of the raw material was: Fock reactivity $81.3 \pm 1.87\%$, α -cellulose $89.1 \pm 1.01\%$ and intrinsic viscosity 467 ± 2.81 mL / g.

From the results obtained with the DES mixture at different temperatures, times, and ratios, it stands out that for reactivity and α -cellulose the variables are important from a statistical point of view. For Fock reactivity the maximum value obtained was 97.97 % with a notable influence of the ratio, time, and temperature (1:20; 80 °C; 66 minutes). For the alpha-cellulose content, an optimal value of 93.04% was obtained with a notable influence only of the ratio (1: 2.91; 30 °C; 110 minutes). Also, from a statistical point of view, the ratio, temperature, and time do not significantly affect the intrinsic viscosity of the treated paste, therefore a clear trend it is not observed in the results obtained.

The best results obtained were 97.76 % for Fock reactivity (1:20; 80 °C; 105 minutes), 94.10% for α -cellulose content (1: 1; 30 °C; 105 minutes) and 529.0 mL / g for intrinsic viscosity (1: 1; 55 °C; 30 minutes). These results are comparable to those obtained by other authors reviewed in the bibliography.

The reduction in expenditure of CS₂ was also analyzed according to the ratio. Using a 1:20 pulp:DES ratio, the reduction was greater (10.79 %). However, for the 1: 1 ratio, the reduction was the smallest, 8.80 %. Likewise, the best carbon disulfide reduction value was 16.86 % under conditions of 1:20, 80°C and 105 minutes. The worst result in reduction of CS₂ was 0.363 % under conditions of 1: 1, 55 °C and 180 minutes.

CONCLUSIONS

Through a statistical analysis applying a response surface model to a Box-Behnken design, the optimization of the treatment of *dissolving* cellulose samples with the DES ChCl-LA mixture was carried out. The optimal treatment conditions were the following: under these conditions, the Fock reactivity is 92.1 %, the α-cellulose content is 91.7 %, and the intrinsic viscosity is 486.9 mL / g. Under these conditions and thanks to the improved reactivity of the *dissolving* cellulose, it has been possible to save the consumption of CS₂ in the viscose fiber manufacturing process by 10.79 %.

DES are a cleaner option than traditional solvents. Furthermore, it is demonstrated that the use of these DES is feasible in the treatment of lignocellulosic biomass to produce viscose.

BIBLIOGRAPHY

Arce, C., Llano, T., González, S., & Coz, A. (2020). Use of green solvents as pre-treatment of dissolving pulp to decrease CS₂ consumption from viscose production. *Cellulose*, 27 (17), 10313-10325. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03465-3>

Chen, Z., & Wan, C. (2019). A novel deep eutectic solvent / acetone biphasic system for high-yield furfural production. *Bioresource Technology Reports*, 8 (September), 100318. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100318>

Llano, T. (2016). Developments in a sulphite pulping process for the valorization of its carbohydrate resources within the biorefinery concept. In University of Cantabria. <http://hdl.handle.net/10902/8257>

ÍNDICE

1.	Introducción.....	1
1.1.	Biomasa lignocelulósica y celulosa <i>dissolving</i>	1
1.2.	Aplicaciones de la biomasa lignocelulósica	2
1.3.	El rol de los disolventes tradicionales en la industria de la celulosa	4
1.4.	Nuevas formas de tratamiento de biomasa lignocelulósica y celulosa	7
1.4.1.	Líquidos iónicos	7
1.4.2.	Hidrólisis enzimática	8
1.4.3.	Disolventes Eutécticos	9
1.4.4.	Antecedentes en el uso de DES en biomasa lignocelulósica	10
2.	Objetivos.....	13
3.	Metodología.....	14
3.1.	Preparación de los disolventes eutécticos.....	14
3.2.	Acondicionamiento de la celulosa.....	15
3.3.	Tratamiento de la celulosa con el DES.....	16
3.4.	Métodos de caracterización de pasta de celulosa <i>dissolving</i>	17
3.4.1.	Alfa-celulosa	17
3.4.2.	Reactividad de Fock	18
3.4.3.	Viscosidad intrínseca.....	20
3.5.	Diseño estadístico de experimentos.....	21
4.	Resultados y discusión.....	25
4.1.	Caracterización de celulosa <i>dissolving</i>	25
4.2.	Purificación de celulosa mediante el uso de DES.....	25
4.2.1.	Efecto de la temperatura	25
4.2.2.	Efecto del tiempo.....	28
4.2.3.	Efecto del ratio (pasta:DES).....	31
4.2.4.	Variación de los resultados respecto a la materia prima sin tratar	33
4.3.	Tratamiento con DES en otras fuentes biomásicas y análisis comparativo	35
4.4.	Análisis estadístico de los resultados obtenido	36
4.4.1.	Análisis estadístico de la reactividad	37
4.4.2.	Análisis estadístico del contenido en alfa-celulosa	38
4.4.3.	Análisis estadístico de la viscosidad intrínseca	40
4.4.4.	Valores óptimos para las variables respuesta.....	42
5.	Conclusiones y trabajo futuro.....	43
6.	Referencias	45

Índice de Tablas

Tabla 1. Valores de las variables de entrada al proceso.	22
Tabla 2. Diseño Box-Behnken para la determinación del número de experimentos y sus condiciones de trabajo.	24
Tabla 3. Resultados obtenidos de la caracterización de celulosa dissolving (Arce et al., 2020).	25
Tabla 4. Tabla resumen con los resultados obtenidos.	34
Tabla 5. Tabla ANOVA para la variable de respuesta reactividad.	37
Tabla 6. Tabla ANOVA para la variable de respuesta % de alfa celulosa.	39
Tabla 7. Tabla ANOVA para la variable de respuesta viscosidad.	40
Tabla 8. Óptimos de las variables respuesta	42

Índice de Figuras

Figura 1. Esquema de fibras de celulosa.....	2
Figura 2. Fibra viscosa.....	4
Figura 3. Estructura de fibras de biomasa lignocelulósica antes y después del pretratamiento(Linequeo Contreras et al., 2013).	5
Figura 4. Ejemplos de sistemas DES empleados para deslignificación de biomasa (Fiskari et al., 2020).....	10
Figura 5. Rendimientos para cambios en temperatura y tratamiento DES empleado (Alvarez-Vasco et al., 2016).	11
Figura 6. Explicación esquemática del experimento de DES con eucalipto (Shen et al., 2019).	12
Figura 7. Preparación de la mezcla DES.	15
Figura 8. Tratamiento de la celulosa con palas desintegradoras y placa calefactora.	16
Figura 9. Torta obtenida tras el tratamiento de la celulosa con el DES.	16
Figura 10. Viraje para el experimento de contenido en α -celulosa.	18
Figura 11. Celulosa disuelta antes y después de reposar 20 horas.....	19
Figura 12. Etapa de oxidación hirviendo a reflujo.	19
Figura 13. Viraje para el experimento de reactividad Fock.	20
Figura 14. Determinación de la viscosidad intrínseca.	21
Figura 15. Diseño Box-Behnken con $k=3$ (Gil Rodríguez, 2021).	23
Figura 16. Efecto de la temperatura en la reactividad Fock.	26
Figura 17. Efecto de la temperatura en el % de alfa celulosa.....	27
Figura 18. Efecto de la temperatura sobre la viscosidad.....	28
Figura 19. Efecto del tiempo en la reactividad Fock.....	29
Figura 20. Efecto del tiempo en el contenido de alfa celulosa.	30
Figura 21. Efecto de la variable de entrada tiempo respecto la variable respuesta viscosidad.	30
Figura 22. Efecto del ratio (pasta:DES) en la reactividad Fock.....	31
Figura 23. Efecto del ratio (pasta:DES) en el porcentaje de alfa celulosa.	32
Figura 24. Efecto del ratio pasta:DES en la viscosidad.	32
Figura 25. Diagrama de Pareto para la reactividad.	38
Figura 26. Superficie de respuesta para la reactividad.....	38
Figura 27. Diagrama de Pareto para la celulosa.....	39
Figura 28. Superficie de respuesta para la celulosa.	40
Figura 29. Diagrama de Pareto para la viscosidad.....	41
Figura 30. Superficie de respuesta para la viscosidad.	41

1. Introducción

1.1. Biomasa lignocelulósica y celulosa *dissolving*

El cambio climático y la contaminación atmosférica son grandes problemas de la sociedad actual. Se ha llegado a la conclusión de que ambos fenómenos están ampliamente relacionados con el uso masivo de combustibles fósiles, que además de ser perjudiciales para el planeta son un bien escaso. Por este motivo, desde hace ya más de una década se están buscando soluciones que pasen por reducir o sustituir el consumo de combustibles fósiles. En este sentido, la biomasa lignocelulósica se ha erigido como una gran alternativa a estos problemas debido a su abundancia y su carácter renovable. La biomasa lignocelulósica está compuesta principalmente por celulosa (40 a 50 %), hemicelulosa (20 a 35 %) y por un polímero aromático, la lignina (15 a 20 %) (Espinoza-Acosta et al., 2014).

La lignina es un biopolímero aromático renovable extremadamente complejo. Está formado por tres fenilpropanos principalmente, estos son el guaiacol (G), el siringol (S) y el p-hidroxifenol (H). Los tres precursores de la lignina (G, S y H) están conectados por enlaces carbono-carbono. El enlace predominante es el β -O-4, que representa del 45 al 50% del total de los enlaces (Xia et al., 2020).

En la industria papelera la lignina se considera un residuo que puede provocar una contaminación ambiental importante. Solamente se aprovecha entre el 1 y 2% de toda la lignina que se produce al año, que se corresponde con cerca de 1,2 millones de toneladas de las 60 que se producen (Xia et al., 2020).

La hemicelulosa es un polisacárido compuesto por pentosas y hexosas como xilosa, arabinosa, manosa, glucosa o galactosa. La estructura de la hemicelulosa es amorfa y tiene cortas ramas laterales de sacáridos que pueden ser hidrolizadas fácilmente (Espinoza-Acosta et al., 2014).

Por último, la celulosa es el componente fundamental de la pared de las células vegetales en plantas, madera y otras fibras naturales. Es un compuesto lineal formado por unidades de glucosa. Se pueden distinguir tres tipos de celulosa: α -celulosa (fracción de la muestra resistente a NaOH al 17,5 %), β -celulosa (fracción soluble que vuelve a precipitar tras una acidificación) y γ -celulosa (fracción restante, en su mayor parte hemicelulosa). En la figura 1 se muestra un esquema de las fibras de celulosa.

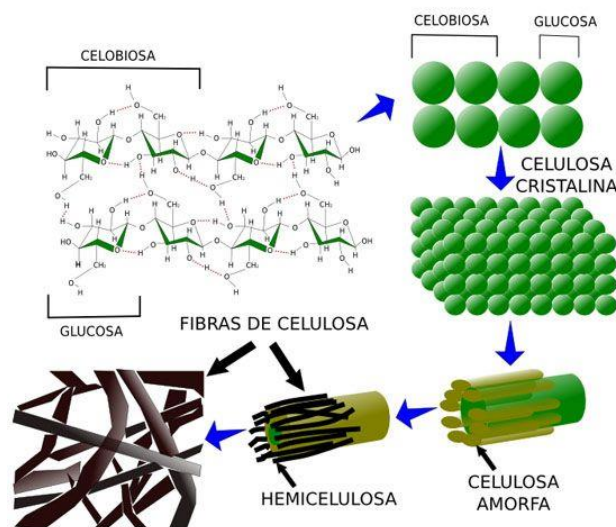


Figura 1. Esquema de fibras de celulosa.

La pasta dissolving, que se utiliza como materia prima y es objeto de estudio en este proyecto, hace referencia a un tipo de pasta específica de alta calidad con un contenido muy elevado de celulosa, y una mínima cantidad de impurezas tales como la hemicelulosa, la lignina, compuestos de degradación, extractivos o minerales. La pulpa apta para la producción de papel es un punto de partida adecuado para la producción de pulpa *dissolving* con un alto rendimiento (solo en producción papelera ya que no se tienen en cuenta las impurezas), con un procedimiento eficaz de extracción de hemicelulosa. El método más común para transformar pasta papelera en pasta dissolving es la prehidrólisis Kraft (PHK). Cada vez se solicitan mayores purezas para la pasta *dissolving*, y esto desemboca en una búsqueda de nuevos procesos que permitan eliminar la lignina y hemicelulosa, obteniendo nuevos conceptos de biorrefinería para satisfacer la demanda (Sixta et al., 2013).

1.2. Aplicaciones de la biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica incluye recursos (como los desperdicios de la agricultura, de la silvicultura, de la acuicultura, de la industria papelera, o incluso residuos sólidos urbanos y lodos de depuradora). Se trata de un recurso muy abundante en el planeta y es considerado como potencial materia prima de carácter renovable apto para su conversión en bio-productos o biopolímeros (comúnmente denominados plásticos biodegradables) con alto valor añadido (Oh et al., 2020).

Para poder aprovechar al máximo todas las fracciones de la biomasa lignocelulósica, se deben separar inicialmente a través de un fraccionamiento, al igual que ocurre con el petróleo. Una vez separadas las fracciones, dependiendo de estas se pueden tener diferentes aplicaciones. Una de las aplicaciones más destacadas para material lignocelulósico es la producción de biogás como alternativa a combustibles fósiles debido a la abundancia y disponibilidad de lignocelulosa (aproximadamente 50% de la biomasa mundial). Sin embargo, esta aplicación todavía está un poco limitada debido a la ausencia de tecnologías que controlen la conversión de biomasa a biometano, además de la resistencia a la degradación microbiana (Mancini et al., 2016).

La lignina también muestra un gran potencial en el ámbito de las aplicaciones en la agricultura, ya que es un componente importante en agroquímicos, como son los fertilizantes. También puede ser empleada en el desarrollo de productos de papel para envolver o en la confección de atuendos médicos (Espinoza-Acosta et al., 2014).

En cuanto a la celulosa, si esta es más pura, como la celulosa *dissolving*, algunas de las aplicaciones que posee son la producción de fibras textiles, películas, esferas, hidrogeles o composites y otros derivados. Estos productos se fabrican eficazmente empleando líquidos iónicos como disolventes directos en el proceso de disolución-regeneración (Xia et al., 2020). Adicionalmente también se han producido nanopartículas de oro y plata basadas en fibras de celulosa (Espinoza-Acosta et al., 2014).

Sin embargo, la mayor aplicación de la celulosa es su transformación en pasta *dissolving*. Concretamente la pasta *dissolving* se utiliza para la fabricación de viscosa o rayón, que ocupa el 75% de la producción de pulpa *dissolving* comercial (Li et al., 2018). **Este proyecto se centra en la mejora de las propiedades de la pasta *dissolving* para la producción de viscosa.**

Las propiedades que necesita la pulpa para la producción de viscosa de alta calidad son un alto contenido en α -celulosa y bajo en hemicelulosa y lignina, una distribución uniforme del peso molecular y accesibilidad a las fibras de celulosa a través de químicos (NaOH, CS₂). Cabe destacar que la accesibilidad a estas fibras (reactividad) incurre en un uso de CS₂, que puede disminuirse incrementando esta reactividad (Duan et al., 2015). A pesar de ser una fibra novedosa y renovable, su proceso de fabricación incurre en un grave problema, y es que, como ya se ha comentado, para la producción de rayón se necesita disulfuro de carbono, CS₂, que es un compuesto muy contaminante. Durante

los inicios de la producción de viscosa los procesos empleados en la manufactura de esta eran muy primitivos. Debido a esto los países en los que se habían establecido industrias especializadas en la producción de esta fibra desarrollaron altos niveles de contaminación de esta sustancia (Li et al., 2018; Vigliani, 1954). En la figura 2 puede verse como es la fibra viscosa.



Figura 2. Fibra viscosa.

1.3. El rol de los disolventes tradicionales en la industria de la celulosa

A causa de la estructura de la biomasa ya mencionada, para la separación de fracciones y extracción de la celulosa el primer paso consiste en la **deslignificación** (eliminación de la lignina).

Un pretratamiento efectivo debería reducir la cristalinidad de la celulosa, mejorando la accesibilidad a esta y por lo tanto la extracción de componentes deseados (Wei Kit Chin et al., 2020).

En la figura 3 se muestra cómo es la estructura de la biomasa lignocelulósica antes y después de su pretratamiento.

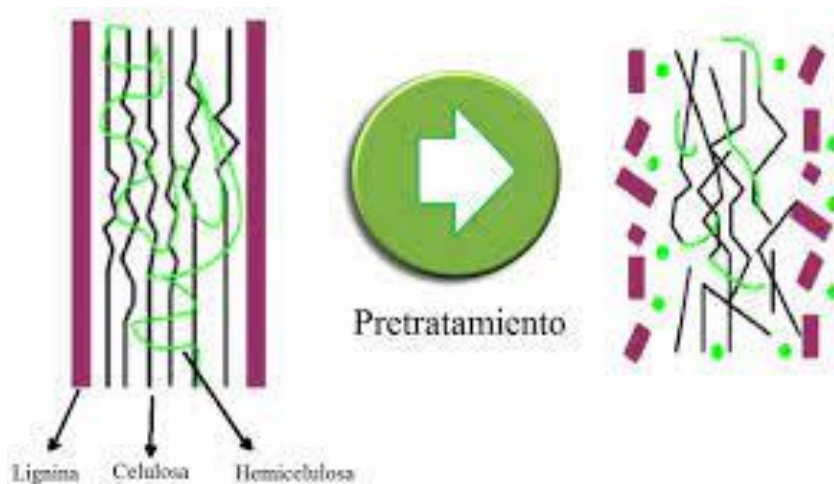


Figura 3. Estructura de fibras de biomasa lignocelulósica antes y después del pretratamiento (Linequeo Contreras et al., 2013).

Existen diferentes procesos de deslignificación, entre los que destacan métodos convencionales como el proceso Kraft, que es el más utilizado.

El proceso Kraft combina calidad con bajo coste y permite la utilización de maderas blandas y duras (pinos, eucaliptos, etc.). La pulpa que se obtiene tras tratar la madera posee gran resistencia debido a la calidad y longitud de sus fibras, pero es oscura, por lo que se puede emplear en la producción de cartón (López Sardi, 2007).

En cuanto al método de despulpado al sulfito ácido se destaca que, se eliminan la hemicelulosa y la lignina de las virutas de madera durante el proceso de despulpado, mientras que, en el proceso de PHK explicado anteriormente se separa por un lado la hemicelulosa (durante la etapa de pre-hidrólisis) y por otro la lignina (despulpado Kraft). Una de las mayores ventajas de trabajar con el método de despulpado al sulfito ácido es que se obtiene una alta separación de los principales componentes (celulosa, hemicelulosa y lignina), haciendo posible su uso y aprovechamiento posterior en procesos de biorrefinería (Llano, 2016).

El proceso organosolv es un pretratamiento para biomasa lignocelulósica. Hace uso de disolventes orgánicos como el metanol, el etanol o la acetona. El proceso organosolv ha ganado fuerza en los últimos años debido a su eficiencia, además de evitar inconvenientes como la contaminación de agua y del aire. Esto se debe a que mientras que en el proceso Kraft se hace uso de excesivo de Na_2S , en el proceso organosolv la biomasa lignocelulósica es expuesta a una mezcla de disolvente orgánico y agua (Wei Kit Chin et al., 2020).

El proceso organosolv produce una gran cantidad de disolventes orgánicos usados. Estos tienen un punto de ebullición bajo y son fácilmente destilables, por lo que son fáciles de reciclar y se pueden reutilizar en el proceso. Para aumentar los rendimientos de este proceso se pueden combinar distintos tipos de pretratamientos.

Uno de los inconvenientes del proceso organosolv es que muchos de los disolventes orgánicos que se utilizan son tóxicos, muy volátiles e inflamables.

Otro de los procesos que se pueden emplear es el etanosolv, que utiliza etanol como disolvente orgánico. Tiene una baja toxicidad y su recuperación es sencilla a través de la destilación. Los catalizadores empleados en este proceso son principalmente HCl y H₂SO₄. Las reacciones que están asociadas a este proceso es la hidrólisis de los enlaces internos de la lignina y la hemicelulosa.

Debido a los residuos que se producen empleando estos ácidos como catalizadores se han desarrollado estudios en los que los catalizadores empleados son sales inorgánicas, ya que son menos corrosivas y más fácilmente reciclables. Además, incrementan el ratio de deslignificación de la biomasa por medio de la hidrólisis (Ruiz Cuilty et al., 2018).

Además de estos pretratamientos iniciales (Kraft, sulfito y organosolv), con el objetivo de obtener una pasta de celulosa más pura se necesitan procesos de blanqueo.

Para blanquear la pasta se puede proceder de diferentes maneras, una de ellas es el blanqueo con cloro. Este mecanismo proporciona un papel de muy alta calidad, ya que disuelve la lignina sin atacar a la celulosa. En esta etapa de blanqueo se alternan fases de cloración con fases de lavado con sosa cáustica para extraer la lignina.

Hay más métodos de blanqueo en los que no se utiliza cloro, como el método ECF (parcialmente exento de cloro) o el método TCF (totalmente exento de cloro) (López Sardi, 2007). Estos métodos son bastante novedosos, pero tienen diferencias. El primero incorpora dióxido de cloro en lugar de cloro elemental, mientras que el segundo hace uso de oxígeno y peróxido de hidrógeno, excluyendo reactivos químicos clorados. Con estos avances, el proceso de blanqueo, que antes era una de las etapas más perjudiciales para el medio ambiente en una planta de producción de pasta celulósica debido a los efluentes con compuestos organoclorados, ahora es más respetuosos con el medio ambiente (Cloraci et al., 2007).

1.4. Nuevas formas de tratamiento de biomasa lignocelulósica y celulosa

Además de los tratamientos clásicos que ya se han explicado, y que utilizan reactivos químicos y disolventes orgánicos perjudiciales para el medio ambiente, se han desarrollado diferentes y novedosas formas de tratamientos de biomasa lignocelulósica. Los más novedosos son: empleo de líquidos iónicos, utilización de hidrólisis enzimática y desarrollo de disolventes eutécticos, en inglés *deep eutectic solvents* (DES).

1.4.1. Líquidos iónicos

Recientemente se ha desarrollado un método respetuoso con el medio ambiente, que es la utilización de líquidos iónicos, *ionic liquids* (ILs). Los ILs disuelven de forma efectiva la celulosa, lignina y lignocelulosa, lo que da lugar a una forma novedosa, aplicable y versátil de procesar la biomasa renovable, además de sustituir métodos tradicionales como el organosolv.

A través de los ILs se fabrican películas, fibras textiles, geles o composites entre otros productos (Xia et al., 2020).

Los líquidos iónicos están formados por sales orgánicas con un punto de fusión bajo, alta estabilidad térmica, alta polaridad e insignificante presión de vapor. Debido a su baja volatilidad también son conocidos como *green solvents*, además de tener un mínimo impacto ambiental. Comparando los ILs con otros disolventes, estos presentan reacciones más rápidas y efectivas a temperatura ambiente.

Tradicionalmente los líquidos iónicos como disolventes de celulosa se han utilizado en la producción de bioetanol (Mancini et al., 2016). Además de la mejora en los rendimientos en la producción de bioetanol, se espera que los ILs se empleen también en la mejora de producción de biogás mediante digestión anaerobia de material lignocelulósico (Mancini et al., 2016). Se ha estudiado que los ILs son capaces de disolver celulosa con enlaces de hidrógeno fuertes (Mancini et al., 2016). Los átomos de oxígeno e hidrógeno de los grupos -OH de la celulosa en forma de dador y receptor de electrones interaccionan con los ILs. La ruptura de los enlaces de hidrógeno provoca la apertura de las redes lignocelulósicas y por lo tanto la disolución de la celulosa.

También, para ciertos compuestos disueltos con líquidos iónicos se ha obtenido un rendimiento del 93% a la hora de obtener lignina, en unas condiciones específicas y con un tratamiento concreto (proceso Kraft). También se han estudiado diferentes formas,

a parte de la mencionada, consiguiendo extraer la lignina sin degradar ni disolver la celulosa (Xia et al., 2020).

Los principales inconvenientes de los líquidos iónicos son su elevado coste y su inhibición de enzimas hidrolíticas incluso en baja concentración. Por último, si se quiere eliminar todos los restos de ILs tras el pretratamiento se necesitaría una enorme cantidad de agua, además de sistemas de recirculación muy complejos, que dificultaría la viabilidad económica y ambiental del proceso. Como consecuencia de estas desventajas se ha estudiado recientemente a cerca de mezclas que contengan ILs y pequeñas cantidades de catalizadores, lo que desemboca en un requerimiento menor de energía y un mejor fraccionamiento de la celulosa (Mancini et al., 2016).

1.4.2. Hidrólisis enzimática

En este caso se utiliza como postratamiento después de una etapa inicial de deslignificación e hidrólisis de la hemicelulosa, que puede ser a través de alguno de los procesos mencionados anteriormente como el organosolv.

Una vez que la celulosa (y parte de la hemicelulosa) es separada de la lignina, se puede realizar la hidrólisis enzimática para poder romper las estructuras obteniendo azúcares fermentables. Además de este tipo de hidrólisis también pueden utilizarse enzimas para mejorar las propiedades de la pasta celulósica. Existen trabajos recientes donde se reduce la cristalinidad y se aumenta la reactividad de la pasta *dissolving* mediante el uso de enzimas como las celulasas.

La conversión de biomasa celulósica a través de la hidrólisis enzimática es un campo de investigación muy amplio. Se ha de recordar que el alto coste de producción de las enzimas y su baja eficiencia limitan las aplicaciones industriales. La hidrólisis enzimática sigue siendo un problema grave en términos económicos y técnicos. Por esto se deben encontrar enzimas más estables, activas y económicas. La hidrólisis enzimática de la celulosa implica la acción secuencial de un grupo de enzimas llamadas celulasas, pertenecientes a la familia glicosil hidrolasas (Gutiérrez-Rojas et al., 2015). Estas enzimas están constituidas por dos partes fundamentales:

- Una catalítica responsable de la hidrolisis enzimática.
- Otra de unión a la celulosa con tres funciones (Gutiérrez-Rojas et al., 2015):
 - o Mantener la enzima próxima al sustrato

- Reconocimiento
- Disruptiva

Las características estructurales de la celulosa que afectan a la hidrólisis enzimática son la cristalinidad y el área de superficie. La primera afecta en el sentido de que disminuye la accesibilidad de las enzimas al sustrato, la celulosa amorfa es rápidamente degradable y a medida que aumenta la cristalinidad la celulosa comienza a ser resistente a la hidrólisis. La segunda es importante debido a que el contacto físico entre enzima y celulosa se trata de un requisito para que tenga lugar la hidrólisis (Gutiérrez-Rojas et al., 2015).

1.4.3. Disolventes Eutécticos

Los disolventes eutécticos, en inglés *Deep Eutectic Solvents* (DESs), tienen propiedades similares a las de los líquidos iónicos (ILs), aunque con alguna ventaja añadida. Aunque el uso de los DESs es novedoso, se trata de un tema muy presente en la actualidad y que está cobrando fuerza rápidamente.

Los DESs son más baratos que los ILs y su producción es más sencilla debido al bajo coste de la materia prima, el carácter menos tóxico y su naturaleza biodegradable, lo que los hace aptos para aplicaciones en lo que se conoce como química verde (Shishov et al., 2017). Adicionalmente se han desarrollado una clase de disolventes eutécticos, estos son los *Natural Deep Eutectic Solvents* (NADESs). La principal diferencia entre los DESs y los NADESs es que estos últimos están basados en compuestos naturales, principalmente metabolitos primarios como ácidos orgánicos, aminoácidos y azúcares (Paiva et al., 2014).

Tanto los DESs, como los NADESs, ofrecen una red aceptora de hidrógenos (HBA) y una dadora (HBD) (Shishov et al., 2017). En la Figura 4, se muestra la estructura química de compuestos dadores de puentes de hidrógeno que se han utilizado en combinación con el cloruro de colina (aceptor de puentes de hidrógeno) en un contexto de deslignificación de biomasa para la producción de papel (Fiskari et al., 2020).

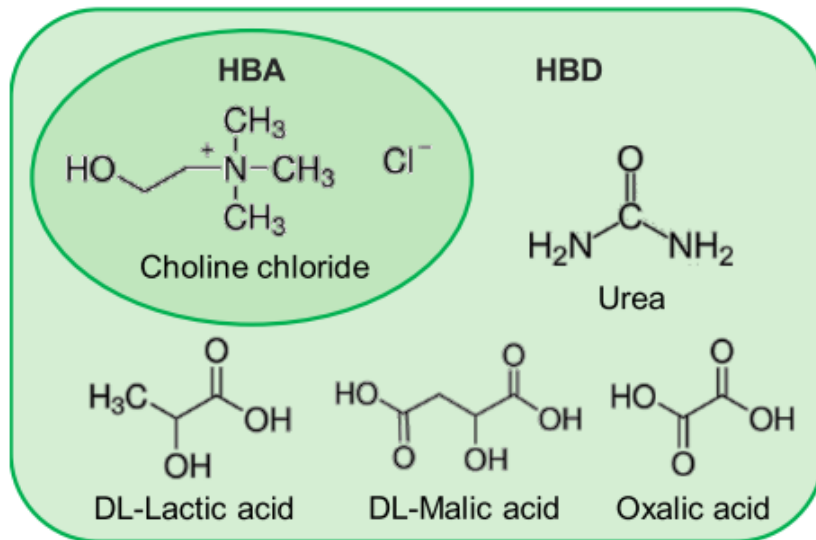


Figura 4. Ejemplos de sistemas DES empleados para deslignificación de biomasa (Fiskari et al., 2020).

El DES está compuesto por dos o tres componentes baratos y seguros, capaces de asociarse entre ellos por medio de enlaces de hidrógeno para formar una mezcla eutéctica. Basándonos en las interacciones de estos químicos se obtiene un mecanismo catalítico de un ácido-base débil para desembocar en una despolimerización de la lignina y su separación de la biomasa.

En la última década el cloruro de colina (ChCl), que no es tóxico, es barato y biodegradable, se ha posicionado como una gran alternativa para su uso en biomasa lignocelulósica. Su combinación con cloruros metálicos o dadores de hidrógeno forma esta fase líquida llamada DES o líquido iónico biocompatible o renovable (Zhang, Benoit, et al., 2012).

1.4.4. Antecedentes en el uso de DES en biomasa lignocelulósica

Este tipo de procesos basados en el empleo de DES para el tratamiento de biomasa lignocelulósica se ha comenzado a estudiar hace relativamente poco tiempo. En el campo de la catálisis y síntesis orgánica ha quedado claro tras numerosos estudios que el uso de DES contribuye a un diseño ecoeficiente de procesos, más concretamente ofrece la posibilidad de seleccionar convenientemente qué productos extraer de la reacción de estos DESs, ajustes de pH, no solo disolver sales orgánicas e inorgánicas, sino que también es capaz de participar en la transición de metales a derivados más complejos para la producción de nanopartículas. (Zhang, De Oliveira Vigier, et al., 2012). También, entre otras aplicaciones hay que destacar el procesado de metales, donde

mayormente se utilizan mezclas DES para incorporar iones metálicos en mezclas para deposición, disolución y procesamiento de metales (Smith et al., 2014).

Sin embargo, al tratarse de una técnica tan novedosa aún se están buscando y perfeccionando otras aplicaciones, por lo que apenas se tienen referencias al respecto. Volviendo al uso de DESs en procesos de tratamiento de biomasa lignocelulósica, se han encontrado estudios recientes donde se prueban varias mezclas DESs y estudiando el efecto de la temperatura sobre el rendimiento obtenido. Concretamente se utilizó cloruro de colina (ChCl) como aceptor y ácido acético (Aa), ácido láctico (Al), ácido levulínico (Lev) y glicerol (Gly) como dadores de electrones a temperaturas comprendidas entre los 90 y los 180 °C (figura 5). En general se observa que la cantidad de componentes de madera extraídos aumenta con la severidad del tratamiento, aunque en el caso del glicerol apenas se notan cambios con la temperatura como se muestra en la figura 5.

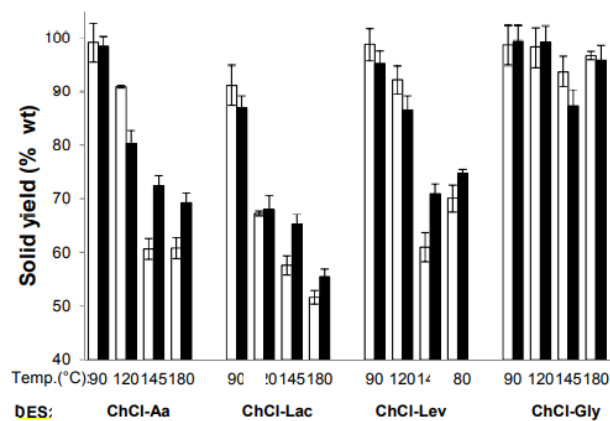


Figura 5. Rendimientos para cambios en temperatura y tratamiento DES empleado (Alvarez-Vasco et al., 2016).

De entre los tres componentes principales de la madera (celulosa, hemicelulosa y lignina) la hemicelulosa es la más susceptible a verse afectada por cambios en la temperatura debido a la hidrólisis. Como se puede apreciar en los demás resultados se pudo concluir que los tratamientos con DES tienen un alto grado de selectividad, extrayendo lignina y hemicelulosa en gran cantidad preservando a su vez la celulosa. Esto desemboca en un avance para la producción de fibras de celulosa para la producción de papel (Alvarez-Vasco et al., 2016).

Otro de los estudios que se han realizado con DES consistía en el pretratamiento de *Eucalyptus camaldunensis* con este disolvente en un ratio 1:10 a diferentes

temperaturas (90 °C hasta 130 °C) durante 6 horas. En este experimento en concreto se decidió recircular la solución cuatro veces a una temperatura dada. Como resultado se obtuvo el fraccionamiento de la biomasa en celulosa rica en sustrato, lignina regenerada y DES recuperado con diferentes solutos como se muestra en la Figura 6 (Shen et al., 2019).

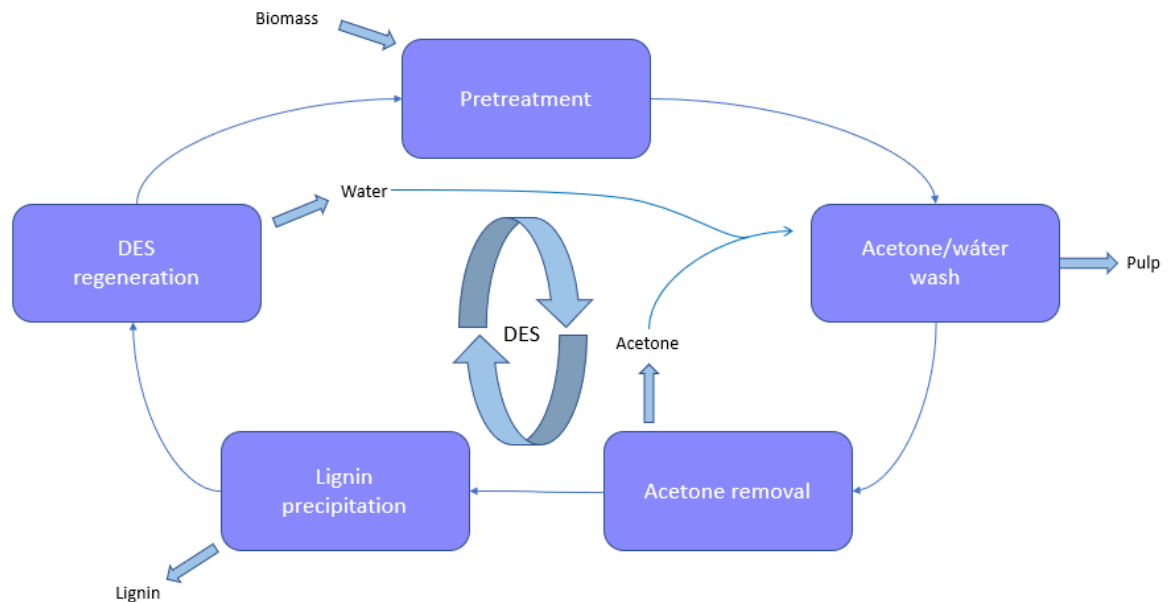


Figura 6. Explicación esquemática del experimento de DES con eucalipto (Shen et al., 2019).

Por último, también se pueden emplear al final del proceso de fabricación de celulosa *dissolving*, como etapa previa a la obtención de fibra de viscosa (Arce et al., 2020). Bajo la premisa de que los DESs son útiles para mejorar la reactividad y accesibilidad de la pasta ante los reactivos empleados para la fabricación de fibra viscosa, reduciendo el consumo de CS₂. Este proceso es en el que se centra este proyecto y a partir del cual se buscará una optimización en diferentes parámetros.

2. Objetivos

Como se ha mencionado anteriormente debido a la gran cantidad de residuos y emisiones de gases de efecto invernadero y vertidos tóxicos que se llevan produciendo durante décadas y en constante aumento, es imperativo buscar alternativas factibles, sostenibles y realistas a la generación de energía y a la producción de nuevos materiales biodegradables. En este escenario de consumo masivo de combustibles fósiles, se ha llegado a la conclusión de que la biomasa puede ser una de las grandes alternativas.

Una de las alternativas es la fabricación de pasta *dissolving* que se utiliza en numerosas aplicaciones. A su vez las plantas de producción de pasta celulósica presentan serios problemas ambientales debido a los reactivos químicos empleados durante toda su cadena de producción. Para paliar el impacto ambiental asociado a este tipo de plantas, en este trabajo se trata de utilizar disolventes eutécticos para purificar la pasta *dissolving* para mejorar sus características y para disminuir la utilización de disulfuro de carbono en el proceso de obtención de viscosa. Anteriormente se habían llevado a cabo estudios de tratamientos y caracterización de pasta celulósica (Arce et al., 2020), dando lugar a una mezcla pasta:DES realmente beneficiosa para el tratamiento de esta materia prima y la mejora de sus características.

Debido a esto se ha decidido realizar un análisis estadístico de los resultados obtenidos para la optimización de las condiciones de operación de tratamiento de DES de pasta *dissolving* con la mezcla DES elegida del proceso anterior.

Se realizará un estudio del efecto de tres variables:

- Temperatura
- Tiempo
- Ratio pasta:DES

Asimismo, se realizará un estudio conjunto de todas las variables y su influencia en las variables de respuesta elegidas para el análisis de pasta y así determinar su calidad si se quiere destinar esta materia prima a la producción de fibras celulósicas en el sector textil.

3. Metodología

Para llevar a cabo el estudio de la materia prima se van a realizar diferentes experimentos, entre los que se incluyen una preparación del disolvente y de la muestra a tratar y ensayos de reactividad, α -celulosa y viscosidad. Se utilizarán disoluciones de ácido sulfúrico al 68 y 20 %, de dicromato de potasio 1/6 molar y 0,5 N. También se empleará una disolución de KI al 10 %. Se necesitarán diferentes disoluciones de NaOH, tanto al 17,5 como al 9 %.

3.1. Preparación de los disolventes eutécticos

Basándose en los estudios previos comentados en la introducción, se ha decidido utilizar un único DES formado por cloruro de colina y ácido láctico en un ratio molar de 1/9. Para preparar el DES se debe conocer primero cuánta muestra de pasta de celulosa se va a analizar.

Suponiendo que se quiere realizar un experimento de ratio 1/20 de pasta de celulosa respecto al DES se deben seguir las ecuaciones 1 y 2:

$$\text{ratio DES } \frac{S}{L} = \frac{\text{masa de pasta}}{\text{masa de DES}} \quad (\text{ec. 1})$$

$$\frac{1}{9} = \frac{PM \text{ cloruro de colina}}{9 * PM \text{ ácido láctico}} = 0,17 \quad (\text{ec. 2})$$

Lo que se requiere conocer es la masa de cloruro y de láctico que se necesita, por lo tanto, conociendo la masa de pasta que se va a tratar se puede conocer la masa de DES.

En este punto se tienen las ecuaciones 3 y 4 que se muestran a continuación:

$$x + y = \text{masa de DES} \quad (\text{ec. 3})$$

$$\frac{x}{y} = 0,17 \quad (\text{ec. 4})$$

Siendo 'x' la masa de cloruro e 'y' la masa de láctico.

Si se supone que se pesan 8,5 gramos de pasta, siguiendo las ecuaciones expuestas anteriormente, se necesitan 170 gramos de DES. Conociendo estos datos, y de nuevo, siguiendo las ecuaciones anteriores, se sabe que se deben pesar 24,7 gramos de cloruro

en un Erlenmeyer y se añaden 120,2 mL de ácido (ya que la densidad del ácido es un dato proporcionado por el fabricante, en este caso equivale a 1,209 g/mL).

Tras esto se coloca el Erlenmeyer en una placa calefactora y se agita magnéticamente hasta observar que la mezcla es uniforme e incolora como se muestra en la figura 7. Una vez finaliza este proceso se puede añadir el DES al recipiente que contenía la muestra de pasta.

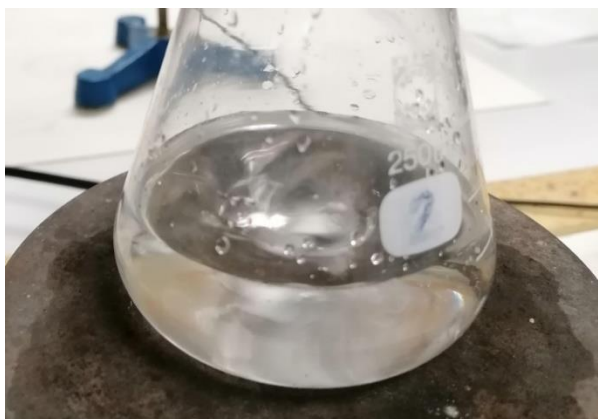


Figura 7. Preparación de la mezcla DES.

3.2. Acondicionamiento de la celulosa

Antes de tratar la pasta con el DES es necesario acondicionarla. Esto se realiza añadiendo agua a la pasta, que previamente ha sido troceada, y agitando la mezcla con palas desintegradoras de fibras a 300 rpm hasta que esta es uniforme. Para saber la cantidad de agua que se debe añadir se midió la humedad de las planchas que se usaron como materia prima, en este caso la humedad era del 7,8 %, por lo que la consistencia de la plancha es de 92,2 %.

De esta forma, si se sigue tomando como ejemplo el expuesto en el apartado anterior se puede deducir que de una muestra de 8,5 gramos de plancha 7,837 gramos son sólidos y 0,663 gramos son agua.

Adicionalmente, y según se pudo comprobar en la literatura se decidió que la consistencia ideal es del 4 % (ecuación 5):

$$\text{Consistencia (4 \%)} = \frac{\text{masa de sólido}}{\text{masa de sólido} + \text{masa de agua}} * 100 \text{ (ec. 5)}$$

Así se obtiene la cantidad de agua necesaria para acondicionar de forma óptima la materia prima.

3.3. Tratamiento de la celulosa con el DES

La primera parte del experimento consiste en el tratamiento de la pasta de celulosa con la utilización de *deep eutectic solvents* (DES) (figura 8). En este punto se determinan los valores de las diferentes variables de entrada, siendo estas (todas elegidas tras un estudio de la bibliografía): 30, 105 y 180 minutos, a 30, 55 y 80 °C y ratios sólido/líquido (pasta celulosa/DES) de 1/1, 1/10,5 y 1/20.



Figura 8. Tratamiento de la celulosa con palas desintegradoras y placa calefactora.

Una vez realizado el tratamiento se lava la pasta con agua corriente hasta obtenerse un pH neutro en el agua sobrante. Seguidamente se prepara la torta (con la que más adelante se analizarán las variables de respuesta) con un filtrado a vacío en un matraz Kitasato como se muestra en la figura 9.



Figura 9. Torta obtenida tras el tratamiento de la celulosa con el DES.

3.4. Métodos de caracterización de pasta de celulosa dissolving

3.4.1. Alfa-celulosa

El componente mayoritario en la pasta tratada es la α -celulosa, por lo que es de interés conocer los valores de esta después de tratar la pasta. El análisis se realiza siguiendo la norma TAPPI T203 cm-99 (1999).

El primer paso en este análisis es la preparación de un ensayo en blanco (sin muestra y utilizando menor cantidad de reactivos). Para ello se vierten 12,5 mL de NaOH al 17,5 % y 12,5 mL de H₂O desionizada a 25 °C. Se añaden 10 mL de K₂CrO₇ 0,5 N y 50 mL de H₂SO₄ al 96 %. Se deja reposar durante 15 minutos y se añaden otros 50 mL de H₂O. Se enfría la mezcla en un baño con agua corriente y se le añaden unas gotas (2 o 3) de ferroína, que se usará como indicador y se valora con sal de Mohr. La valoración termina cuando la disolución obtiene un color marrón-rojizo.

Tras el ensayo en blanco se procede a realizar el experimento con muestra. Para ello se pesan 1,6 gramos de muestra a los que se añaden 75 mL de NaOH al 17,5 % (se emplea este tipo de sosa porque es capaz de disolver los demás tipos de celulosa y permitir medir solamente α -celulosa) y se somete a una agitación desintegradora de pasta durante 30 minutos a 300 rpm. Tras la agitación se añaden otros 25 mL de NaOH al 17,5 % y 100 mL de H₂O desionizada y se deposita el recipiente en un baño de agua a 25 °C durante otros 30 minutos. Tras el baño se filtra la muestra con un vidrio de gel número 2 y Kitasato. Se toman 25 mL del filtrado y se le añaden 10 mL de K₂CrO₇. Seguidamente se vierten 50 mL de H₂SO₄ al 96 % (los primeros 25 mL de sulfúrico se deben añadir cuidadosamente ya que la reacción es muy violenta). Por último, se deja reposar la mezcla durante 15 minutos, se añaden otros 50 mL de H₂O desionizada y se enfría en un baño de agua corriente.

Tras esto se procede a valorar la disolución de igual manera que el ensayo en blanco. El viraje va desde un tono verde hasta un tono marón-rojizo como se muestra en la figura 10.

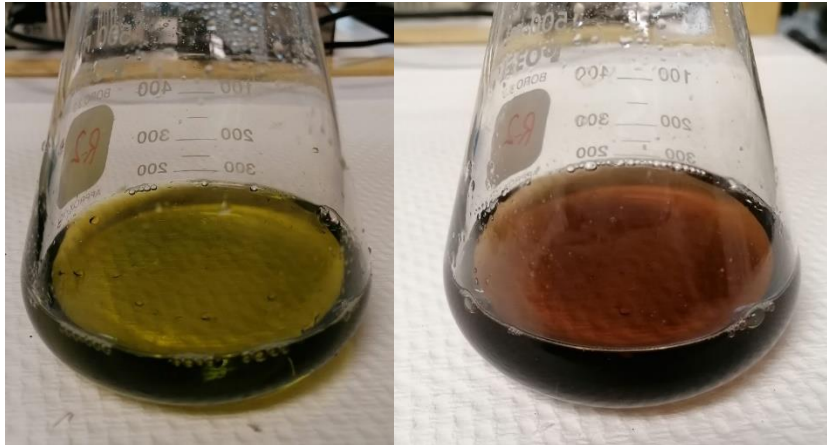


Figura 10. Viraje para el experimento de contenido en α -celulosa.

El valor de celulosa se obtiene con la ecuación que se muestra a continuación en la ecuación 6:

$$\alpha - \text{celulosa (\%)} = 100 - \frac{6,85 * (EB_1 - V) * 2}{25 * \text{masa} * CS} \quad (\text{ec. 6})$$

- EB1 es el volumen de sal de Mohr gastado en la valoración del blanco.
- V el volumen de sal de Mohr en el experimento con muestra.
- CS el contenido seco de la muestra.

3.4.2. Reactividad de Fock

El siguiente experimento que se va a tratar es el de reactividad Fock, está basado en el método descrito por (Tian et al., 2013). En este punto se analiza la reactividad de la pasta *dissolving* hacia el CS₂. Dado que uno de los objetivos de este análisis es minimizar la cantidad de CS₂ empleado en el tratamiento de pasta la reactividad se convierte en un parámetro de la calidad de la pasta tratada.

Se anota el peso del Erlenmeyer vacío que se vaya a utilizar en el experimento y se pesan 0,5 gramos de muestra en él. Se añaden 50 mL de NaOH al 9 % y se agita durante 15 minutos a 19 °C y 250 rpm. Tras la agitación se añaden 1,3 mL de CS₂ y se tapa el recipiente con parafilm y se agita de nuevo a 250 rpm durante 3 horas. Una vez pasado este tiempo se añade agua desionizada hasta 100 gramos de disolución. Se transfiere la muestra a un tubo Falcon, que será centrifugado durante 15 minutos a 5000 rpm. El proceso de centrifugación hace que la disolución se separe en dos fases de celulosa: disuelta y no reaccionante. Se toman 10 mL de la disolución y se le añaden 3 mL de H₂SO₄

al 20 %. Se deja reposar la muestra durante 15-20 horas para eliminar el exceso de vapores generados, se muestra en la figura 11.

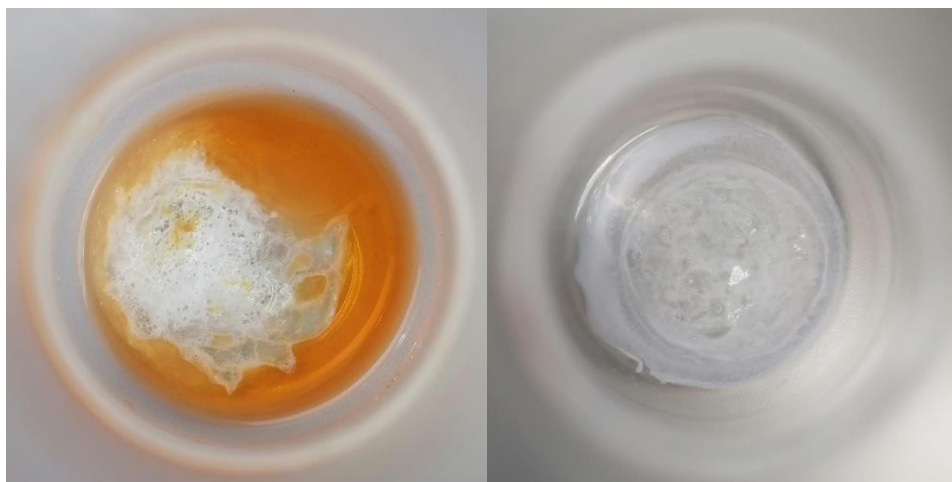


Figura 11. Celulosa disuelta antes y después de reposar 20 horas.

Para medir la cantidad de celulosa disuelta se oxida con K_2CrO_7 . Primero se deben añadir 20 mL de H_2SO_4 al 68 % al Erlenmeyer que se ha dejado reposando anteriormente y se agita durante 1 hora a 250 rpm.

Tras la agitación se le añaden 10 mL de K_2CrO_7 1/6 M y se hierve a reflujo durante 1 hora (etapa de oxidación) como se muestra en la figura 12.



Figura 12. Etapa de oxidación hirviendo a reflujo.

Tras esto se enfría el recipiente y se diluye la mezcla en un matraz volumétrico (100 mL). Se toman 40 mL de la mezcla y se vierten en un Erlenmeyer de 250 mL, al que se añaden 5 mL de KI al 10%.

Una vez realizados estos pasos se valora la mezcla con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ empleando almidón como indicador (figura 13). El volumen de tiosulfato empleado se utiliza en el cálculo de la celulosa disuelta según la ecuación 7:

$$DC(\%) = \frac{\left[v_1 * c_1 - \left(v_2 * c_2 * \frac{100}{40} \right) * \frac{1}{6} \right] * M * \frac{1}{4} * \frac{100}{10,4}}{m} * 100 \text{ (ec. 7)}$$

Donde M es el peso molecular de la glucosa, v_1 y c_1 el volumen y concentración de K_2CrO_7 , v_2 y c_2 el volumen y concentración de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y m el peso de la muestra.

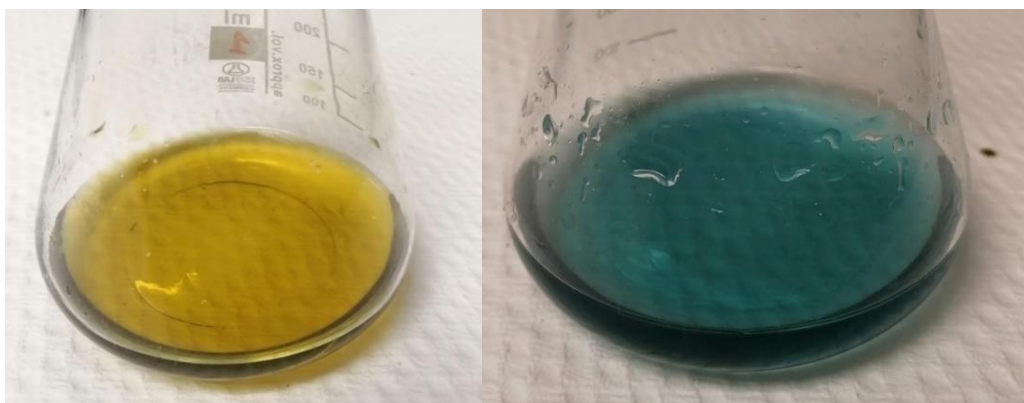


Figura 13. Viraje para el experimento de reactividad Fock.

3.4.3. Viscosidad intrínseca

La forma de llevar a cabo este experimento viene determinada por la norma ISO 5351 (2010). Se pesan 0,25 gramos de muestra y se añaden 25 mL de H_2O desionizada y 25 mL de CED. Tras añadir el agua se debe agitar, tras ello se añade el CED. Se retira el aire del recipiente haciendo vacío en el interior y se agita durante 30 minutos a 250 rpm. Tras la agitación se deposita el recipiente en un baño de agua a 25 °C durante 15 minutos.

Para la medición de la viscosidad se hace pasar la mezcla por un viscosímetro (figura 14) con ayuda de un pi-pump que aspire el líquido. Se anota el tiempo transcurrido desde que pasa la primera marca del viscosímetro hasta la segunda.

Con el tiempo de efusión, t, y la constante del viscosímetro, h, obtenida mediante calibración de este, se obtiene la relación de viscosidad:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = h * t \text{ (ec. 8)}$$

Conocida la relación de viscosidad, se acude a las tablas proporcionadas por la norma, y mediante la ecuación 8 se calcula el valor de la viscosidad.

$$\frac{\eta}{\eta_0} = [\eta] * c \text{ (ec. 9)}$$

Siendo c el valor de la concentración, que depende del rango de viscosidad elegido. En este caso se trabaja con un rango de viscosidad de 401-650, por lo que c tiene un valor de 0,005 g/mL.



Figura 14. Determinación de la viscosidad intrínseca.

3.5. Diseño estadístico de experimentos

A partir de datos bibliográficos se han establecido unas condiciones de temperatura, tiempo y ratio. Con estas variables se realizará un diseño Box-Behnken del número de experimentos que se deberán realizar. El objetivo de este diseño es el de minimizar el número total de experimentos a realizar. Se trata de un diseño en tres niveles, con tres factores. Los rangos de estudio de cada uno de los factores o variables independientes se muestran a continuación en la tabla 1.

Tabla 1. Valores de las variables de entrada al proceso.

VARIABLE	VALOR MÍNIMO	VALOR MÁXIMO
TEMPERATURA (°C)	30	80
RATIO (PASTA:DES)	1:1	1:20
TIEMPO (MINUTOS)	30	180

Los experimentos se definirán con los siguientes pasos:

1. Definir las variables de respuesta a ser medidas

En este apartado se definen las variables de respuesta, que en este caso serán tres: reactividad Fock de la muestra (en porcentaje), porcentaje de contenido de α -celulosa en la muestra y viscosidad intrínseca de la muestra (en mL/g).

2. Definir los factores experimentales que se van a medir

En este apartado se determinan las variables de entrada, que han sido explicadas anteriormente. Son tres también: temperatura, ratio y tiempo.

3. Seleccionar el diseño experimental

Para la realización de esta tarea se eligió seguir un modelo de experimentos diseñado a partir de un diseño Box-Behnken, es decir, se basa en la creación de diseños de bloques incompletos balanceados con un número suficiente de combinaciones que permitan su ajuste mediante modelos cuadráticos (Fuentes-Blasco et al., 2014).

Este tipo de diseño aporta un número de perfiles suficientes para testar la fiabilidad del ajuste con el número mínimo de experimentos posible.

Para este caso se tienen tres variables y 3 niveles (-1 como nivel mínimo, 0 como centro y +1 como nivel máximo) en un diseño experimental de 15 ensayos con tres centros.

4. Introducir los datos en el software Stat Graphics Centurion XVII.II

Una vez definidos los factores, los niveles y el tipo de diseño experimental que se va a llevar a cabo, se introducen los resultados obtenidos en el programa Stat Graphics y se procede al modelado matemático según el método de superficie de respuesta. En este caso, se llevó a cabo un ajuste a partir de polinomios de segundo grado tal y como se indica en la ecuación 10.

$$Y = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + A_3X_3 + A_4X_1X_2 + A_5X_2X_3 + A_6X_1X_3 + A_7X_1^2 + A_8X_2^2 + A_9X_3^2 \text{ (ec. 10)}$$

Donde Y es la variable respuesta medida, A_0 - A_9 son los coeficientes de regresión, X_1 , X_2 y X_3 son las variables independientes, el término X_1X_2 y X_i^2 ($i=1, 2$ o 3) representa la interacción de los términos cuadráticos respectivamente (Hao et al., 2021).

Para conocer el número de ensayos a realizar se utiliza la ecuación 11:

$$N = 2k(k - 1) + n_c = 2 * 3 * (3 - 1) + 3 = 15 \text{ (ec. 11)}$$

Los experimentos cubiertos en este diseño se representan en la figura 15.

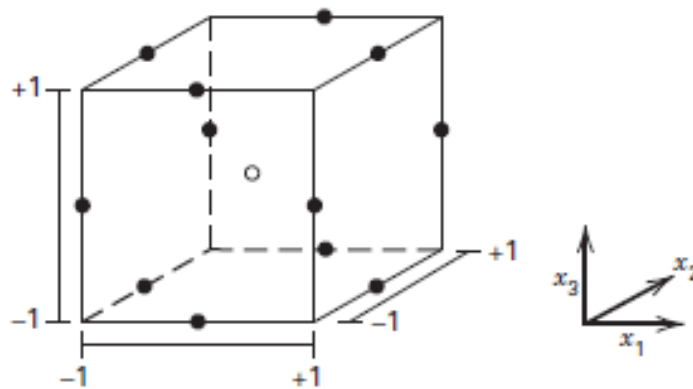


Figura 15. Diseño Box-Behnken con $k=3$ (Gil Rodríguez, 2021).

De esta forma se obtuvieron los siguientes experimentos representados en la tabla 2. Los centros de los rangos de las variables de entrada serán 1:10,5, 105 minutos y 55 °C para ratio, tiempo y temperatura respectivamente.

Tabla 2. Diseño Box-Behnken para la determinación del número de experimentos y sus condiciones de trabajo.

NÚMERO DE EXPERIMENTO	RATIO	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (MINUTOS)
1	0,09	80	180
2	0,05	55	30
3	0,09	30	30
4	1	55	30
5	0,05	55	180
6	1	80	105
7	0,05	80	105
8	0,09	30	180
9	1	55	180
10	1	30	105
11	0,09	80	30
12	0,05	30	105
13	0,09	55	105
14	0,09	55	105
15	0,09	55	105

Como se puede ver en la tabla 2 los centros de los rangos de las variables de entrada serán 1:10,5, 105 minutos y 55 °C para ratio, tiempo y temperatura respectivamente.

4. Resultados y discusión

4.1. Caracterización de celulosa *dissolving*

Para la caracterización de la materia prima se siguen los ensayos expuestos en el apartado anterior obteniéndose los siguientes resultados:

- Reactividad Fock: $81,3 \pm 1,87$ %
- Alfa celulosa: $89,1 \pm 1,01$ %
- Viscosidad: $467,0 \pm 2,812$ mL/g

Estos datos son comparables a los obtenidos en otros estudios que se han realizado con anterioridad, como se muestra en la tabla 3.

Además de los valores analizados en el presente documento, se pueden estudiar otras variables con el fin de determinar la calidad de la pasta. Estas son, por ejemplo, la cantidad de pentosanos o el índice Kappa que se observa en la tabla 3. Estos parámetros se corresponden con la presencia de hemicelulosas formadas por azúcares de cinco carbonos (pentosas) y con el contenido de lignina residual (micro kappa) que queda aún en la pasta *dissolving*.

Tabla 3. Resultados obtenidos de la caracterización de celulosa *dissolving* (Arce et al., 2020).

MUESTRA	PENTOSANOS (%)	REACTIVIDAD FOCK (%)	A-CELULOSA (%)	VISCOSIDAD (ML/G)	KAPPA
PULPA SIN TRATAR	$2,89 \pm 0,17$	$80,6 \pm 2,44$	$91,1 \pm 0,05$	$466,0 \pm 14,5$	$1,04 \pm 0,18$

4.2. Purificación de celulosa mediante el uso de DES

4.2.1. Efecto de la temperatura

En este apartado se van a exponer los resultados obtenidos para las variables respuesta mencionadas anteriormente (reactividad Fock, contenido de alfa celulosa y viscosidad intrínseca) en función de las diferentes temperaturas estudiadas (30 °C, 55 °C y 80 °C). Además de los resultados experimentales también se calcularon las desviaciones estándar de cada experimento (se realizaron por duplicado) para obtener así la

desviación respecto del valor promedio de estos. Así se han obtenido también las barras de error que se mostrarán en los diagramas.

Como se puede observar en la figura 15, para la variable de respuesta reactividad Fock, a mayor temperatura es donde se obtiene un mayor valor ($92,1 \pm 0,68 \%$), mientras que, para temperaturas bajas este valor disminuye ($85,6 \pm 3,87 \%$), sufriendo apenas variación respecto de la pasta sin tratar ($81,3 \pm 1,88 \%$). Este efecto ascendente de la reactividad con la temperatura se debe a que se producen reacciones de hidrólisis y, por tanto, se forman más centros activos en la celulosa.

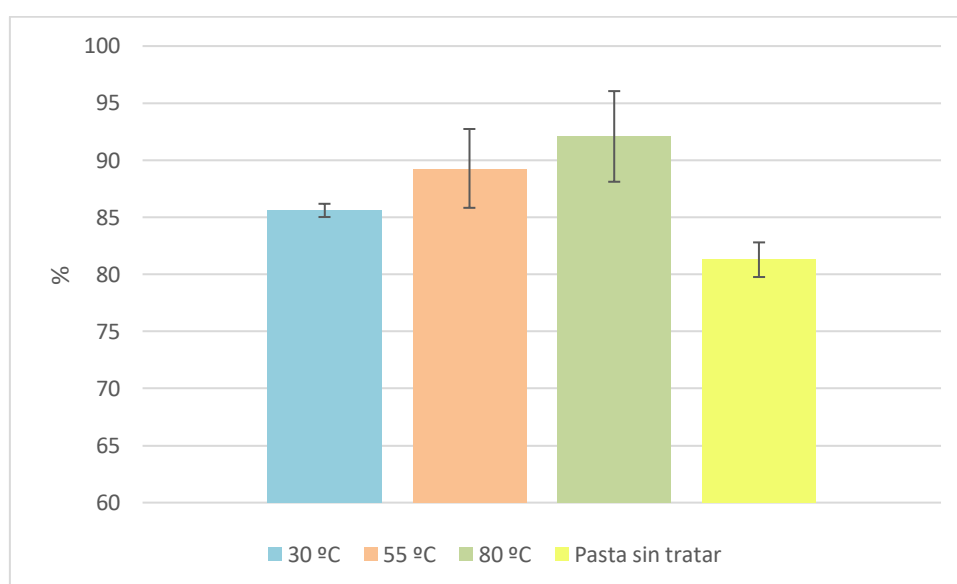


Figura 16. Efecto de la temperatura en la reactividad Fock.

En cuanto al efecto de esta variable de entrada respecto de la segunda variable de respuesta (figura 16), % de α -celulosa, cabe destacar que apenas hay variación en los resultados, pero al contrario que en el caso anterior, ahora el mejor valor se obtiene a la menor temperatura estudiada ($91,7 \pm 1,86 \%$) y el peor ($89,6 \pm 2,26 \%$) a la más alta. El resultado obtenido para la pasta sin tratar es $89,1 \pm 1,01 \%$. Que el mejor valor se obtenga con la menor temperatura implica que la celulosa se encuentra en mayor concentración, como se puede ver en trabajos realizados por otros autores como Arce y asociados (Arce et al., 2020).

Como se ha podido comparar con la literatura, en otros estudios con el aumento de la temperatura también aumentaba la eliminación de la lignina (por lo que aumenta el contenido de celulosa). Sobre todo, se pudo comprobar que con una mezcla DES igual a

la empleada en este TFG a 145 °C alcanzaba la máxima eliminación de lignina (78,5 %) (Alvarez-Vasco et al., 2016).

Al igual que en el estudio expuesto anteriormente, otro estudio llevado a cabo por Shen y asociados (Shen et al., 2019), se empleó la misma materia prima que en este TFG, con la misma mezcla DES (cloruro de colina y ácido láctico) en un ratio 1:10. En este estudio se pudo demostrar que a 110 °C y en un tratamiento de 6 horas el contenido de celulosa aumentó hasta el 94,3 %.

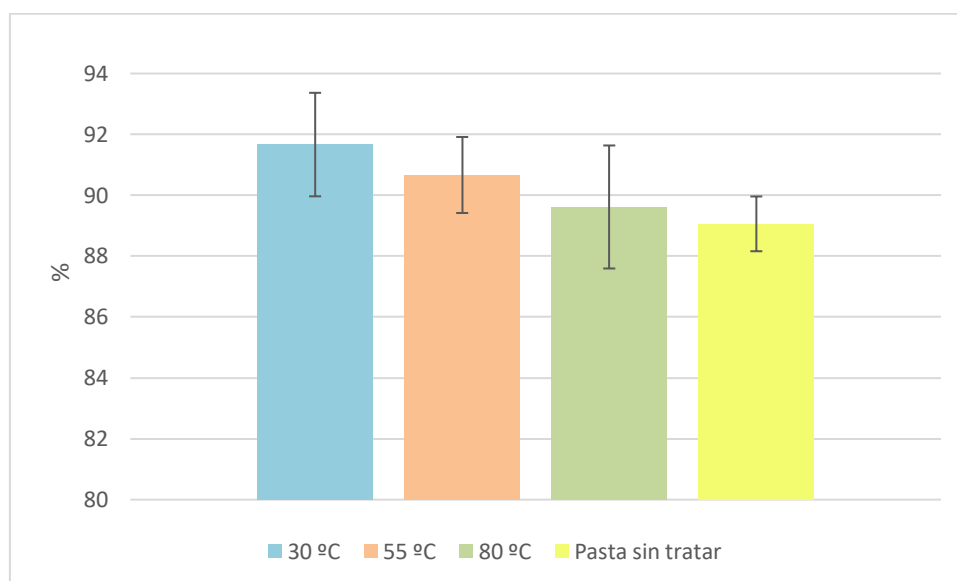


Figura 17. Efecto de la temperatura en el % de alfa celulosa.

Respecto al efecto de la temperatura en la viscosidad, aparentemente no existe una influencia clara, esto se verá más adelante cuando se aplique el método de superficie de respuesta a los resultados obtenidos (apartado 4.4.). En general, para el proceso de viscosa, la pasta *dissolving* debe tener una viscosidad comprendida entre 450 y 550 mL/g. Por tanto, y en vista de los resultados que se muestran en la figura 17 puede concluirse que, todas las temperaturas probadas son aptas para el tratamiento de la pasta con DES sin degradar la celulosa en exceso.

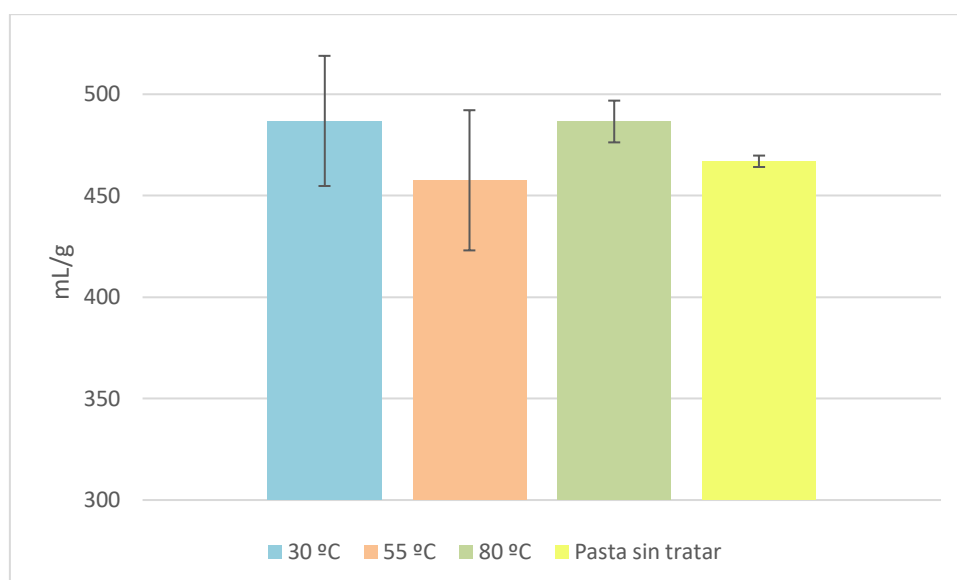


Figura 18. Efecto de la temperatura sobre la viscosidad.

A modo de resumen, como se puede ver en los gráficos, la temperatura óptima para cada proceso no siempre es igual, siendo para la reactividad y la viscosidad 80 °C, y para el porcentaje de α -celulosa 30 °C.

4.2.2. Efecto del tiempo

A continuación, se van a exponer los resultados obtenidos para las variables de respuesta en función de la variable de entrada tiempo, que tiene unos valores de 30, 105 y 180 minutos.

En el caso de la reactividad Fock, se debe destacar que a tiempos cortos (30 minutos) e intermedios (105 minutos) se obtienen los valores más altos ($90,0 \pm 3,70\%$ y $90,6 \pm 3,94\%$ respectivamente). El valor más bajo de reactividad obtenido fue con un tratamiento largo, de 180 minutos, donde se obtuvo un resultado de $85,4 \pm 2,74\%$. Para la pasta sin tratar se obtuvo una reactividad de $81,3 \pm 1,87\%$.

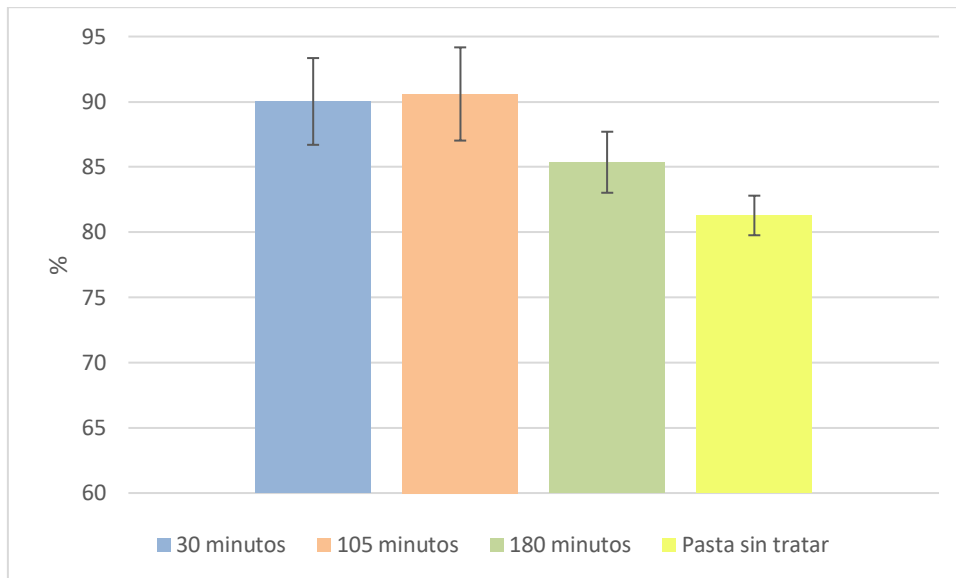


Figura 19. Efecto del tiempo en la reactividad Fock.

Si se estudia la influencia del tiempo en el porcentaje de alfa celulosa (figura 19), de nuevo, sucede lo mismo que en el análisis anterior, es decir, el mejor valor se obtuvo para un tiempo de 105 minutos ($91,2 \pm 2,02$ %) y el peor se ha obtenido tras un tratamiento de 180 minutos ($89,3 \pm 1,86$ %). La pasta sin tratar tenía un contenido de alfa celulosa de $89,1 \pm 1,01$ %.

Si se comparan los resultados obtenidos en el experimento de alfa-celulosa se ve que son similares a los que se obtuvieron en otros análisis, como el llevado a cabo por Wei-Lun Lim y asociados (Lim et al., 2019). En su análisis la materia prima era paja de arroz y se demostraba que en un tiempo de 100 minutos el contenido de celulosa alcanzaba su pico máximo. El experimento se realizó a 140 °C y a diferentes tiempos, desde 40 hasta 120 minutos, siendo el peor contenido de celulosa en torno al 55 % para el tiempo más bajo, 65 % para el tiempo intermedio (80 minutos) y en torno al 68 % para 120 minutos.

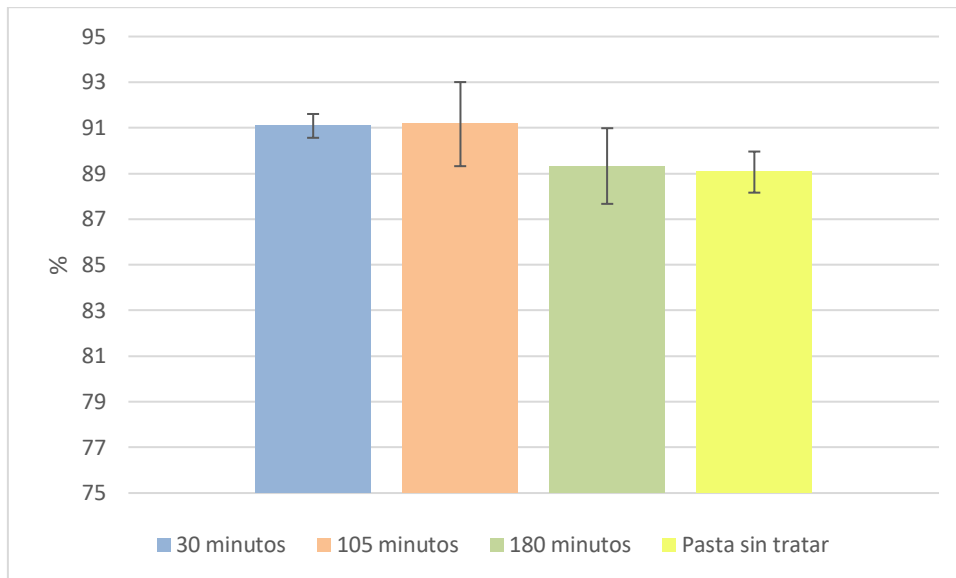


Figura 20. Efecto del tiempo en el contenido de alfa celulosa.

Por último, respecto a la viscosidad (figura 20) el mayor valor obtenido para esta variable de respuesta se da con un tratamiento de 180 minutos ($482,2 \pm 31,30$ mL/g). El menor valor de viscosidad se obtiene tras un experimento de 105 minutos ($465,7 \pm 30,18$ mL/g). Para la pasta sin tratar se obtuvo un valor de viscosidad de $467,0 \pm 2,812$ mL/g.

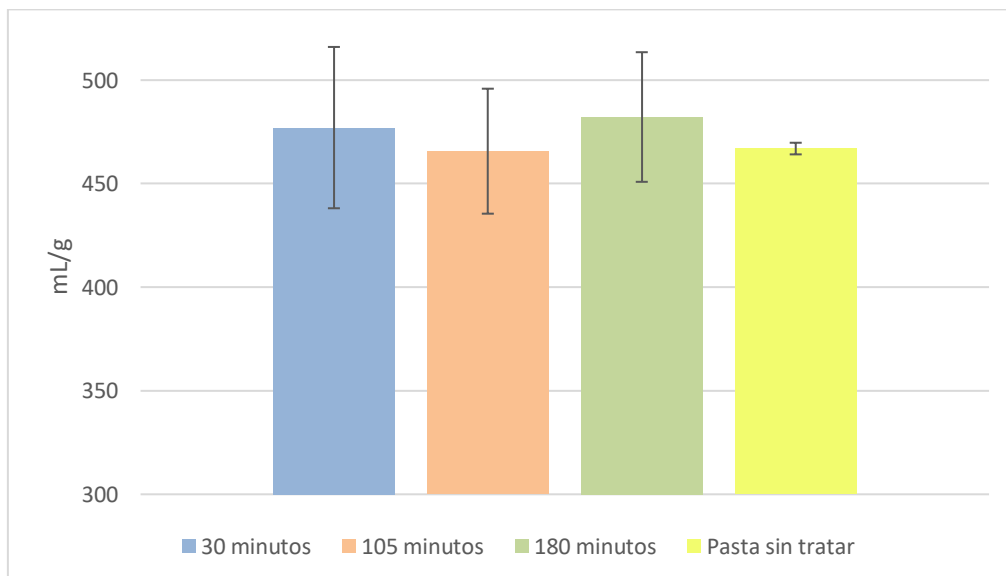


Figura 21. Efecto de la variable de entrada tiempo respecto la variable respuesta viscosidad.

En este apartado se muestra, por tanto, que el tiempo óptimo de tratamiento es 105 minutos tanto para la reactividad como para el contenido de α -celulosa, aunque los resultados obtenidos no distan mucho de los conseguidos con un tratamiento de 30

minutos. Para la viscosidad queda claro que el mejor tiempo de tratamiento es 180 minutos.

4.2.3. Efecto del ratio (pasta:DES)

Por último, se va a realizar un análisis de la variable de entrada ratio, respecto a cada variable de salida ya mencionada, midiendo su influencia en los diferentes experimentos realizados.

Para la reactividad Fock el experimento que ha resultado ser más favorable es el realizado con un ratio 1:20 (figura 21) de materia prima respecto al DES ($91,1 \pm 5,31$ %), mientras que el menos favorable ha resultado ser el experimento que se llevó a cabo con un ratio 1:1 ($86,8 \pm 4,03$ %). Para la pasta sin tratar se obtuvo un valor de reactividad Fock de $81,3 \pm 1,87$ %.

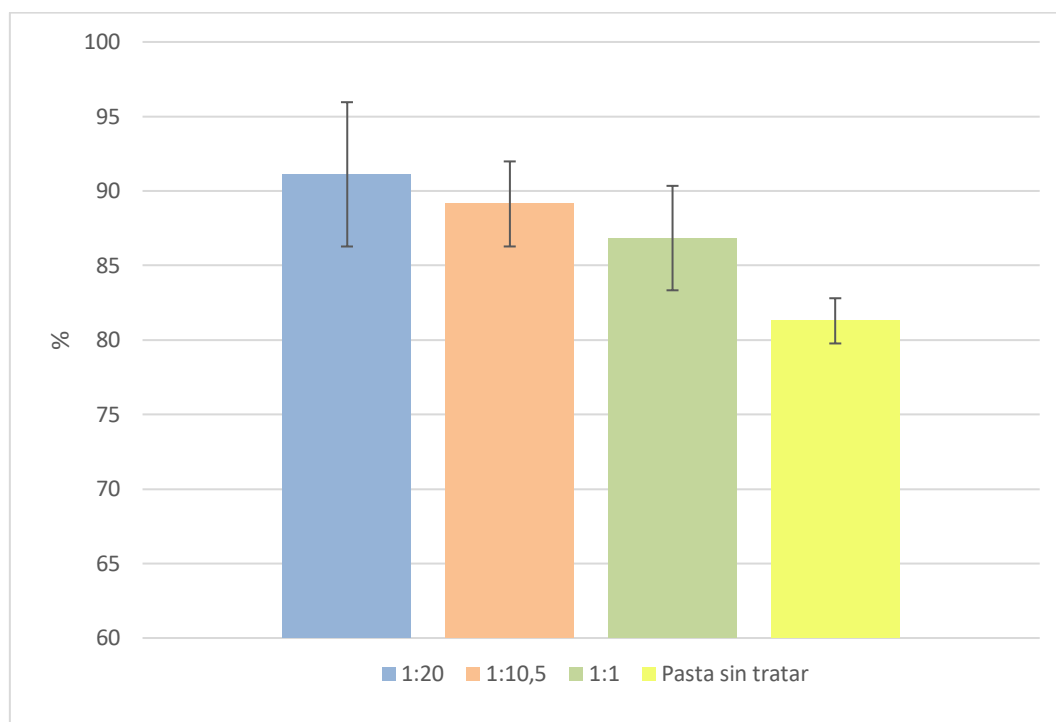


Figura 22. Efecto del ratio (pasta:DES) en la reactividad Fock.

Respecto al efecto del ratio (pasta:DES) en el porcentaje de alfa celulosa (figura 22) se ha obtenido que el ratio que mayor porcentaje de este componente ofrece es el 1:1 ($91,5 \pm 2,21$ %) y el que menor es el ratio 1:20 ($89,2 \pm 1,29$ %). Para la pasta sin tratar se obtuvo $89,1 \pm 1,01$ % de contenido en alfas.

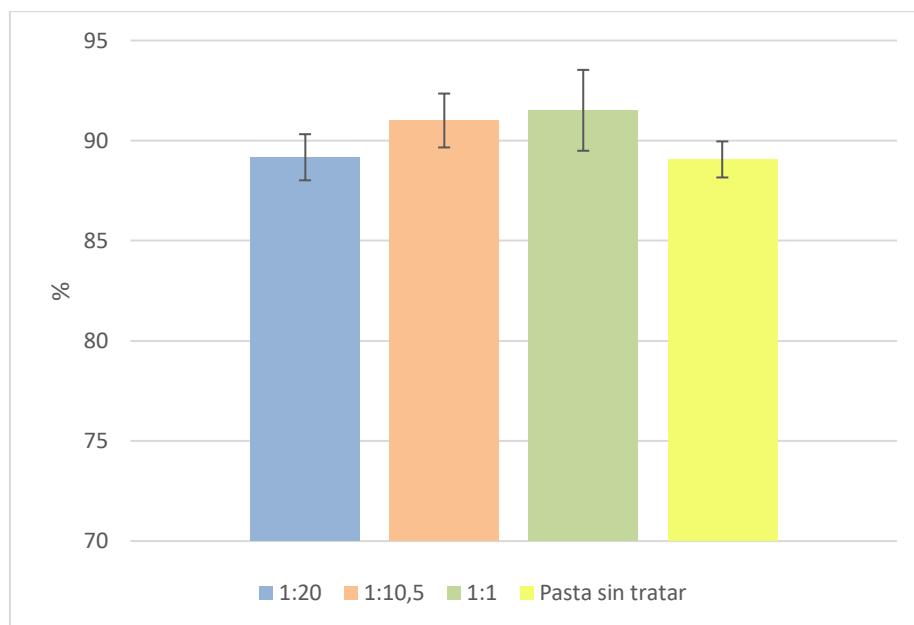


Figura 23. Efecto del ratio (pasta:DES) en el porcentaje de alfa celulosa.

Por último, el efecto que tiene el ratio (pasta:DES) en la viscosidad se muestra en la figura 23. Se ha llegado a los siguientes resultados: el mayor valor de viscosidad se obtiene si el tratamiento se realiza con un ratio 1:1 ($486,6 \pm 34,16$ mL/g) y el menor valor para esta variable de respuesta fue para el ratio 1:10,5 ($463,9 \pm 35,47$ mL/g). El resultado de viscosidad que se obtuvo para la pasta sin tratar fue $467,0 \pm 2,812$ mL/g.

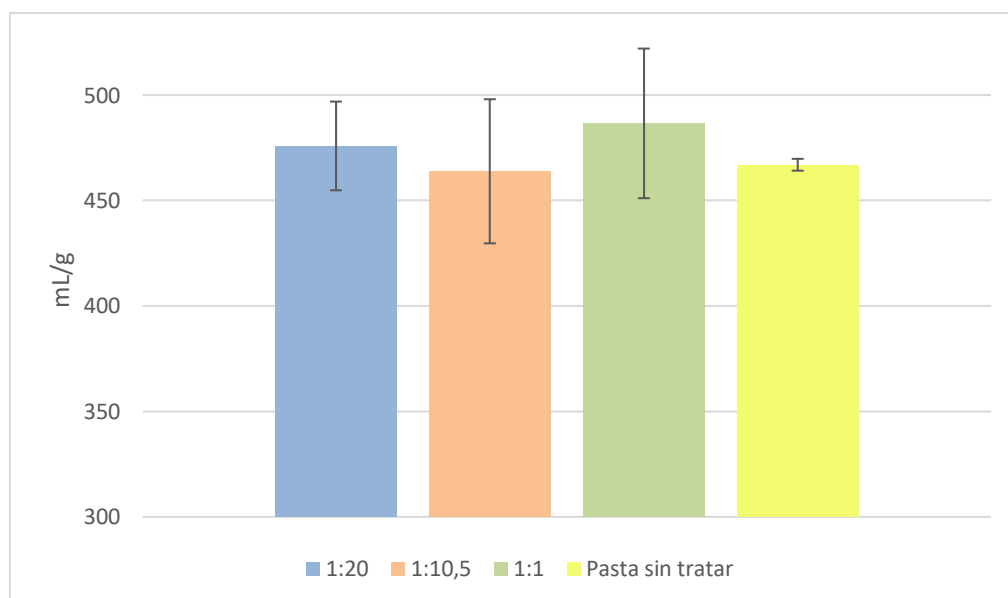


Figura 24. Efecto del ratio pasta:DES en la viscosidad.

Como se ha mostrado con las figuras 21, 22 y 23 los ratios pasta:DES óptimos para cada variable de respuesta son 1:20 para la reactividad y 1:1 para α -celulosa y viscosidad. Al igual que con los resultados obtenidos en el apartado de los efectos que se han observado con el tiempo, si se comparan los resultados obtenidos en el efecto del ratio pasta:DES en el contenido de alfa celulosa con los que se obtuvieron en la bibliografía (Lim et al., 2019) se puede ver que los resultados que se consiguieron son similares, ya que en su ensayo el mejor ratio materia prima:DES fue 1:10. En estos ensayos empleo ratios de materia prima:DES de 1:8, 1:9, 1:10, 1:11 y 1:12, obteniendo un 75 % de contenido de celulosa con el ratio 1:10, 65 % para el ratio 1:8 y 70 % para el ratio 1:12. El experimento se llevó a cabo a temperatura y tiempo constante (140 °C y 100 minutos).

4.2.4. Variación de los resultados respecto a la materia prima sin tratar

A continuación, en la tabla 4 y a modo de resumen, se mostrarán las variaciones observadas en los apartados anteriores además de la reducción de CS₂ que se ha conseguido en los tratamientos.

La tabla 4 muestra todos los experimentos llevados a cabo en el laboratorio, junto con sus condiciones de trabajo y los resultados obtenidos para cada variable de respuesta. También se muestran los porcentajes de reducción de CS₂, calculados a partir de la reactividad Fock y el contenido de alfa celulosa según las ecuaciones 12, 13, 14 y 15 obtenidas de la bibliografía (Arce et al., 2020).

$$Fibra\ obtenida = \frac{\alpha - celulosa (\%) * Reactividad\ Fock (\%)}{100} \quad (ec. 12)$$

$$Gasto\ CS_2 = \frac{\alpha - celulosa (\%) * 23,5}{100} \quad (ec. 13)$$

$$\frac{g\ CS_2}{g\ Fibra} = \frac{Gasto\ CS_2}{Fibra\ obtenida} \quad (ec. 14)$$

$$Fibra\ obtenida = \frac{\left(\frac{g\ CS_2}{g\ Fibra} \sin\ tratar - \frac{g\ CS_2}{g\ Fibra} \ tratado \right) * 100}{\frac{g\ CS_2}{g\ Fibra} \sin\ tratar} \quad (ec. 15)$$

Tabla 4. Tabla resumen con los resultados obtenidos.

EXPERIMENTO	CONDICIONES (RATIO; TEMPERATURA; TIEMPO)	REACTIVIDAD FOCK (%)	α -CELULOSA (%)	VISCOSIDAD INTRÍNSECA (mL/g)	GASTO CS ₂	FIBRA OBTENIDA	G CS ₂ / G FIBRA	REDUCCIÓN CS ₂ (%)
PASTA SIN TRATAR	-	81,28	89,06	470,0	20,93	72,39	0,289	0,000
1	1:10,5; 80; 180	87,54	87,78	489,2	20,63	76,84	0,268	7,144
2	1:20; 55; 30	93,03	90,50	449,9	21,27	84,19	0,253	12,62
3	1:10,5; 30; 30	85,01	90,69	444,6	21,31	77,10	0,276	4,382
4	1:1; 55; 30	89,49	91,63	529,0	21,53	82,00	0,263	9,170
5	1:20; 55; 180	87,22	88,79	469,3	20,87	77,44	0,269	6,804
6	1:1; 80; 105	90,46	91,62	473,8	21,53	82,88	0,260	10,15
7	1:20; 80; 105	97,76	87,55	498,5	20,57	85,59	0,240	16,86
8	1:10,5; 30; 180	85,12	92,02	521,9	21,63	78,33	0,276	4,503
9	1:1; 55; 180	81,58	88,71	448,4	20,85	72,37	0,288	0,363
10	1:1; 30; 105	85,83	94,10	495,2	22,11	80,76	0,274	5,292
11	1:10,5; 80; 30	92,58	91,52	484,8	21,51	84,72	0,254	12,2
12	1:20; 30; 105	86,46	89,85	485,8	21,11	77,68	0,272	5,986
13	1:10,5; 55; 105	90,98	91,60	426,6	21,53	83,34	0,258	10,66
14	1:10,5; 55; 105	90,72	91,77	449,9	21,57	83,25	0,259	10,40
15	1:10,5; 55; 105	91,97	91,66	430,1	21,54	84,30	0,256	11,62

4.3. Tratamiento con DES en otras fuentes biomásicas y análisis comparativo

El estudio realizado por Junxian Xie y asociados (Xie et al., 2021) hizo uso de DES empleando como materia prima biomasa lignocelulósica procedente del pino. Como mezclas DES se utilizó cloruro de benciltrimetil-amonio (BTMAC) junto a ácido fórmico (FA) en un ratio 1:2. En este caso se elimina hemicelulosa y lignina (por lo que aumenta el contenido de celulosa). Se llegó a los resultados de que a 150 °C la concentración de hemicelulosa descendió hasta el 6 %. Lo mismo ocurrió con la lignina, que descendió desde un 27,3 % inicial en la materia prima hasta un 7,4 % tras el tratamiento.

Otro de los estudios relacionados con el uso de DES fue llevado a cabo por Magdalena Zdanowicz y asociados (Zdanowicz et al., 2018). En este artículo se hace una revisión bibliográfica sobre diferentes fuentes biomásicas y el uso de DES en ellas con el fin de deslignificar y eliminar la hemicelulosa, con lo que se aumenta el contenido de celulosa. Las conclusiones a las que se llegaron fueron que si se utilizaba un DES con un componente ácido, como el complejo prolina/ácido láctico, prolina/ácido málico o glicina/ácido málico. Con esas mezclas se pudo ver que la disolución de lignina era más favorable, llegando a eliminar hasta el 15 % en peso.

También se comprobó que una mezcla DES cloruro de colina/ácido oxálico 1:1 eliminó el 58 % de la lignina de la paja de trigo que se utilizó como materia prima. Sin embargo, se pudo ver que se alcanzaba un mayor grado de deslignificación utilizando un DES cloruro de colina/ácido láctico 1:10.

Otro estudio que también se llevó a cabo fue realizado por Xiaoyan Chen y sus compañeros (Chen et al., 2020). En este caso la materia prima fue residuo de hierbas, con el fin de despolimerizar la holocelulosa. El DES empleado estaba compuesto por cloruro de colina y ácido p-cumárico. El tratamiento se llevó a cabo con tres ratios (1:1, 2:1 y 4:1) y a 160 °C. Adicionalmente se prepararon dos mezclas más con ratio 1:1 a 180 y 200 °C. El tiempo de tratamiento siempre fue de 60 minutos. Tras los experimentos se demostró que esta mezcla DES tenía una alta selectividad por la eliminación de holocelulosa.

Otro de los estudios, llevado a cabo por Jungang Jiang y asociados (Jiang et al., 2020), empleaba pulpa temomecánica (de peor calidad que la pasta utilizada en este TFG). La mezcla DES empleada fue cloruro de colina y ácido oxálico a cuatro ratios diferentes (2:1, 1:1, 1:2 y 1:4) a dos temperaturas diferentes (80 y 90 °C). Se pudo demostrar que

con el ratio 1:1 de la mezcla DES se alcanzaron mejores rendimientos aislando la lignina contenida en la nanocelulosa de la pulpa. También se obtuvieron mejores resultados cuando la temperatura era 90 °C. El máximo rendimiento fue 57 % para el ratio 1:1 a 90 °C. Tras estos estudios quedó demostrado que cuanto mayor era la concentración del ácido oxálico y mayor era la temperatura se facilita la hidrólisis, libereando más lignina. Por último, un estudio realizado por Alessandra Procentese y asociados (Procentese et al., 2018) empleó como materia prima residuos alimenticios como piel de patata, residuos de manzana, piel de plata de café, etc. El DES utilizado está formado por una mezcla de cloruro de colina y glicerol, cloruro de colina y etilenglicol. Los ratios de la mezcla estaban comprendidos en un rango desde 1:8 hasta 1:32 (sólido/disolvente), a temperaturas desde 60 °C hasta 150 °C. El tiempo de tratamiento se estableció en tres horas. Tras los estudios se llegó a la conclusión de que las condiciones óptimas de tratamiento son 3 horas, en un ratio 1:16 del DES cloruro de colina:glicerol a 115 °C. En este estudio se buscaba optimizar el proceso de producción de azúcar (maximizándolo) intentando minimizar el consumo de agua. Los resultados obtenidos mostraban que a 115 °C se minimizaba el consumo de agua hasta 30 mL de agua por gramo de materia prima para cada una de las materias primas utilizada (piel de plata de café, residuos de manzana, piel de patata y granos utilizados en la industria cervecera), sin embargo, los rendimientos gramos de glucosa por gramos de glucano son menores que a otras condiciones en las que no se reduce el consumo de agua.

4.4. Análisis estadístico de los resultados obtenido

Se ha realizado un análisis estadístico de los resultados comentados en apartados anteriores con el software Stat Graphics.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos del análisis de la varianza (ANOVA), los diagramas de Pareto y el efecto de los coeficientes individuales (temperatura, tiempo, ratio) o múltiples (t·t, t·T, ratio·T, etc) sobre cada una de las variables respuesta analizadas. Finalmente se muestra el modelo de ajuste matemático y los gráficos de superficie de respuesta.

4.4.1. Análisis estadístico de la reactividad

La tabla 5 establece la variabilidad de la reactividad en piezas separadas para cada uno de los efectos. Prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 4 efectos tienen un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%.

Tabla 5. Tabla ANOVA para la variable de respuesta reactividad.

FUENTE	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	CUADRADO MEDIO	RAZÓN-F	VALOR-P
A:RATIO	36.6368	1	36.6368	12.07	0.0178
B:TEMPERATURA	83.9808	1	83.9808	27.66	0.0033
C:TIEMPO	43.4312	1	43.4312	14.30	0.0129
AA	0.633356	1	0.633356	0.21	0.6670
AB	11.0889	1	11.0889	3.65	0.1142
AC	1.1025	1	1.1025	0.36	0.5731
BB	1.72831	1	1.72831	0.57	0.4846
BC	6.6049	1	6.6049	2.18	0.2003
CC	32.7708	1	32.7708	10.79	0.0218
ERROR TOTAL	15.1825	5	3.03649	-	-
TOTAL (CORR.)	231.654	14	-	-	-

Asimismo, se calcularon los valores óptimos de las variables de entrada (tiempo, ratio y temperatura) para un valor óptimo de la variable de respuesta (en este caso reactividad, siendo estos 1:20 para el ratio, 80 °C para la temperatura y 66 minutos para el tiempo, obteniéndose así una reactividad del 97,97 %.

Además de estos resultados también se obtuvieron diagramas de Pareto y superficies de respuesta como se muestra en las figuras 26 y 27.

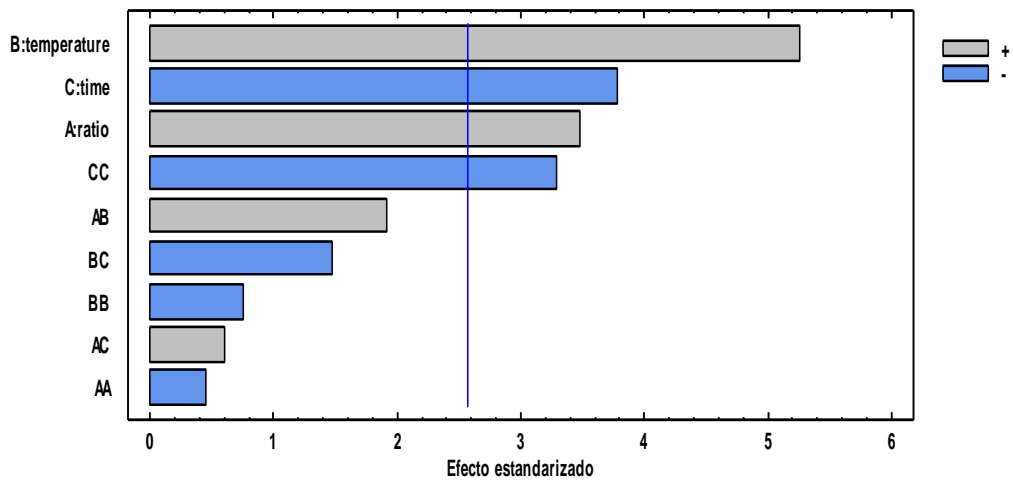


Figura 25. Diagrama de Pareto para la reactividad.

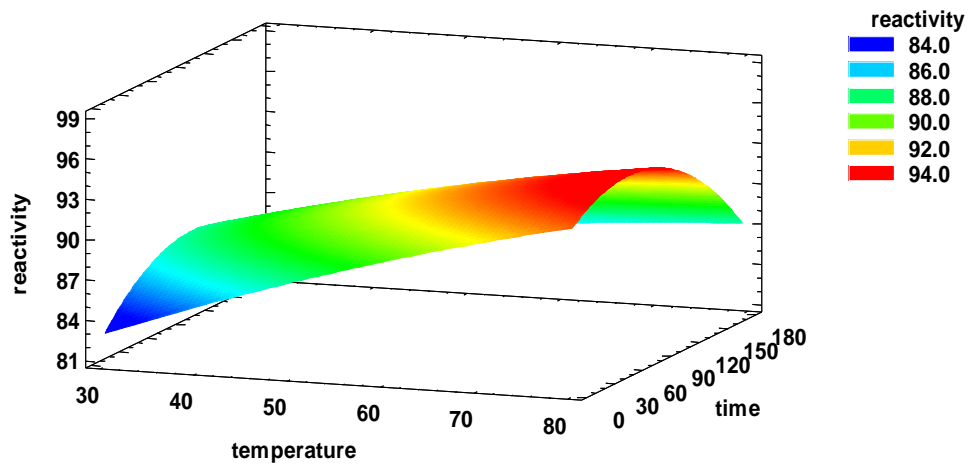


Figura 26. Superficie de respuesta para la reactividad.

4.4.2. Análisis estadístico del contenido en alfa-celulosa

La tabla 6 establece la variabilidad del % de alfa celulosa en piezas separadas para cada uno de los efectos. Prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 1 efecto tiene un valor-P menor que 0,05, indicando que es significativamente diferente de cero con un nivel de confianza del 95,0%.

Tabla 6. Tabla ANOVA para la variable de respuesta % de alfa celulosa.

FUENTE	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	CUADRADO MEDIO	RAZÓN-F	VALOR-P
A:RATIO	10.998	1	10.998	7.34	0.0423
B:TEMPERATURA	8.405	1	8.405	5.61	0.0641
C:TIEMPO	6.1952	1	6.1952	4.13	0.0977
AA	2.0608	1	2.0608	1.38	0.2938
AB	0.007225	1	0.007225	0.00	0.9473
AC	0.366025	1	0.366025	0.24	0.6421
BB	0.0854006	1	0.0854006	0.06	0.8208
BC	6.42622	1	6.42622	4.29	0.0932
CC	3.85719	1	3.85719	2.57	0.1696
ERROR TOTAL	7.49377	5	1.49875	-	-
TOTAL (CORR.)	45.4108	14	-	-	-

De igual manera que con la reactividad, se han calculado los valores óptimos de cada variable de entrada una vez conocido el óptimo de la variable de respuesta. En este caso los valores son 1:2,91 para el ratio DES:pasta, 30 °C para la temperatura y 110 minutos para el tiempo. Se obtiene un valor de 93,04 % para el contenido de alfa celulosa.

El diagrama de Pareto y la superficie de respuesta se muestran a continuación (figuras 28 y 29).

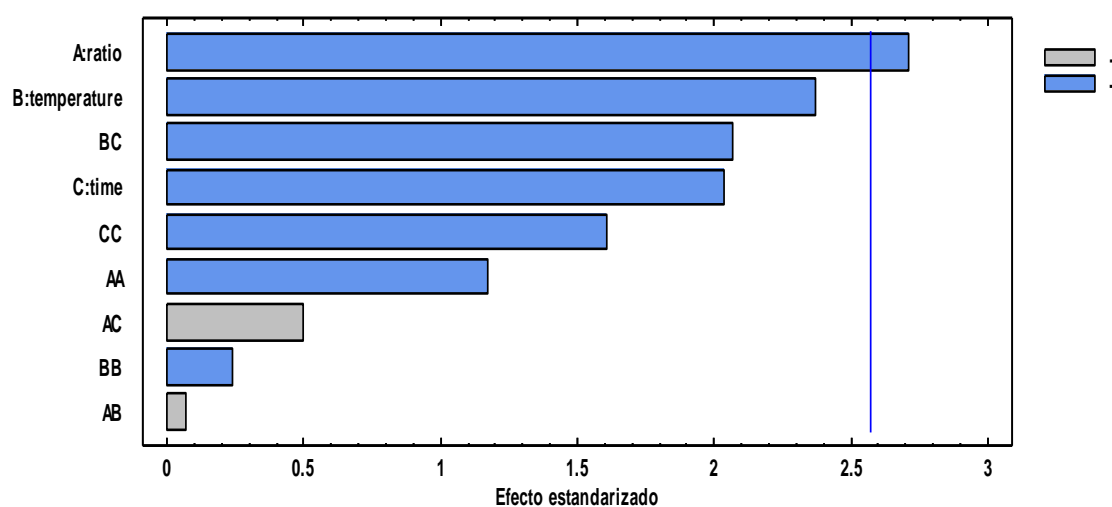


Figura 27. Diagrama de Pareto para la celulosa.

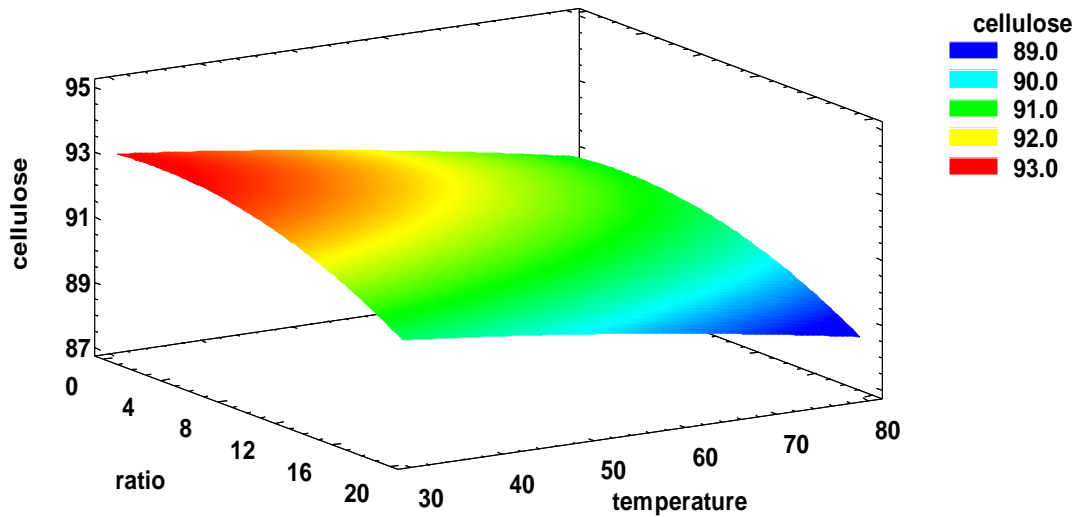


Figura 28. Superficie de respuesta para la celulosa.

4.4.3. Análisis estadístico de la viscosidad intrínseca

La tabla 7 establece la variabilidad de la viscosidad en piezas separadas para cada uno de los efectos. Prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 0 efectos tienen un valor-P menor que 0,05, por lo que no se puede asegurar que ninguno sea significativamente diferente de 0 con una confianza del 95 %.

Tabla 7. Tabla ANOVA para la variable de respuesta viscosidad.

FUENTE	SUMA DE CUADRADOS	GRADO DE LIBERTAD	CUADRADO MEDIO	RAZÓN-F	VALOR-P
A:RATIO	228.98	1	228.98	0.32	0.5961
B:TEMPERATURE	0.18	1	0.18	0.00	0.9880
C:TIIME	52.02	1	52.02	0.07	0.7982
AA	1612.19	1	1612.19	2.25	0.1937
AB	290.702	1	290.702	0.41	0.5519
AC	2505.0	1	2505.0	3.50	0.1203
BB	3756.35	1	3756.35	5.25	0.0706
BC	1328.6	1	1328.6	1.86	0.2312
CC	1156.22	1	1156.22	1.62	0.2596
ERROR TOTAL	3578.1	5	715.62	-	-
Total (Corr.)	13727.1	14	-	-	-

De igual forma que con las otras variables de respuesta se analizaron los valores óptimos, siendo estos 1:20 para el ratio, 30,07 °C para la temperatura y 180 minutos para el tiempo, dando lugar a una viscosidad intrínseca de 537,87 mL/g.

También se obtuvieron el diagrama de Pareto y la superficie de respuesta, que se muestran a continuación en las figuras 30 y 31.

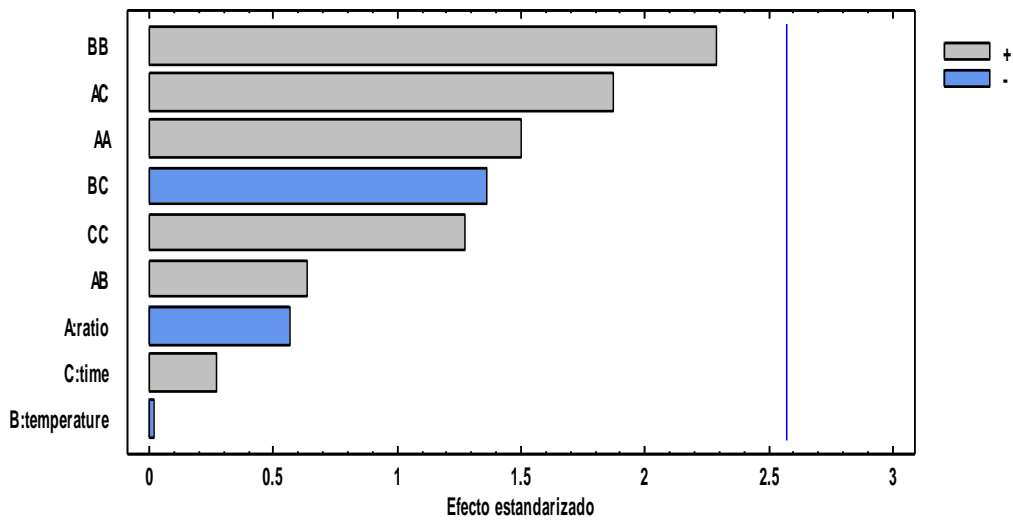


Figura 29. Diagrama de Pareto para la viscosidad.

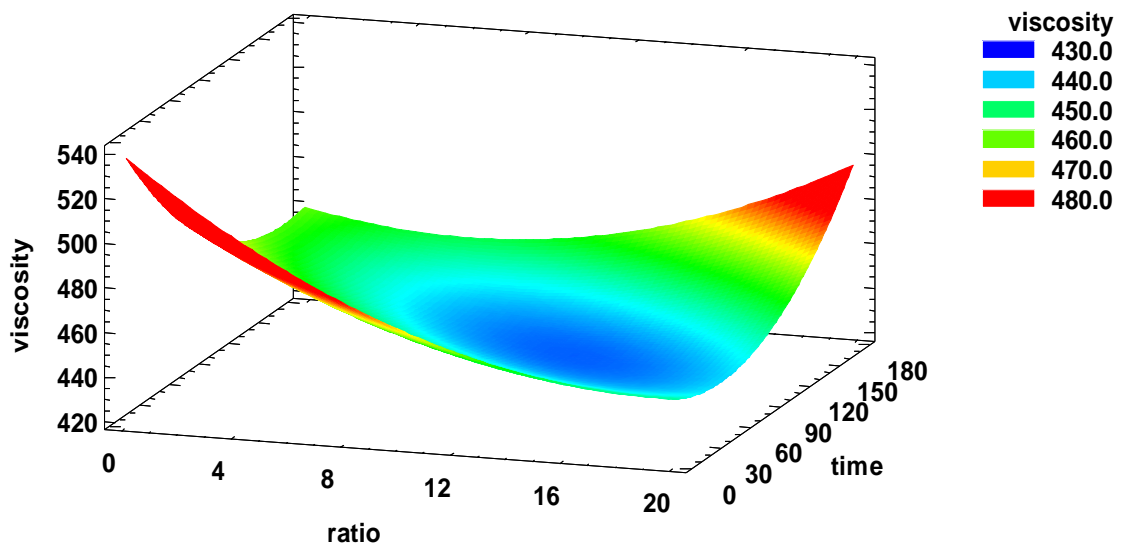


Figura 30. Superficie de respuesta para la viscosidad.

4.4.4. Valores óptimos para las variables respuesta

A continuación, en la tabla 8, se recogen los valores óptimos de las variables respuesta y las condiciones a las que se deben llevar a cabo los experimentos para lograrlos.

Tabla 8. Óptimos de las variables respuesta

VARIABLE RESPUESTA	ÓPTIMO	CONDICIONES (RATIO; TEMPERATURA (°C); TIEMPO (MINUTOS))
REACTIVIDAD FOCK (%)	97,97	1:20; 80; 66
α -CELULOSA (%)	93,05	1:2,91584; 30; 110
VISCOSIDAD INTRÍNSECA (mL/g)	537,9	1:20; 30; 180

Estos resultados son comparables a los obtenidos por otros autores revisados en la bibliografía, ya que en estudios anteriores se pudo concluir que bajo ratio 1:20 a 60 °C y durante 60 minutos se obtuvo una reactividad del 93,70 %, reduciendo el consumo de CS₂ un 15,83 % (Arce et al. 2020).

5. Conclusiones

En este trabajo se ha continuado con un trabajo anterior donde se analizaron diferentes formas de tratar una pasta *dissolving* mediante disolventes eutécticos profundos, DES, para conseguir una pasta más pura y una disminución en la utilización de disulfuro de carbono, altamente contaminante. Se probaron diferentes combinaciones de mezclas DES, siendo la que mejor respondía a los análisis la que se ha empleado para llevar a cabo los experimentos plasmados en este documento.

Es en este punto donde comienza el trabajo que se ha llevado a cabo, probando diferentes condiciones de tratamiento con la mejor mezcla DES que se estudió.

El trabajo se ha dividido en varias partes. En primer lugar, se ha caracterizado la materia prima (plancha final con alto contenido en celulosa) en función de las variables de respuesta que se querían analizar para comprobar el nivel de calidad de esta (reactividad Fock, viscosidad intrínseca y contenido de alfa celulosa). Seguidamente, se han analizado los efectos que tienen tres diferentes variables de entrada en el tratamiento de la materia prima, estas son temperatura, tiempo y ratio materia prima:DES, con el fin de encontrar los valores óptimos de estos para maximizar los resultados. Para terminar, se ha realizado una comparación bibliográfica de los resultados obtenidos con otros tipos de materia prima. Las conclusiones principales fueron las siguientes:

- Resultados en la caracterización de la pasta *dissolving*:
 - Reactividad Fock: 81,3 %
 - Contenido en alfa celulosa: $89,1 \pm 1,01$ %
 - Viscosidad intrínseca: $467,0 \pm 2,812$ mL/g
- Los disolventes eutécticos profundos (DES) son una opción mucho más limpia que los disolventes tradicionales, además de conseguir resultados comparables a los que se obtendrían con estos.
- Se ha demostrado que para la reactividad Fock se obtienen mejores resultados cuanto mayor sea el ratio pasta:DES, mayor sea la temperatura y menor sea el tiempo de tratamiento.
- Se ha llegado a la conclusión de que para el contenido de alfa celulosa las condiciones óptimas de tratamiento son ratio pasta:DES, temperatura y tiempo de tratamiento pequeños.

- Para la viscosidad no se ha podido determinar que ninguna de las variables de entrada tenga una gran influencia en ella, sin embargo, los mejores resultados de viscosidad se obtuvieron para ratios pasta:DES, temperatura y tiempos intermedios dentro de los rangos empleados en los experimentos.
- Tras los tratamientos se ha podido demostrar que todas las variables de respuesta analizadas mejoran respecto a la materia prima caracterizada, por lo que se recomienda el uso de mezclas DES para estos tratamientos. Los valores óptimos para estas variables han sido:
 - Reactividad Fock: 97,9712 %
 - Alfa-celulosa: 93,0486 %
 - Viscosidad intrínseca: 537,867 mL/g
- Aplicando estos tratamientos con DES se ha logrado reducir el consumo de CS₂ en un 16,86 % en las siguientes condiciones de trabajo:
 - Ratio pasta:DES: 1:20
 - Temperatura (°C): 80
 - Tiempo (minutos): 105

6. Referencias

- Alvarez-Vasco, C., Ma, R., Quintero, M., Guo, M., Geleynse, S., Ramasamy, K. K., Wolcott, M., & Zhang, X. (2016). Unique low-molecular-weight lignin with high purity extracted from wood by deep eutectic solvents (DES): A source of lignin for valorization. *Green Chemistry*, 18(19), 5133–5141. <https://doi.org/10.1039/c6gc01007e>
- Arce, C., Llano, T., González, S., & Coz, A. (2020). Use of green solvents as pre-treatment of dissolving pulp to decrease CS₂ consumption from viscose production. *Cellulose*, 27(17), 10313–10325. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03465-3>
- Chen, X., Zhang, Q., Yu, Q., Chen, L., Sun, Y., Wang, Z., & Yuan, Z. (2020). Depolymerization of holocellulose from Chinese herb residues by the mixture of lignin-derived deep eutectic solvent with water. *Carbohydrate Polymers*, 248(May), 116793. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116793>
- Cloraci, T., Di, H., Descripci, E. O., & Reacci, N. (2007). *Blanqueo de pulpas celulósicas*. June.
- Duan, C., Li, J., Ma, X., Chen, C., Liu, Y., Stavik, J., & Ni, Y. (2015). Comparison of acid sulfite (AS)- and prehydrolysis kraft (PHK)-based dissolving pulps. *Cellulose*, 22(6), 4017–4026. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0781-1>
- Espinoza-Acosta, J. L., Torres-Chávez, P. I., Carvajal-Millán, E., Ramírez-Wong, B., Bello-Pérez, L. A., & Montaña-Leyva, B. (2014). Ionic liquids and organic solvents for recovering lignin from lignocellulosic biomass. *BioResources*, 9(2), 3660–3687. <https://doi.org/10.15376/biores.9.2.3660-3687>
- Fiskari, J., Ferritsius, R., Osong, S. H., Persson, A., Höglund, T., Immerzeel, P., & Norgren, M. (2020). Deep eutectic solvent delignification to low-energy mechanical pulp to produce papermaking fibers. *BioResources*, 15(3), 6023–6032. <https://doi.org/10.15376/biores.8.3.6023-6032>
- Fuentes-Blasco, M., Moliner-Velazquez, B., & Gil-Saura, I. (2014). Revista Española de Investigación de Marketing ESIC. *Revista Española de Investigación de Marketing ESIC*, 8(18), 2–6. AEMARK. Published by Elsevier España, S.L.U. All rights reserved
- Gil Rodríguez, C. (2021). *METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA (RSM)*. https://rpubs.com/Cristina_Gil/RSM
- Gutiérrez-Rojas, I., Moreno-Sarmiento, N., & Montoya, D. (2015). Mechanisms and regulation of enzymatic hydrolysis of cellulose in filamentous fungi: Classical cases and

- new models. *Revista Iberoamericana de Micología*, 32(1), 1–12.
<https://doi.org/10.1016/j.riam.2013.10.009>
- Hao, J., Fang, X., Zhou, Y., Wang, J., Guo, F., Li, F., & Peng, X. (2021). *Development and optimization of solid lipid nanoparticle formulation for ophthalmic delivery of chloramphenicol using a Box-Behnken design*.
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3084315/>
- Jiang, J., Carrillo-Enríquez, N. C., Oguzlu, H., Han, X., Bi, R., Saddler, J. N., Sun, R. C., & Jiang, F. (2020). Acidic deep eutectic solvent assisted isolation of lignin containing nanocellulose from thermomechanical pulp. *Carbohydrate Polymers*, 247(May), 116727. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116727>
- Li, H., Legere, S., He, Z., Zhang, H., Li, J., Yang, B., Zhang, S., Zhang, L., Zheng, L., & Ni, Y. (2018). Methods to increase the reactivity of dissolving pulp in the viscose rayon production process: a review. *Cellulose*, 25(7), 3733–3753.
<https://doi.org/10.1007/s10570-018-1840-1>
- Lim, W. L., Gunny, A. A. N., Kasim, F. H., AlNashef, I. M., & Arbain, D. (2019). Alkaline deep eutectic solvent: a novel green solvent for lignocellulose pulping. *Cellulose*, 26(6), 4085–4098. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02346-8>
- Linequeo Contreras, M. E., Salazar Aguirre, O., & Gerdtzen Hakin, Z. (2013). *EVALUACIÓN DE PRETRATAMIENTO CON LÍQUIDOS IÓNICOS PRÓTICOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOETANOL DE SEGUNDA GENERACIÓN*.
- Llano, T. (2016). Developments in a sulphite pulping process for the valorisation of its carbohydrate resources within the biorefinery concept. In *University of Cantabria*.
<http://hdl.handle.net/10902/8257>
- López Sardi, E. M. (2007). Fabricación de pasta de celulosa. Aspectos técnicos y contaminación ambiental. *Ciencia y Tecnología. Revista de La Facultad de Ingeniería de La Universidad de Palermo*, 6, 37–46.
- Mancini, G., Papirio, S., Lens, P. N. L., & Esposito, G. (2016). Solvent Pretreatments of Lignocellulosic Materials to Enhance Biogas Production: A Review. *Energy and Fuels*, 30(3), 1892–1903. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02711>
- Oh, Y., Park, S., Jung, D., Oh, K. K., & Lee, S. H. (2020). Effect of hydrogen bond donor on the choline chloride-based deep eutectic solvent-mediated extraction of lignin from pine wood. *International Journal of Biological Macromolecules*, 165, 187–197.

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.145>

Paiva, A., Craveiro, R., Aroso, I., Martins, M., Reis, R. L., & Duarte, A. R. C. (2014). Natural deep eutectic solvents - Solvents for the 21st century. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2(5), 1063–1071. <https://doi.org/10.1021/sc500096j>

Procentese, A., Raganati, F., Olivieri, G., Russo, M. E., Rehmann, L., & Marzocchella, A. (2018). Deep Eutectic Solvents pretreatment of agro-industrial food waste. *Biotechnology for Biofuels*, 11(1), 1–13. <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1034-y>

Ruiz CUILTY, K., Ballinas-Casarrubias, L., Rodríguez de San Miguel, E., de Gyves, J., Robles-Venzor, J. C., & González-Sánchez, G. (2018). Cellulose recovery from *Quercus* sp. sawdust using Ethanosolv pretreatment. *Biomass and Bioenergy*, 111(May 2017), 114–124. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.02.004>

Shen, X. J., Wen, J. L., Mei, Q. Q., Chen, X., Sun, D., Yuan, T. Q., & Sun, R. C. (2019). Facile fractionation of lignocelluloses by biomass-derived deep eutectic solvent (DES) pretreatment for cellulose enzymatic hydrolysis and lignin valorization. *Green Chemistry*, 21(2), 275–283. <https://doi.org/10.1039/c8gc03064b>

Shishov, A., Bulatov, A., Locatelli, M., Carradori, S., & Andruch, V. (2017). Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry. A review. *Microchemical Journal*, 135, 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.07.015>

Sixta, H., Iakovlev, M., Testova, L., Roselli, A., Hummel, M., Borrega, M., van Heiningen, A., Froschauer, C., & Schottenberger, H. (2013). Novel concepts of dissolving pulp production. *Cellulose*, 20(4), 1547–1561. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-9943-1>

Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, 114(21), 11060–11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>

VIGLIANI, E. C. (1954). Carbon disulphide poisoning in viscose rayon factories. *British Journal of Industrial Medicine*, 11(4), 235–244. <https://doi.org/10.1136/oem.11.4.235>

Wei Kit Chin, D., Lim, S., Pang, Y. L., & Lam, M. K. (2020). Fundamental review of organosolv pretreatment and its challenges in emerging consolidated bioprocessing. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 14(4), 808–829. <https://doi.org/10.1002/bbb.2096>

Xia, Z., Li, J., Zhang, J., Zhang, X., Zheng, X., & Zhang, J. (2020). Processing and valorization of cellulose, lignin and lignocellulose using ionic liquids. *Journal of Bioresources and*

Bioproducts, 5(2), 79–95. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2020.04.001>

Xie, J., Chen, J., Cheng, Z., Zhu, S., & Xu, J. (2021). Pretreatment of pine lignocelluloses by recyclable deep eutectic solvent for elevated enzymatic saccharification and lignin nanoparticles extraction. *Carbohydrate Polymers*, 269(June), 118321. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118321>

Zdanowicz, M., Wilpiszewska, K., & Szychaj, T. (2018). Deep eutectic solvents for polysaccharides processing. A review. *Carbohydrate Polymers*, 200(July), 361–380. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.078>

Zhang, Q., Benoit, M., Dea Oliveiraa Vigier, K., Barrault, J., & Jérôme, F. (2012). Green and inexpensive choline-derived solvents for cellulose decrystallization. *Chemistry - A European Journal*, 18(4), 1043–1046. <https://doi.org/10.1002/chem.201103271>

Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S., & Jérôme, F. (2012). Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 41(21), 7108–7146. <https://doi.org/10.1039/c2cs35178a>