



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS
Y TECNOLOGÍA
DIRECCIÓN DE POSTGRADO
DOCTORADO EN QUÍMICA TECNOLÓGICA



**EVALUACIÓN DE LA NANOCELULOSA FIBRILADA OBTENIDA A PARTIR DEL RAQUIS DEL PLÁTANO
PARA SU APLICACIÓN EN LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE HIDROCARBUROS**

Autor: MeP. Edwards Aliomar Naranjo Coa

Tutor: Dra. Lourdes M. Orejuela-Escobar

Tesis Doctoral para optar al título de Doctor en Química Tecnológica

Valencia, diciembre 2024



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS
Y TECNOLOGÍA
DIRECCIÓN DE POSTGRADO
DOCTORADO EN QUÍMICA TECNOLÓGICA



**EVALUACIÓN DE LA NANOCELULOSA FIBRILADA OBTENIDA A PARTIR DEL RAQUIS DEL PLÁTANO
PARA SU APLICACIÓN EN LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE HIDROCARBUROS**

Autor: MeP. Edwards Naranjo

Tutor: Dra. Lourdes M. Orejuela-Escobar

Valencia, diciembre 2024



ACTA DE VEREDICTO

Hoy 05 de febrero de 2025, a las 8:30 a.m., reunidos en el Departamento de Química de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo, presentes los ciudadanos: Dra. Lourdes Orejuela Escobar, Dra. María Antonieta Ranaudo, Dr. Nelson Barrios, Dr. Carlos F. Linares y Dr. Henry J. Labrador S., de nacionalidad ecuatoriana y venezolana, mayores de edad, hábiles en derecho, identificados con las cédulas de identidad N° 0906503974, 6211661, 17877240, 9435975 y 6728079, respectivamente, docentes/investigadores, de la Universidad San Francisco de Quito, Universidad Central de Venezuela, North Carolina State University y Universidad de Carabobo, con domicilio en Ecuador, Venezuela y Estados Unidos, miembros del Jurado designado por el Consejo de Postgrado en sesión N° 05/2024 de fecha 21/10/2024 y notificados formalmente el 25/10/2024, para evaluar la Tesis Doctoral, presentada por el ciudadano Edwards Aliomar Naranjo Coa, cédula de identidad No. V-13813315, titulada: **“Evaluación de la Nanocelulosa Fibrilada obtenida a partir del Raquis del Plátano para su aplicación en la recuperación mejorada de hidrocarburos”**, se levanta la presente Acta de Veredicto del Jurado para dejar constancia de los siguientes particulares: PRIMERO: El Presidente del Jurado ciudadano Dr. Henry Labrador Sánchez, plenamente identificado, después de oír los planteamientos hechos por los miembros del Jurado sobre la evaluación de la precitada Tesis Doctoral, ya identificada, y estando dentro del lapso legal establecido en el artículo 150 del Reglamento de los Estudios de Postgrado de la Universidad de Carabobo, se acuerda por unanimidad: **APROBAR, la Tesis Doctoral**, titulado: **Evaluación de la Nanocelulosa Fibrilada obtenida a partir del Raquis del Plátano para su aplicación en la recuperación mejorada de hidrocarburos**”, presentado por el ciudadano Edwards Aliomar Naranjo Coa, cédula de identidad No. V-13813315, que evidencia avances significativos al desarrollar una tecnología innovadora enmarcada en la Química Verde e ingeniería circular que permite agregar valor a un bioresiduo Agroindustrial importante para la Bioeconomía Sostenible en el Ecuador y se propone el uso de un biopolímero funcionalizado biodegradable para la Recuperación Mejorada de Petróleo, SEGUNDO: Notifíquese al Consejo de Postgrado y de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo, de la presente decisión. No habiendo más nada que tratar, se da por terminado a los 05 días del mes de febrero del año 2025. Es todo, se leyó y conformes firman.

Dra. Lourdes Orejuela E.
CI. 0906503974
Miembro del Jurado (Tutora)

Dra. María A. Ranaudo
CI. 6211661
Miembro del Jurado

Dr. Nelson Barrios
C.I. 17877240
Miembro del Jurado



Dr. Carlos F. Linares
CI. 9435975
Miembro del Jurado

Dr. Henry J. Labrador S.
C.I. 6728079
Presidente del Jurado

Dra. Lourdes M. Orejuela-Escobar

Profesor Titular del Departamento de Química

Codirector del laboratorio de GIGAS de la Universidad

San Francisco de Quito, en Ecuador

Certifica:

Que el ciudadano MeP. Edwards Naranjo, ha desarrollado bajo mi dirección, el trabajo que lleva por título: **EVALUACIÓN DE LA NANOCELULOSA FIBRILADA OBTENIDA A PARTIR DEL RAQUIS DEL PLÁTANO PARA SU APLICACIÓN EN LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE HIDROCARBUROS**, expuesto en la presente memoria, para optar al Título de Doctor en Química Tecnológica. Línea de Investigación: Fenómenos Interfaciales, y considero que dicha tesis reúne los requisitos y méritos suficientes para ser sometida a la presentación pública y evaluación por parte del jurado examinador que se designe.

Lourdes M. Orejuela-Escobar

En la ciudad de Valencia, a los 21 días del mes de diciembre 2024

DEDICATORIA

Dedico esta tesis primeramente a DIOS. A mis hijos, esposa y madre, quienes han sido mis pilares de vida, mi gran apoyo emocional.

A ti padre, que desde el cielo me bendices y cuidas.

A mis hermanos y demás familiares quienes me han apoyado y alentado desde la distancia para continuar, cuando parecía que me iba a rendir.

A la Dra. Inés Hernández, la Dra. Lourdes Orejuela y el Dr. Juan C. Pereira, sin Uds., no lo hubiese podido lograr.

AGRADECIMIENTOS ACADÉMICOS

A la **Universidad de Carabobo**, institución donde recibí la formación profesional, donde funciona la **Facultad Experimental de Ciencias Tecnológicas** (FACYT), por la apertura del Doctorado en Química Tecnológica.

Universidad San Francisco de Quito, por abrirme las puertas para desarrollar las prácticas experimentales de esta investigación.

A mi tutor, **Dra. Lourdes Orejuela** por su apoyo, paciencia, conocimientos y tiempo compartido. Infinitamente gracias.

A mis asesores, **Dra. Inés Hernández y el Dr. Juan Carlos Pereira**, por su compromiso, apoyo y amistad incondicional para que esta investigación se desarrollara.

Al Laboratorio PHD y al Laboratorio GICAS, un agradecimiento especial, por ser una fuente de inspiración en el ámbito académico y científico.

Al Dr. Henry Labrador, por su apoyo incondicional en mi trabajo de investigación como en mi formación académica y profesional.

A la Lic. Nexi Peraza, por su apoyo en estos años como doctorante.

A mis hijos, mi madre y esposa, por su apoyo e incentivo.

A todas las personas que de una u otra manera colaboraron con este proyecto.



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS
Y TECNOLOGÍA
DIRECCIÓN DE POSTGRADO
DOCTORADO EN QUÍMICA TECNOLÓGICA



EVALUACIÓN DE LA NANOCELULOSA FIBRILADA OBTENIDA A PARTIR DEL RAQUIS DEL PLÁTANO PARA SU APLICACIÓN EN LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE HIDROCARBUROS (RMH)

Autor: MeP. Edwards Naranjo

Tutor: Dra. Lourdes M. Orejuela-Escobar

Diciembre, 2024

RESUMEN

La celulosa, biopolímero abundante en la biomasa vegetal, es una materia prima renovable de interés industrial. Esta investigación se centró en optimizar su extracción del raquis de plátano (*Musa paradisiaca*), un residuo de la industria bananera, mediante un enfoque experimental-estadístico y pretratamiento solvotermal empleando disolvente eutéctico profundo (DEPs). Se investigó la extracción y la modificación de nanocelulosa a partir de raquis de plátano, para su aplicación en la recuperación mejorada de petróleo. Para ello, el raquis de plátano se recolectó, limpió, secó, molió y tamizó. Los componentes de baja masa molecular se extrajeron usando la técnica de extracción Soxhlet. Se optimizó la extracción de nanocelulosa mediante un pretratamiento solvotermal con solvente eutéctico profundo (DEPs), es decir, la biomasa restante se pretrató con un DEPs de cloruro de colina: urea (1:2). Se realizaron 15 experimentos variando la concentración de DEPs, temperatura y tiempo de reacción. Seguidamente, la biomasa pretratada se lavó, se hidrolizó con NaOH y la celulosa resultante se blanqueó, homogenizó, ultrasónico y liofilizó.

La celulosa extraída del raquis del plátano se utilizó para obtener la celulosa fibrilada (CF) y la nanocelulosa fibrilada (NCF), mediante una transformación química/mecánica. Posteriormente, la NCF fue derivatizada para obtener la carboximetilnanocelulosa (CMNC), las muestras de CF, NCF, CMNC y carboximetilcelulosa (CMC) comercial fueron

caracterizadas. La CMNC, al ser un biopolímero funcionalizado de bajo costo, ofrece una alternativa sostenible a los polímeros comerciales utilizados en la industria petrolera, para mejorar la recuperación de petróleo residual. En esta investigación, se evaluó el desempeño de la CMNC en la recuperación mejorada de petróleo a escala de laboratorio. Se diseñaron disoluciones de CMNC y se realizaron pruebas de desplazamiento, en un modelo bidimensional para visualizar su interacción con el medio poroso. La viscosidad de las soluciones de CMNC se midió con un viscosímetro rotativo.

Los resultados demostraron que la optimización del proceso, alcanzando condiciones de 140°C durante 90 min y un 100% de DEPs, condujo a un rendimiento máximo del $75 \pm 0,5\%$. La caracterización de la celulosa obtenida mediante Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X (DRX) y análisis termogravimétrico (TGA), confirmó la naturaleza celulósica de las muestras. El análisis DRX reveló diferencias significativas en el índice de cristalinidad (IC) entre la NCF ($81,53 \pm 2,91\%$) y la CMNC ($60,13 \pm 2,38\%$), evidenciando el impacto del tratamiento químico en la estructura de la celulosa. Un mayor IC, como en la NCF, implica una estructura más ordenada y compacta, lo que se traduce en una mayor resistencia mecánica pero una menor capacidad de interacción debido a su reducida área superficial disponible. Por otro lado, el menor IC de la CMNC, aunque implica una menor resistencia mecánica, favorece una mayor interacción con otros materiales. Su estructura menos ordenada y mayor superficie específica proporciona más "sitios activos" donde otros materiales pueden adsorberse, adherirse o reaccionar. El análisis TGA determinó que el intervalo óptimo de estabilidad térmica de la CMNC para su uso en yacimientos petroleros se encuentra entre 120 y 215°C, destacando su potencial en aplicaciones específicas. Finalmente, la microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) revelaron diferencias morfológicas y dimensionales entre las muestras, corroborando el impacto del tratamiento químico en las propiedades de la celulosa.

En la evaluación del derivado de la celulosa sintetizada CMNC, se obtuvo un mayor rendimiento en la recuperación de petróleo con CMNC al 0,1% ($11 \pm 0,5\%$ de factor de recobro) en comparación con CMC comercial a la misma concentración ($4,8 \pm 0,5\%$). Este hallazgo demostró la viabilidad de utilizar subproductos agrícolas para desarrollar materiales sostenibles y de alto valor agregado en la industria energética, destacando el potencial de la CMNC como un agente de recuperación mejorada de petróleo rentable.



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS
Y TECNOLOGÍA
DIRECCIÓN DE POSTGRADO
DOCTORADO EN QUÍMICA TECNOLÓGICA



**EVALUACIÓN DE LA NANOCELULOSA FIBRILADA OBTENIDA A PARTIR DEL RAQUIS DEL PLÁTANO
PARA SU APLICACIÓN EN LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE HIDROCARBUROS**

Autor: MeP. Edwards Naranjo

Tutor: Dra. Lourdes Orejuela

Diciembre, 2024

ABSTRACT

Cellulose, an abundant biopolymer in plant biomass, is a renewable raw material of industrial interest. This research focused on optimizing its extraction from banana rachis (*Musa paradisiaca*), a waste product from the banana industry, through an experimental-statistical approach and solvothermal pretreatment using deep eutectic solvent (DES). The extraction and modification of nanocellulose from banana rachis was investigated for its application in enhanced oil recovery. For this purpose, the banana rachis was collected, cleaned, dried, ground, and sieved. Low molecular mass components were extracted using the Soxhlet extraction technique. Nanocellulose extraction was optimized through solvothermal pretreatment with deep eutectic solvent (DES), that is, the remaining biomass was pretreated with a DES of choline chloride: urea (1:2). Fifteen experiments were conducted varying DES concentration, temperature, and reaction time. Subsequently, the pretreated biomass was washed, hydrolyzed with NaOH, and the resulting cellulose was bleached, homogenized, ultrasonicated, and lyophilized.

The cellulose extracted from banana rachis was used to obtain fibrillated cellulose (FC) and fibrillated nanocellulose (FNC) through chemical/mechanical transformation. Subsequently, the FNC was derivatized to obtain carboxymethyl nanocellulose (CMNC), and samples of FC, FNC, CMNC, and commercial carboxymethyl cellulose (CMC) were

characterized. CMNC, being a low-cost functionalized biopolymer, offers a sustainable alternative to commercial polymers used in the oil industry for enhanced oil recovery. In this research, the performance of CMNC in enhanced oil recovery was evaluated at laboratory scale. CMNC solutions were designed, and displacement tests were conducted in a two-dimensional model to visualize their interaction with the porous medium. The viscosity of CMNC solutions was measured using a rotational viscometer.

The results demonstrated that process optimization, reaching conditions of 140°C for 90 min and 100% DES, led to a maximum yield of $75 \pm 0.5\%$. The characterization of the obtained cellulose through Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray Diffraction (XRD), and Thermogravimetric Analysis (TGA) confirmed the cellulosic nature of the samples. XRD analysis revealed significant differences in the crystallinity index (CI) between FNC ($81.53 \pm 2.91\%$) and CMNC ($60.13 \pm 2.38\%$), evidencing the impact of chemical treatment on cellulose structure. A higher CI, as in FNC, implies a more ordered and compact structure, resulting in greater mechanical resistance but lower interaction capacity due to its reduced available surface area. On the other hand, the lower CI of CMNC, although implying lower mechanical resistance, favors greater interaction with other materials. Its less ordered structure and higher specific surface area provide more "active sites" where other materials can be adsorbed, adhered, or react. TGA analysis determined that the optimal thermal stability range of CMNC for use in oil reservoirs is between 120 and 215°C, highlighting its potential in specific applications. Finally, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) revealed morphological and dimensional differences between samples, corroborating the impact of chemical treatment on cellulose properties.

In the evaluation of the synthesized cellulose derivative CMNC, a higher oil recovery yield was obtained with 0.1% CMNC ($11 \pm 0.5\%$ recovery factor) compared to commercial CMC at the same concentration ($4.8 \pm 0.5\%$). This finding demonstrated the feasibility of using agricultural by-products to develop sustainable and high value-added materials in the energy industry, highlighting the potential of CMNC as a cost-effective enhanced oil recovery agent.

CONTENIDO

DEDICATORIA	IV
--------------------	-----------

AGRADECIMIENTOS ACADÉMICOS	V
-----------------------------------	----------

ABSTRACT	VIII
-----------------	-------------

CONTENIDO	X
------------------	----------

LISTA DE FIGURAS	XXIII
-------------------------	--------------

LISTA DE TABLAS	XXVIII
------------------------	---------------

LISTA DE ECUACIONES	XXIX
----------------------------	-------------

INTRODUCCIÓN	1
---------------------	----------

FORMULACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	1
--	----------

JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	3
--	----------

OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	5
--	----------

OBJETIVO GENERAL	5
-------------------------------	----------

OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
------------------------------------	----------

BIBLIOGRAFÍA	6
---------------------------	----------

CAPÍTULO I. BIOMASA RESIDUAL AGROINDUSTRIAL RAQUIS DEL PLÁTANO	7
---	----------

1.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	8
--	----------

1.2	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	16
1.2.1	MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS.....	17
1.2.1.1	BIOMASA	17
1.2.1.2	EQUIPOS	17
1.2.1.3	REACTIVOS	17
1.2.2	PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.....	17
1.2.2.1	LAVADO Y CORTE	17
1.2.2.2	SECADO	17
1.2.3	DETERMINACIÓN DE HUMEDAD.....	18
1.2.3.1	PESAJE INICIAL.	18
1.2.3.2	MOLIENDA Y TAMIZADO.	18
1.2.3.3	SECADO SECUNDARIO.	18
1.2.3.4	PESAJE FINAL Y CÁLCULO.....	18
1.2.4	REMOCIÓN DE EXTRAÍBLES MEDIANTE EXTRACCIÓN SOXHLET	19
1.2.4.1	PREPARACIÓN	19
1.2.4.2	EXTRACCIÓN CON AGUA	19
1.2.4.3	EXTRACCIÓN CON ETANOL	19
1.2.4.4	PESAJE FINAL.....	19
1.2.5	DETERMINACIÓN DEL PH DE LA BIOMASA DEL RAQUIS DE PLÁTANO	20

1.2.5.1	PREPARACIÓN DE LA SUSPENSIÓN:.....	20
1.2.5.2	MEDICIÓN DEL PH:	20
1.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	20
1.3.1	DETERMINACIÓN DE CONTENIDO DE HUMEDAD.....	21
1.3.2	DETERMINACIÓN DEL PH DE LA BIOMASA DEL RAQUIS DE PLÁTANO	22
1.4	CONCLUSIONES.....	23
1.5	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	24
CAPÍTULO II. CELULOSA FIBRILADA		28
2.1.	MATERIALES Y EQUIPOS:	29
2.1.1.	MATERIA PRIMA:	29
2.1.2.	REACTIVOS:	29
2.1.3.	EQUIPOS:.....	29
2.1.4.	MATERIAL DE LABORATORIO:	29
2.1.5.	SOFTWARE:.....	29
2.2.	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	30
2.2.1.	CELULOSA.....	30
2.2.1.1.	ESTRUCTURA SUPRAMOLECULAR	31
2.2.1.2.	PROPIEDADES DE LA CELULOSA	32
2.2.1.2.1.	GRADO DE POLIMERIZACIÓN	32

2.2.1.2.2.	CRISTALINIDAD.....	33
2.2.1.2.3.	MORFOLOGÍA.....	33
2.2.1.2.4.	REOLOGÍA	34
2.2.1.3.	PROPIEDADES TÉRMICAS.....	34
2.2.1.4.	PROCESOS DE AISLAMIENTO Y PURIFICACIÓN DE LA CELULOSA.....	35
2.2.1.4.1.	PROCESOS QUÍMICOS A ESCALA INDUSTRIAL	35
2.2.1.4.2.	PASTAS QUÍMICAS	35
2.2.1.4.3.	EL PROCESO DE KRAFT O AL SULFATO	36
2.2.1.4.4.	PROCESO ALCALINO (SOSA)	36
2.2.1.4.5.	PROCESO AL SULFITO ÁCIDO.....	36
2.2.1.5.	PROCESOS FISICOQUÍMICOS (PRETRATAMIENTOS) EN EL PROCESAMIENTO DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA	37
2.2.1.5.1.	DISOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS (DEPS)	37
2.2.1.5.2.	ANTECEDENTES DEL USO DE DEPS EN BIOMASA LIGNOCELULÓSICA	38
2.2.1.5.3.	PASTAS DE FRACCIONAMIENTO.....	40
2.2.1.5.4.	PRETRATAMIENTO FISICOQUÍMICO (HIDROTERMAL).....	41
2.2.1.5.5.	PROCESO DE BLANQUEO	42
2.2.1.6.	DISEÑO EXPERIMENTAL: ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	42
2.2.1.6.1.	MODELADO MATEMÁTICO: USO DEL SOFTWARE STATGRAPHICS 19.....	44

2.3. METODOLOGÍA45

2.3.1. PREPARACIÓN DEL SOLVENTE EUTÉCTICO (DEPS).....45

2.3.2. PRETRATAMIENTO HIDROTHERMAL.....46

2.3.3. HIDRÓLISIS ALCALINA CON NAOH47

2.3.4. BLANQUEAMIENTO48

2.3.5. OPTIMIZACIÓN DEL PRETRATAMIENTO HIDROTHERMAL CON UN DEPS.....49

2.3.6. DISEÑO EXPERIMENTAL.....49

2.3.7. DISEÑO EXPERIMENTAL.....49

2.3.7.1. VARIABLES DEL PROCESO:50

2.3.7.2. VARIABLE DE RESPUESTA:50

2.3.7.3. DISEÑO BOX-BEHNKEN:.....50

2.3.8. HOMOGENEIZACIÓN Y ULTRASONIDO (US)50

2.3.9. SECADO DE LA FRACCIÓN RICA EN CELULOSA51

2.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN51

2.4.1. SOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO (DEPS), HIDROLISIS ALCALINA CON NAOH Y
BLANQUEAMIENTO.....51

2.4.2. OPTIMIZACIÓN DEL TRATAMIENTO52

2.4.3. DISEÑO EXPERIMENTAL: ANÁLISIS ESTADÍSTICO52

2.4.4. EFECTOS DE LAS VARIABLES INDEPENDIENTES55

2.4.4.1.	EFFECTO DE LA TEMPERATURA.....	56
2.4.4.2.	EFFECTO DEL TIEMPO	57
2.4.4.3.	EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL DEPS.....	58
2.5.	CONCLUSIONES.....	59
2.6.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
CAPÍTULO III. NANOCELULOSA		64
3.1.	MATERIALES Y EQUIPOS:	64
3.1.1.	EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN:	64
3.1.2.	MATERIALES:	65
3.2.	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	65
3.2.1.	NANOCELULOSA: BREVE HISTORIA, TIPOS, CARACTERÍSTICAS, Y PROPIEDADES	65
3.2.2.	TIPOS DE NANOCELULOSA	66
3.2.3.	PROPIEDADES DE LA NANOCELULOSA FIBRILADA	68
3.2.4.	CARACTERIZACIÓN DE LA NANOCELULOSA.....	69
3.2.4.1.	CARACTERIZACIÓN DE LA CF Y NCF OBTENIDAS A PARTIR DEL RAQUIS DE PLÁTANO	69
3.2.4.1.1.	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	69
3.2.4.1.2.	PATRÓN DE INTERFERENCIA EN FTIR	70
3.2.4.1.3.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	71

3.2.4.1.4.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	71
3.2.4.1.5.	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	72
3.2.4.1.6.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	72
3.2.4.1.7.	ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS)	72
3.3.	METODOLOGÍA	73
3.3.1.	HIDRÓLISIS ÁCIDA DE CELULOSA FIBRILADA PARA LA OBTENCIÓN DE FIBRAS DE TAMAÑO NANO.....	73
3.3.2.	CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS CELULÓSICOS DE LA DESLIGNIFICACIÓN COMO FIBRAS CELULÓSICAS (FIBRILADA-NANOFIBRILADA) OBTENIDA Y CARACTERIZACIÓN DE SUS PROPIEDADES	74
3.3.2.1.	TÉCNICA DE ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	74
3.3.2.2.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	75
3.3.2.3.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	76
3.3.2.4.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	77
3.3.2.5.	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	78
3.3.2.6.	ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS)	78
3.4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	79
3.4.1	TÉCNICA DE ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	79
3.4.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	81

3.4.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	83
3.4.4	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM) Y ANÁLISIS DES DE LA CF Y NCF	85
3.4.5	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	86
3.5.	CONCLUSIONES.....	88
3.6.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
CAPÍTULO IV. CARBOXIMETILACIÓN		95
4.1.	MATERIALES Y EQUIPOS:	96
4.1.1.	REACTIVOS:	96
4.1.2.	EQUIPOS:.....	96
4.2.	REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA.....	96
4.2.1.	CARBOXIMETILNANOCELULOSA	96
4.2.2.	SÍNTESIS DE CARBOXIMETILCELULOSA	96
4.2.3.	PROPIEDADES DE LA CARBOXIMETILCELULOSA.....	99
4.2.4.	PRODUCCIÓN DE CARBOXIMETILCELULOSA	100
4.2.5.	APLICACIONES DE LA CARBOXIMETILCELULOSA.....	101
4.3.	METODOLOGÍA	102
4.3.1.	PROCESO DE CARBOXIMETILACIÓN DE NANOCELULOSA FIBRILADA PROVENIENTE DEL RAQUIS DE PLÁTANO UTILIZANDO ETANOL, ÁCIDO MONOCLOROACÉTICO, ISOPROPANOL, NAOH, METANOL Y ÁCIDO ACÉTICO.....	102

4.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN104

4.4.1. CARACTERIZACIÓN DE LA CMC COMERCIAL Y LA CMNC OBTENIDA A PARTIR DEL RAQUIS DE PLÁTANO.....104

4.4.1.1. TÉCNICA DE ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)104

4.4.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX O DRX).....105

4.4.1.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM), MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).....107

4.4.1.3.1. ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....107

4.4.1.3.2. ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN108

4.4.1.3.3. ANÁLISIS DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS)109

4.1.1.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....109

4.2. CONCLUSIONES.....111

4.3. BIBLIOGRAFÍA.....113

CAPÍTULO V. PRUEBAS DE DESPLAZAMIENTO 116

5.1. MATERIALES Y EQUIPOS:117

5.1.1. MATERIALES:117

5.1.2. MEDIO POROSO:117

5.1.3. FLUIDOS:117

5.1.4. EQUIPOS DE MEDICIÓN:117

5.1.5.	SISTEMA DE MONITOREO:	117
5.1.6.	MATERIALES ADICIONALES:	117
5.2.	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	117
5.2.1.	RECUPERACIÓN MEJORADA DE HIDROCARBUROS (RMH)	117
5.2.2.	NÚMERO CAPILAR (NC)	119
5.2.3.	TENSIÓN INTERFACIAL (TI)	119
5.2.4.	POLÍMEROS	121
5.2.5.	CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS.....	121
5.2.6.	PROPIEDADES DEL POLÍMERO EN SOLUCIÓN	122
5.2.7.	RELACIONES ESTRUCTURA - PROPIEDAD	122
5.2.8.	FACTORES QUE AFECTAN EL COMPORTAMIENTO DE LAS SOLUCIONES POLIMÉRICAS EN MEDIO ACUOSO.....	123
5.2.8.1.	INFLUENCIA DE LAS SALES.....	123
5.2.8.2.	INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.....	123
5.2.9.	APLICACIONES DE LOS POLÍMEROS EN SOLUCIÓN EN LA INDUSTRIA PETROLERA 123	
5.2.10.	FACTORES QUE CONSIDERAR PARA APLICAR INYECCIÓN DE POLÍMEROS.....	124
5.2.10.1.	SATURACIÓN RESIDUAL DE PETRÓLEO (SOR).....	124
5.2.10.2.	POROSIDAD (Φ)	124
5.2.10.3.	PERMEABILIDAD (K).....	125

5.2.10.4. TEMPERATURA DEL YACIMIENTO (TY)125

5.2.11. POLÍMEROS EMPLEADOS PARA RMH126

5.2.11.1. POLIACRILAMIDA126

5.2.11.2. BIOPOLÍMEROS.....127

5.2.11.2.1. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.....128

5.2.12. SCREENING PARA LA INYECCIÓN DE POLÍMEROS129

5.2.13. PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS SOLUCIONES POLIMÉRICAS.....130

5.2.13.1. ADSORCIÓN130

5.2.13.2. RETENCIÓN131

5.2.13.3. FACTOR DE RESISTENCIA131

5.2.13.4. CONCENTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN POLIMÉRICA.....132

5.2.14. REOLOGÍA DE LAS SOLUCIONES DE POLÍMEROS134

5.2.14.1. VISCOSIDAD APARENTE134

5.2.15. MICROMODELO DE INYECCIÓN DE POLÍMEROS.....137

5.2.16. FACTORES QUE AFECTAN EL DISEÑO PARA LA INYECCIÓN DE POLÍMEROS.....137

5.2.16.1. EFECTO SALINO137

5.2.16.2. TEMPERATURA.....138

5.2.16.3. TASA DE CORTE138

5.2.17. CRITERIOS PARA LA APLICACIÓN DE INYECCIÓN DE POLÍMEROS.....138

5.2.17.1.	CARACTERÍSTICAS DEL YACIMIENTO.....	138
5.2.17.1.1.	LA PROFUNDIDAD DEL YACIMIENTO.....	138
5.2.17.1.2.	LA PRESIÓN Y POROSIDAD DEL YACIMIENTO	138
5.2.17.1.3.	CARACTERÍSTICAS DE FLUIDOS.....	139
5.2.18.	VENTAJAS DE LA INYECCIÓN DE POLÍMEROS	139
5.2.19.	DESVENTAJAS DE INYECCIÓN POLÍMEROS.....	139
5.3.	METODOLOGÍA	139
5.3.1.	MONTAJE EXPERIMENTAL	141
5.3.2.	EQUIPO UTILIZADO	141
5.3.3.	FLUIDOS UTILIZADOS	142
5.3.4.	EXPERIMENTO	143
5.3.5.	PROCEDIMIENTO	143
5.3.5.1.	PREPARACIÓN DE LA CELDA.....	143
5.3.5.2.	PREPARACIÓN DE FLUIDOS	145
5.3.5.3.	PRUEBAS DE COMPATIBILIDAD	145
5.3.5.4.	PREPARACIÓN DEL SISTEMA.....	146
5.3.5.5.	OBTENCIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES.....	146
5.3.6.	ESTIMACIÓN DE LA ZONA BARRIDA.....	148
5.4.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	151

5.4.1.	PREPARACIÓN DE LAS CELDAS	151
5.4.2.	RELACIÓN DE VACÍO	152
5.4.3.	POROSIDAD (ϕ)	152
5.4.4.	EL VOLUMEN TOTAL QUE ATRAVIESA EL MEDIO POROSO.....	153
5.4.5.	CONDUCTIVIDAD HIDRÁULICA	154
5.4.6.	ÁREA DE LA SECCIÓN DE LA TUBERÍA.....	154
5.4.7.	GRADIENTE HIDRÁULICO.....	154
5.4.8.	ESTIMACIÓN DE LA VISCOSIDAD	157
5.4.9.	PRUEBA DESPLAZAMIENTO SIN ADICIÓN DE CMNC	159
5.4.10.	DESPLAZAMIENTO CON INYECCIÓN DE SOLUCIÓN DE CMNC A LAS DIFERENTES CONCENTRACIONES (0,1, 0,25, 0,50 Y 1%)	161
5.5.	CONCLUSIONES.....	164
5.6.	BIBLIOGRAFÍA.....	166
APÉNDICE. CAPÍTULO 1		169
APÉNDICE. CAPÍTULO 2		170
APÉNDICE. CAPÍTULO 3		177
APÉNDICE. CAPÍTULO 4		178
APÉNDICE. CAPÍTULO 5		179

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Diagrama de flujo del pretratamiento del raquis de plátano.....	7
Figura 1.2. Esquema general de los componentes químicos de la biomasa lignocelulósica ^[4]	8
Figura 1.3. Esquema de una planta de plátano ^[11]	10
Figura 1.4. Diferentes métodos de pretratamiento para desintegrar materiales de biomasa lignocelulósica ^[24]	12
Figura 1.5. Representación de la celulosa, hemicelulosa y lignina en células vegetales ^[25]	13
Figura 1.6. Configuración de la hemicelulosa. a) molécula de la hemicelulosa, b) estructura de la pared celular primaria de una célula vegetal ^[26]	14
Figura 1.7. Estructura de la lignina. Variabilidad estructural de la lignina: Monómeros y tipos de enlace ^[33]	15
Figura 1.8. Diagrama de bloque para determinar los parámetros fisicoquímicos de la biomasa residual agroindustrial raquis del plátano (color rojo) ^[35]	16
Figura 1.9. Muestras de raquis de plátano cortados y secos.	17
Figura 1.10. Trozos de raquis de plátano secos, pulverizados y tamizados.	19
Figura 1.11. Remoción de compuestos extraíbles del raquis de plátano verde mediante extracción en equipo Soxhlet.....	20
Figura 2.1. Diagrama de flujo del proceso de extracción de celulosa fibrilada.	28
Figura 2.2. Estructura de la macromolécula de celulosa ^[2]	30
Figura 2.3. Explorando la arquitectura de la pared celular vegetal. a) Fibra vegetal alargadas y paralelas; b) Sección de fibra mostrando las comprimidas o prensadas en una estructura más plana y compacta; c) Fragmento de la pared secundaria donde aparecen las microfibrillas de la celulosa y el espacio interfibrilar en bloque o cubo que representa las fibras compactadas; d) Fragmento de la microfibrilla donde se visualizan las microfibrillas celulósicas; e) cadenas individuales de celulosa; f) Fragmentos de la cadena celulósica fibrilar más ordenada y paralela; g) unidad de celobiosa ^[4,5, 6]	32
Figura 2.4. Sistemas empleados para deslignificación de biomasa ^[33]	38
Figura 2.5. Rendimientos para cambios en temperatura y tratamiento DEPs empleado ^[36]	39
Figura 2.6. Explicación esquemática del experimento de DEPs con eucalipto ^[37]	40
Figura 2.7. Fraccionamiento de biomasa residual mediante pretratamientos ^[42]	41
Figura 2.8. Ventada de inicio del Software STATIGRAHICS 19.	42
Figura 2.9. Diseño Box-Behnken con k=3 ^[35]	44

Figura 2.10. Diagrama de bloque del proceso de obtención de celulosa fibrilada a partir del raquis de plátano....	45
Figura 2.11. Preparación de solvente eutéctico (DEPs).	46
Figura 2.12. Preparación de la muestra para someterla a pretratamiento hidrotermal.	47
Figura 2.13. Hidrólisis alcalina de la biomasa con NaOH.	48
Figura 2.14. Blanqueamiento con hipoclorito de sodio de las muestras post hidrotermal.....	48
Figura 2.15. Homogeneización y ultrasónico de las muestras de celulosa.....	51
Figura 2.16. Liofilización de la muestra de celulosa fibrilada obtenida a partir del raquis de plátano (<i>Musa paradisiaca</i>).	51
Figura 2.17. Diagrama de Pareto para el rendimiento de la MFC obtenida del raquis del plátano.	54
Figura 2.18. Superficie de respuesta para el rendimiento de la celulosa.	55
El diseño experimental aplicado demostró ser altamente efectivo, con un R-cuadrado de 92,24% que indica un excelente ajuste del modelo. Los resultados del análisis ANOVA identificaron cinco efectos significativos ($P < 0.05$): la temperatura (B), y las interacciones AB, AC, BB y CC, evidenciando la complejidad del proceso. Las condiciones óptimas para maximizar el rendimiento de celulosa (73,45%) se establecieron en 150 minutos de tiempo de reacción, 140°C de temperatura y 100% de concentración del solvente eutéctico profundo. El análisis estadístico reveló un error estándar de estimación de 7,59 y un error absoluto medio de 3,87, valores que respaldan la confiabilidad del modelo experimental. Estos resultados proporcionan una base sólida para la optimización del proceso de obtención de celulosa a partir del raquis de plátano mediante el pretratamiento con solvente eutéctico profundo.....	55
Figura 2.19. Rendimiento de la obtención de celulosa fibrilada respecto a la temperatura.	56
Figura 2.20. Rendimiento de la celulosa fibrilada de raquis de plátano respecto al tiempo.....	57
Figura 2.21. Rendimiento de la celulosa respecto a la concentración DEPs.	58
Figura 2.22. Medición de pH del análisis óptimo.....	59
Figura 3.1. Diagrama de flujo del proceso de extracción y caracterización de nanocelulosa.	64
Figura 3.2. Micrografía AFM de muestras de celulosa aislada de raquis ^[9] . a) Imagen en modo altura que muestra la topografía de las fibras de celulosa con un rango Z de 202,1 nm. b) Imagen en modo fase de la misma área con un rango Z de 134,0°, revelando diferentes propiedades mecánicas de la superficie.	67
Figura 3.3. Fotografías de celulosa nanocristalina obtenida por hidrólisis con ácido sulfúrico a partir de: a) Eucalipto; b) Bambú. Las barras de la escala corresponden a 100 nm ^[10]	68
Figura 3.4. Diagrama interior de un espectrofotómetro FTIR con interferómetro de Michelson ^[16]	70

Figura 3.5. Modificación química a las fibras celulósica de raquis de plátano empleando H_2SO_4 , para obtención de tamaño nano ^[56]	73
Figura 3.6. Equipo empleado para medir el FTIR, (espectrómetro Cary 630 FTIR, Agilent Technologies, Estados Unidos).	75
Figura 3.7. Equipo DRX, (D8 ADVANCE, Bruker, Alemania).	76
Figura 3.8. Equipo SEM, (MIRA3, TESCAN, República Checa).	77
Figura 3.9. Equipo TEM, (GE505, Daigger, Estados Unidos).	77
Figura 3.10. Equipo empleado para el análisis TGA, (STA 8000, PerkinElmer, Estados Unidos).	78
Figura 3.11. Espectro infrarrojo de CF obtenida bajo condiciones óptimas determinadas mediante metodología de superficie de respuesta.	79
Figura 3.12. Espectros infrarrojos de la CF y NCF.	80
Figura 3.13. Difractogramas DRX de muestras MCF y NCF	81
Figura 3.14. Morfología de la CF obtenida de raquis de plátano (<i>Musa paradisiaca</i>) en condiciones óptimas, posterior a la designificación con DEPs. a) Estructura inicial de la fibra, b) Red fibrilar interconectada evidenciando fibrilación parcial y reducción dimensional.	84
Figura 3.15. Caracterización morfológica y composicional de (a) CF con análisis elemental (b) NCF con análisis elemental.	85
Figura 3.16. Comportamiento del análisis termogravimétrico de la CF y NCF obtenida a partir del raquis de plátano.	86
Figura 4.1. Diagrama de flujo del proceso obtención de la CMNC a partir de la CF y NCF del raquis del plátano.	95
Figura 4.2. Diagrama esquemático para conversión en dos pasos, (alcalinización y eterificación) de la celulosa en carboximetilcelulosa ^[8]	98
Figura 4.3. Estructuras de a) celulosa y, b) carboximetilcelulosa, grado de sustitución (DS)=1.5 ^[12]	100
Figura 4.4. Aplicaciones industriales de CMC basado en hidrogeles ^[8]	102
Figura 4.5. Diagrama de flujo de la modificación química a la NCF empleando NaOH y ácido monocloroacético, para su aplicación en Recuperación Mejorada de Hidrocarburos (RMH) ^[33]	103
Figura 4.6. Espectro infrarrojo de la Carboximetilcelulosa (CMNC) derivatizada y comercial.	104
Figura 4.7. Difractogramas de la carboximetilnanocelulosa (CMNC) derivatizada (en rojo) y CMC comercial (en amarillo).	106

Figura 4.8. Micrográficas electrónicas de barrido: (a) Imagen SEM de la CMNC revelando la morfología superficial de estructuras tipo flor y (b) Imagen SEM de la CMC mostrando morfología característica de bastones.	107
Figura 4.9. Micrográficas electrónicas de transmisión: (a) Imagen TEM de la CMC y (b) Imagen TEM de la CMNC	108
Figura 4.10. Comportamiento del análisis termogravimétrico de la CMNC derivatizada químicamente de la celulosa y nanocelulosa extraída del raquis del plátano y de la CMC comercial.	109
Figura 5.1. Diagrama del montaje experimental para pruebas de desplazamiento de petróleo utilizando nanofluidos de nanocelulosa.....	116
Figura 5.2. Clasificación de los métodos RMH. Modificado [1].	118
Figura 5.3. Formación de dígitos durante una inyección con movilidad desfavorable.	120
Figura 5.4. Estructura química del Quitosano. Molécula de polímero sintético ^[14,15]	121
Figura 5.5. Estructura química de HPAM [17]......	127
Figura 5.6. Estructura química de goma xantana ^[18]	127
Figura 5.7. Proceso de inyección de polímeros ^[17]	128
Figura 5.8. Proceso de inyección de polímeros ^[18]	129
Figura 5.9. Factor de Resistencia “R” en función del volumen acumulado inyectado ^[24,27]	132
Figura 5.10. Viscosidad de polímero en función de su concentración ^[24,25]	133
Figura 5.11. Recuperación de petróleo en función de la viscosidad del polímero ^[24,25]	134
Figura 5.12. Viscosidad aparente de la solución de polímero en el medio poroso ^[27,28]	135
Figura 5.13. Relación entre la tasa de cizallamiento y la viscosidad de la solución de polímero ^[27,28]	136
Figura 5.14. Micromodelo de polímero a una concentración de 1250 ppm ^[26,27]	137
Figura 5.15. Procedimiento metodológico empleado en el estudio para evaluar la influencia de la inyección de los CMNC para aplicaciones en RMH.	140
Figura 5.16. Configuración de la celda para RMH ^[33]	142
Figura 5.17. Configuración del experimento. En la parte superior pesaje a) agua b) crudo y c) material de vidrio. En la parte inferior, d) matraces Erlenmeyer con embudos con las celdas montados en la parte superior.	144
Figura 5.18. Configuración de la celda (b) extremo de la celda, simula el pozo inyector. (v) extremo opuesto de la celda, simula el pozo productor ^[33]	144
Figura 5.19. Compatibilidad de fluidos para las concentraciones evaluadas.....	146
Figura 5.20. Estimación de la zona barrida.....	148

Figura 5.21. Sistema bidimensional sencillo para simular y modelar los flujos de los CMNC en la recuperación de hidrocarburos.	149
Figura 5.22. Medio poroso heterogéneo para cada una de las celdas.	149
Figura 5.23. Arena tamizada, lavada y seca, empleada para la formación del tapón o medio poroso.	150
Figura 5.24. Pruebas de desplazamientos (observar el volumen de crudo recuperado).	150
Figura 5.25. Preparación de celda. a) Pesaje de la arena, b) Pesaje de la laminilla de algodón, c) Pesaje de la columna de vidrio, d) Medición de la muestra antes de desplazarla con agua de formación, e) Celda para el desplazamiento de fluidos.	151
Figura 5.26. Relaciones volumétricas (sólido/líquido), para estimar propiedades del medio poroso ^[39,40]	151
Figura 5.27. Método directo para determinar la permeabilidad en suelo “Ensayo de cabeza constante” ^[33,39,40]	154
Figura 5.28. Variación del coeficiente de permeabilidad (K) ^[39,40]	155
Figura 5.29. Medición de la viscosidad a diferentes concentraciones de CMNC, (a) Aguja número 4 empleada, (b) Lectura de medición, (c) Lectura del coeficiente de viscosidad.	157
Figura 5.31. Desplazamiento con agua de formación. a) Dos columnas de vidrio con fluidos, señalando el nivel inicial del fluido y el fluido recuperado en la parte inferior. b) Montaje experimental con una columna vertical conectada compresor de aire mediante una manguera amarilla. c) Serie de columnas verticales montadas en paralelo para realizar múltiples pruebas de desplazamiento simultáneamente.	159
Figura 5.32. Factor de recobro de los cinco (5) ensayos de desplazamiento con agua.	160
Figura 5.33. Curva de desplazamiento de los cinco (5) ensayos con CMNC y CMC comercial.	162
Figura 5.34. Celdas-tapón (5) posterior al desplazamiento con CMNC y CMC comercial.	163
Figura 5.35. Factor de recobro de los cinco (5) ensayos de desplazamiento con CMNC y CMC comercial.	164

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Composición química del raquis del plátano ^[13]..... 10

Tabla 1.2. Humedad de las muestras. 21

Tabla 2.1. Niveles experimentales de las variables factoriales utilizadas en el proceso de hidrólisis..... 52

Tabla 2.2. ANOVA, análisis de variabilidad del rendimiento para cada uno de los efectos. 53

Tabla 2.3. Máximo rendimiento se alcanza para un valor óptimo de 73,45. 54

Tabla 3.1. Espectro DRX de la CF y NCF..... 82

Tabla 3.2. Análisis DES de la CF y NCF obtenida a partir del raquis de plátano..... 86

Tabla 3.3. Parámetros característicos del análisis de TGA de la NCF obtenida a partir del raquis de plátano. 87

Tabla 4.1. Espectro DRX de la carboximetilnanocelulosa (CMNC) derivatizada y CMC comercial. 106

Tabla 4.2. Análisis DES de la CF y NCF obtenida a partir del raquis de plátano..... 109

CMNC CMC..... 109

Tabla 4.3. Parámetros característicos del análisis de TGA CMC comercial. 110

Tabla 4.4. Parámetros característicos del análisis de TGA CMNC derivatizada. 111

Tabla 5.1. Criterios de diseño para la inyección de polímeros en procesos RMH. 130

Tabla 5.2. Medición de la viscosidad de las muestras CMNC y CMC comercial. 158

LISTA DE ECUACIONES

Ec. 1.1. Humedad.....18

Ec. 2.1. Valor codificado del diseño factorial Box- Behnken.....42

Ec. 2.2. Rendimiento de la extracción del diseño factorial Box- Behnken.....42

Ec. 2.3 Polinómio de segundo orden.....43

Ec. 2.4 Número de ensayo.....43

Ec. 2.5 Rendimiento de extraccion de la lignina.....46

Ec. 3.1 Índice de cristalinidad.....76

Ec. 4.1 Carboximetilcelulosa.....101

Ec. 4.2 Alkali celuloso.....101

Ec. 4.3 Glicolato de sodio.....101

Ec. 5.1 Número capilar.....119

Ec. 5.2 Viscosidad aparente.....134

Ec. 5.3 Velocidad de cizallamiento.....136

Ec. 5.4 Cálculo del volumen poroso.....147

Ec. 5.5 Volúmenes porosos inyectados.....147

Ec. 5.6 Peso del sólido.....151

Ec. 5.7. Humedad de la arena.....151

Ec. 5.8 Relación de vacio.....151

Ec. 5.9 Volúmen del solido.....151

Ec. 5.10 Porosidad.....151

Ec. 5.11 Volumen del medio poroso.....151

Ec. 5.12 Volumen total que atraviesa el medio poroso.....152

Ec. 5.13 Conductividad hidráulica.....153

Ec. 5.14 Área de la sección de la tubería.....153

Ec. 5.15 Gradiente hidráulico.....153

Ec. 5.16 Coeficiente de permeabilidad.....154

Ec. 5.17 Volúmen recuperado.....154

Ec. 5.18 Volúmen total de la muestra.....155

Ec. 5.19 volumen poroso de la muestra en función de la porosidad.....155

INTRODUCCIÓN

FORMULACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

La industria petrolera se enfrenta a un doble desafío, el agotamiento de los yacimientos convencionales y la creciente demanda energética mundial ^[1]. Esta situación impulsa la búsqueda de técnicas de Recuperación Mejorada de Hidrocarburos (RMH), que sean más eficientes y sostenibles. Aunque los métodos químicos convencionales de RMH han demostrado ser eficaces, su impacto ambiental y sus elevados costos económicos plantean preocupaciones importantes ^[2].

La biomasa utilizada en este estudio, el raquis del plátano es un residuo abundante de la industria platanera ecuatoriana. Ecuador, como principal exportador mundial de plátano, genera grandes cantidades de este residuo agroindustrial, que a menudo es subutilizado y desechado de forma inadecuada, contribuyendo a la contaminación ambiental. En este contexto, la valorización del raquis del plátano, como se propone en esta investigación, adquiere relevancia para promover la sostenibilidad y reducir el impacto ambiental asociado a esta actividad productiva.

En este contexto, la nanocelulosa fibrilada (NCF) obtenida del raquis de plátano, un recurso abundante y renovable en muchas regiones, emerge como una alternativa prometedora. La NCF presenta características atractivas como su biodegradabilidad, baja toxicidad y potencial para mejorar la recuperación de petróleo ^[3]. Sin embargo, la implementación exitosa de la NCF en aplicaciones de RMH se ve obstaculizada por desafíos técnicos significativos.

Uno de los principales desafíos es la tendencia de la NCF a la inestabilidad coloidal en agua salina, un ambiente común en los yacimientos petrolíferos. Esta inestabilidad limita la capacidad de la NCF para fluir eficientemente a través de los poros de la roca y alcanzar su máximo potencial en la recuperación del petróleo. Además, la compleja interacción de la NCF con las superficies rocosas y los fluidos del yacimiento requiere una comprensión profunda para optimizar su rendimiento en aplicaciones de RMH.

Esta investigación doctoral propuso abordar estos desafíos mediante una evaluación exhaustiva de las propiedades fisicoquímicas de la NCF modificada superficialmente y su comportamiento en condiciones relevantes, para la recuperación de petróleo. Se exploraron diversas técnicas de modificación superficial, como la introducción de grupos funcionales hidrofílicos y la adsorción de surfactantes, con el objetivo de mejorar la estabilidad coloidal, la actividad interfacial y, en última instancia, la eficiencia de desplazamiento de la NCF en medios porosos ^[4].

Esta investigación podría impulsar la adopción de una tecnología de RMH más sostenible y rentable, y también contribuiría a promover la economía circular y bioeconomía de productos de alto valor agregado, al valorizar un subproducto agroindustrial, el raquis de plátano, y reducir la dependencia de polímeros sintéticos en la industria petrolera.

La industria petrolera se enfrenta al desafío de satisfacer la creciente demanda energética mundial, que se proyecta aumentará un 47% para 2050 ^[5]. Las tecnologías de Recuperación Mejorada de Hidrocarburos (RMH) han evolucionado significativamente en las últimas décadas, desde métodos térmicos hasta químicos avanzados. Los métodos químicos convencionales, que incluyen la inyección de polímeros sintéticos, surfactantes y álcalis, han logrado incrementar la recuperación entre 15-20% en pruebas de campo ^[4]. Sin embargo, estos métodos presentan limitaciones específicas que restringen su aplicabilidad. La degradación térmica ocurre a temperaturas superiores a 70°C, lo que reduce su eficacia en yacimientos profundos, mientras que su sensibilidad a la salinidad limita su aplicación en yacimientos con salinidades superiores a 50,000 ppm. Los costos operativos son elevados, oscilando entre \$3-8 USD por barril recuperado.

Ecuador se caracteriza por ser uno de los países más importantes en el cultivo del plátano como producto tradicional, particularmente en la región costa, que cuenta con 91,655 hectáreas de superficie plantada y 81,411 hectáreas cosechadas. Esta actividad genera una producción significativa de 608,748 toneladas métricas, con ventas que alcanzan las 571,885 toneladas métricas en la costa ecuatoriana ^[6]. Esta escala de producción genera cantidades considerables de residuos agrícolas, principalmente raquis de plátano, que actualmente representan un recurso subutilizado con potencial para su valorización en aplicaciones de alto valor agregado.

Las fibras celulósicas derivadas del raquis de plátano emergen como una alternativa prometedora, respaldada por datos experimentales concretos. demostraron que estas fibras, cuando se modifican con biopolímeros específicos, pueden presentar propiedades reológicas mejoradas, incluyendo mayor resistencia del gel y viscosidad, características fundamentales para aplicaciones en recuperación mejorada de hidrocarburos ^[7]. Sus estudios demostraron la capacidad de estas fibras para mantener su estabilidad y rendimiento en condiciones variables de temperatura y salinidad.

Los disolventes eutécticos profundos (DEPs) representan una tecnología innovadora para la valorización de residuos de biomasa, ofreciendo una alternativa ambientalmente amigable con potencial de aplicación industrial, investigadores han demostrado que estos disolventes no solo facilitan el procesamiento de la biomasa sino que también permiten el desarrollo de procesos que cumplen con parámetros regulatorios específicos de seguridad y calidad, aspectos cruciales para su implementación a escala industrial ^[8].

El uso y la transformación de residuos agrícolas como el raquis de plátano representa una oportunidad para implementar principios de economía circular en la industria petrolera. Este enfoque requiere la integración de tecnologías innovadoras con políticas públicas efectivas, considerando que la agricultura y sus industrias derivadas generan cantidades significativas de residuos que podrían ser transformados en productos con valor agregado. Esta transición desde un modelo lineal "extraer-usar-desechar" hacia un enfoque circular más sostenible tiene el potencial de generar beneficios tanto ambientales como socioeconómicos para las comunidades agrícolas locales ^[1].

JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

La presente investigación se fundamenta en la necesidad de desarrollar alternativas sostenibles para la industria de Recuperación Mejorada de Hidrocarburos, abordando simultáneamente desafíos técnicos, ambientales y socioeconómicos. La creciente demanda energética global y el agotamiento de los yacimientos existentes impulsan la búsqueda de métodos novedosos y efectivos para mejorar la recuperación de petróleo crudo. En este contexto, las fibras celulósicas a escala nanométrica han demostrado un potencial significativo en comparación con los químicos convencionales y los biopolímeros macro/micro, debido a sus ventajas específicas como estabilidad a alta temperatura y presión, naturaleza ecológica y excelente capacidad de modificación reológica y reducción de tensión interfacial ^[4].

Ecuador, como productor significativo de plátano, presenta una oportunidad estratégica para la valorización de residuos agrícolas en esta aplicación. La región costa del país cuenta con 91.655 hectáreas de superficie plantada y una producción de 608.748 toneladas métricas (Mt) de plátano ^[6]. Los estudios de caracterización de biomasa realizados en las principales provincias productoras (Los Ríos, Guayas y El Oro) han demostrado una relación residuo-producto de 3,79, generando anualmente 2,65 Mt de biomasa residual en base seca. Este volumen de residuos representa una capacidad significativa de reducción de carbono, estimada en 3,92 MtCO₂/año ^[9].

La valorización de estos residuos agrícolas ofrece múltiples beneficios potenciales. El raquis de plátano contiene componentes de alto valor industrial como celulosa, hemicelulosa y fibras naturales, que pueden transformarse en diversos productos mediante procesos como fermentación bacteriana y degradación anaeróbica ^[3]. El procesamiento de estos residuos mediante disolventes eutécticos profundos representa una innovación significativa para la obtención de compuestos de valor agregado. Estos disolventes han demostrado ser una alternativa efectiva para la valorización de biomasa, ofreciendo ventajas específicas en términos de recuperación de componentes valiosos y cumplimiento con principios de química verde ^[8].

Los disolventes eutécticos profundos representan una alternativa innovadora para la valorización de biomasa y la extracción de compuestos de valor agregado ^[8]. Esta tecnología, combinada con el significativo volumen de biomasa residual disponible en las provincias productoras ecuatorianas, donde el almacenamiento de carbono varía entre 4,18 y 5,44 Mg/ha según la región ^[9], presenta una oportunidad única para el desarrollo de procesos sostenibles

El impacto potencial de esta investigación se extiende más allá del sector petrolero, contribuyendo al desarrollo de una economía y bioeconomía circulares en América Latina. La valorización de estos residuos agrícolas, que actualmente representan un desafío ambiental, puede transformarse en una oportunidad para el desarrollo sostenible mediante la creación de nuevas cadenas de valor ^[3]. Este enfoque se alinea con la necesidad de desarrollar tecnologías que optimicen tanto el rendimiento del proceso de recuperación de petróleo como la sostenibilidad ambiental del mismo, estableciendo un nuevo paradigma para la economía circular en la industria energética ^[4].

OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

OBJETIVO GENERAL

Evaluación de la nanocelulosa fibrilada obtenida a partir del raquis del plátano, (*Musa paradisiaca*), para su aplicación en la Recuperación Mejorada de Hidrocarburos (RMH).

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Determinar los parámetros fisicoquímicos de la biomasa residual agroindustrial raquis del plátano, incluyendo su contenido de humedad, tamaño de partícula y pH del contenido de extraíbles de la biomasa.
2. Obtener la nanocelulosa fibrilada a partir de la materia prima bajo estudio, mediante pretratamiento solvothermal con disolventes eutécticos profundos (DEPs).
3. Caracterizar la nanocelulosa fibrilada obtenida y evaluar sus propiedades estructurales, morfológicas y térmicas de la celulosa micro y nanofibrilada obtenida, mediante técnicas analíticas (FTIR, SEM, TEM, DRX, TGA).
4. Modificar químicamente la nanocelulosa fibrilada, mediante hidrólisis ácida para mejorar sus propiedades como agente en la recuperación mejorada de hidrocarburos.
5. Evaluar la nanocelulosa fibrilada modificada para aplicaciones en recuperación mejorada de hidrocarburos (RMH), determinando su eficiencia en la recuperación de hidrocarburos a escala laboratorio en comparación con agentes comerciales.

BIBLIOGRAFÍA

1. Aguilar-Rivera, N. (2024). Economic Viability and Policy Implications of Agriculture Waste Valorization: Social and Economic Impacts, Policy Frameworks, and Regulations. In *Transforming Agriculture Residues for Sustainable Development: From Waste to Wealth* (pp. 393-419). Cham: Springer Nature Switzerland. [doi:10.1007/978-3-031-61133-9_17](https://doi.org/10.1007/978-3-031-61133-9_17)
2. Mokheimer, E. M., Hamdy, M., Abubakar, Z., Shakeel, M. R., Habib, M. A., & Mahmoud, M. (2019). A comprehensive review of thermal enhanced oil recovery: Techniques evaluation. *Journal of Energy Resources Technology*, 141(3), 030801
3. Alzate Acevedo, S., Díaz Carrillo, Á. J., Flórez-López, E., & Grande-Tovar, C. D. (2021). Recovery of banana waste-loss from production and processing: a contribution to a circular economy. *Molecules*, 26(17), 5282. [doi:10.3390/molecules26175282](https://doi.org/10.3390/molecules26175282)
4. Rana, A. K., Thakur, M. K., Gupta, V. K., & Thakur, V. K. (2024). Exploring the role of nanocellulose as potential sustainable material for enhanced oil recovery: New paradigm for a circular economy. *Process Safety and Environmental Protection*. [doi:10.1016/j.psep.2024.01.085](https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.01.085)
5. Matteo, C. A. (2022). Sustentabilidad Energética: un panorama en la industria petrolera global. *LOGINN Investigación Científica y Tecnológica*, 6(1). doi:10.23850/25907441.474
6. Tamayo-Viera, J. O., Pérez-Yauli, V. L., Córdova-Jara, A. B., & Arroba-Freire, E. M. (2024). Producción y Comercialización del Sector Agrícola en el Ecuador. *REVISTA DE INVESTIGACIÓN SIGMA*, 11(02). [doi:10.24133/zcqpss24](https://doi.org/10.24133/zcqpss24)
7. Koo, M. S., Wu, Q., Lee, S. Y., & Hubbe, M. A. (2021). Rheological properties of lignocellulosic nanomaterial aqueous suspensions as influenced by water-soluble biopolymer additives. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(50), 17049-17060. doi:10.1021/acssuschemeng.1c05946
8. Rachiero, G. P., Berton, P., & Shamshina, J. (2022). Deep eutectic solvents: Alternative solvents for biomass-based waste valorization. *Molecules*, 27(19), 6606. [doi:10.3390/molecules27196606](https://doi.org/10.3390/molecules27196606)
9. Ortiz-Ulloa, J. A., Abril-González, M. F., Pelaez-Samaniego, M. R., & Zalamea-Piedra, T. S. (2021). Biomass yield and carbon abatement potential of banana crops (*Musa* spp.) in Ecuador. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 18741-18753. [doi:10.1007/s11356-020-09755-4](https://doi.org/10.1007/s11356-020-09755-4)

CAPÍTULO I. BIOMASA RESIDUAL AGROINDUSTRIAL RAQUIS DEL PLÁTANO

En este capítulo, se muestran los resultados de la determinación de ciertos parámetros (humedad, tamaño de partícula y porcentaje de extraíbles), que caracterizaron la biomasa y evaluarán su potencial, cuyo diagrama de flujo se muestra en la Figura 1.1, para cumplir con el objetivo 1.

“DETERMINAR LOS PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS DE LA BIOMASA RESIDUAL AGROINDUSTRIAL RAQUIS DEL PLÁTANO”.

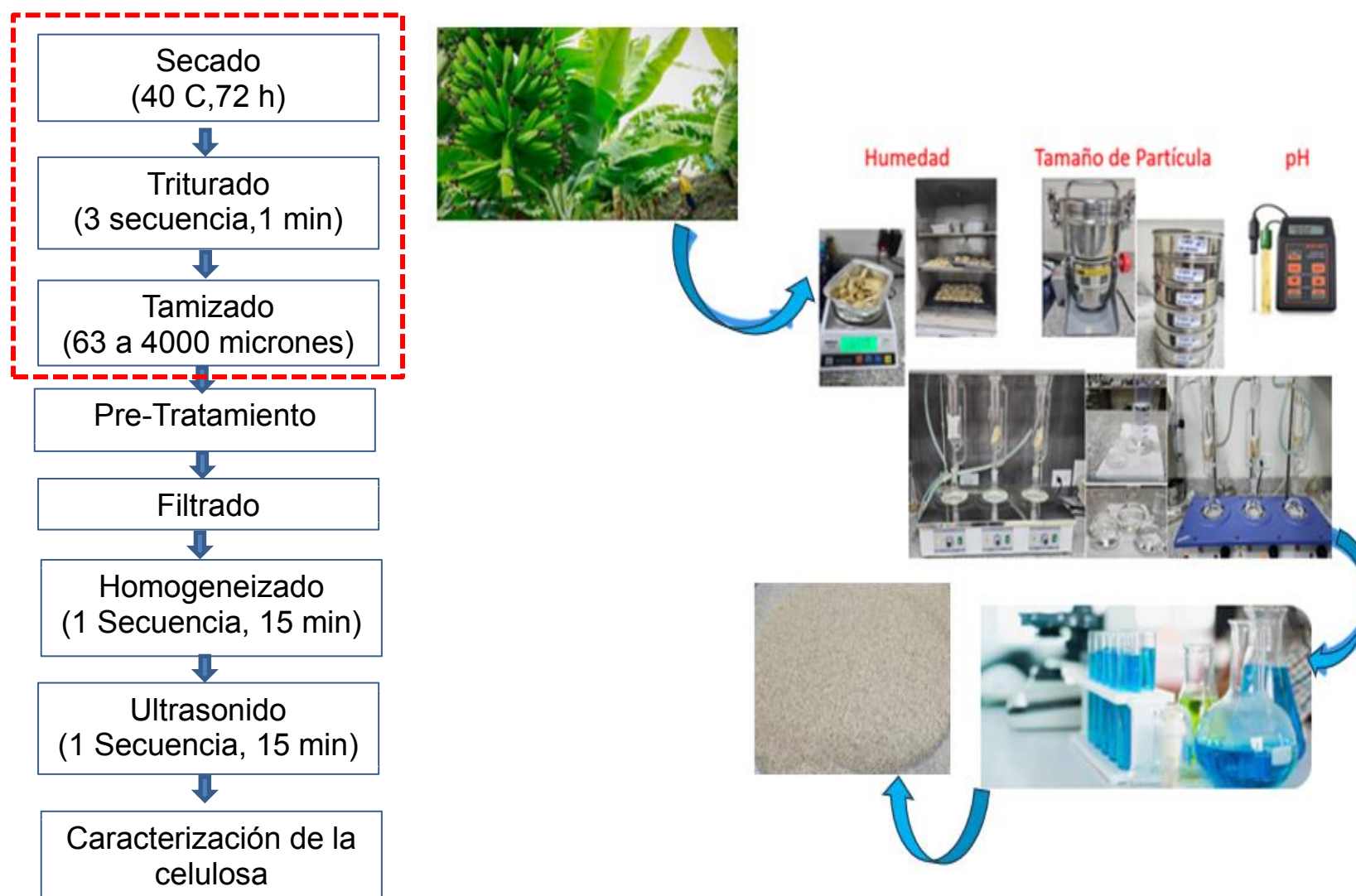


Figura 1.1. Diagrama de flujo del pretratamiento del raquis de plátano.

1.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1.1 Biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica es aquella materia orgánica, de origen vegetal o animal, que puede ser utilizada como fuente de energía y como materia prima para obtención de bioproductos, con valor agregado y materiales avanzados, es abundante, renovable, biodegradable y disponible ^[1].

1.1.1.1 Composición de la biomasa lignocelulósica

Diversas investigaciones han descrito la posible obtención de celulosa de fuentes no convencionales como hierbas, fibras, bambúes, subproductos forestales y procedentes de la agricultura y la agroindustria ^[2]. Muchas de estas fuentes de biomasa poseen un alto rendimiento de celulosa y bajo contenido de lignina, en comparación con las plantas leñosas. De igual manera, el procesamiento de la biomasa requiere un menor consumo de químicos y energía. Además, ciertas plantas anuales y perennes presentan características, que invitan a pensar que el cultivo, cosecha y transporte, puede ser efectivo y viable económicamente.

La biomasa lignocelulósica tiene una estructura muy compleja, está especialmente constituida por biopolímeros estructurales como la celulosa (35 a 50%), hemicelulosa (15 a 35%) y lignina (10 a 35%), el porcentaje de cada uno de estos componentes varía con el tipo de planta ^[3]. Además de los constituyentes mayoritarios lignocelulósicos, existen algunos componentes minoritarios como los extraíbles con agua o disolventes orgánicos, como son los compuestos de baja masa molecular denominados metabolitos secundarios y los de alta masa molecular o biopolímeros no estructurales como las proteínas, el almidón y otros compuestos inorgánicos (Figura 1.2) ^[4,5].

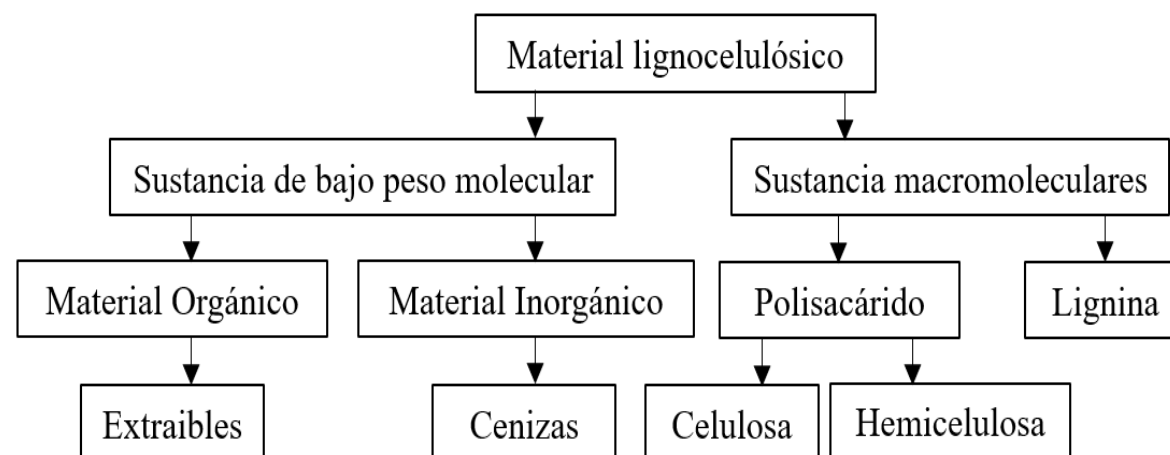


Figura 1.2. Esquema general de los componentes químicos de la biomasa lignocelulósica ^[4].

En virtud de su origen renovable, a la biodegradabilidad de sus derivados y sus posibilidades de reciclaje, los subproductos y residuos de biomasa lignocelulósica de las actividades forestales, agrícolas, y agroindustriales, son una fuente idónea de materiales poliméricos de interés industrial, como por ejemplo el raquis del plátano verde, que se constituye una fuente abundante de biomasa disponible, como materia prima para el aislamiento, la extracción y la purificación de biopolímeros naturales.

1.1.2 Raquis del plátano

El plátano verde es una fuente nutricional importante y en tal sentido, su consumo a nivel mundial está en crecimiento, lo que incentiva a su mayor cultivo, producción y cosecha. Estas actividades generan un gran volumen de subproductos y residuos ^[6]. Siendo el raquis del plátano verde uno de los subproductos más abundantes, con alto contenido de celulosa. Los plátanos verdes corresponden al orden *Scitamineae*, familia *Musaceae*, género *Musa*. La familia está formada por dos géneros: *musa* y *ensete* ^[7,8] esta última variedad se da solo en Etiopia ^[9]. El pinzote de plátano verde morfológicamente lo constituye una corteza delgada de 0,25 mm aproximadamente, verde, con pelos microscópicos en su superficie, la corteza se distribuye con un espesor constante por el raquis.

En su parte interna está constituido por largas fibras lignocelulósica ordenadas de manera longitudinal de color blanco; cuando no está en estado de putrefacción, las fibras poseen gran cantidad de humedad ^[10,11]. En la Figura 1.3, se observa el esquema de la planta de plátano verde, previamente descrita.

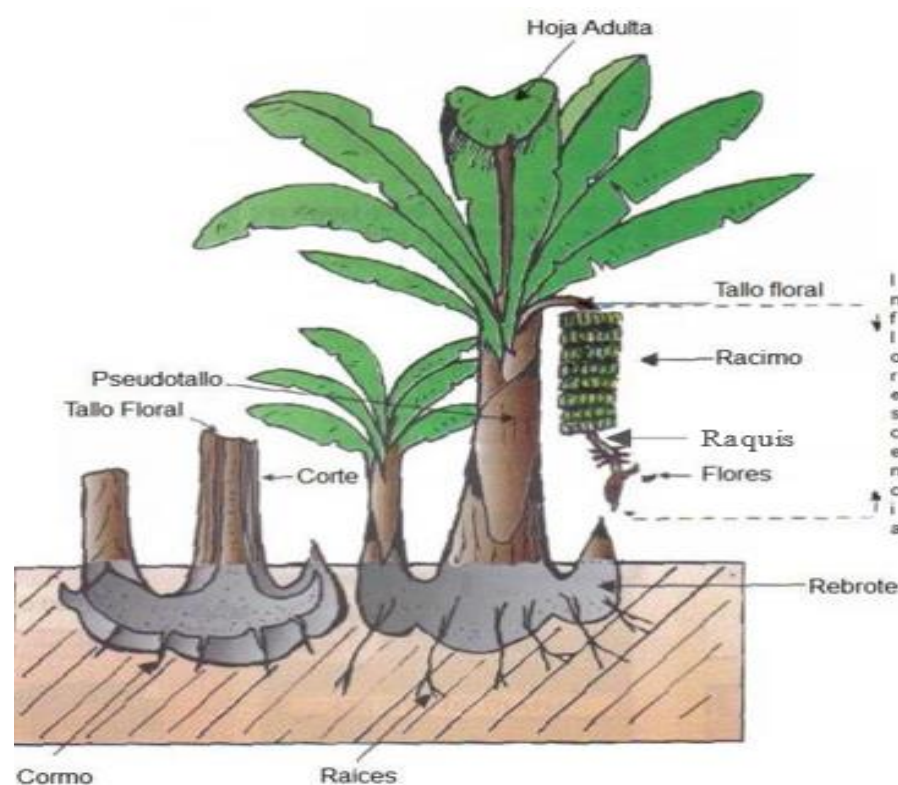


Figura 1.3. Esquema de una planta de plátano ^[11].

Estudios previos sobre la composición química del raquis de plátano, reportan que el contenido de celulosa puede llegar hasta un 73,5 %, lo que, unido a la gran cantidad disponible de este residuo en los lugares de siembra y comercialización de la fruta, hacen de él una atractiva materia prima para la obtención de microfibrillas (CF) o nanofibras de celulosa (NCF), provenientes de las paredes celulares ^[12, 13]. En la Tabla 1.1, se observa una composición típica del raquis del plátano.

Tabla 1.1 Composición química del raquis del plátano ^[13].

Composición química	Porcentaje, (%)
Celulosa	73,5
Hemicelulosa	6-8
Lignina	12,9
Cenizas	6-8
Características	Biodegradable

La presencia de lignina y hemicelulosas son una barrera para la accesibilidad a la fibra de celulosa, conocido como recalcitrancia, cuyos factores que la afectan se describen a continuación:

1.1.3 Factores que afectan la recalcitrancia de la fibra lignocelulósica

Existen variados estudios que buscan correlacionar la recalcitrancia de la biomasa lignocelulósica con alguna característica específica de ésta. Algunos autores han atribuido la efectividad de un pretratamiento para mejorar la digestibilidad enzimática de biomasa, al incremento de la porosidad y la superficie de la fibra disponible. Otros estudios establecen que la remoción o redistribución de lignina y hemicelulosas tendrían un papel importante en la recalcitrancia, ya que su presencia obstaculizaría la hidrólisis enzimática ^[14].

Los fenómenos mencionados tienen relación con un mismo factor, que es la accesibilidad de las enzimas a la celulosa. Otros factores apuntan al grado de polimerización y cristalinidad de la celulosa, la que afectaría de manera negativa en la digestibilidad enzimática ^[15]. Sin embargo, debido a la complejidad de la estructura de la pared celular, los cambios en la cristalinidad absoluta de celulosa son difíciles de determinar de manera precisa. No obstante, se debe destacar que lo mismo se persigue y ocurre en caso de tratamiento con cualquier reactivo químico o solvente ^[16].

La estructura, composición y proporción relativa de los biopolímeros presentes en el raquis del plátano, varía entre tejidos y diferentes tipos celulares, y dentro de una misma célula vegetal ^[17]. Así, diferentes tipos de fibras tiene una composición diferente de lignina, celulosa y otros constituyentes, y no puede ser considerada igual a otras en términos de cantidad y distribución de sus diferentes componentes, es decir, depende del estado de maduración de la planta (edad), tipo de suelo en el que creció, cantidad de luz, humedad, nutrientes, etc. Algunas interacciones que pudieran existir entre otros factores químicos y físicos hacen aún más difícil de determinar las variables aisladas que tendrían un mayor impacto en la recalcitrancia ^[18].

El pretratamiento de la biomasa es por lo tanto un paso esencial para la remoción o ruptura de lignina y la disrupción de la estructura cristalina de la celulosa, para mejorar la accesibilidad a ella ^[19]. Existen diferentes pretratamientos que se basan en principios físicos, mecánicos, biológicos, químicos; y fisicoquímicos, cada uno con un efecto específico diferente en la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, por lo que el tipo de pretratamiento debe ser escogido cuidadosamente ^[20].

1.1.4 Pretratamientos de la biomasa lignocelulósica (BLC)

Como se mencionó en el punto anterior, el proceso de pretratamiento es un paso obligatorio para hacer que la biomasa lignocelulósica (BLC), sea accesible para la generación tres diferentes corrientes de donde se pueden aislar los 3 biopolímeros estructurales celulosa, hemicelulosa y lignina [21]. Continuando el procesamiento de BLC se pueden usar técnicas adecuadas para disminuir la cristalinidad y la solubilización del resto de hemicelulosa.

Los procesos de pretratamiento facilitan principalmente el hecho de aflojar la apretada y compleja estructura de la matriz lignocelulósica, lo que da como resultado una disminución de la recalcitrancia y un mayor y fácil acceso a la celulosa para ser aislada, purificada y caracterizada, para su posterior procesamiento. Se han utilizado varios procesos de pretratamiento de BLC, pero cada uno con algunas ventajas y desventajas. Hay varias técnicas de pretratamiento disponibles (Figura 1.4), incluidos procesos físicos, químicos, fisicoquímicos, biológicos y basados en nanotecnología [22,23]. Cada proceso de pretratamiento sigue sus propias configuraciones experimentales específicas para romper la pared celular complicada de la BLC y generar productos de valor agregado, que incluyen varios bioproductos químicos y biocombustibles.

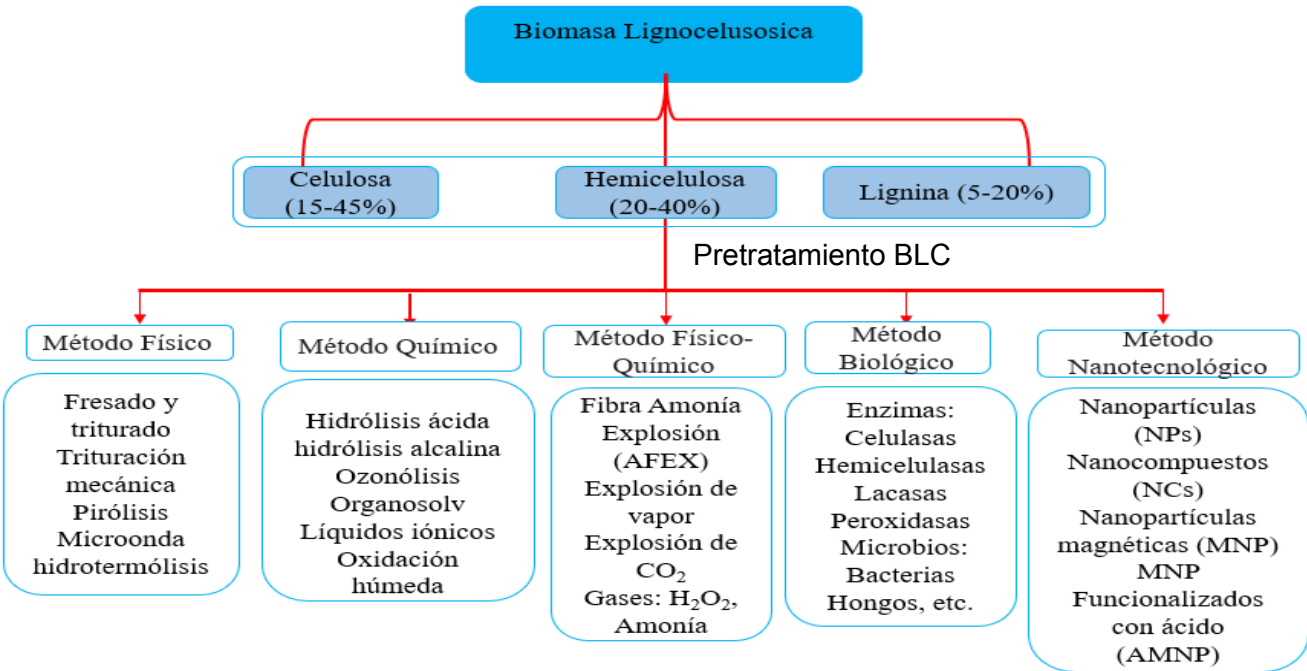


Figura 1.4. Diferentes métodos de pretratamiento para desintegrar materiales de biomasa lignocelulósica [24].

1.1.5 Estructura de la biomasa

Desde un punto de vista composicional, la pared celular de las células que forman la biomasa lignocelulósica tiene tres componentes principales: celulosa, hemicelulosa y lignina, además de compuestos extraíbles y cenizas (Figura 1.5). La celulosa forma microfibras que funcionan como el soporte de la pared celular, la hemicelulosa rodea a la celulosa y sus conexiones son a través de enlaces de hidrógeno, mientras que la lignina sirve como “cemento” que se une a la hemicelulosa mediante enlaces de hidrogeno y enlaces covalentes ^[24].

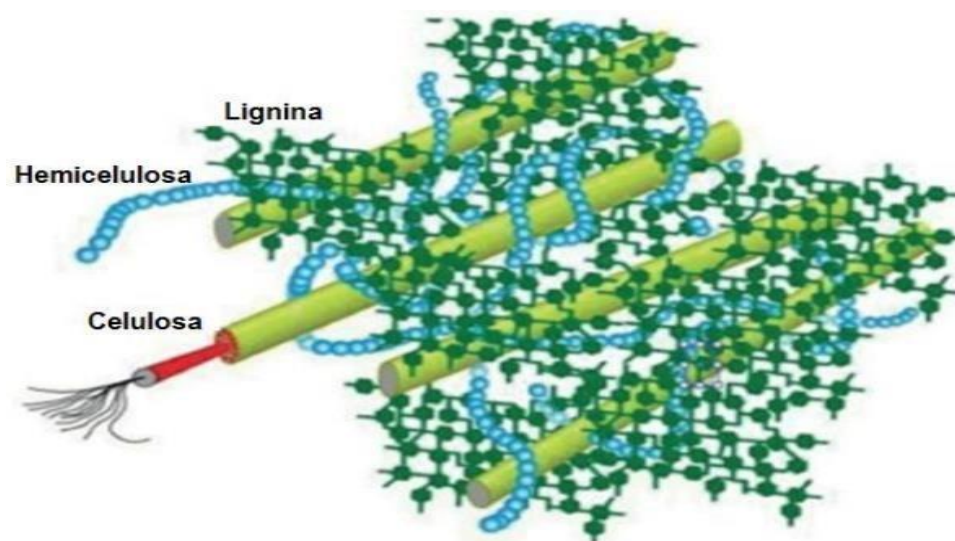


Figura 1.5. Representación de la celulosa, hemicelulosa y lignina en células vegetales ^[25].

1.1.5.1 Hemicelulosas o poliosas

Se engloban dentro de esta denominación el resto de los polisacáridos, que se encuentran en la biomasa lignocelulósica, además de la celulosa. Las hemicelulosas, a diferencia de la celulosa están compuestas de diferentes monómeros de azúcares, formando cadenas más cortas y con ramificaciones (Figura 1.5). Los azúcares que forman las poliosas se pueden dividir en diferentes grupos, como: las pentosas (xilosa, arabinosa), hexosas (glucosa, manosa, galactosa), ácidos hexurónicos (ácidos glucorónico, metilglucorónico y galacturónico) y deoxihexosas (ramnosa y fucosa). La cadena principal de una poliosa puede consistir en un solo monómero (homopolímero) como por ejemplo los xilanos o, en dos o más unidades (heteropolímero) como por ejemplo los glucomananos ^[26]. En la Figura 1.6, se muestra a manera general la configuración de la hemicelulosa ^[27, 28].

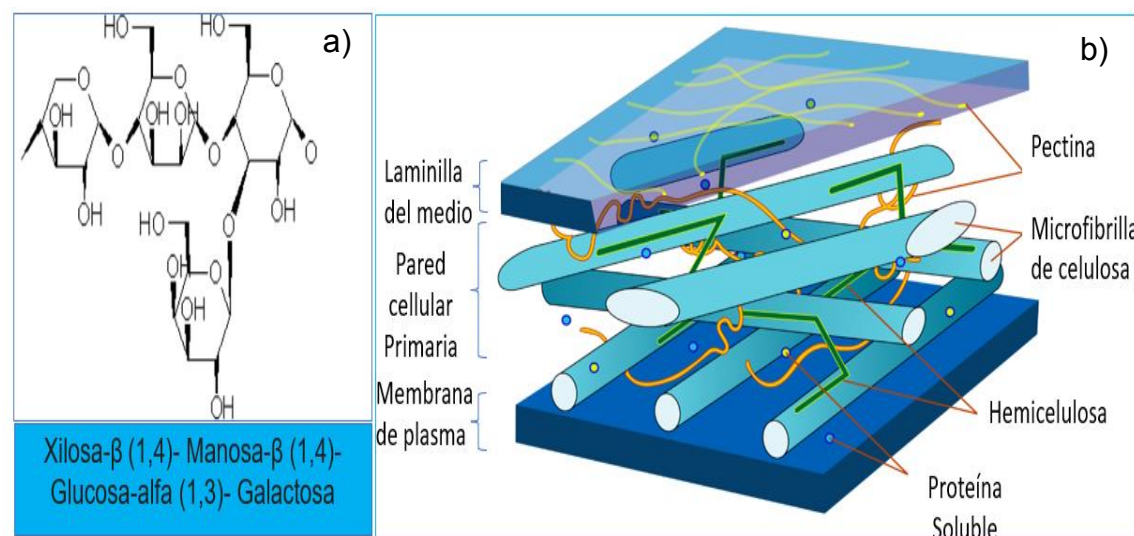


Figura 1.6. Configuración de la hemicelulosa. a) molécula de la hemicelulosa, b) estructura de la pared celular primaria de una célula vegetal ^[26].

1.1.5.2 Lignina

La lignina es un heteropolímero aromático, que forma parte de la pared celular del tejido vascular de las plantas ^{[y} provee rigidez estructural, así como resistencia a la tensión y presión hídrica ^[27, 28]; además, confiere soporte a células especializadas en sostén y almacenamiento ^[29].

De manera general, se consideran tres tipos principales de lignina en plantas, uno que presenta lignina de tipo guayacilo e hidroxifenilo (briofitas, licofitas y gimnospermas) ^[30], el que presenta lignina de tipo siringilo, guayacilo e hidroxifenilo (predominante en angiospermas) ^[31], y el que presentan los pastos (monocotiledóneas) que se compone de guayacilo, hidroxifenilo y en menor medida siringilo ^[32].

La lignina es un polímero fenólico cuya composición es diversa debido a los diferentes monómeros y enlaces que la constituyen (Figura 1.7), que son resultado de las distintas enzimas que participan en su biosíntesis, y durante la polimerización en la pared celular ^[33].

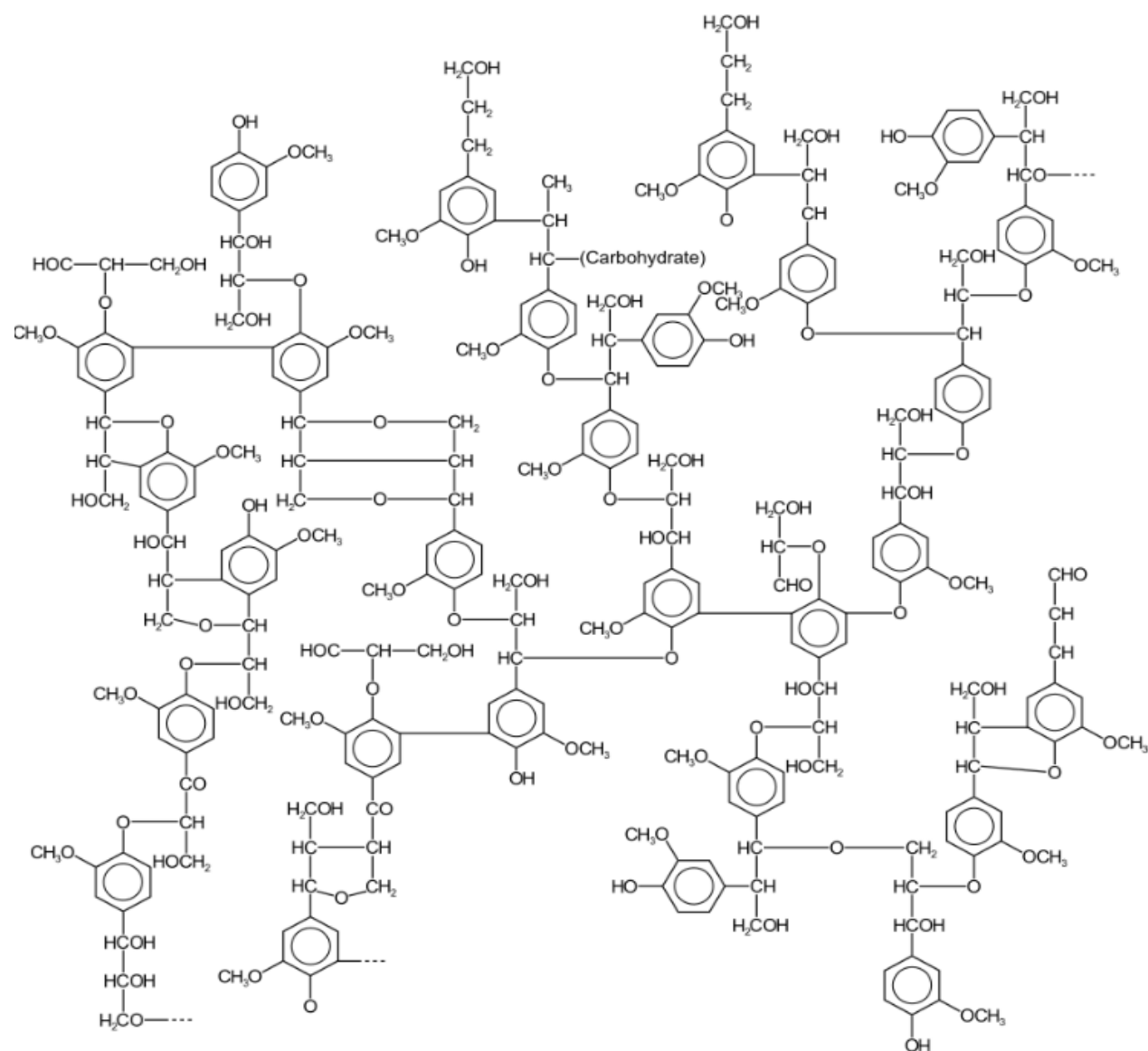


Figura 1.7. Estructura de la lignina. Variabilidad estructural de la lignina: Monómeros y tipos de enlace ^[33].

1.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para el desarrollo del objetivo 1, “**Determinar los parámetros fisicoquímicos de la biomasa residual agroindustrial raquis del plátano**”, se usó la metodología descrita en la Figura 1.8, siguiendo los pasos indicados en el recuadro de color rojo, determinándose la humedad, tamaño de partícula y pH de las muestras.

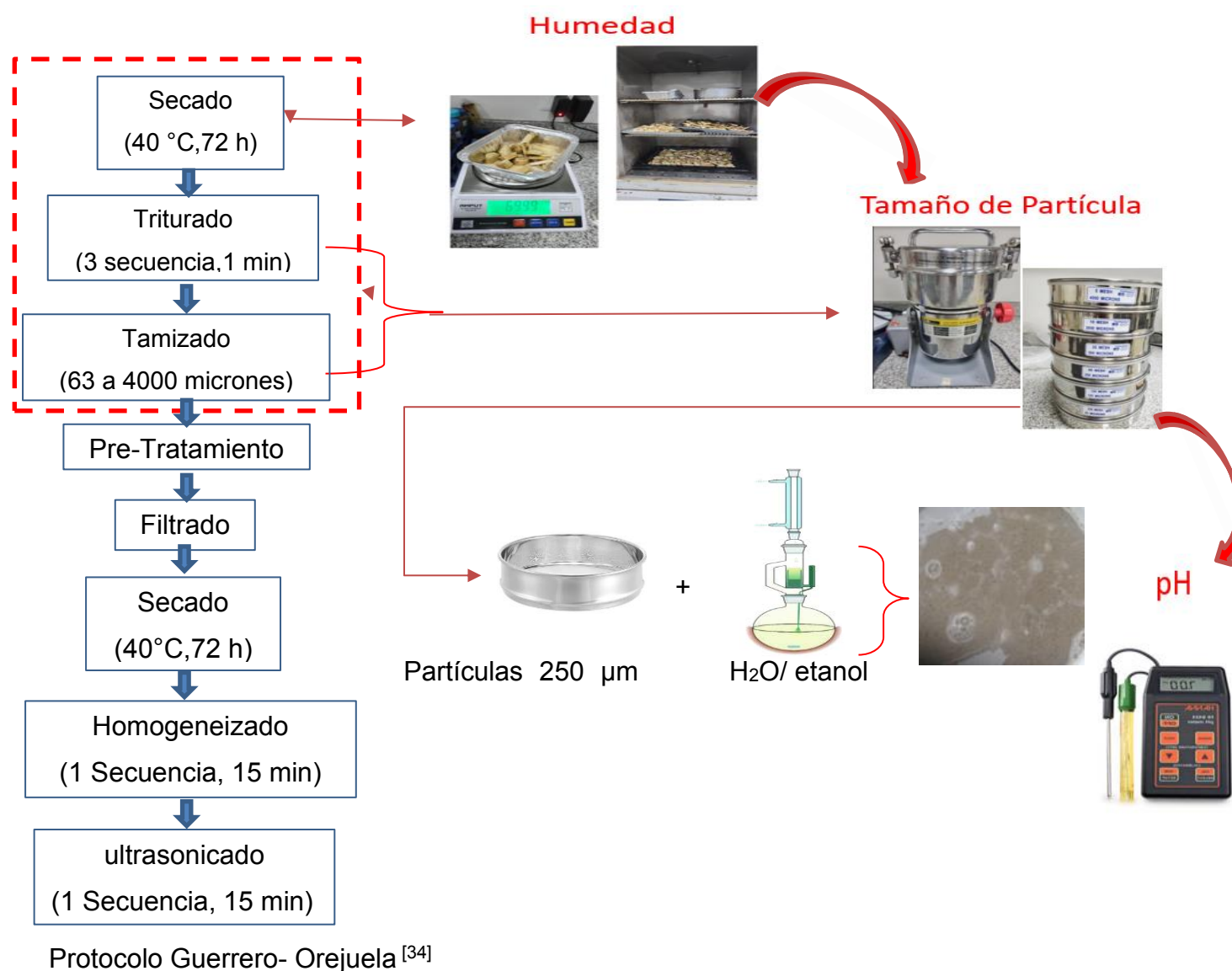


Figura 1.8. Diagrama de bloque para determinar los parámetros fisicoquímicos de la biomasa residual agroindustrial raquis del plátano (color rojo) ^[35].

1.2.1 Materiales, equipos y reactivos

1.2.1.1 Biomasa

Raquis de plátano (*Musa paradisiaca*) obtenido del mercado de Tumbaco, Pichincha, Ecuador.

1.2.1.2 Equipos

Horno ((H110F115, Elos, Alemania)), molino, tamiz (Tamiz de acero inoxidable forma alta, W.S. Tyler, USA) de malla 63 a 4000 micrones, equipo Soxhlet (Extractor Soxhlet PYREX® 3840-M, Corning Incorporated Life Sciences, USA), potenciómetro (pH-metro), (PH700, APERA INSTRUMENTS, China).

1.2.1.3 Reactivos

Etanol al 90% y agua destilada.

1.2.2 Preparación de la muestra

Para preparar las muestras se utilizó como guía la norma TAPPI T257 “Muestreo y preparación de madera para análisis” ^[36], cuyos pasos se detallan a continuación:

1.2.2.1 Lavado y corte

Lavar y cortar el raquis de plátano en trozos pequeños según la norma TAPPI T257 y el procedimiento analítico de laboratorio, (LAP) 510-42620 del Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL), (*Samples preparation for Compositional Analysis, 2004*) ^[36]. Posteriormente, los trozos o muestras de raquis del plátano se secaron.

1.2.2.2 Secado

El secado de la muestra se realizó en un horno ELOS a 60°C hasta un peso constante (Figura 1.9).



Figura 1.9. Muestras de raquis de plátano cortados y secos.

1.2.3 Determinación de humedad.

El contenido de humedad se determinó siguiendo el procedimiento NREL 510-42621 ^[35], midiendo las diferencias de peso y utilizando en la Ecuación 1.1. El procedimiento consistió en:

1.2.3.1 Pesaje inicial.

Las muestras de trozos de raquis de plátano secos se pesaron antes de molerlos.

1.2.3.2 Molienda y tamizado.

Los trozos secos se pulverizaron en el molino y se tamizaron utilizando mallas. Se obtuvieron seis fracciones con tamaños de partícula de 63, 125, 250, 500, 2000 y 4000 micrones. De acuerdo con el protocolo establecido por Guerrero & Orejuela ^[33], se seleccionó la fracción predominante con tamaño de partícula inferior a 250 micrones para los experimentos subsiguientes (Figura 1.10).

1.2.3.3 Secado Secundario.

Las muestras molidas y tamizadas se secaron en el horno a 40°C hasta conseguir un peso constante.

1.2.3.4 Pesaje final y cálculo.

Las muestras secas (después del secado secundario) se pesaron para calcular el porcentaje de humedad utilizando la Ecuación 1.1, (NREL 510-42621).

$$\text{Humedad \%} = 100 - \frac{\text{Peso muestra seca}}{\text{Peso muestra cómo se recibió}} \times 100 \quad (\text{Ec. 1.1})$$



Figura 1.10. Trozos de raquis de plátano secos, pulverizados y tamizados.

1.2.4 Remoción de extraíbles mediante extracción Soxhlet

1.2.4.1 Preparación

Se colocaron 20 g de biomasa molida en un dedal de celulosa que se introdujo en el equipo Soxhlet ^[35], (Figura 1.11).

1.2.4.2 Extracción con agua

Las muestras de raquis de plátano molido fueron sometidas a una extracción Soxhlet con 300 mL de agua durante 4 h (de acuerdo con el volumen de la cápsula) y se dejó secar durante 24 h o hasta alcanzar un peso inferior o igual a la muestra seca más su recipiente contenedor (peso constante).

1.2.4.3 Extracción con etanol

Se lavó con 300 mL de etanol al 90% (según volumen del bulbo) y se dejó secar siguiendo el mismo procedimiento descrito para el agua.

1.2.4.4 Pesaje final

La muestra de biomasa de raquis de plátano libre de extraíbles se pesó.



Figura 1.11. Remoción de compuestos extraíbles del raquis de plátano verde mediante extracción en equipo Soxhlet.

1.2.5 Determinación del pH de la biomasa del raquis de plátano

Se ejecutó de acuerdo con el siguiente protocolo:

1.2.5.1 Preparación de la suspensión:

Para preparar la suspensión, se pesó 10 g de biomasa seca y agregó 100 mL de agua destilada, manteniendo una proporción de 1:10. Luego, se agitó vigorosamente la mezcla durante unos minutos para asegurar una suspensión homogénea.

1.2.5.2 Medición del pH:

Para medir el pH de la suspensión, se siguió el siguiente procedimiento: primero, se calibró el potenciómetro utilizando soluciones buffer de pH conocido. A continuación, se introdujo el electrodo del potenciómetro en la suspensión de biomasa, asegurándose de que esté completamente sumergido. Luego se esperó a que la lectura del pH se estabilice y se registró el valor obtenido. Finalmente, se repitió la medición al menos dos veces más para obtener un promedio confiable del pH de la suspensión.

1.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El tamizado produjo seis fracciones con tamaños de partícula de 63, 125, 250, 500, 2000 y 4000 micrones. Siguiendo la metodología de [33], se seleccionó la fracción con tamaño de partícula inferior a 250 micrones para los análisis posteriores, ya que esta representó la mayor proporción en peso del material tamizado.

1.3.1 Determinación de contenido de humedad

El uso de hornos de secado para el análisis de humedad presenta ventajas en términos de flexibilidad, capacidad de procesamiento simultáneo y tiempo de obtención de resultados. En este estudio, se determinó la humedad de muestras de raquis de plátano mediante secado a 40°C en horno convencional, realizando mediciones cada hora durante las primeras 3 h y luego a las 24 h. Es decir, se realizó un pesaje diferencial, ya que, se pesó la misma muestra antes y después del secado, esto se realizó en tres diferentes muestras para asegurar la precisión de los resultados en la determinación de la diferencia de peso y calcular el contenido de humedad en porcentaje. Obteniéndose los resultados mostrados en la Tabla 1.2:

Tabla 1.2. Humedad de las muestras.

Tiempo (h)	Muestra 1 (g)	Muestra 2 (g)	Muestra 3 (g)	Desviación estándar
0	75,77	75,60	75,60	± 0,10
1	67,66	66,13	66,23	± 0,90
2	60,72	57,50	58,15	± 1,70
3	53,32	48,22	50,06	± 2,50
24	11,50	11,31	11,73	± 0,20

Como se mencionó anteriormente, la humedad es un parámetro de referencia que permite comparar valores de peso de muestra seca versus la muestra cómo se recibe, para estimar el volumen de agua pudiese estar presente en el material vegetal de estudio (raquis del plátano), el cual debe ser eliminado para evitar la proliferación de bacterias/o hongos, y efectos adversos durante el proceso de deslignificación durante la producción de la celulosa, en el que se degrada y solubiliza parte de la lignina. Los resultados obtenidos (Tabla 1.2), indican que el porcentaje de humedad de las muestras fue similar al reportado por otros investigadores, de 11,50 ± 0,20% (promedio de las tres mediciones: 11,50; 11,31 y 11,73%), quienes emplearon los subproductos de cosecha y post cosecha del plátano en la obtención de papel ^[37].

Es importante destacar la interacción entre la humedad y los polisacáridos presentes en la biomasa, la celulosa y la hemicelulosa. Estos polímeros naturales, caracterizados por su naturaleza hidrofílica debido a la presencia de grupos hidroxilo (-OH), tienen la capacidad de absorber y retener humedad durante su transporte y almacenamiento

[4]. El equilibrio de humedad que alcanzan estos materiales depende de múltiples factores, incluyendo la estructura específica del polímero, las condiciones ambientales (humedad relativa y temperatura), y las características físicas del material como el tamaño de partícula. Esta propiedad higroscópica juega un papel crucial en el manejo y procesamiento de la biomasa [38,39].

El secado adecuado de la biomasa es un paso fundamental para su posterior procesamiento (**capítulo 1 del Apéndice**), ya que la naturaleza higroscópica de los polisacáridos puede afectar significativamente la estabilidad y eficiencia del material. La eliminación controlada de humedad no solo mejora la eficiencia térmica sino también la estabilidad durante el almacenamiento del material [37]. El contenido de humedad, junto con la temperatura de procesamiento, puede desencadenar reacciones no deseadas en las cadenas moleculares del polímero. Específicamente, la combinación de exceso de humedad y altas temperaturas puede provocar reacciones de hidrólisis que degradan la estructura molecular del polímero, resultando en una reducción de su masa molecular y viscosidad, y consecuentemente, un aumento en su fluidez. Este proceso de degradación puede comprometer significativamente las propiedades funcionales del material para aplicaciones posteriores.

1.3.2 Determinación del pH de la biomasa del raquis de plátano

El pH es un parámetro importante en la caracterización de la biomasa, ya que influye en los procesos químicos y biológicos, que pueden ocurrir durante su procesamiento y aprovechamiento. En el caso del raquis de plátano, determinar su pH es fundamental para evaluar su potencial.

Los valores de pH obtenidos para el extracto acuoso de la biomasa de raquis de plátano fueron de 6,50 +/- 0,30; indicando naturaleza ácida. Este extracto se obtuvo al suspender la biomasa en agua destilada, lo que permitió la liberación de compuestos solubles presentes en el material vegetal. La acidez observada puede atribuirse a la presencia de ácidos orgánicos en la composición de estos compuestos solubles, que está sujeta a cambios provocados por la continuación de la actividad metabólica después de la cosecha [40]. Los factores que afectan el crecimiento y producción de las plantas de plátano se clasifican de manera general en factores internos (genéticos) y factores externos (ambientales). Los factores internos están relacionados con la variedad utilizada, mientras que los factores externos se relacionan con el clima (luz solar, temperatura y lluvia), agentes bióticos (organismos benéficos y perjudiciales), tipo de suelo y por supuesto la intervención humana que afecta o modifica en cierta medida algunos factores ambientales. Los factores internos están relacionados con la variedad utilizada, mientras

que los factores externos se relacionan con el clima (luz solar, temperatura y lluvia), agentes bióticos (organismos benéficos y perjudiciales), tipo de suelo y por supuesto la intervención humana que afecta o modifica en cierta medida algunos factores ambientales ^[41]. Además, el proceso de almacenamiento está afectado por la transpiración y respiración que conllevan al aumento de la maduración y el proceso de envejecimiento ^[42]. Estos resultados son específicos para las muestras analizadas en este estudio, considerando que el plátano es una de las frutas con amplia utilización lo que la hace una de las más importantes del mundo ^[43], por lo que hay que ajustarlo para optimizar la solubilidad y estabilidad.

1.4 CONCLUSIONES

El análisis de los parámetros fisicoquímicos del raquis del plátano ha proporcionado información fundamental para su valorización como materia prima renovable. El contenido de humedad determinado ($11,50 \pm 0,20\%$) es consistente con los reportados en la literatura para subproductos similares y destacan la importancia del secado adecuado para su posterior procesamiento. La humedad, además de influir en el peso y volumen de la biomasa, afecta directamente la estabilidad y la calidad de los polisacáridos presentes, como la celulosa y la hemicelulosa.

La distribución granulométrica obtenida con una fracción predominante inferior a 250 micrones resulta óptima para los procesos de extracción subsecuente. El pH determinado ($6,50 \pm 0,30\%$), indica condiciones favorables para las modificaciones químicas planificadas. La abundante disponibilidad del material en Ecuador, con una producción anual de 608,748 toneladas métricas, garantiza un suministro estable para aplicaciones industriales, aunque requiere considerar la variabilidad estacional en su composición y establecer protocolos rigurosos de pretratamiento físico

1.5 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Orejuela-Escobar, L. M., Landázuri, A. C., & Goodell, B. (2021). Second generation biorefining in Ecuador: Circular bioeconomy, zero waste technology, environment and sustainable development: The nexus. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 6(2), 83-107. [doi:10.1016/j.jobab.2021.01.004](https://doi.org/10.1016/j.jobab.2021.01.004)
2. Varshney, V. K., & Naithani, S. (2011). Chemical functionalization of cellulose derived from nonconventional sources. *Cellulose Fibers: Bio-and nano-polymer composites: Green chemistry and technology*, 43-60. [doi:10.1007/978-3-642-17370-7_2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-17370-7_2)
3. Santisteban Vidaurre, P. A., & Tarrillo Coronel, L. F. (2022). Estudio de pre-factibilidad para la instalación de una planta productora de bioetanol a partir de subproductos lignocelulósicos en Lambayeque
4. Ek, M., Gellerstedt, G., & Henriksson, G. (Eds.). (2009). *Paper chemistry and technology*. Walter de Gruyter. [doi:10.1515/9783110213447.bm](https://doi.org/10.1515/9783110213447.bm)
5. Apolo Armijos, R. A. (2023). Compuestos híbridos fenol-proteína como agentes antimicrobianos y antibiopelícula [Bachelor's thesis, Universitat Politècnica de Catalunya]
6. Carbo Pincay, L. T. (2024). Revisión de diferentes partes vegetales del Plátano (Musa AAA) como alternativa para la aplicación de productos biodegradables en el Ecuador (Bachelor's thesis, BABAHOYO: UTB, 2024)
7. Jimenez Contreras, J. J. (2006). Determinación y aplicación de métodos estadísticos para medir estabilidad genética en vegetales, caso: banano [Bachelor's thesis, Espol]
8. Esmeralda, U., & Diana, E. (2022). Manejo de sigatoka negra con fungicidas de baja toxicidad en el cultivo de plátano Musa AAB (Doctoral dissertation)
9. Callapa, M. (2011). Obtención de papel a partir de los residuos de la cosecha del banano. Trabajo de Grado. Escuela Militar de Ingeniería. Mariscal. Antonio José De Sucre. La Paz, Bolivia
10. Tomalá Caiche, R. O., & Murgueitio Aguirre, L. F. (2021). Prototipos de tableros aglomerados a base de pinzote y lignina de la planta de banano para el sector de la construcción (Bachelor's thesis, Guayaquil: ULVR)
11. Noblecilla, W. (2008). Estudio y análisis del banano y propuesta gastronómica en la Provincia de el Oro
12. Quintana, G., Velásquez, J., Vélez, J., Restrepo, A., & Betancourt, S. (2005). P, Gañán, "Elaboración de tableros sin aglutinantes sintéticos: Influencia de las condiciones de proceso sobre la composición y el comportamiento físico". *memorias. X Jornadas de Investigación. CIDI. UPB*, 338-349
13. Jaramillo, S. (2013). Manual de aplicabilidad de buenas prácticas agrícolas de banano. Agencia Ecuatoriana de Aseguramiento de Las Calidad Del Agro (AGROCALIDAD),1, 1-95.

14. Piñeros Castro, Y. (2014). Aprovechamiento de biomasa lignocelulósica, algunas experiencias de investigación en Colombia. Editorial Tadeo Lozano. [doi:10.2307/j.ctv2rcnqc5](https://doi.org/10.2307/j.ctv2rcnqc5)
15. Torget, R. W., Kadam, K. L., Hsu, T. A., Philippidis, G. P., & Wyman, C. E. (1998). U.S. Patent No. 5,705,369. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office
16. Kumar, R., Mago, G., Balan, V., & Wyman, C. E. (2009). Physical and chemical characterizations of corn stover and poplar solids resulting from leading pretreatment technologies. *Bioresource technology*, 100(17), 3948-3962. [doi:10.1016/j.biortech.2009.01.075](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.01.075)
17. Venkateshwaran, N., & Elayaperumal, A. (2010). Banana fiber reinforced polymer composites-a review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29(15), 2387-2396. [doi:10.1177/0731684409360578](https://doi.org/10.1177/0731684409360578)
18. Kumar, R., & Wyman, C. E. (2010). Key features of pretreated lignocelluloses biomass solids and their impact on hydrolysis. *Bioalcohol Production*, 73-121. [doi:10.1533/9781845699611.1.73](https://doi.org/10.1533/9781845699611.1.73)
19. Villa, R. A. S., Corredor, J. A. G., & Benitez, R. B. (2018). Condiciones óptimas de deslignificación del aserrín de "Pinus patula" como etapa crucial en la obtención de bioetanol. *Informador técnico*, 82(2), 160-171. [doi:10.23850/22565035.1401](https://doi.org/10.23850/22565035.1401)
20. Salazar, L. A. (2017). Efecto de la modificación química por acetilación de fibra de bagazo de caña y almidón de mapiz utilizando extrusión reactiva para posible aplicación en materiales biodegradables con mayor estabilidad al agua. *Universidad Autónoma de Sinaloa*, 52-96
21. Wang, P., Zhang, J., Feng, J., Wang, S., Guo, L., Wang, Y., Lee, Y. Y., Taylor, S., McDonald, T., & Wang, Y. (2019). Enhancement of acid re-assimilation and biosolvent production in *Clostridium saccharoperbutylacetonicum* through metabolic engineering for efficient biofuel production from lignocellulosic biomass. *Bioresource technology*, 281, 217-225. [doi:10.1016/j.biortech.2019.02.096](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.096)
22. Dharmaraja, J., Shobana, S., Arvindnarayan, S., Vadivel, M., Atabani, A. E., Pugazhendhi, A., & Kumar, G. (2020). Biobutanol from lignocellulosic biomass: bioprocess strategies. In *Lignocellulosic biomass to liquid biofuels* (pp. 169-193). Academic Press. [doi:10.1016/B978-0-12-815936-1.00005-8](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815936-1.00005-8)
23. Guerrero, S. J., Boldarino, P., & Zurimendi, J. A. (1985). Characterization of polyacrylamides used in enhanced oil recovery. *Journal of applied polymer science*, 30(3), 955-967. [doi:10.1002/app.1985.070300306](https://doi.org/10.1002/app.1985.070300306)
24. Singhvi, M., Zinjarde, S., & Kim, B. S. (2022). Sustainable strategies for the conversion of lignocellulosic materials into biohydrogen: Challenges and solutions toward carbon neutrality. *Energies*, 15(23), 8987. [doi:10.3390/en15238987](https://doi.org/10.3390/en15238987)
25. Wenzl, H. (2012). *The chemical technology of wood*. Elsevier. [doi:10.1016/C2013-0-10499-4](https://doi.org/10.1016/C2013-0-10499-4)

26. Scheller, H. V., & Ulvskov, P. (2010). Hemicelluloses. *Annual review of plant biology*, 61(1), 263-289. [doi:10.1146/annurev-arplant-042809-112315](https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-042809-112315)
27. Weng, J. K. (2019). Harnessing lignin evolution for biotechnological applications. [doi:10.1016/j.copbio.2018.10.011](https://doi.org/10.1016/j.copbio.2018.10.011)
28. Lewis, N. G., & Yamamoto, E. (1990). Lignin: occurrence, biogenesis and biodegradation
29. Ralph, J. (2010). Hydroxycinnamates in lignification. *Phytochemistry Reviews*, 9, 65-83. [doi:10.1007/s11101-009-9141-9](https://doi.org/10.1007/s11101-009-9141-9)
30. Barros, J., Serk, H., Granlund, I., & Pesquet, E. (2015). The cell biology of lignification in higher plants. *Annals of botany*, 115(7), 1053-1074. [doi:10.1093/aob/mcv046](https://doi.org/10.1093/aob/mcv046)
31. Barceló, A. R., Gómez Ros, L. V., Gabaldón, C., López-Serrano, M., Pomar, F., Carrión, J. S., & Pedreño, M. A. (2004). Basic peroxidases: the gateway for lignin evolution?. *Phytochemistry Reviews*, 3, 61-78. [doi:10.1023/B:PHYT.0000047803.49815.1a](https://doi.org/10.1023/B:PHYT.0000047803.49815.1a)
32. Sakakibara, A. (1983). Chemical structure of lignin related mainly to degradation products (pp. 12-33). UNI Publisher: Tokyo
33. Guerrero Páez, J. B. (2019). Lignocellulose cell wall fractionation of brewer's Spent grains with a deep eutectic solvent for Cellulose and xylan isolation and characterization (Bachelor's thesis, Quito)
34. Stewart, C. M., Foster, O. H., Cohen, W. E., Leslie, R. T., & Watson, A. J. (1951). The selection and preparation of a reproducible wood sample for chemical studies. *Appita Journal*, 5(2), 267-311.
35. Sluiter, A., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., & Templeton, D. J. L. A. P. (2005). Determination of extractives in biomass. *Laboratory analytical procedure (LAP)*, 1617(4), 1-16
36. TAPPI T257 sp-14. (2014). Sampling and preparing wood for analysis. TAPPI Press
37. Meneses, M. M., Agatón, L. L., Gutiérrez, L. F. M., Mendieta, L. E. G., & Botero, J. D. (2010). Aprovechamiento industrial de residuos de cosecha y poscosecha del plátano en el departamento de Caldas. *Revista Educación en Ingeniería*, 5(9), 128-139. [doi:10.26507/rei.v5n9.14](https://doi.org/10.26507/rei.v5n9.14)
38. Barrios, N., Parra, J. G., Venditti, R. A., & Pal, L. (2024). Elucidation of temperature-induced water structuring on cellulose surfaces for environmental and energy sustainability. *Carbohydrate Polymers*, 329, 121799.
39. Barrios, N., Marquez, R., McDonald, J. D., Hubbe, M. A., Venditti, R. A., & Pal, L. (2023). Innovation in lignocellulosics dewatering and drying for energy sustainability and enhanced utilization of forestry, agriculture, and marine resources-A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 318, 102936.

40. John, N., Fathima, P. S., Harsha, V. S., Paul, N. M., & Nisha, P. (2024). Physical Conversion of Biomass: Dewatering, Drying, Size Reduction, Densification, and Separation. In Handbook of Biomass (pp. 987-1013). Singapore: Springer Nature Singapore. [doi:10.1007/978-981-99-6727-8_37](https://doi.org/10.1007/978-981-99-6727-8_37)
41. Cedeño-Zambrano, J. R., Dueñas-Rivadeneira, A. A., & Mendoza-Cedeño, D. E. (2017). Medición de parámetros en el cultivo de banano a través de Electrodo de Ion Selectivo. Revista Espamciencia, 8(1), 7-15.
42. Asgar, A., Maqbool, M., Ramachandran, S., & Alderson, P. G. (2010). Gum arabic as a novel edible coating for enhancing shelf-life and improving postharvest quality of tomato (*Solanum lycopersicum* L.) fruit. Postharvest Biology and Technology, 58(1), 42-47.
43. Rojas-Graü, M. A. (2007). Recubrimientos comestibles y sustancias de origen natural en manzana fresca cortada: una nueva estrategia de conservación [Tesis doctoral, Universidad de Lleida]. Repositorio Institucional.

CAPÍTULO II. CELULOSA FIBRILADA

En este capítulo, se presentan los resultados de la extracción de celulosa fibrilada a partir del raquis del plátano, para el cumplimiento del objetivo 2, cuyo proceso (Figura 2.1) involucra métodos tanto físicos como químicos, tiene como objetivo principal:

“OBTENER LA CELULOSA FIBRILADA A PARTIR DE LA MATERIA PRIMA BAJO ESTUDIO”.

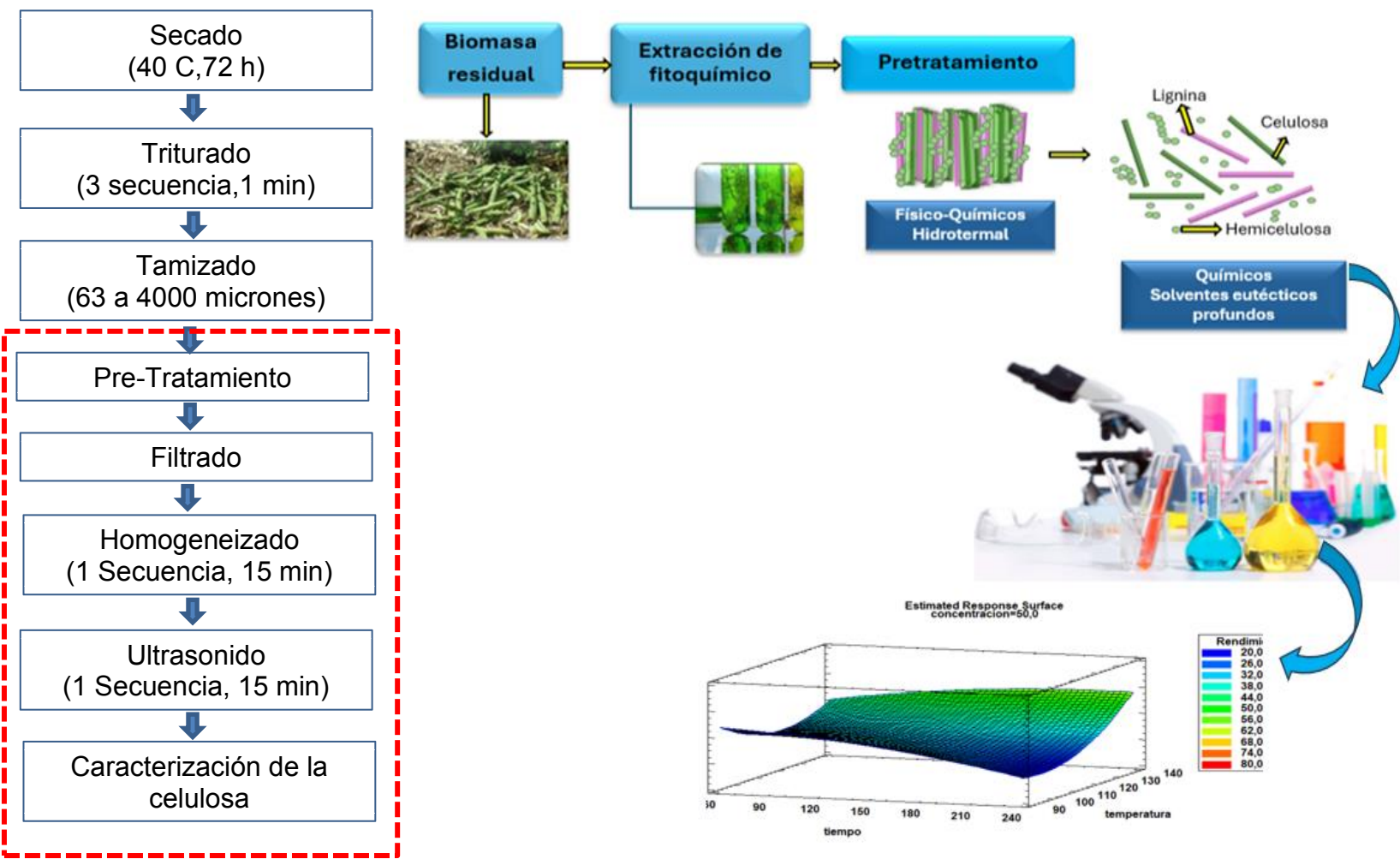


Figura 2.1. Diagrama de flujo del proceso de extracción de celulosa fibrilada.

2.1. Materiales y equipos:

2.1.1. Materia prima:

La materia prima utilizada en este estudio es el raquis de plátano verde (*Musa paradisiaca*), obtenido del mercado de Tumbaco, Pichincha, Ecuador.

2.1.2. Reactivos:

Los reactivos empleados en este estudio incluyen cloruro de colina (ChCl), urea, hidróxido de sodio (NaOH) 1M, hipoclorito de sodio (NaClO) 5%, agua destilada, etanol 90%, metanol y ácido acético 90%.

2.1.3. Equipos:

El reactor de síntesis hidrotérmica (autoclave) utilizado está fabricado en acero inoxidable 304 con revestimiento PTFE, tiene una capacidad de 250 mL, una temperatura máxima de 220°C, una temperatura de seguridad de 180°C, una presión de trabajo de 3MPa y una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 5°C/min.

El equipo de homogeneización es de la marca Shangai Huxi Industry Co. y tiene una velocidad de 2-3 Kr/min. El equipo de ultrasonido es de la marca EIWEI ULTRASONIC CLEANER y tiene una potencia de 20 a 40 KHz

Otros equipos utilizados incluyen un horno de secado, un liofilizador, un agitador magnético, una balanza analítica, un equipo de filtración al vacío y un baño María con una temperatura máxima de 80°C.

2.1.4. Material de laboratorio:

El material de laboratorio empleado en este estudio incluye platos Petri, tubos Falcón de 30 mL, material de vidrio diverso, papel filtro y Parafilm.

2.1.5. Software:

El software utilizado en este estudio es STATGRAPHICS versión 19, empleado para el diseño experimental y el análisis estadístico.

El equipo y los materiales listados anteriormente fueron utilizados para la obtención de celulosa fibrilada mediante un proceso que involucra varias etapas. Primero, se realizó un pretratamiento solvotermal con disolventes eutécticos profundos (DEPs), seguido de una hidrólisis alcalina para eliminar componentes no celulósicos. Posteriormente, se llevó a cabo un proceso de blanqueamiento para mejorar la pureza de la celulosa obtenida. Finalmente, se aplicaron procesos mecánicos de homogeneización y ultrasonido para obtener la celulosa fibrilada con las características deseadas

2.2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.2.1. Celulosa

Es el componente mayoritario e importante de la biomasa lignocelulósica y base estructural de las células vegetales, tanto por su abundancia como por su aprovechamiento tecnológico. Actualmente, es la base de muchos productos de interés industrial (papel, fibras, aditivos, etc.). La celulosa es un polímero lineal β -anhidroglicopiranosido con uniones 1,4 β - glicosídicos. Su fórmula general es $(C_6H_{10}O_5)_n$, su estructura molecular se observa en la Figura 2.2 y su densidad es 1.50 g/cm^3 . La macromolécula de celulosa se conforma por cientos a millones de unidades de glucosa, dependiendo de su fuente ^[1].

Los grupos OH en la cadena de celulosa forman enlaces de hidrógeno entre las moléculas. Estos enlaces forman paquetes de estructuras cristalinas llamadas microfibrillas, que son las que construyen las fibras de celulosa ^[2]. Los grupos OH representan sitios activos para las modificaciones químicas como la esterificación.

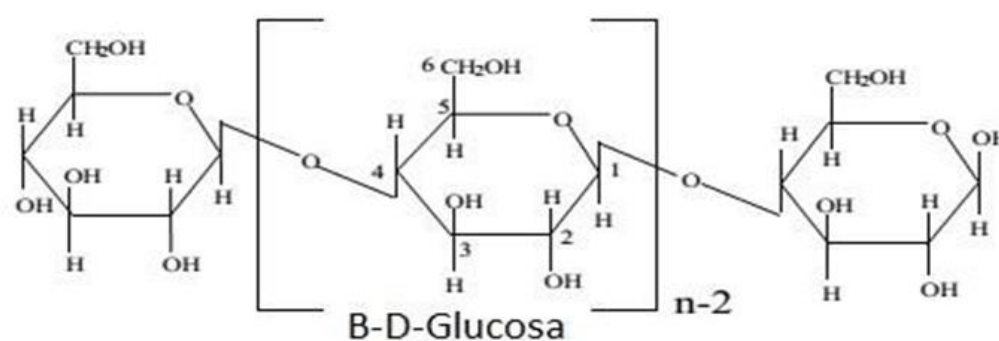


Figura 2.2. Estructura de la macromolécula de celulosa ^[2].

2.2.1.1. Estructura supramolecular

La celulosa cristalina tiene varios polimorfismos, conocidos como I, II, III y IV ^[2,3]. La celulosa I es la forma cristalina que se produce naturalmente en una variedad de organismos como plantas, árboles, tunicados, algas y bacterias. A menudo se le llama celulosa "natural o nativa". Esta forma es termodinámicamente metaestable, lo que significa que puede transformarse en celulosa II o III ^[2].

La celulosa II, por otro lado, es la estructura más estable y tiene gran relevancia técnica ^[2]. Se puede producir mediante dos procesos: regeneración (solubilización y recristalización) y mercerización (tratamientos con hidróxido de sodio acuoso). La celulosa II tiene una estructura monoclinica y se ha utilizado para fabricar productos como celofán (películas transparentes), Rayón y Tencel™ (fibras textiles sintéticas) ^[2].

La celulosa III se obtiene a partir de la celulosa I o II mediante tratamientos con amoníaco líquido. Además, con tratamientos térmicos posteriores, se puede obtener celulosa IV ^[2, 3]. La estructura morfológica de la celulosa describe cómo se organizan los cristales en microfibrillas, capas (o lamelas), paredes celulares, fibras, tejidos y otras formas. Mientras que la celulosa nativa generalmente se presenta como fibras, la celulosa regenerada se fabrica en formas muy diversas como cristales, fibras y películas, que son bastante diferentes de la celulosa nativa. En la Figura 2.3, se pueden ver las unidades morfológicas de una fibra de celulosa en una planta ^[4].

Para estudiar la morfología de la celulosa, se utilizan técnicas de microscopía electrónica, como la microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). Estas técnicas son esenciales porque las propiedades y muchas aplicaciones de la celulosa dependen de su estructura fibrosa ^[5].

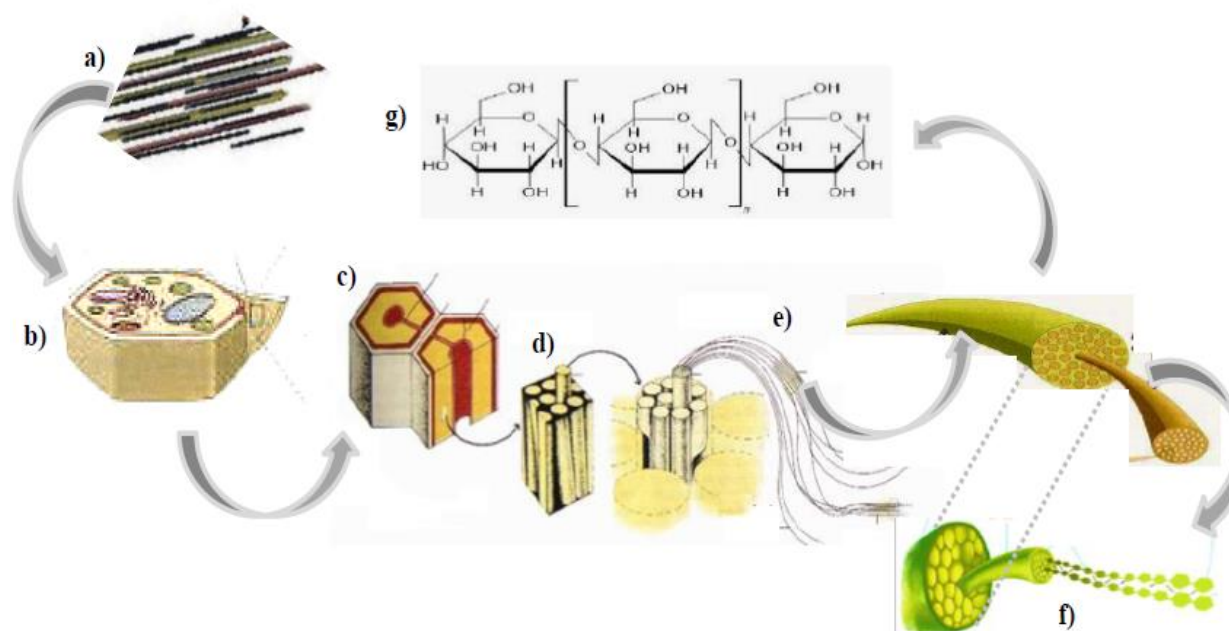


Figura 2.3. Explorando la arquitectura de la pared celular vegetal. a) Fibra vegetal alargadas y paralelas; b) Sección de fibra mostrando las comprimidas o prensadas en una estructura más plana y compacta; c) Fragmento de la pared secundaria donde aparecen las macrofibrillas de la celulosa y el espacio interfibrilar en bloque o cubo que representa las fibras compactadas; d) Fragmento de la macrofibrilla donde se visualizan las microfibrillas celulósicas; e) cadenas individuales de celulosa; f) Fragmentos de la cadena celulósica fibrilar más ordenada y paralela y g) unidad de celobiosa [4,5, 6].

2.2.1.2. Propiedades de la celulosa

2.2.1.2.1. Grado de polimerización

El grado de polimerización tiene relación con el número de monómeros de glucosa que posee la cadena de celulosa. Los valores de grado de polimerización (GP) hallados son del orden de varios miles de unidades de glucosa. Por esto, a la celulosa se le llama “polímero de alta masa molecular”. Esta propiedad a su vez confiere alta resistencia mecánica a las paredes celulares de las plantas.

El grado de polimerización de la celulosa es un atributo sumamente importante en la industria de la pulpa y el papel, dado que la resistencia individual de las fibras, después del tratamiento por los distintos procesos de pulpeo químico, es proporcional a ese valor. Es decir, el grado de polimerización disminuye paulatinamente con los tratamientos, por

lo que siempre es mejor partir de un valor alto. Hay que destacar, que el grado de polimerización no tiene que ver con la longitud de las fibras ^[7].

2.2.1.2.2. Cristalinidad

La estructura lineal, coplanar y simétrica de las moléculas de celulosa, junto con la capacidad de formar puentes de hidrógeno entre sus grupos hidroxilo y los oxígenos del anillo piranósico, favorece la formación de agregados cristalinos. Esta disposición paralela de las moléculas no solo es posible, sino que resulta inevitable ^[8] debido a las características intrínsecas de la celulosa, ya que, la celulosa posee un alto nivel de cristalinidad ^[9]. El nivel de cristalinidad de la celulosa natural oscila entre alrededor de 90% para las fibras de ramio, 80 a 85% para el algodón y entre 60 y 85% para la celulosa de madera ^[10].

2.2.1.2.3. Morfología

La celulosa, componente fundamental de la pared celular vegetal, se organiza en una estructura jerárquica que le confiere propiedades únicas. En primer lugar, se ensambla en cristales elementales, dispuestos paralelamente y unidos entre sí mediante enlaces de hidrógeno, formando fibras ^[9]. Mientras que las áreas de orden inferior o regiones no cristalinas contienen urnas entre cadenas vecinas, las cristalinas en donde las cadenas de celulosa se alinean de forma ordenada y se pliegan longitudinalmente, lo que resulta en una estructura compacta y densa. Las regiones menos ordenadas muestran una densidad relativamente menor y una orientación más aleatoria ^[2]. Las cadenas de celulosa se organizan en unidades fibrilares básica, llamadas fibrillas elementales, que tienen una longitud de 100 nm y tienen una dimensión lateral característica entre 1,5 y 3,5 nm ^[11].

Las fibras de diferentes fuentes muestran diferentes morfologías y dimensiones, pero todos comparten una estructura interna formada por múltiples paredes celulares. Durante el período de crecimiento, las fibras vegetales desarrollan una capa de la pared celular (P), que es mucho más delgada que la pared secundaria (S), que se forma en su lado interno. Más adentro, la pared celular terciaria (T) está expuesta a un área abierta y hueca o lumen, lo que resulta en células vegetales huecas típicas en forma de cilindro. El grosor de la pared celular y la longitud de las fibras vegetales son de aproximadamente 4 a 6 30 μm y de 15 a 30 μm , respectivamente. Las capas P y T contienen redes de celulosa desordenadas con dimensiones de aproximadamente 100 nm.

2.2.1.2.4. Reología

La reología se centra en comprender cómo los materiales se deforman y fluyen cuando se les aplican fuerzas. Para ello, analiza la relación entre el esfuerzo aplicado, la deformación resultante, la velocidad de deformación y el tiempo. Los materiales responden de maneras diversas a estas fuerzas, mostrando distintos comportamientos reológicos. Estudiar estas respuestas permite predecir cómo se comportará un material en diferentes situaciones, como durante su procesamiento, transporte o uso. Por otro lado, el comportamiento reológico de un material también puede relacionarse con su microestructura, para lo cual son de gran utilidad las técnicas viscoelásticas ^[12] En esencia, la reología abarca el estudio de la deformación y el flujo de cualquier material, razón por la cual esta definición abarca desde los materiales sólidos que siguen la ley de elasticidad de Hooke, hasta los materiales completamente fluidos que siguen la ley de Newton de viscosidad ^[13,14]. Un ejemplo de la aplicación de la reología se encuentra en el estudio de suspensiones de fibras celulósicas. Estas suspensiones presentan un comportamiento complejo debido a la interacción entre las fibras, que forman redes y muestran un comportamiento no newtoniano ^[15,16].

2.2.1.3. Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas de la celulosa se describen en términos de su degradación y expansión térmica. De acuerdo, a lo indicado en ciertas investigaciones, el inicio de la degradación térmica se ha detectado entre 200 y 300°C, dependiendo de la tasa de calentamiento, tipo de partícula y tipo de modificación superficial ^[17]. La expansión térmica en la celulosa cristalina sobre la dirección axial se ha estimado en $0.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^[18], la cual es más de un orden de magnitud menor que para muchos metales y cerámicos ^[19] y comparable a otras fibras anisotrópicas con grandes módulos, como las fibras de carbono.

La celulosa presenta regiones cristalinas y amorfas en su estructura. En las regiones cristalinas, las cadenas de celulosa están altamente ordenadas y se mantienen unidas por una extensa red de enlaces de hidrógeno. Aunque los enlaces de hidrógeno individuales son relativamente débiles en comparación con los enlaces iónicos o covalentes, la gran cantidad de estos enlaces y su alineación en las regiones cristalinas contribuyen a la rigidez y resistencia de la celulosa. Por otro lado, en las regiones amorfas, las cadenas de celulosa están menos ordenadas y los enlaces de hidrógeno son menos abundantes y están dispuestos de manera más aleatoria, lo que resulta en una menor fuerza de cohesión en estas áreas. Es importante destacar que varios factores determinan el valor de cristalinidad final de la celulosa como son: el origen ^[20], las condiciones de los procesos de aislamiento y pretratamientos ^[22, 23, 24].

2.2.1.4. Procesos de aislamiento y purificación de la celulosa

La celulosa puede aislarse mediante procesos mecánicos y químicos, entre los procesos mecánicos se encuentran técnicas de compresión, homogeneización, explosión al vapor, pulverización a temperaturas criogénicas, entre otros; éstos producen grandes gradientes de corte causando rupturas transversales a lo largo del eje longitudinal de las fibras celulares, provocando la extracción de celulosa ^[24].

2.2.1.4.1. Procesos químicos a escala industrial

Los procesos químicos para la obtención de pulpas celulósicas consisten en el tratamiento de los materiales lignocelulósicos con reactivos químicos como soluciones alcalinas o ácidas, disolventes orgánicos (con ácido acético, soluciones ácidas de metanol o etanol acuoso) a altas temperaturas para separarlos de la celulosa ^[2]. Estos procesos también involucran la oxidación con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o con hipoclorito de sodio ($NaClO$), para la deslignificación ^[2]. En la literatura se han reportaron un proceso de 4 pasos para obtener celulosa de fibras de henequén (*Agave Fourcroydes*), el cual consiste en:

- Pre-hidrólisis con una solución suave de H_2SO_4 ;
- Tratamiento con $NaClO$ hasta un pH de aproximadamente 9;
- Extracción con una solución de hidróxido de sodio ($NaOH$), (20% m/m); y
- Blanqueamiento con una solución de $NaClO$ (5 a 10% m/m).

Los procesos químicos, con menos rendimiento, logran pastas químicas más resistentes, porque no ejercen fuerza mecánica sobre el material que pueda degradar la celulosa. Por lo que la pasta resultante de los procesos químicos se puede someter a otros agentes químicos en etapas posteriores al pulpeo con el fin de mejorar las características del producto ^[25].

2.2.1.4.2. Pastas químicas

En el pulpeo o cocción química, la deslignificación se lleva a cabo con la ayuda de agentes químicos ácidos o básicos, en digestores o reactores a altas presiones y temperaturas. Por lo que, gran parte de las ligninas y las hemicelulosas, se separan y se quedan en el filtrado (licor negro), por lo que los rendimientos no pasan de entre 40 y 60%. Por otra parte, las fibras se blanquean mejor y son más resistentes y de mayor calidad ^[25]. Los métodos

químicos se dividen en ácidos o alcalinos, dependiendo del pH del reactivo. Los procesos químicos más importantes son:

2.2.1.4.3. El proceso de Kraft o al sulfato

El pulpeo Kraft representa, a nivel industrial, el 80% de la producción mundial de pasta de celulosa; este se lleva a cabo en materiales madereros y no madereros, mediante la cocción de una solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH) y sulfuro de sodio (Na₂S). La resistencia de la pasta “Kraft”, del alemán “resistencia” es la característica principal de la cual deriva su nombre. El Na₂S acelera la reacción y se forma por la reducción de sulfato de sodio adicionado, por sustitución el álcali perdido durante el proceso ^[26]. Los digestores normalmente operan en discontinuo a temperaturas de 160 a 180°C, con tiempos de residencia entre 4 y 6 h.

2.2.1.4.4. Proceso alcalino (sosa)

Es el más antiguo y simple de los procesos químicos, se sigue usando a escala reducida. Produce fibras cortas y fácilmente blanqueables, pero abundantes en pentosas (hemicelulosas). También se emplea el método a la sosa tradicional en especies fácilmente deslignificables como en el caso de las pajas de cereales ^[27].

2.2.1.4.5. Proceso al sulfito ácido

El licor de cocción es una disolución de ácido sulfuroso (H₂SO₃) y bisulfito de calcio (Ca (HSO₃)₂), que se prepara disolviendo dióxido de azufre en agua y haciéndola reaccionar con carbonato de calcio (CaCO₃). Los digestores pueden ser continuos o en lotes, operando a temperaturas comprendidas entre los 125 y 180°C según la aplicación que se quiera dar al producto final (papel, cartón, etc.), dando como resultado pastas con rendimientos entre el 40 y 60%. En estos procesos también se degradan los carbohidratos por separación hidrolítica de los enlaces glicosídicos, provocando un descenso del grado de polimerización. No obstante, el grado de polimerización es mayor en comparación con el obtenido mediante los procesos químicos Kraft, por lo que la resistencia de la pulpa resultante es menor. Estas pastas son más fáciles de blanquear ^[28].

2.2.1.5. Procesos fisicoquímicos (pretratamientos) en el procesamiento de la biomasa lignocelulósica

2.2.1.5.1. Disolventes Eutécticos Profundos (DEPs)

Los disolventes eutécticos profundos (DEPs) comparten propiedades con los líquidos iónicos (ILs), pero ofrecen ventajas adicionales. Aunque el uso de DEPs es un campo emergente y en rápido crecimiento, los DEPs presentan una alternativa consolidada y respetuosa con el medio ambiente.

Los DEPs, compuestos por sales orgánicas, poseen un bajo punto de fusión, alta estabilidad térmica, alta polaridad y una presión de vapor insignificante. Su baja volatilidad los convierte en "disolventes verdes" con mínimo impacto ambiental, capaces de disolver eficazmente celulosa, lignina y lignocelulosa ^[29]. Siendo un solvente orgánico, aunque no convencional, su clasificación se alinea con los métodos ORGANOSOLV ^[30]. Más allá de los cambios físicos y químicos involucrados, el proceso fundamental radica en la solubilidad de la matriz lignocelulósica en este solvente. Tradicionalmente, los líquidos iónicos como disolventes de celulosa se han utilizado en la producción de bioetanol ^[31]. Al comparar ambos métodos, los DEPs son más económicos que los líquidos iónicos ILs y su producción es más sencilla debido al bajo costo de la materia prima, a su carácter menos tóxico y su naturaleza biodegradable, lo que los hace aptos para aplicaciones en lo que se conoce como química verde ^[31].

Adicionalmente, se han desarrollado una clase de disolventes eutécticos denominada Disolventes Eutécticos Naturales DEPNs, (Natural Deep Eutectic Solvents NADESs, por sus siglas en inglés). La principal diferencia entre los DEPs y los SEPNs, es que estos últimos están basados en compuestos naturales, principalmente metabolitos primarios como ácidos orgánicos, aminoácidos y azúcares ^[32]. Tanto los DEPs, como los SEPNs, ofrecen una red aceptora de hidrógenos (HBA) y una dadora o donadora de hidrógenos (HBD) ^[31]. En la Figura 2.4, 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 ^[33].

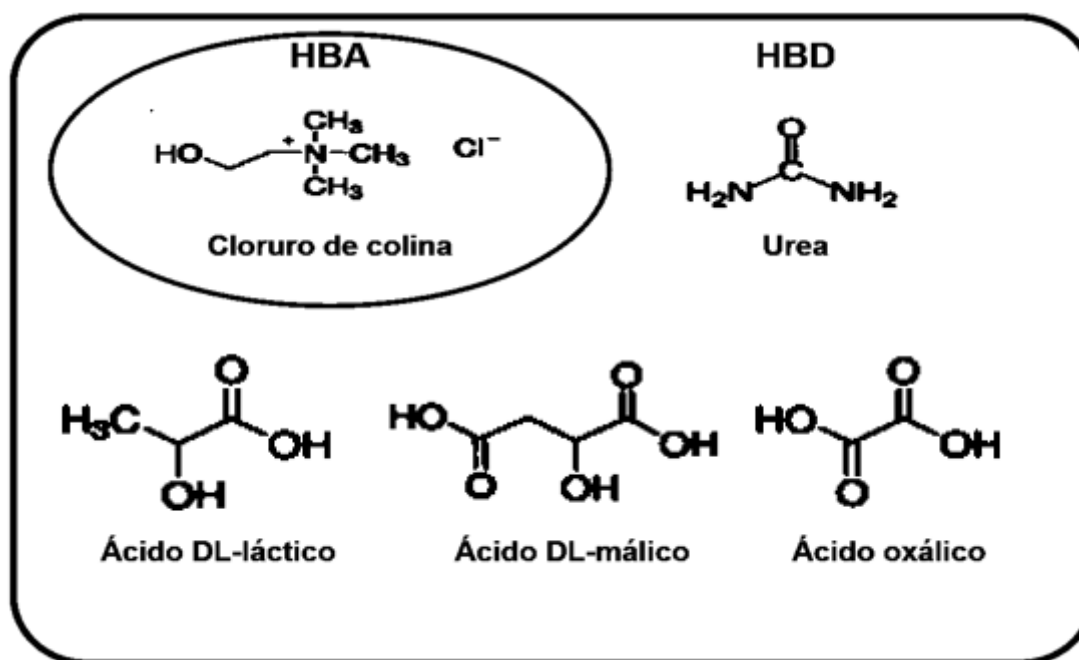


Figura 2.4. Sistemas empleados para deslignificación de biomasa ^[33].

El DEPs está compuesto por dos o tres componentes económicos y seguros, capaces de asociarse entre ellos por medio de enlaces de hidrógeno para formar una mezcla eutéctica. Basándonos en las interacciones de estos compuestos 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 el procesamiento biomasa lignocelulósica. Su combinación con cloruros metálicos o dadores de hidrógeno forma esta fase líquida llamada DEPs o líquido iónico biocompatible o renovable ^[34].

2.2.1.5.2. Antecedentes del uso de DEPs en biomasa lignocelulósica

Este proceso basado en el empleo de DEPs 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 ^[35,36] que el uso de DEPs contribuye a un diseño ecoeficiente de procesos. Los DEPs brindan una ventaja significativa al permitir la selección específica de los compuestos deseados a partir de la biomasa lignocelulósica. Esto se logra mediante la manipulación de las reacciones químicas entre los DEPs y la biomasa, así como a través del control del pH. Además de su capacidad para disolver una amplia gama de sales, tanto

orgánicas como inorgánicas ^[37], los DEPs también desempeñan un papel crucial en la transformación de metales simples en estructuras más complejas, lo que facilita la producción de nanopartículas. Concretamente, en esta investigación se utilizó ChCl como aceptor y ácido acético (Aa), ácido láctico (Al), ácido levulínico (Lev) y glicerol (Gly), como dadores de electrones a temperaturas comprendidas entre 90 y 180°C ^[38,39].

En general, se observa que la cantidad de componentes lignocelulósicos extraídos aumenta con la severidad del tratamiento, referido principalmente a la intensidad de las condiciones aplicadas, específicamente la temperatura. Aunque en el caso del glicerol apenas se notan cambios con la temperatura ^[38] como se muestra en la Figura 2.5.

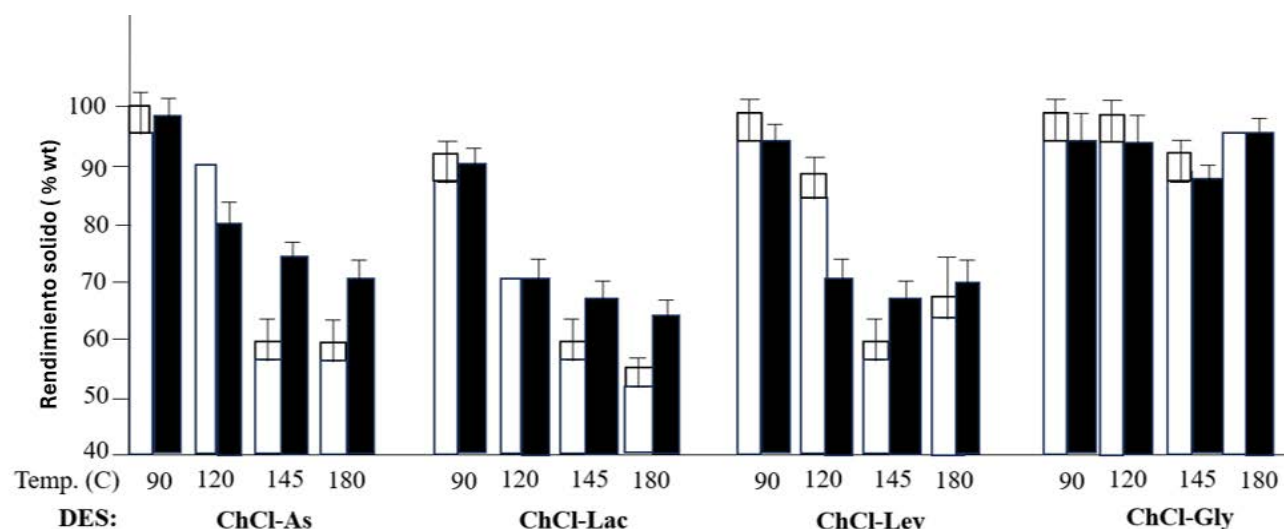


Figura 2.5. Rendimientos para cambios en temperatura y tratamiento DEPs empleado ^[36].

De entre los tres componentes principales lignocelulósicos (celulosa, hemicelulosa y lignina), la hemicelulosa es la más susceptible a los cambios en la temperatura, debido a que está sujeta a la hidrólisis. Se concluyó que los tratamientos con DEPs tienen un alto grado de selectividad, extrayendo lignina y hemicelulosa preservando la celulosa. Esto desemboca en un avance para la producción de celulosa ^[38]. Otro de los estudios que se han realizado con DEPs consistía en el pretratamiento de *Eucalyptus camaldunensis* con este disolvente, en una relación 1:10 a 12 diferentes temperaturas (90 hasta 130 °C) durante 6 h. Además, el DEPs demostró ser reciclable, manteniendo su eficiencia de pretratamiento después del reciclaje ^[40], Figura 2.6.

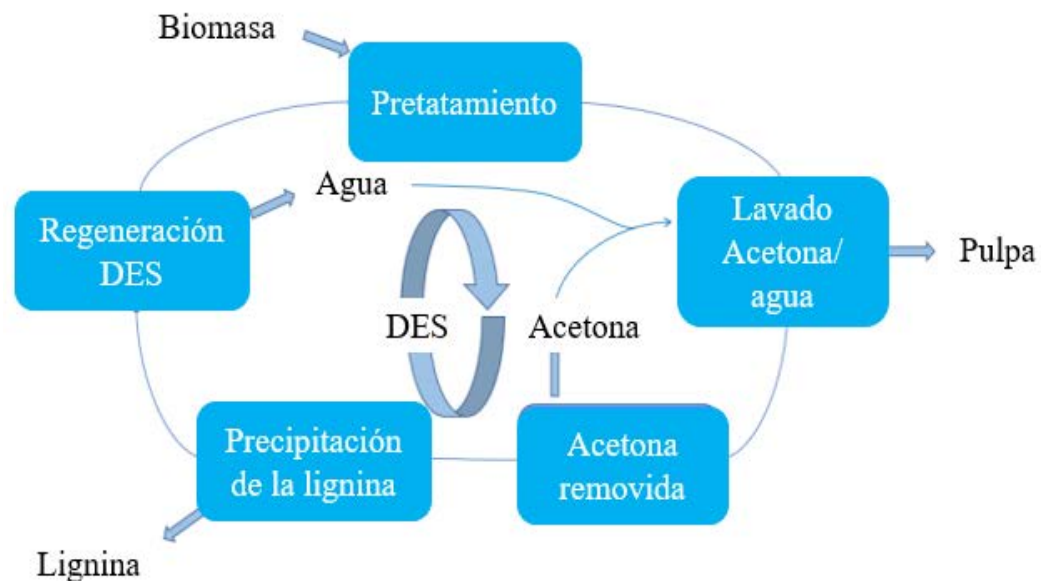


Figura 2.6. Explicación esquemática del experimento de DEPs con eucalipto ^[37].

2.2.1.5.3. Pastas de fraccionamiento

El fraccionamiento consiste en la separación y recuperación eficiente de los constituyentes del material lignocelulósico, preservando sus propiedades para conseguir un uso industrial independiente de cada fracción polimérica; pudiéndose combinar condiciones de pretratamiento adecuadas con un tratamiento fisicoquímico posterior. Es decir, el fraccionamiento para la obtención de celulosa que básicamente incluye el pretratamiento y la delignificación, está orientado a la eliminación de la mayor parte de la lignina y de la mayor fracción de hemicelulosas ^[41]. Se requiere un pretratamiento para la eliminación parcial / completa de biopolímeros de la pared celular, para reducir la recalcitrancia de la biomasa y mejorar la accesibilidad enzimática a la celulosa para convertirla en monosacáridos ^[42], Figura 2.7.

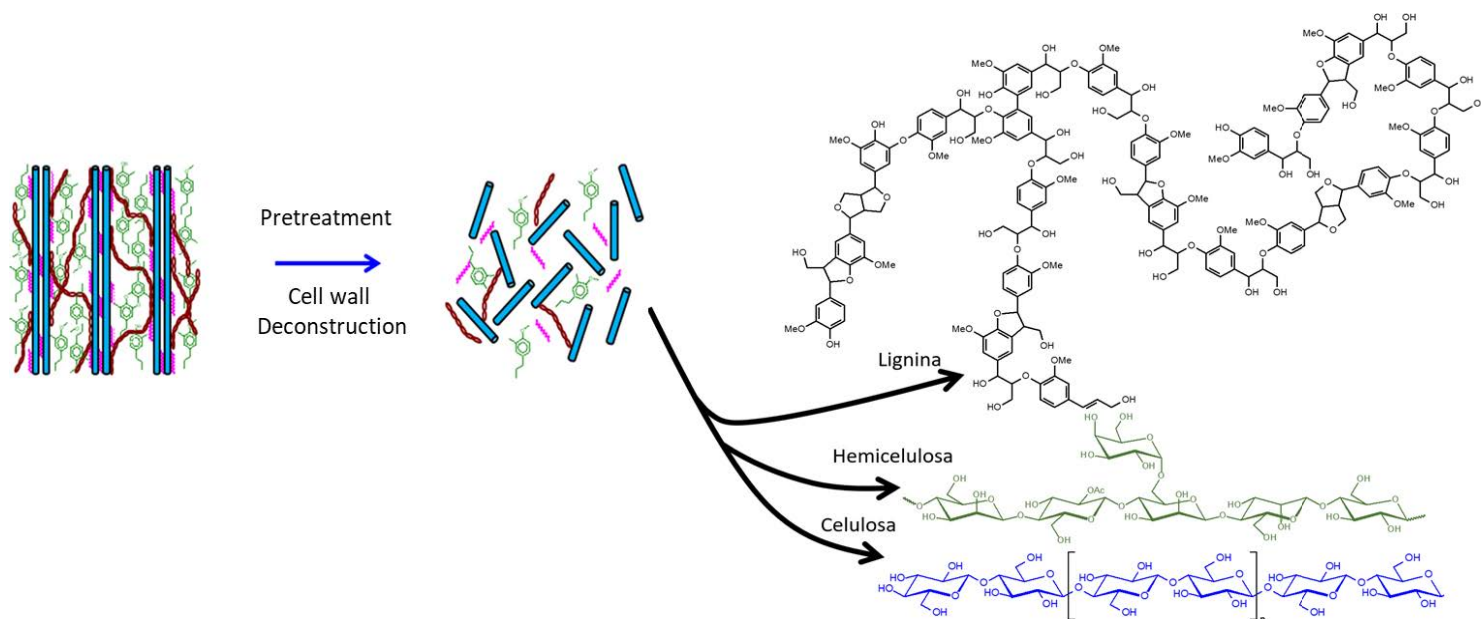


Figura 2.7. Fraccionamiento de biomasa residual mediante pretratamientos [42].

2.2.1.5.4. Pretratamiento fisicoquímico (hidrotermal)

Esta etapa tiene como objetivo preparar la materia prima, para alcanzar el máximo rendimiento en la etapa de producción y eliminar cualquier sustancia que pueda interferir en el proceso. Según las características del producto del que se parta el pretratamiento puede variar, pero las características principales que debe cumplir este pretratamiento son las siguientes [43]:

- ✓ Aumentar el área superficial del material.
- ✓ Reducir el grado de cristalización de la celulosa y disociar el complejo lignocelulosa evitando, en la medida de lo posible, la degradación de los polisacáridos.
- ✓ Empleo de reactivos económicos y reutilizables.
- ✓ Aplicable a diversos tipos de productos.
- ✓ Consumo energético bajo.

El material lignocelulósico se somete a temperaturas entre 90 y 250°C en tiempos controlados que van desde 1 a 6 h. Provocando alteraciones físicas, como la ruptura de las fibras, y químicas, como la rotura de los enlaces. Durante el tratamiento se destruyen parcialmente los enlaces lignina-carbohidrato permitiendo separar la celulosa. La hemicelulosa se degrada parcialmente (dependiendo de las condiciones del tratamiento), pudiéndose recuperar la

lignina en los efluentes (licor negro). La ventaja de este tratamiento es que no necesita catalizadores ácidos, lo que reduce los efectos medioambientales. Dentro de los pretratamientos fisicoquímicos están: la explosión con vapor y el tratamiento con agua caliente en fase líquida. En esta investigación se usará un reactor autoclave de síntesis hidrotermal con teflón y cámara de 25 mL.

2.2.1.5.5. Proceso de blanqueo

En el proceso de blanqueo se trata químicamente la pasta de celulosa, para eliminar la lignina residual remanente, después del proceso de cocción o fabricación de la pasta [20]. Los principales reactivos de blanqueo comerciales son los que hacen referencia a los oxidantes, el cloro, el oxígeno, el hipoclorito, el dióxido de cloro, el peróxido de hidrógeno y el ozono, que habitualmente en la bibliografía se expresan con los símbolos C, O, H, D, P y Z. Debido a su costo inferior, el cloro y el oxígeno, son empleados tradicionalmente como primera etapa de blanqueo para la eliminación de la lignina, debido a su mayor selectividad [40].

2.2.1.6. Diseño experimental: análisis estadístico

El diseño experimental se emplea para determinar las condiciones óptimas de la generación de una determinada variable, o análisis estadístico, mediante la aplicación y uso de un software, que en este caso en particular es el STATIGRAHICS 19, (Figura 2.8).

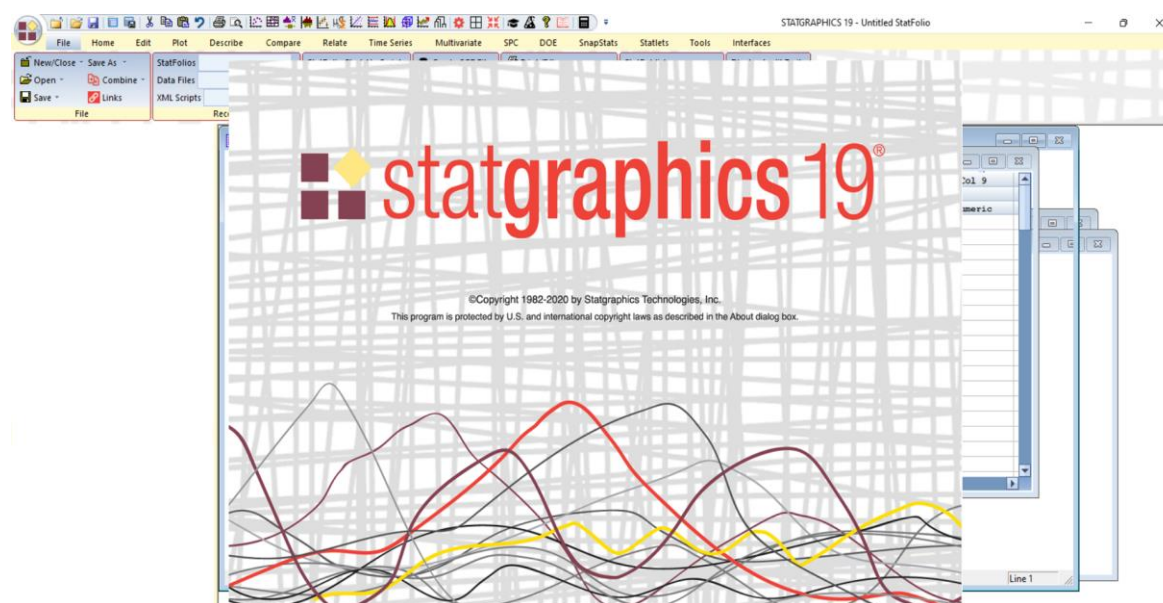


Figura 2.8. Ventada de inicio del Software STATIGRAHICS 19.

El diseño experimental se empleó para optimizar las condiciones de extracción mediante un análisis estadístico implementado en STATGRAPHICS 19 (Figura 2.8). Se utilizó un diseño factorial Box-Behnken para evaluar la influencia de tres variables independientes: temperatura (X_1 : 90 a 140°C), tiempo de reacción (X_2 : 60 a 240 min) y concentración del solvente eutéctico profundo (X_3 : 0 a 100%). Este diseño generó una matriz de 15 experimentos, incluyendo tres réplicas del punto central para estimar el error experimental ^[45].

Las variables fueron codificadas en tres niveles (-1, 0, +1) según la siguiente ecuación:

$$X_i = (x_i - x_0)/\Delta x \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Donde:

- X_i es el valor codificado.
- x_i es el valor real.
- x_0 es el valor real en el punto central.
- Δx es el intervalo de variación.

El rendimiento de la extracción (Y) se modeló mediante una ecuación polinomial de segundo orden:

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ii} x_i^2 + \sum \beta_{ij} x_i x_j \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Donde:

- β_0 es el término constante.
- β_i son los coeficientes lineales.
- β_{ii} son los coeficientes cuadráticos.
- β_{ij} son los coeficientes de interacción.

La significancia estadística del modelo se evaluó mediante:

- Análisis de varianza (ANOVA).
- Coeficiente de determinación (R^2).
- R^2 ajustado.
- Valor F.
- Valor p ($\alpha = 0.05$).

La optimización de las condiciones se realizó utilizando la metodología de superficie de respuesta (RSM), generando gráficos de contorno y superficies tridimensionales para visualizar los efectos de las variables y sus interacciones. Las condiciones óptimas se validaron experimentalmente por duplicado para verificar la precisión del modelo.

2.2.1.6.1. Modelado Matemático: Uso del software STATGRAPHICS 19

Inicialmente, se definen los factores, los niveles y el tipo de diseño experimental que se va a llevar a cabo, para ser introducidos en el programa STATGRAPHICS 19 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 orden, tal como se indica en la siguiente Ecuación 2.3:

$$Y = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + A_3X_3 + A_4X_1X_2 + A_5X_2X_3 + A_6X_1X_3 + A_7X_1^2 + A_8X_2^2 + A_9X_3^2 \quad (\text{Ec. 2.3})$$

donde Y es la variable respuesta medida, A0-A9 son los coeficientes de regresión, X₁, X₂ y X₃ son las variables independientes, el término X₁X₂ y X_i² (i=1, 2 o 3) representa la interacción de los términos cuadráticos respectivamente [44].

Para conocer el número de ensayos a realizar se utiliza la Ecuación 2.4:

$$N = 2k(k - 1) + nc = 2 * 3 * (3 - 1) + 3 = 15 \quad (\text{Ec. 2.4})$$

Los experimentos cubiertos en este diseño se representan en la Figura 2.9:

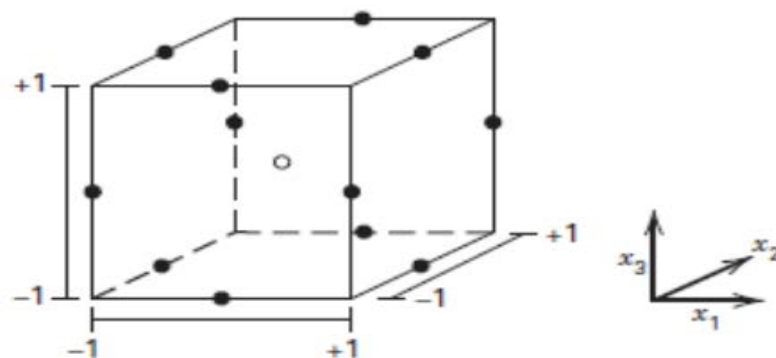


Figura 2.9. Diseño Box-Behnken con k=3 [35].

2.3. METODOLOGÍA

Para alcanzar el objetivo de obtener celulosa fibrilada a partir del raquis de plátano, se siguió la metodología ilustrada en la Figura 2.10. Esta metodología incluyó los siguientes pasos clave:

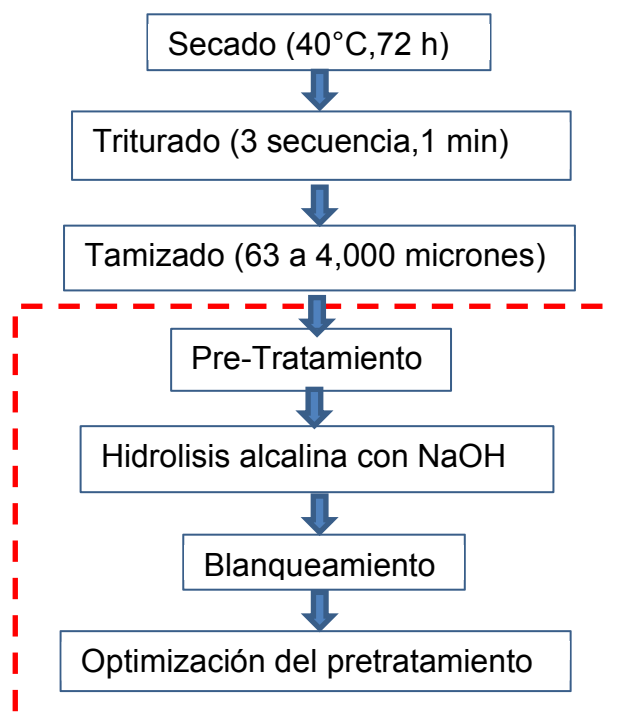


Figura 2.10. Diagrama de bloque del proceso de obtención de celulosa fibrilada a partir del raquis de plátano.

2.3.1. Preparación del solvente eutéctico (DEPs)

Se preparó una solución transparente de ChCl y urea, en una proporción molar 1:2 (537 g de ChCl y 463 g de urea para 1 Kg) a 80°C en baño María (Figura 2.11), que posteriormente se almacenó a 4°C ^[46].

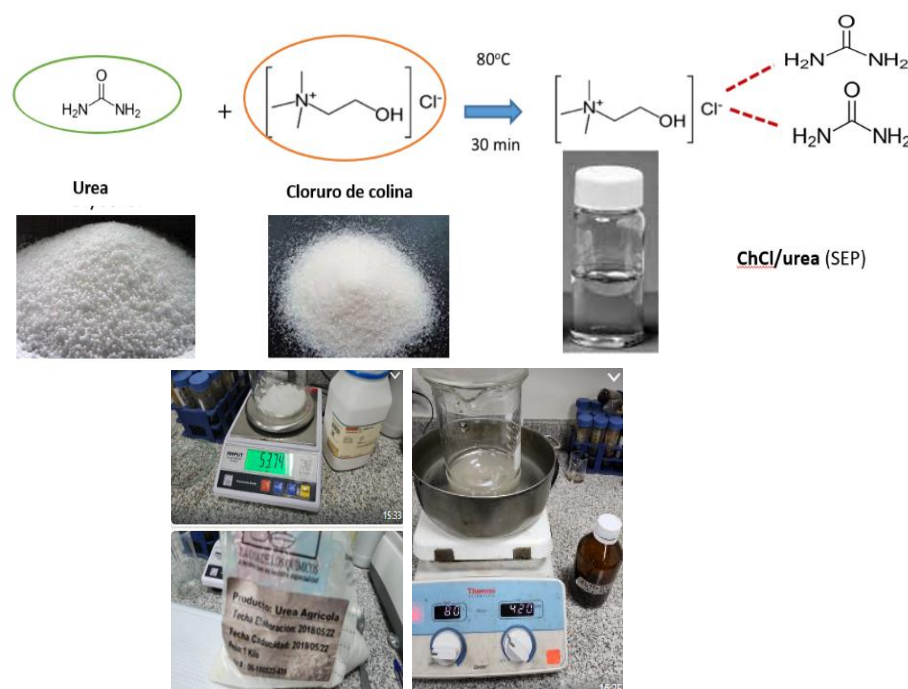


Figura 2.11. Preparación de solvente eutéctico (DEPs).

2.3.2. Pretratamiento hidrotérmico

Se realizaron 15 experimentos por duplicado, destacando que para cada uno de ellos se usó 4 g de biomasa tamizada. Cada pretratamiento se realizó variando las concentraciones de DEPs con agua (0% DEPs) de acuerdo con la metodología desarrollada en la Universidad San Francisco de Quito (USFQ) ^[46]. Para ello, las muestras se colocaron en un hidrotérmico o autoclave (Figura 2.12). El reactor de síntesis hidrotérmica (o tanque de digestión) es un reactor de pequeña escala comúnmente utilizado en laboratorios químicos, para síntesis hidrotérmica, crecimiento de cristales o digestión y extracción de muestras, puede usarse también para reacciones de síntesis de dosis pequeñas. Es un recipiente cerrado o autoclave diseñado para calentamiento eficiente, calentamiento externo, para una distribución uniforme del calor y una reacción más eficiente. Conformado por un reactor Torio (Material de alta calidad), construido con acero inoxidable y revestimiento PTFE para durabilidad y resistencia a la corrosión. Estable de presión. Diseñado para soportar hasta 3 MPa, ideal para reacciones a alta presión en síntesis hidrotérmica. Con una capacidad de 250 mL. El reactor de síntesis hidrotérmica ofrece el ambiente de ácido o álcali fuertes en el tanque, alta temperatura y presión para cerrar el ambiente y lograr una rápida digestión de sustancias poco solubles ^[42], con las siguientes características: tiene una temperatura máxima de 220°C y una temperatura de

seguridad de 180°C. La presión de trabajo es de 3 MPa, y la velocidad de calentamiento/enfriamiento es de 5°C/min. Además, el revestimiento de PTFE del reactor es capaz de soportar las altas temperaturas y presiones requeridas durante el proceso de síntesis hidrotérmica.



Figura 2.12. Preparación de la muestra para someterla a pretratamiento hidrotermal.

Las temperaturas experimentales en el caso de estudio oscilaban entre 90 y 140°C, durante 1 a 4 h. Luego, se lavaron con agua y etanol al 90%. Posterior a ello, se secaron hasta obtener un peso constante. Finalmente, todas las muestras se ponderaron y se calculó el rendimiento de extracción de lignina (**Apéndice. Capítulo 2**), empleando la Ecuación 2.5.

$$EY (\%): m_0 - m_1 \times 100\% \text{ (Ec. 2.5)}$$

La Ecuación 2.3, corresponde al rendimiento de extracción de muestras con el DEPs ChCl/glicerol y agua. Donde, m_0 es el peso inicial de la muestra seca mientras que m_1 el peso de la muestra seca después del pretratamiento.

2.3.3. Hidrólisis alcalina con NaOH

La biomasa pretratada se sometió a una solución de hidróxido de sodio (1M) en una proporción de 1:40 (m/v) para el fraccionamiento de la pared celular, siguiendo el protocolo seleccionado ^[48]. La extracción se realizó en agitación constante con una barra magnética de agitación durante 24 h y posteriormente, se filtró al vacío y se separó, el residuo sólido del sobrenadante. La biomasa residual, se identificó como fracción rica en celulosa, se lavó con 100

mL de disolución de hidróxido de sodio 1 M y 100 mL de agua desionizada. Recolectaron y combinados con el sobrenadante licores de lavado. La fracción rica en celulosa (sólida) resultante se lavó con agua, (Figura 2.13, capítulo 2 del apéndice). Posteriormente, se traspasó la celulosa húmeda a platos Petri para su blanqueamiento.



Figura 2.13. Hidrólisis alcalina de la biomasa con NaOH.

2.3.4. Blanqueamiento

Sobre las muestras de celulosa se colocó una solución de 5% de hipoclorito de sodio (NaClO) (20 a 30 mL) durante 24 h hasta su blanqueamiento. Después las muestras se lavaron con agua destilada, la celulosa se colocó en platos Petri, (Figura 2.14) ^[46], (Capítulo 2 del apéndice).

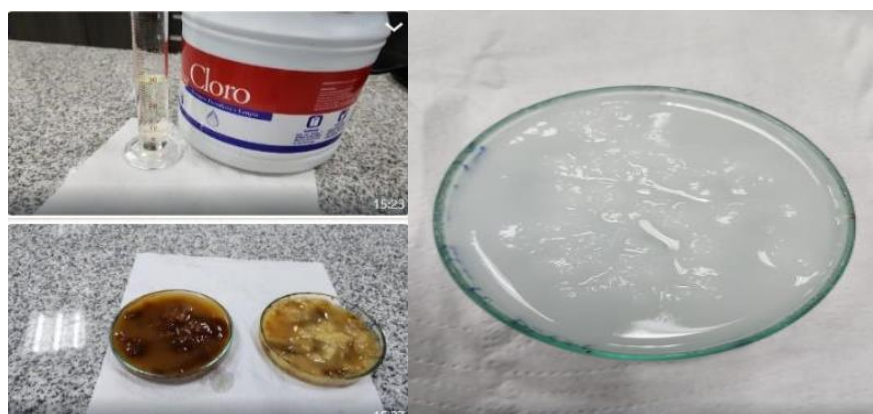


Figura 2.14. Blanqueamiento con hipoclorito de sodio de las muestras post hidrotermal.

Una vez obtenidas las muestras de celulosa de los diferentes experimentos, y para optimizar los reactivos y el número de pruebas y muestras para caracterización (equipos y h /hombre), se usó el método de superficie de respuesta para encontrar las condiciones de trabajo (reacción) óptimas.

2.3.5. Optimización del pretratamiento hidrotermal con un DEPs

La metodología de superficie de respuesta (MSR) se empleó para explorar y modelar la relación entre las variables independientes del proceso (concentración de DEPs, temperatura y tiempo de reacción) y la variable de respuesta (rendimiento de celulosa). El objetivo principal fue determinar los niveles óptimos de las variables independientes que maximizan el rendimiento de celulosa blanqueada, minimizando la variabilidad en los resultados. Esta optimización es crucial para garantizar la eficiencia y reproducibilidad del proceso de extracción de celulosa a partir del raquis de plátano.

2.3.6. Diseño experimental

El diseño Box-Behnken se seleccionó para minimizar el número total de experimentos necesarios en este estudio, este involucro tres factores en tres niveles. El objetivo principal fue determinar el rendimiento de extracción de celulosa (%) como variable de respuesta, considerando la temperatura, la concentración y el tiempo como factores experimentales. Este diseño se basa en la creación de bloques incompletos balanceados con un número suficiente de combinaciones, permitiendo su ajuste mediante modelos cuadráticos ^[33].

El diseño Box-Behnken proporciona un número adecuado de perfiles para evaluar la fiabilidad del ajuste utilizando el mínimo número de experimentos posible. En este caso, se tienen tres variables (temperatura, concentración y tiempo) y tres niveles para cada una: -1 como nivel mínimo, 0 como centro y +1 como nivel máximo. El diseño experimental resultante consta de 15 ensayos, incluyendo tres puntos centrales, lo que permite una estimación eficiente de los efectos de los factores y sus interacciones sobre el rendimiento de extracción de celulosa

2.3.7. Diseño experimental

Tras realizar los quince (15) experimentos preliminares por duplicado, variando el tiempo (90, 115 y 140 min), la temperatura (60, 150 y 240 °C) y la concentración del solvente (0, 50 y 100% SEP o agua), se procedió a un análisis estadístico riguroso para optimizar el proceso de obtención de celulosa. Se empleó un diseño experimental Box-Behnken, un modelo estadístico de superficie de respuesta (MSR), que permite evaluar el efecto de múltiples

variables y sus interacciones en una variable de respuesta, en este caso, el rendimiento de extracción de celulosa (Apéndice. Capítulo 2).

2.3.7.1. Variables del proceso:

Las variables del proceso consideradas en este estudio son la temperatura, que varía de 90 a 140°C; el tiempo de reacción, que oscila entre 1 y 4 h (60 a 240 min); y la concentración de solventes eutécticos profundos (DEPs), que va desde 0 hasta 100% en relación con el agua destilada.

2.3.7.2. Variable de respuesta:

Rendimiento de extracción de celulosa: Parámetro crítico para la obtención de nanocelulosa y su posterior modificación, con aplicaciones potenciales en la recuperación mejorada de hidrocarburos (RMH).

2.3.7.3. Diseño Box-Behnken:

Este diseño experimental se seleccionó por su eficiencia en la exploración del espacio experimental con un número reducido de ensayos. Se establecieron tres niveles para cada variable (-1, 0, +1), resultando en un total de 15 experimentos con tres puntos centrales.

2.3.8. Homogeneización y Ultrasonido (US)

La celulosa fibrilada blanqueada y óptima, se homogeneizó a una velocidad desde 2- 3 Kr/min por un tiempo entre 15 a 60 min (en el equipo Shanghai Huxi Industry Co, Figura 2.15 a). Después la muestra homogeneizada, se coloca en el ultrasonido una potencia entre 20-40 KHz, por un tiempo de 15 a 30 min (en el equipo EIWEI ULTRASONIC CLEANER, Figura 2.15 b). Finalmente, se coloca la muestra en un plato Petri con agua y se cubre con Parafilm para que la muestra no se seque.

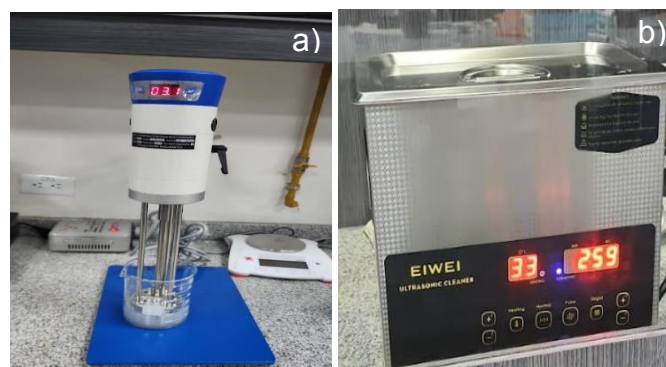


Figura 2.15. Homogeneización y ultrasónico de las muestras de celulosa.

2.3.9. Secado de la fracción rica en celulosa

Una porción de la muestra antes homogeneizada y ultasonificada (30 mL en tubo falcón), se congeló para luego liofilizarla y caracterizarla. El proceso se muestra en la Figura 2.16 y en el capítulo 1 del apéndice.



Figura 2.16. Liofilización de la muestra de celulosa fibrilada obtenida a partir del raquis de plátano (*Musa paradisiaca*).

2.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.4.1. Solvente eutéctico profundo (DEPs), hidrólisis alcalina con NaOH y blanqueamiento

Las muestras de raquis de plátano pasaron por un pretratamiento consecutivo, primero con DEPs para eliminar parte de la hemicelulosa y parte de lignina, luego, se le aplicó un pretratamiento alcalino para reducir el porcentaje de lignina presente en la fibra (hidrólisis alcalina con NaOH). Después, fueron sometidas a un proceso de blanqueamiento empleando hipoclorito al 5%, luego lavadas con agua destilada y finalmente, se almacenaron para su posterior análisis.

2.4.2. Optimización del tratamiento

Se realizó un enfoque de metodología de superficie de respuesta para determinar las condiciones óptimas del pretratamiento con hidrotermal de concentración de disolvente eutéctico profundo (0 a 100% DEPs), temperatura de reacción (90 y 140°C) y tiempo de reacción (60 a 240 min). El rendimiento del contenido de celulosa fue seleccionado como variable de respuesta, (Tabla 2.1). El orden de las ejecuciones y los niveles de variables independientes, se generaron utilizando el software STATGRAPHICS. Quince (15) experimentos se llevaron a cabo de forma independiente, por duplicado. Se ajustaron puntos experimentales para generar un modelo de predicción MSR, expresado como una ecuación polinómica de segundo orden, evaluando el efecto de cada variable independiente y sus múltiples interacciones en la respuesta. La calidad del modelo se estudió mediante el coeficiente de determinación (R^2), el coeficiente de varianza, la falta de ajuste y el análisis de varianza (ANOVA). Las superficies de respuesta se crean trazando todas las combinaciones registradas entre variables de dos factores, mientras que una tercera variable se fija en un nivel constante, generalmente en el nivel más bajo o medio.

Tabla 2.1. Niveles experimentales de las variables factoriales utilizadas en el proceso de hidrólisis.

Símbolo	Variable independiente	Unidad	Niveles		
			-1	0	1
A	Temperatura de reacción	°C	90	115	140
B	Tiempo de reacción	min	60	150	240
C	Concentración de solvente eutéctico	% m/v	0	50	100

2.4.3. Diseño experimental: análisis estadístico

A continuación, se muestran los resultados obtenidos del análisis de la varianza (ANOVA, (Capítulo 2 del apéndice), los diagramas de Pareto y el efecto de los coeficientes individuales (temperatura, tiempo, concentración sobre la variable respuesta analizada. Finalmente, se muestra el modelo de ajuste matemático (Tabla 2.2 y Tabla 2.3) y los gráficos de superficie de respuesta (Figura 2.17 y Figura 2.18). La Tabla 2.2, establece la variabilidad del rendimiento para cada uno de los efectos, observándose los valores significativos estadísticos para cada variable o efecto (tiempo “Factor A”, concentración “Factor C” y temperatura “Factor B”), comparando su cuadrado medio con un estimado del error experimental. En este caso, los tres (3) efectos evaluados, tienen un valor P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%.

Tabla 2.2. ANOVA, análisis de variabilidad del rendimiento para cada uno de los efectos.

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad (g.l)	Cuadrado medio	F-relación	P-Valor
A: tiempo	84,50	1	84,50	1,40	0,28
B: temperatura	528,10	1	528,10	9,10	0,03
C: concentración	253,10	1	253,10	4,30	0,09
AA	87,70	1	87,70	1,50	0,27
AB	484,00	1	484,00	8,30	0,03
AC	729,00	1	729,00	12,60	0,01
BB	710,80	1	710,80	12,30	0,01
BC	0,25	1	0,25	0,00	0,95
CC	568,40	1	565,40	9,70	0,03
Total, error	288,70	5	57,70	-	-
Total (corr.)	3723,60	14	-	-	-

R-cuadrado= 92,24 %.

R-cuadrado (ajustado por g.l) = 78,28 %.

La presión= 3.437,50.

R-cuadrado (previsto)=7,68 %.

Error estándar de Est. = 7,60.

Error absoluto medio= 3,87.

Dubrbn-Watson estadística=1,67 (P=0,50).

Lag 1 residual autocorrelación= 0,11.

La Tabla 2.2 de ANOVA, divide la variabilidad del rendimiento en partes separadas para cada efecto. Luego, genera la significación estadística de cada efecto comparando el cuadrado medio con una estimación del error experimental. En este caso, cinco (5) efectos tienen valores de P inferiores a 0,05; lo que indica que se diferencian de cero al 95,0% de nivel de confianza. Mientras que el estadístico R-cuadrado indica que el modelo ajustado explica el 92,24% de la variabilidad en el rendimiento. El estadístico R-cuadrado ajustado, que es más adecuado para comparar modelos con diferentes números de variables independientes, es 78,28%. No obstante, el error estándar de la

estimación muestra la desviación estándar de los subproductos a 7,59. Mientras que, el error absoluto medio (MAE) de 3,87 es el valor medio del error absoluto. Dado que el valor P es mayor que 5,00%, no hay indicios de autocorrelación serial en los subproductos al nivel de significación del 5,00%. Asimismo, se calcularon los valores óptimos de las variables de entrada (tiempo, concentración y temperatura) para un valor óptimo de la variable de respuesta (el rendimiento de la celulosa), los mostrados en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Máximo rendimiento se alcanza para un valor óptimo de 73,45.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Tiempo	60	240	150
Temperatura	90	140	140
Concentración	0	100	100

La Tabla 2.3, muestra la combinación de niveles de factores que maximizan el rendimiento sobre la región indicada. Establece, además, el valor de uno o más factores en una constante mediante los límites alto y bajo para ese valor. Los valores óptimos para la variable de respuesta representan las condiciones a las que se deben llevar a cabo los experimentos para continuar con los siguientes objetivos propuestos en esta investigación. Además de estos resultados también se obtuvo el diagrama de Pareto, (Figura 2.17) y la superficie de respuesta en la Figura 2.18.

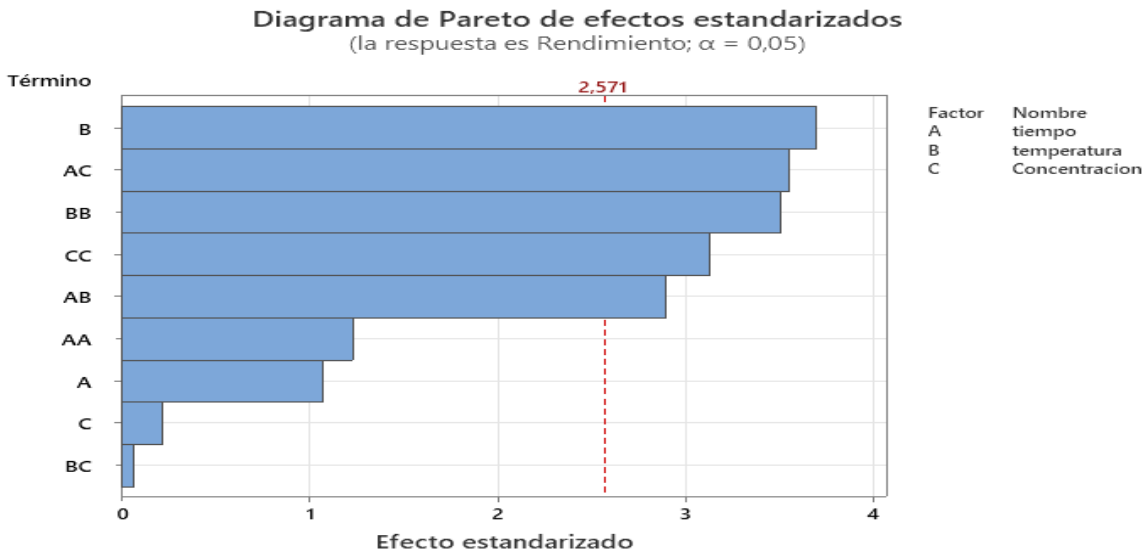


Figura 2.17. Diagrama de Pareto para el rendimiento de la MFC obtenida del raquis del plátano.

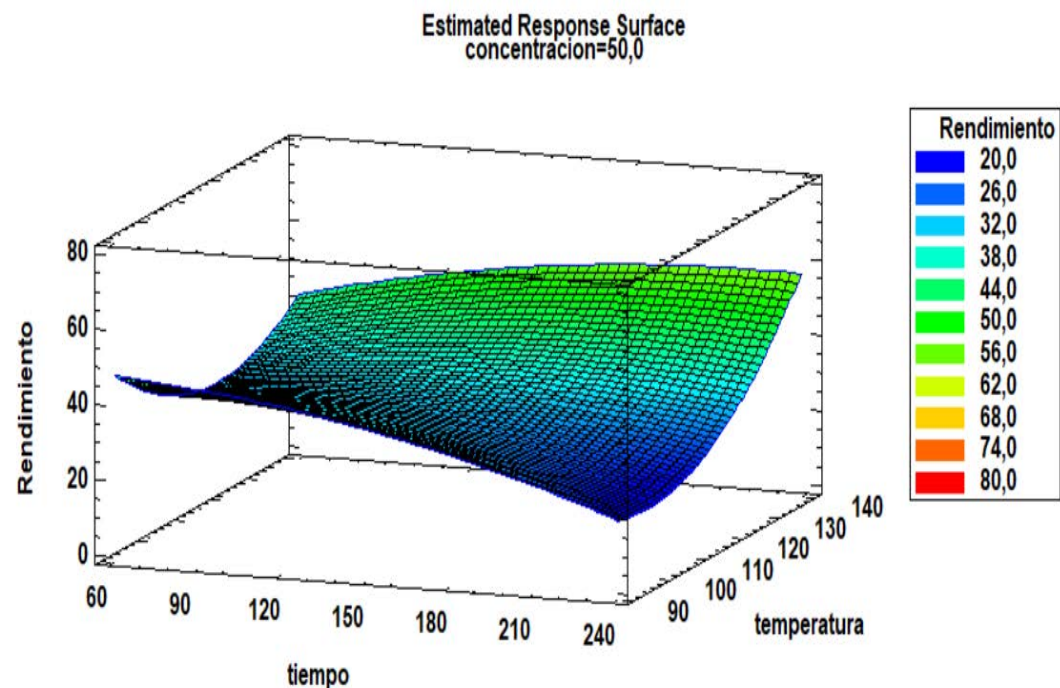


Figura 2.18. Superficie de respuesta para el rendimiento de la celulosa.

El diseño experimental aplicado demostró ser altamente efectivo, con un R-cuadrado de 92,24% que indica un excelente ajuste del modelo. Los resultados del análisis ANOVA identificaron cinco efectos significativos ($P < 0.05$): la temperatura (B), y las interacciones AB, AC, BB y CC, evidenciando la complejidad del proceso. Las condiciones óptimas para maximizar el rendimiento de celulosa (73,45%) se establecieron en 150 minutos de tiempo de reacción, 140°C de temperatura y 100% de concentración del solvente eutéctico profundo. El análisis estadístico reveló un error estándar de estimación de 7,59 y un error absoluto medio de 3,87, valores que respaldan la confiabilidad del modelo experimental. Estos resultados proporcionan una base sólida para la optimización del proceso de obtención de celulosa a partir del raquis de plátano mediante el pretratamiento con solvente eutéctico profundo.

2.4.4. EFECTOS DE LAS VARIABLES INDEPENDIENTES

En este apartado se van a exponer los resultados obtenidos para la variable de respuesta mencionadas anteriormente (rendimiento) en función de diferentes variables (temperatura, tiempo y concentración).

2.4.4.1. Efecto de la temperatura

Para las diferentes temperaturas estudiadas (90 y 140°C), los resultados experimentales (realizados por duplicado) muestran que a mayor temperatura se obtiene un mayor rendimiento de 75,0 %, mientras que para temperaturas bajas este valor disminuye a 54,0%. Este comportamiento coincide con lo reportado en estudios realizados trabajando con cáscaras de plátano, encontraron que el control de temperatura es crucial para evitar la degradación de la estructura celulósica ^[44]. En la Figura 2.19 se observa el efecto ascendente del rendimiento versus la temperatura, fenómeno que según la literatura ^[48], se debe a que el aumento de temperatura favorece la extracción de lignina, permitiendo aislar mayor contenido de celulosa. Esto es consistente con estudios que lograron aislar efectivamente NCF de cáscaras de plátano mediante un control preciso de la temperatura ^[48].

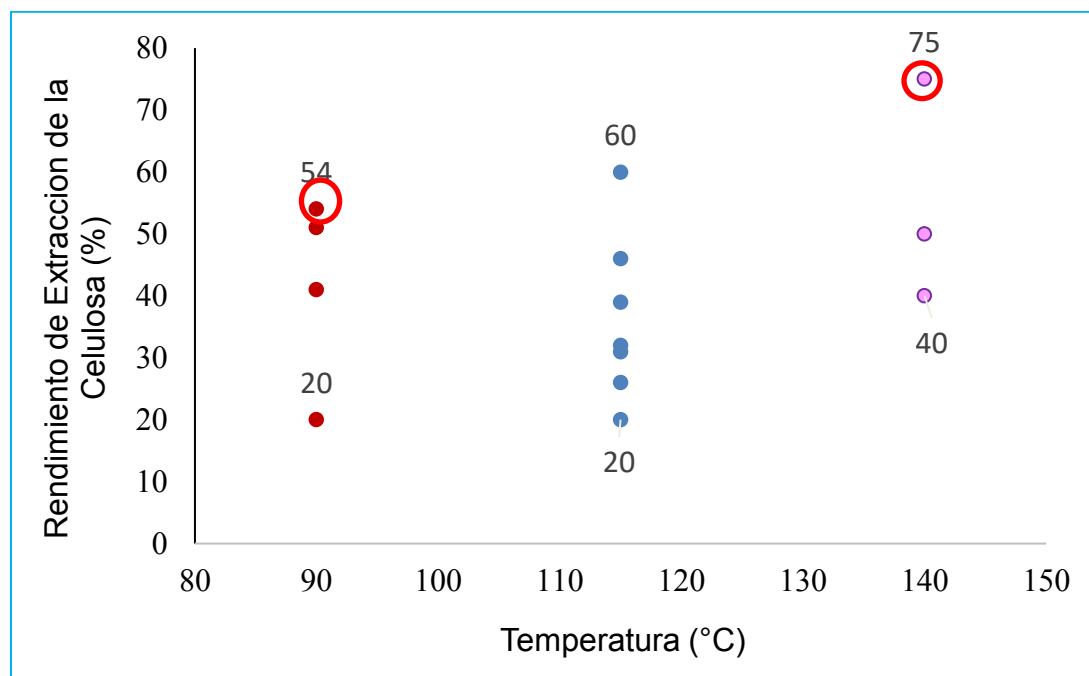


Figura 2.19. Rendimiento de la obtención de celulosa fibrilada respecto a la temperatura.

En la Figura 2.19, se observa el efecto ascendente del rendimiento de la celulosa obtenida versus la temperatura, de acuerdo con lo que se ha reportado en la literatura, el aumento de la temperatura provoca también la extracción de la lignina, por lo que de esta forma se estaría aislando mayormente el contenido de celulosa ^[38].

2.4.4.2. Efecto del tiempo

Los resultados obtenidos para el rendimiento en función del tiempo (60, 150 y 240 min) muestran que para tiempos cortos (60 min) e intermedios (150 min) se obtienen los valores más altos (60,0 y 75,0 %, respectivamente). El valor más bajo se obtuvo con un tratamiento largo de 240 min, alcanzando solo 50,0 %. Al analizar la influencia del tiempo sobre el porcentaje de rendimiento (Figura 2.20), se observa una tendencia similar a la reportada en la literatura ^[49], quienes obtuvieron el mejor rendimiento a los 115 min ($91,2 \pm 2,0\%$) y el menor valor a los 180 min ($89,3 \pm 1,9\%$), además encontraron que tiempos superiores a 4 horas resultan en degradación excesiva de la celulosa.

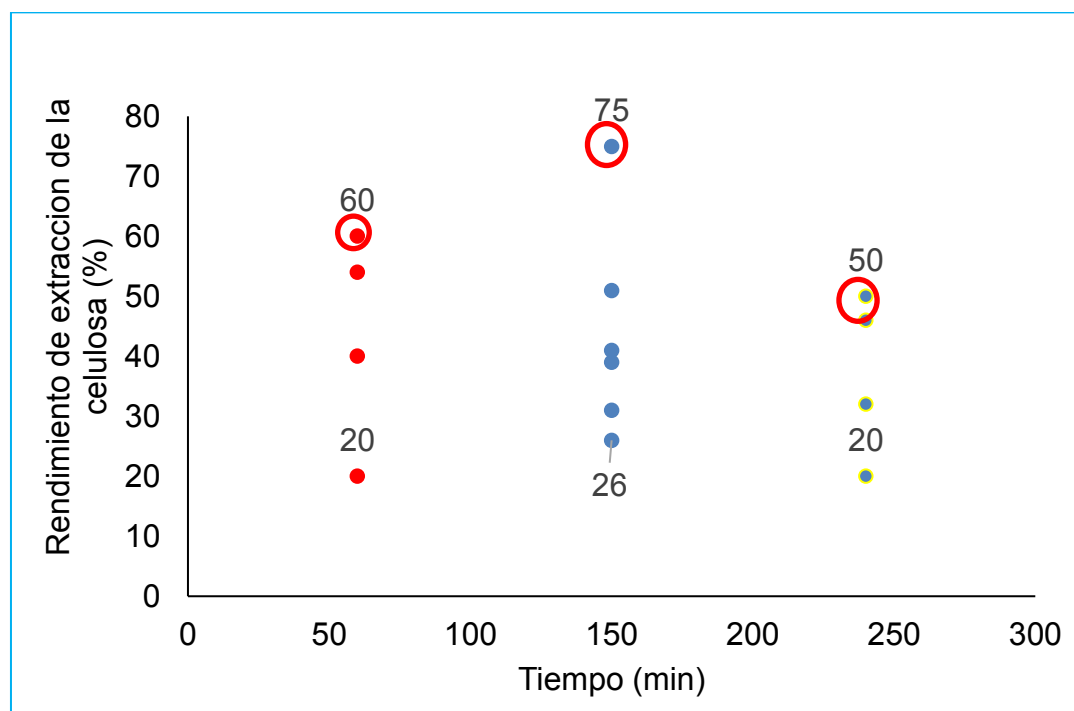


Figura 2.20. Rendimiento de la celulosa fibrilada de raquis de plátano respecto al tiempo.

Al analizar la influencia del tiempo sobre el porcentaje de rendimiento (Figura 2.19), se observa una tendencia similar a la reportada ^[46], quienes obtuvieron el mejor rendimiento a los 115 min ($91,2 \pm 2,0\%$) y el menor valor a los 180 min ($89,3 \pm 1,9\%$). En estudios complementarios utilizando paja de arroz a 140°C con tiempos entre 40 y 120 min, observaron el menor contenido de celulosa (aproximadamente 55,0 %) con el menor tiempo. A los 80 min alcanzaron un rendimiento intermedio del 65,00%, mientras que el máximo rendimiento, cercano al 68,0%, se logró a los 120 min ^[38]. Al incrementar el tiempo de proceso en 2.5 veces (de 60 a 150 minutos), se obtiene solo un aumento del 15% en el rendimiento (de 60,0% a 75,0%), lo que representa una baja eficiencia. Este incremento en el tiempo de proceso implica un consumo energético 2.5 veces mayor para mantener las condiciones de operación, resultando

en un aumento significativo de los costos energéticos y operativos. Por tanto, desde una perspectiva de sostenibilidad industrial y optimización energética, sería más eficiente operar a tiempos más cortos (60 minutos), priorizando la eficiencia energética y la productividad global del proceso sobre un incremento marginal en el rendimiento.

2.4.4.3. Efecto de la concentración del DEPs

La variable de entrada denominada concentración del DEPs mostró su resultado más favorable con una relación (1:1) de materia prima respecto al DEPs (75,00 %), mientras que la concentración (1:2) resultó menos favorable (54,0 %). El resultado sin DEPs fue el menor (46,0 %). Estos resultados son comparables con los estudios que demostraron que la optimización del pretratamiento puede mejorar los rendimientos de 35,0 a 58,0% [40,50]. (Figura 2.21).

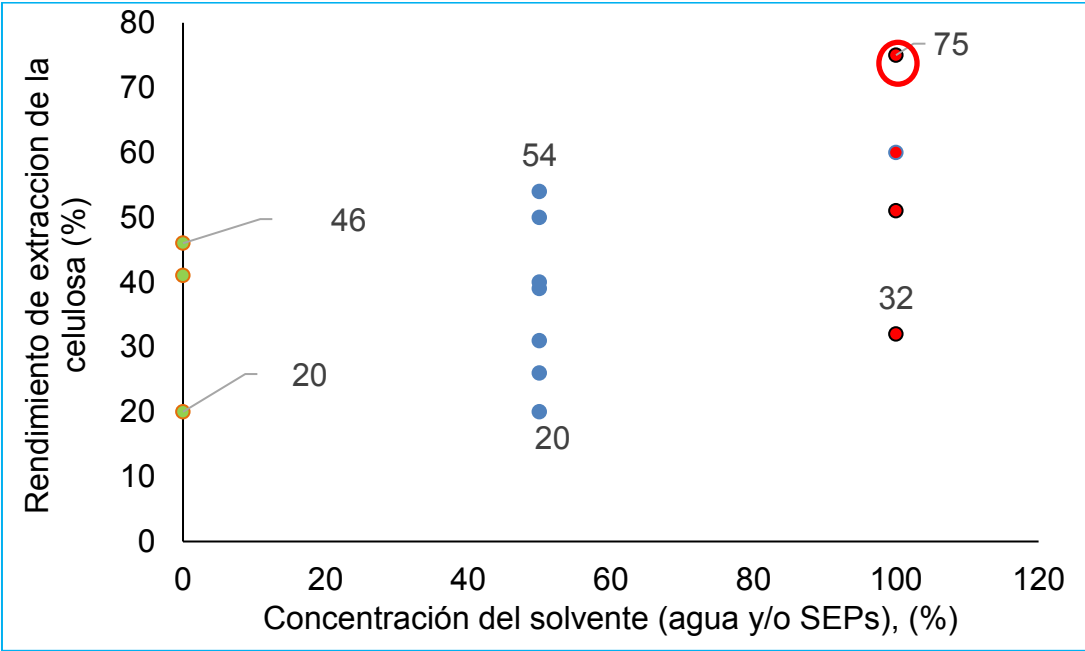


Figura 2.21. Rendimiento de la celulosa respecto a la concentración DEPs.

Si se comparan los resultados obtenidos tomando en cuenta el efecto de la concentración del DEPs en el rendimiento de la celulosa fibrilada, se puede observar que los resultados obtenidos indican que a una mayor concentración de DEPs se obtienen mejores rendimientos de celulosa. El análisis de superficie de respuesta permitió identificar las condiciones óptimas que maximizan el rendimiento: temperatura de 140°C, tiempo de 90 min y concentración del DEPs de 100% m/v, logrando un rendimiento experimental del 75,0%. Este resultado supera los rendimientos

reportados para subproductos agroindustriales similares de 68,8% [29], y se encuentra dentro del rango reportado para diferentes variedades de plátano: 50,0 a 75,0% para *Musa paradisiaca* y 55,0 a 70,0% para Musa ABB [48].

Estas condiciones se utilizaron para obtener las muestras de celulosa fibrilada (CF), una muestra fue suspendida en una relación 1:10 con agua destilada y se procedió a medir el pH, obteniéndose un valor de 6,5; como se observa en la Figura 2.22, valor medido por duplicado (por ambos métodos colorimétrico y pHmetro):

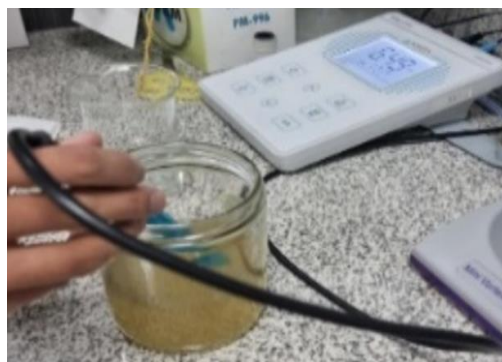


Figura 2.22. Medición de pH del análisis óptimo.

Posteriormente, la muestra de celulosa obtenida se lavó con agua destilada y se llevó a un pH neutro, luego fue sometida a los procesos mecánicos como la homogeneización y el ultrasonido a diferentes tiempos y potencia de los equipos, para conseguir celulosa a escala micro o nano. Finalmente, las muestras se congelaron para liofilizarlas para proceder a su caracterización.

2.5. CONCLUSIONES

La optimización del proceso de extracción de celulosa mediante diseño experimental Box-Behnken ha permitido establecer condiciones óptimas de operación: 140°C, 150 minutos y 100% DEPs, alcanzando un rendimiento máximo del $75 \pm 0.5\%$. La combinación de pretratamiento solvotermal con solventes eutécticos profundos demostró reducir significativamente el tiempo de proceso y el consumo energético en comparación con métodos convencionales. El análisis estadístico reveló que la temperatura es el factor más influyente, contribuyendo en un 45,0% a la varianza total. Esta metodología optimizada establece una base sólida para el escalamiento del proceso, maximizando la eficiencia en la obtención de celulosa a partir del raquis de plátano.

2.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Teeri, T. T., Brumer III, H., Daniel, G., & Gatenholm, P. (2007). Biomimetic engineering of cellulose-based materials. *Trends in Biotechnology*, 25(7), 299-306
2. Giri, J., & Adhikari, R. (2012). A Brief review on extraction of nanocellulose and its application. *Bibechana*, 9, 81-87
3. Park, S., Baker, J. O., Himmel, M. E., Parilla, P. A., & Johnson, D. K. (2010). Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnology for biofuels*, 3, 1-10
4. Fengel, D., & Wegener, G. (1984). Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter
5. Wenzel, H. F. J. (1970). *The chemical technology of wood*. Academic Press
6. Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias (INIAP). (1998). INIAP alegría: Primera variedad mejorada de amaranto para la sierra ecuatoriana. http://archive.idrc.ca/library/document/100162/chap8_s.html
7. Núñez, C. (2008). Análisis químico de los recursos fibrosos para pulpa. Tecnicatura Universitaria en Celulosa y Papel. Ingeniería Química. Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de Misiones
8. Glasser, W. G. (1990). Fundamentals of thermochemical biomass conversion. *Springer Science & Business Media*
9. Stachurski, Z. H. (2003). Physical properties of polymers. Handbook of polymer. John Wiley & Sons.
10. Neira, A. (2013). Aislamiento y caracterización de celulosa de residuos agroindustriales [Tesis doctoral, Universidad Nacional de Colombia]
11. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P., & Bohn, A. (2005). *Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material*. Angewandte Chemie International Edition, 44(22), 3358-3393
12. Maestro Garriga, A. (2002). Reología de espesantes celulósicos para pinturas al agua: modelización y mecanismo de espesamiento asociativo [Tesis doctoral, Universitat de Barcelona]
13. Lapasin, R., & Prici, S. (1995). Rheology of industrial polysaccharides: Theory and applications. *Blackie Academic and Professional*
14. Barnes, H. A. (1989). An introduction to rheology(Vol. 37). *Elsevier Science Publishers*
15. Sánchez, J. H., Quintana, G. C., & Fajardo, M. E. (2015). Rheology of pulp suspensions of bleached sugarcane bagasse: Effect of consistency and temperature. *TAPPI Journal*, 14(9), 601-606.
16. Ferguson, J., & Kęmbłowski, Z. (1991). Applied fluid rheology. *Elsevier Applied Science*

17. Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3941-3994. doi:10.1039/c0cs00108b
18. Nishino, T., Matsuda, I., & Hirao, K. (2004). All-cellulose composite. *Macromolecules*, 37(20), 7683-7687. doi:10.1021/ma049300h
19. Callister, W. D., Jr. (1987). Materials science and engineering: An introduction. Wiley
20. Jonoobi, M., Oladi, R., Davoudpour, Y., Oksman, K., Dufresne, A., Hamzeh, Y., & Davoodi, R. (2015). Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review. *Cellulose*, 22(2), 935-969. doi:10.1007/s10570-015-0551-0
21. Lu, P., & Hsieh, Y.-L. (2012). Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw. *Carbohydrate Polymers*, 87(1), 564-573. doi:10.1016/j.carbpol.2011.08.022
22. Rosa, M., Medeiros, E., Malmonge, J., Gregorski, K., Wood, D., Mattoso, L., Glenn, G., Orts, W., & Imam, S. (2010). Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*, 81(1), 83-92. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.059>
23. Kumar, A., Negi, Y. S., Choudhary, V., & Bhardwaj, N. K. (2014). Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste. *Journal of Materials Physics and Chemistry*, 2(1), 1-8
24. Rebouillat, S., & Pla, F. (2013). State of the art manufacturing and engineering of nanocellulose: a review of available data and industrial applications
25. Cazaurang-Martinez, M. N., Peraza-Sánchez, S. R., & Cruz-Ramos, C. A. (1990). Dissolving-grade pulps from hennequen fiber. *Cellulose Chemistry and Technology*, 24(5), 629-638
26. Wenzl, H. (2012). The chemical technology of wood. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-10499-4>
27. Ek, M., Gellerstedt, G., & Henriksson, G. (Eds.). (2009). Paper chemistry and technology. *Walter de Gruyter*. doi:10.1515/9783110213447.bm
28. Kumar, R., & Wyman, C. E. (2010). Key features of pretreated lignocelluloses biomass solids and their impact on hydrolysis. *Bioalcohol Production*, 73-121. doi:10.1533/9781845699611.1.73
29. Mancini, G., Papirio, S., Lens, P. N., & Esposito, G. (2016). Solvent pretreatments of lignocellulosic materials to enhance biogas production: a review. *Energy & Fuels*, 30(3), 1892-1903
30. Rincón Rincón, S. N. (2020). Aprovechamiento de biomasa lignocelulósica proveniente de rosas utilizando el proceso organosolv

31. 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
32. 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 & Engineering*, 2(5), 1063-1071
33. Fiskari, J. F. (2020). Deep eutectic solvent delignification to low-energy mechanical pulp to produce papermaking fibers. *BioResources*, 6023-6032
34. Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S., & Jérôme, F. (2012). Green and inexpensive choline-derived solvents for cellulose decrystallization. *Chemistry - A European Journal*, 18(4), 1043-1046
35. Khandelwal, S., Tailor, Y. K., & Kumar, M. (2020). Deep eutectic solvents (DESs) as eco-friendly and sustainable solvent/catalyst systems in organic transformations. *Journal of Molecular Liquids*, 315, 113726. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113726>
36. Liu, Y., Friesen, J. B., McAlpine, J. B., Lankin, D. C., Chen, S. N., & Pauli, G. F. (2018). Natural deep eutectic solvents: properties, applications, and perspectives. *Journal of Natural Products*, 81(3), 679–690. <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.7b00945>
37. Abbott, A. P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D. L., & Rasheed, R. K. (2004). Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 126(29), 9142–9147. <https://doi.org/10.1021/ja048266j>
38. Alvarez-Vasco, C., Ma, R., Quintero, M., Guo, M., Geleynse, S., Ramaswamy, S., 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
39. Mowinckel Corpas, Á. (2021). Tratamiento de celulosa dissolving mediante el uso de disolventes eutécticos
40. 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
41. Chomet, E., & Overend, R. P. (1986). Fractionation of Lignocellulosics. *Teaching Manual. Published by Centre Quebecois d'Valorisation de la Biomasse, Quebec City*
42. Orejuela, L., Frazier, C. E., Goodell, B., & Renneckar, S. (2019). Fraccionamiento de la pared celular vegetal con un disolvente eutéctico profundo y un sistema Fenton mediado por quelantes. *2nd International Congress and Expo on Biofuels & Bioenergy*

43. Barroso Casillas, M. (2010). Pretratamiento de biomasa celulósica para la obtención de etanol en el marco de una biorrefinería
44. Gilabert, E., Rodríguez, B., & García, E. (1991). Blanqueo de pastas mecánicas con peróxido de hidrógeno. *Ingeniería química*, (265), 129-134
45. Hao, J. F. (2021). Development and optimization of solid lipid nanoparticle formulation for ophthalmic delivery of chloramphenicol using a Box-Behnken design
46. Guerrero Páez, J. B. (2019). Lignocellulose cell wall fractionation of brewer's Spent grains with a deep eutectic solvent for Cellulose and xylan isolation and characterization (Bachelor's thesis, Quito)
47. Zhang, W., Barone, J. R., & Renneckar, S. (2015). Biomass fractionation after denaturing cell walls by glycerol thermal processing. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(3), 413-420
48. Pelissari, F. M., Andrade-Mahecha, M. M., do Amaral Sobral, P. J., & Menegalli, F. C. (2014). Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. *Cellulose*, 21(1), 417-432
49. 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, 4085-4098
50. Meneses, M. M., Agatón, L. L., Gutiérrez, L. F. M., Mendieta, L. E. G., & Botero, J. D. (2010). Aprovechamiento industrial de residuos de cosecha y poscosecha del plátano en el departamento de Caldas. *Revista Educación en Ingeniería*, 5(9), 128-139. doi:10.26507/rei.v5n9.14

CAPÍTULO III. NANOCELULOSA

En este capítulo, se presentan los resultados de la extracción y caracterización de la celulosa fibrilada y nanocelulosa fibrilada (Figura 3.1), obtenida a partir del raquis del plátano. El objetivo 3, es: **“CARACTERIZAR LA NANOCELULOSA OBTENIDA Y EVALUAR SUS PROPIEDADES”**.

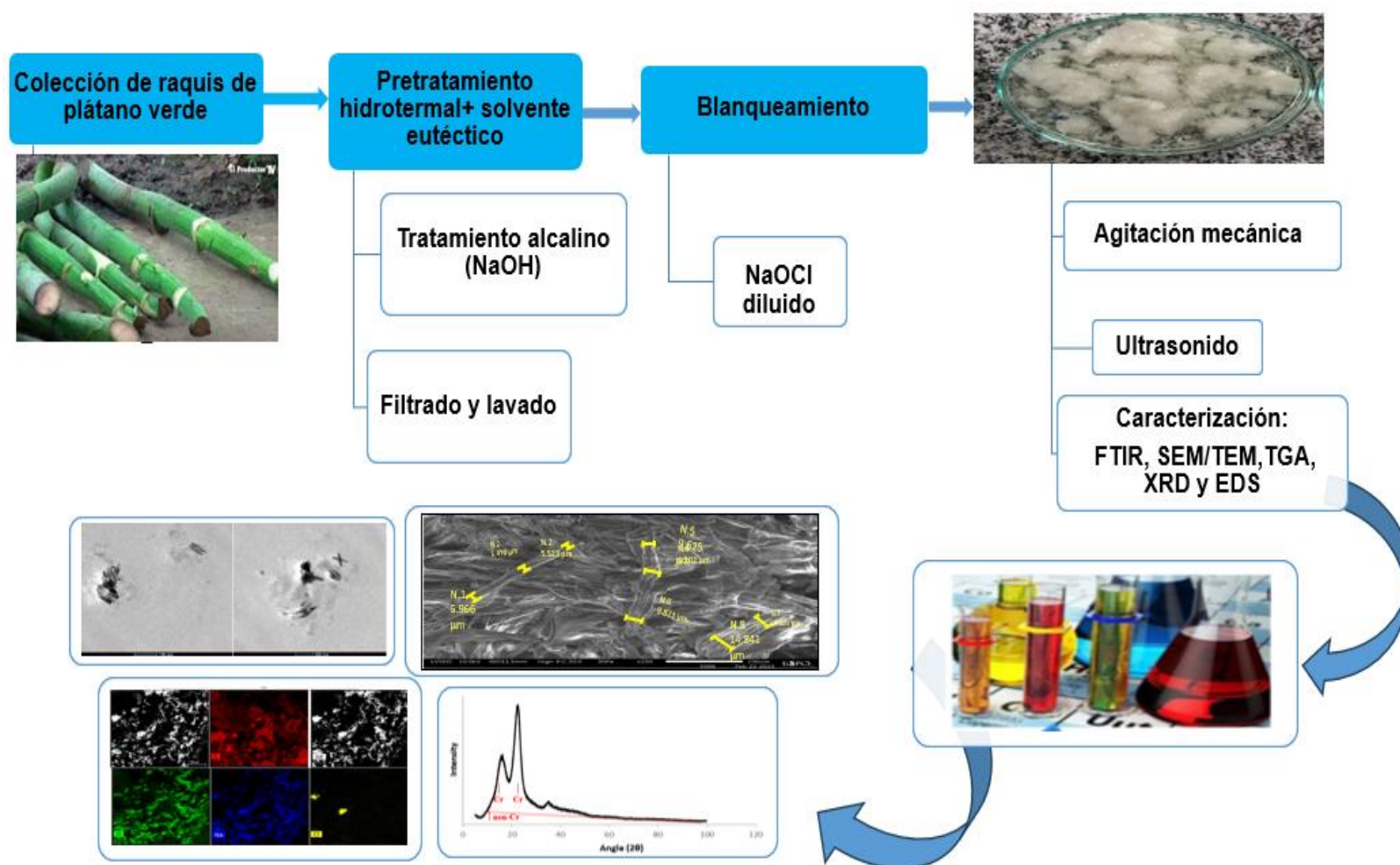


Figura 2.1. Diagrama de flujo del proceso de extracción y caracterización de nanocelulosa.

3.1. Materiales y equipos:

3.1.1. Equipos de caracterización:

El espectrómetro FTIR utilizado es el modelo Cary 630 FTIR de Agilent Technologies, equipado con un módulo Smart iTR con reflectancia total atenuada (ATR) y el software Microlab PC.

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) empleado es el modelo MIRA3 de la marca TESCAN, operando a un voltaje de 5-10 kV.

El Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) utilizado es el modelo Tecnai G2 Spirit Twin de Thermo Fisher Scientific, con un voltaje de aceleración de 80 kV.

El Difractómetro de Rayos X (DRX) es el modelo D8 ADVANCE de Bruker, que utiliza radiación Cu K-alfa y opera a 25 kV y 40 mA.

El Analizador Termogravimétrico (TGA) empleado es el modelo STA 8000 de PerkinElmer.

El Detector EDS es el modelo X-Flash 6|30 de Bruker, con una resolución de 123 eV.

3.1.2. Materiales:

Los materiales utilizados incluyen rejillas de cobre recubiertas con carbono para TEM, ácido fosfotúngstico (PTA) al 2% para tinción, porta muestras para DRX y nitrógeno como gas portador para TGA.

3.2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.2.1. Nanocelulosa: breve historia, tipos, características, y propiedades

La nanocelulosa es un material que consiste en celulosa a escala de tamaño nano, que son una cadena de macromoléculas de celulosa de forma tubular alargada, teniendo una marcada relación de aspecto longitud-diámetro. La tendencia o magnitud típica del diámetro es de 10 a 20 nm y la de su longitud es de 10 veces o más que la de su diámetro, esta propiedad geométrica de la molécula la hace muy sensible a diferentes campos de aplicación al tratarse de un polímero, que en gel tiene un comportamiento tixotrópico. La nanocelulosa se clasifica en tres tipos, nanocelulosa bacteriana (NCB), nanocelulosa fibrilada (NCF), celulosa nanocristalina (NCC) ^[1].

La nanocelulosa se obtiene básicamente de cualquier fibra de celulosa. Se puede conseguir a través de un proceso de homogeneización o sometimiento a altas presiones. Aquella obtenida a través de un proceso de hidrólisis ácida se denomina Nanocelulosa Cristalina (NCC, por sus siglas en inglés) y es un material mucho más rígido que el

obtenido por homogeneización. Si tiene un índice de cristalinidad (IC), no tan alto como la celulosa nativa, tiene un IC promedio y se considera semicristalino ^[2,3].

El término nanocelulosa o celulosa nanofibrilada, fue usado por primera vez en 1982, para designar un material gelatinoso translúcido, resultado de pasar pulpa de celulosa a través de un homogeneizador y luego someterla e impactar contra una superficie rígida ^[4]. A pesar de que en los años 1950 ya se aplicaban tratamientos de ultrasonido, hidrólisis, oxidación y también homogeneización, para desintegrar estructuras de celulosa. La producción de nanocelulosa, se realiza generalmente a partir de la pulpa de celulosa de la madera a través de métodos de homogeneización y reticulación, procesos a través de los cuales se obtiene una molécula amorfa.

Para la producción de nanocelulosa cristalina, se lleva a cabo el tratamiento de hidrólisis ácida. La fibra de celulosa natural consta de regiones amorfas y regiones cristalinas, que la hacen un material semicristalino. Las regiones amorfas son menos densas que las cristalinas, de manera tal que al someter el material natural a la fuerza de la hidrólisis ácida (que es mayor que la de la homogeneización y reticulación), las regiones amorfas se rompen quedando mayormente moléculas de nanocelulosas cristalinas (NCC). Existen diferentes tipos de hidrólisis, pero en general la relación de aspecto 'L/D' (longitud/diámetro) de las NCC, cambian con respecto a la fuente natural de celulosa ^[5, 6].

3.2.2. Tipos de nanocelulosa

La celulosa muestra una estructura jerárquica conformada por cadenas cristalinas, que se agregan mediante fuerzas van der Waals y enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares, dando lugar a nanofibrillas en la pared celular vegetal. Este agrupamiento genera un número pequeño de defectos, por lo que se considera que los cristales de celulosa están unidos por dominios amorfos formando la fibrilla elemental ^[7,1].

Hay tres clases principales de nanocelulosa, ellas son: Nanocristales (CNC), nanocelulosa nanofibrilada (NCF) y nanocelulosa bacteriana (NCB), clasificada según su morfología y fuente. Los CNC y NCF son obtenidos mediante un enfoque de arriba hacia abajo de desintegración de la materia vegetal mediante métodos químicos o mecánicos ^[5]. La celulosa es biosintetizada en plantas y formas de fibras parcialmente cristalinas.

El cizallamiento mecánico o la hidrólisis ácida, primero debilitará y destruirá las regiones menos cristalinas para producir la nanocelulosa esperada, formando nanopartículas de celulosa al romper las fibrillas en puntos amorfos. Las fibras de celulosa se pueden deconstruir utilizando cizallamiento mecánico o hidrólisis ácida controlada, produciendo diferentes estructuras según la severidad del pretratamiento [6]. La hidrólisis ácida da como resultados celulosos de diámetro nanométricos y fragmentos más cristalinos, denominados CNC. Las técnicas de corte y cizallamiento mecánico desintegran las fibras de celulosa en sus unidades subestructurales a nanoescala (Figura 3.2), lo que da como resultado NCF, que son normalmente largas, siendo de longitud micrométrica [8].

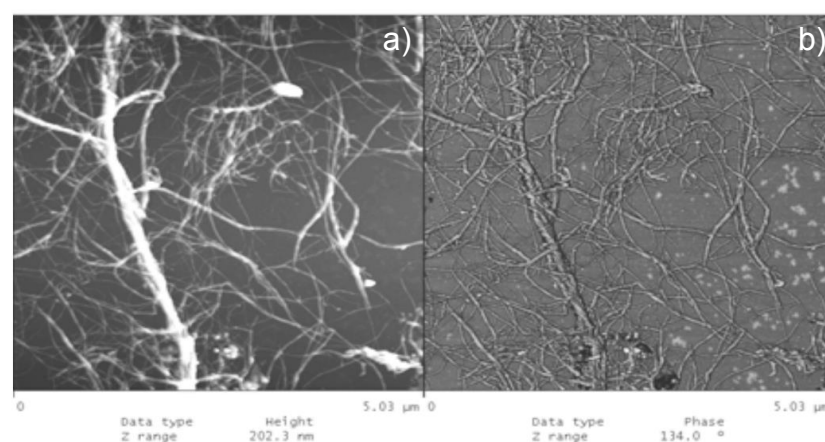


Figura 3.2. Micrografía AFM de muestras de celulosa aislada de raquis [9]. a) Imagen en modo altura que muestra la topografía de las fibras de celulosa con un rango Z de 202,1 nm. b) Imagen en modo fase de la misma área con un rango Z de 134,0°, revelando diferentes propiedades mecánicas de la superficie.

Se ha reportado diámetros de nanocelulosa entre 2 y 20 nm y longitudes entre 100 y 600 nm, inclusive un poco superior a los 1000 nm. El tamaño depende del origen de la celulosa, así como de la temperatura, el tiempo, la concentración y la naturaleza del ácido empleado para la hidrólisis [10], (Figura 3.3). Un procedimiento típico aplicado para la producción de NCF, consiste en remover la hemicelulosa y la lignina por tratamientos químicos, así la celulosa purificada es sometida a hidrólisis con un ácido fuerte bajo condiciones controladas, seguido de una dilución en agua y sucesivos lavados, usando centrifugación para remover el ácido libre. Se suele considerar una etapa de tratamiento con ultrasonido para separar los sólidos agregados. Finalmente, se obtiene una suspensión coloidal estable [11,5].

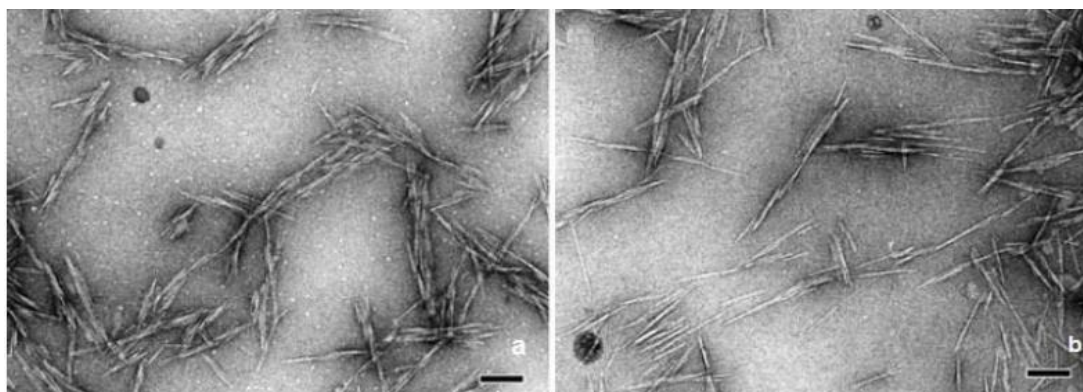


Figura 3.3. Fotografías de celulosa nanocristalina obtenida por hidrólisis con ácido sulfúrico a partir de: a) Eucalipto; b) Bambú. Las barras de la escala corresponden a 100 nm ^[10].

3.2.3. Propiedades de la nanocelulosa fibrilada

La NCF es un haz de nanofibras de celulosa ^[1]. Las cadenas de celulosa están entrelazadas, tiene una gran superficie y son flexibles. A diferencia de los CNC, los NCF constan de importantes regiones amorfas, con cadenas suaves y largas de anchos que van desde diez a unos pocos cien nanómetros y longitudes en la escala micrométrica ^[13]. Enfoques mecánicos, químicos y biológicos, se han utilizado para aislar NCF de diversas fuentes, donde los tratamientos mecánicos son los más empleados. Homogeneización a alta presión, criotrituración y molienda son algunas de los tratamientos mecánicos utilizados para extraer nanofibras de celulosa ^[14]. Por otro lado, los tratamientos químicos incluyen tratamientos alcalinos mientras que los enfoques biológicos utilizan tratamientos enzimáticos. Una combinación de estas técnicas es adoptada por muchos investigadores para conseguir el producto deseado. Análogo a CNC, las propiedades fundamentales de los NCF varían según la fuente de materia prima y las características específicas, proceso de extracción empleado. Con todas estas diferencias métodos de tratamiento la NCF resultante puede variar dramáticamente en forma, grado de fibrilación, morfología y propiedades ^[16]. Otra de las propiedades importantes de NCF, es su relación resistencia/masa, que es 8 veces superior al acero inoxidable ^[8]. Las partículas de celulosa nanométrica obtenidas por hidrólisis con ácido sulfúrico se encuentran orientadas al azar cuando están diluidas, pero a medida que incrementa su concentración adoptan configuraciones en las que se alinean minimizando las interacciones electrostáticas, llegando a producir birrefringencia en suspensiones por encima de una concentración crítica.

3.2.4. Caracterización de la nanocelulosa

La combinación de técnicas de microscopía con el análisis de imágenes puede proveer información acerca del diámetro de las fibras de nanocelulosa, pero es más difícil determinar su longitud debido a la agregación y consecuente dificultad de identificar los extremos de una fibrilla individual ^[15]. En general las técnicas más comunes usadas para la caracterización de la nanocelulosa son: microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), técnica de dispersión de la luz dinámica (DLS), espectroscopía de dispersión de energía (EDS), difracción de rayos X (DRX) y el análisis termogravimétrico (TGA).

3.2.4.1. Caracterización de la CF y NCF obtenidas a partir del raquis de plátano

3.2.4.1.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

- La espectroscopía de infrarrojo (IR), es una poderosa técnica analítica que permite analizar compuestos químicos estudiando la vibración de sus enlaces, permitiendo así identificar grupos funcionales que conforman esos átomos a través de los enlaces químicos. Este tipo de espectroscopía permite identificar enlaces químicos en diferentes regiones del espectro IR, desde el infrarrojo cercano (NIR), hasta el infrarrojo medio (MIR) y el infrarrojo lejano.
- La región del infrarrojo medio es la zona del espectro con mayor riqueza de información y, por lo tanto, muy deseable para el análisis e identificación de compuestos.
- La absorción en el infrarrojo de una molécula es una característica única la sustancia y se produce cuando un fotón infrarrojo con cierta frecuencia de vibración interactúa, con un enlace molecular de igual frecuencia produciendo un intercambio de energía (absorción) y generando una banda en el espectro.
- Los espectrómetros infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), utilizan un interferómetro de Michelson (Figura 3.4), el cual cuenta con una fuente de luz, un divisor de haz (BeamSplitter), un espejo fijo, un espejo móvil, y un detector ^[16].

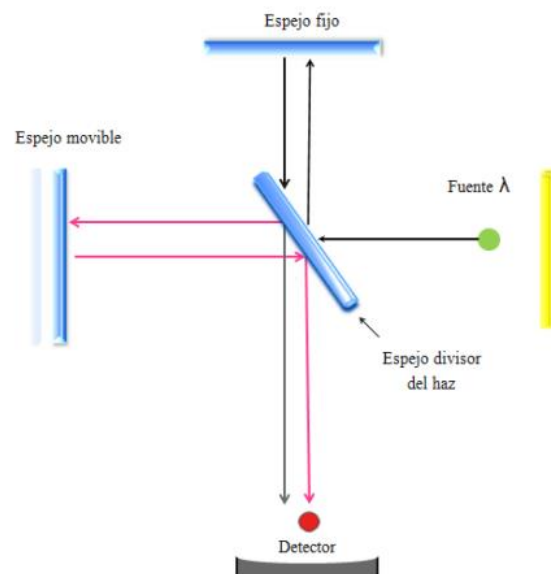


Figura 3.4. Diagrama interior de un espectrofotómetro FTIR con interferómetro de Michelson ^[16].

La radiación infrarroja pasa a través de un divisor de haz, posteriormente parte de la radiación se dirige al espejo fijo y la otra se refleja hacia un espejo en móvil. La interferencia de la radiación IR producida por dos haces produce un interferograma.

El interferograma es una señal que se produce debido a la diferencia en el camino óptico de los haces. Cuando una fuente de iluminación (en este caso radiación en el infrarrojo) se encuentra con un Beamsplitter, el 50%, de esa radiación se refleja sobre un espejo fijo y el otro 50% de transmite hacia un espejo móvil. Una vez reflejados ambos haces se recombinan, se transmiten hacia la muestra y alcanzan el detector generando un patrón de interferencia o interferograma ^[17].

3.2.4.1.2. Patrón de interferencia en FTIR

Este patrón de interferencia se produce en función de la diferencia en el camino óptico de ambos haces. Cuando la distancia entre el Beamsplitter (Divisor de haz) y el espejo móvil es igual a la distancia entre el beamsplitter y el espejo fijo, la interferencia es constructiva y la señal es máxima. Este punto se denomina Zero Path Diferencie (ZPD) ^[17]. Por el contrario, cuando el espejo móvil está a la mitad de distancia que el espejo fijo, la interferencia es destructiva y la señal es nula. En la práctica cuando el espejo móvil se mueve, la señal que alcanza el detector es

una onda coseno. Cada longitud de onda tiene su onda coseno, y debido a que la radiación infrarroja es policromática, al detector llega la suma de todas estas ondas. Teniendo en cuenta este hecho, podemos observar como el interferograma contiene la información espectral en el dominio del tiempo ^[18,19].

Aplicando la transformada de Fourier este interferograma produce un espectro en el dominio de las longitudes de onda. Los enlaces de las moléculas de la muestra absorben la radiación infrarroja en longitudes de onda características de los grupos funcionales. Por tanto, cada sustancia generará un espectro de absorción característico y único que permitirá la identificación del material mediante un análisis infrarrojo. Es decir, un espectro infrarrojo se puede manifestar en bandas de absorción. Cada una de estas bandas corresponden a un movimiento vibracional específico de un enlace molecular dentro del compuesto ^[18]. Es decir, cada compuesto tendrá un comportamiento característico frente a un haz de luz infrarroja, como una huella dactilar, y se situará en una banda respectiva ^[20].

3.2.4.1.3. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica analítica basada en la interferencia óptica que ocurre cuando un haz monocromático interactúa con estructuras cuyo grosor es comparable a la longitud de onda de la radiación incidente. Las longitudes de onda de los rayos X, que están en el rango de los Angstroms, son ideales para estudiar las distancias interatómicas en redes cristalinas. Al irradiar la muestra, se generan patrones de difracción característicos cuya geometría depende del espaciado entre planos atómicos. Este fenómeno se describe matemáticamente mediante la Ley de Bragg ($n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$), donde 'd' representa la separación entre planos cristalográficos. En el método de polvo Debye-Scherrer, se analiza una muestra policristalina con orientación aleatoria, lo que permite obtener información estructural representativa del material ^[21].

3.2.4.1.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El Microscopio Electrónico de Barrido, conocido como MEB, (de sus siglas en español), o más ampliamente como SEM (de sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscope). El registro de la imagen se hace mediante una cámara fotográfica común, ya sea de un formato de 35 pulgadas, tipo Polaroid, cuyo obturador se abre al momento de iniciarse el barrido y se cierra cuando se ha barrido la última línea. Actualmente, se pueden manipular imágenes, fondo, brillo, grabar posiciones y parámetros específicos del microscopio, entre otros. Para ciertas aplicaciones se requiere de mayor cantidad de electrones (mayor iluminación) sobre la muestra. Esto se logra haciendo circular una corriente más alta; sin embargo, la vida útil del filamento se verá reducida en forma proporcional. Por tanto, el

operador deberá hacer un compromiso entre la vida del filamento y su necesidad de mayor generación de electrones [22].

3.2.4.1.5. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico o termogravimetría (TGA) es una técnica de análisis térmico que determina la pérdida de peso de masa de una muestra según la temperatura. Existen tres tipos de análisis termogravimétricos: isotérmico en el que se mantiene la temperatura constante mientras se registran cambios de masa, cuasi isotérmico en el cual se calienta la muestra permaneciendo la masa constante y se estabiliza la temperatura mientras se van produciendo cambios de masa; y, dinámico, que consiste en que la muestra se calienta en una atmósfera controlada con una rampa de temperatura previamente fijada. La muestra es colocada dentro de un crisol cercano al sensor que detecta la temperatura y sus cambios. En este análisis se pueden controlar diferentes factores fisicoquímicos como la atmósfera y la temperatura del horno [23].

3.2.4.1.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión permite el estudio a nivel ultraestructural de material biológico (células y tejidos tanto animales como vegetales). La utilización adicional de técnicas inmunocitoquímicas, aporta además información funcional sobre el material sujeto a estudio. Permite también la caracterización morfológica de materiales de forma directa, así como su composición mediante técnicas espectroscópicas asociadas [24].

3.2.4.1.7. Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)

La Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS) es una técnica analítica no destructiva empleada para determinar la composición elemental de una muestra. En este proceso, un haz de electrones de alta energía incide sobre la muestra, excitando los átomos y provocando la emisión de rayos X característicos. Estos rayos X poseen energías específicas para cada elemento presente en la muestra, lo que permite identificarlos y cuantificarlos. El análisis del espectro de energía de los rayos X emitidos proporciona información detallada sobre la composición química de la muestra, incluyendo la identificación de los elementos presentes y sus proporciones relativas. La EDS es una herramienta versátil utilizada en diversas áreas, como la ciencia de los materiales, la geología, la biología y la arqueología, para caracterizar la composición elemental de muestras sólidas, líquidas y gaseosas [25].

3.3. METODOLOGÍA

El proceso metodológico para la obtención de la celulosa fibrilada (CF), partiendo de la muestra determinada en el pre- tratamiento óptimo “Diseño Experto”, una vez definido el pretratamiento óptimo, la muestra fue sometida al procedimiento de hidrólisis ácida para la obtención de fibras de tamaño nano a las cuales posteriormente se le realizaron los análisis FTIR, SEM, AFM, TGA, DRX y EDS.

3.3.1. Hidrólisis ácida de celulosa fibrilada para la obtención de fibras de tamaño nano.

NCF se obtuvieron mediante un proceso de hidrólisis ácida, a partir de la celulosa blanqueada extraída del raquis del plátano. Para ello, se empleó H_2SO_4 al 64% m/m. El procedimiento descrito se representa esquemáticamente en el diagrama de bloque de la Figura 3.5.

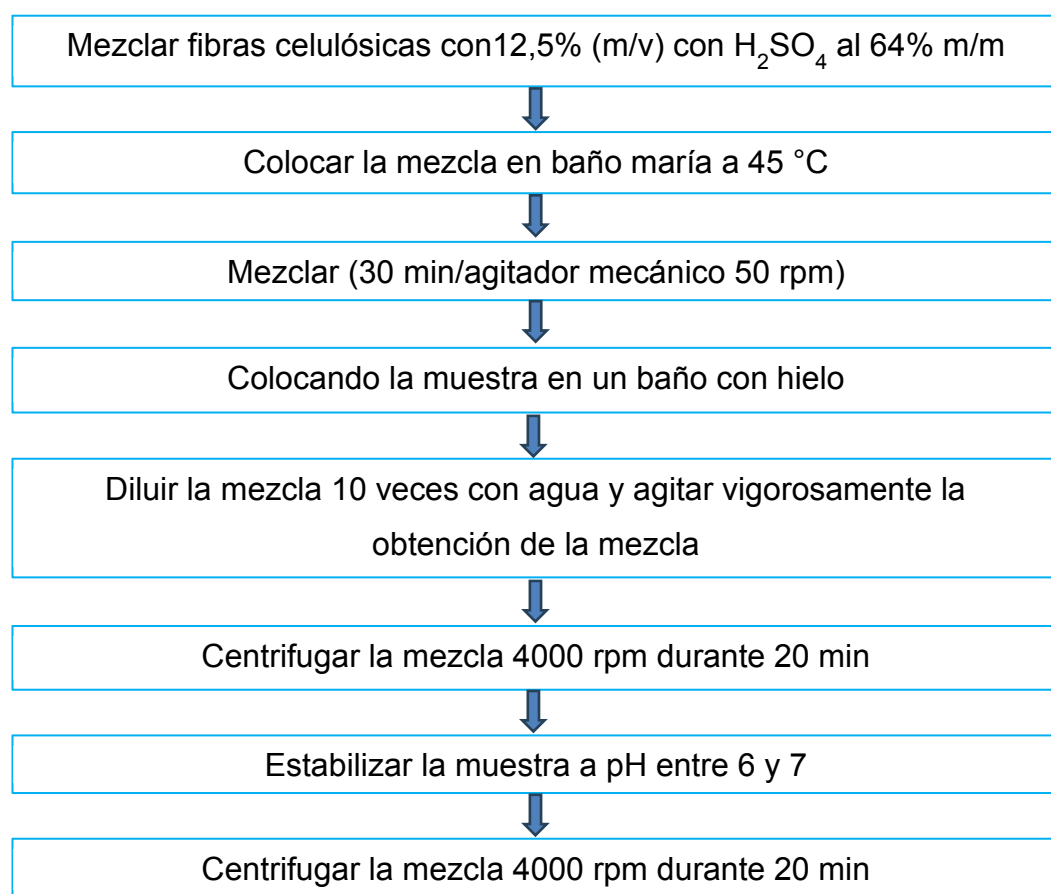


Figura 3.5. Modificación química a las fibras celulósicas de raquis de plátano empleando H_2SO_4 , para obtención de tamaño nano ^[56].

Procedimiento. Se llevaron a cabo los siguientes pasos:

Preparación de la mezcla: La pulpa de celulosa blanqueada, se mezcló con H_2SO_4 hasta alcanzar una relación sólido-líquido del 12,5% (m/v).

Hidrólisis ácida: La mezcla se incubó en un baño maría a 45°C durante 30 min, con agitación constante a 50 rpm mediante un agitador magnético.

Terminación de la hidrólisis: La reacción se detuvo colocando la muestra en un baño de hielo. Luego, la mezcla se diluyó 10 veces con agua y se agitó vigorosamente.

Separación de la pulpa hidrolizada: La mezcla diluida se centrifugó a 4000 rpm durante 20 min para precipitar la pulpa hidrolizada.

Lavado y neutralización: La pulpa hidrolizada se lavó dos veces con agua ultrapura para eliminar el ácido residual. Después, se continuó el lavado y filtrado con agua ultrapura hasta alcanzar un pH estable entre 6 y 7.

Obtención de las nanofibrillas: La celulosa fibrilada hidrolizada se centrifugó nuevamente a 4000 rpm. El sólido precipitado recolectado constituyó la fracción de nanofibrillas de celulosa (NCF), Capítulo 3 del apéndice.

3.3.2. Caracterización de los productos celulósicos de la deslignificación como fibras celulósicas (fibrilada-nanofibrilada) obtenida y caracterización de sus propiedades

La caracterización de la celulosa fibrilada (CF), nanocelulosa fibrilada (NCF) y evaluación de sus propiedades químicas por FTIR, morfológicas (SEM) / (TEM), cristalinidad (DRX), así como el análisis termogravimétrico (TEM) serán presentados a continuación:

3.3.2.1. Técnica de análisis espectroscópico de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Mediante esta técnica se identificaron las diferentes señales o vibraciones de estiramiento asimétricas y grupos funcionales para la celulosa fibrilada. Los espectros infrarrojos de las muestras se realizaron utilizando una espectroscopia FTIR, (espectrómetro Cary 630 FTIR, Agilent Technologies, Estados Unidos), equipo mostrado en

la Figura 3.6, con un módulo Smart iTR con reflectancia total atenuada (ATR) equipado con el software Microlab PC. La región de IR se estableció entre 4000 y 400 cm^{-1} a una resolución de 5 cm^{-1} .



Figura 3.6. Equipo empleado para medir el FTIR, (espectrómetro Cary 630 FTIR, Agilent Technologies, Estados Unidos).

3.3.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

Esta prueba se realizó con la finalidad de adquirir información en relación con la estructura cristalina de la muestra obtenida, utilizando un difractómetro (Ultima IV, Rigaku, Japón), Figura 3.7), con radiación Cu K-alfa operando a 25 kV y 40 mA. El examen se realizó con un perfil de escaneo de 2θ de pareja bloqueada en un intervalo de ángulo de 10 a 100°. La muestra se trituró hasta convertirla en polvo y se colocó en un soporte de muestra de instrumento especial. En otras palabras, para la determinación del índice de cristalinidad de la celulosa obtenida, se realizó el análisis de difracción de rayos X utilizando el equipo ubicado en el Departamento de Física de la USFQ, difractómetro de rayos (D8 ADVANCE, Bruker, Alemania), para lo cual se utilizaron las muestras liofilizadas previamente. Las mismas que se colocaron en un porta muestras para su posterior análisis. Se utilizó la ecuación descrita por Segal et al.1959 ^[29,30], para conocer el índice de cristalinidad de las muestras, (Ecuación 3.1). Mediante este análisis se determinó si la celulosa obtenida es cristalina o amorfa.

$$CI = 100 * \frac{I_{020} - I_{am}}{I_{020}} \quad (\text{Ec.3.1})$$

Donde:

I_{020} : es la intensidad máxima en un plano (020) (unidades arbitrarias) en el perfil DRX y,

I_{am} : es la intensidad mínima correspondiente a secciones amorfas



Figura 3.7. Equipo DRX, (D8 ADVANCE, Bruker, Alemania).

3.3.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se preparó una suspensión diluyendo aproximadamente 1 mg de la muestra sólida en 10 mL de etanol al 99,9%. La suspensión se sometió a ultrasonificación utilizando un procesador ultrasónico (GE505, Daigger, Estados Unidos) con una amplitud del 72% durante 1 min, en ciclos on/off de 10 s para asegurar una dispersión uniforme. Se tomaron unos cuantos granos de las muestras con una espátula y se colocaron sobre la superficie de una cinta de doble cara de carbono adherida al pin del SEM. La muestra se presionó suavemente para asegurar su adhesión y se removió el exceso con aire comprimido para evitar la contaminación de las lentes del microscopio. Posteriormente, la muestra fue recubierta con oro mediante pulverización catódica (sputter coating) para hacerla conductora. Las observaciones se realizaron en un microscopio electrónico de barrido (MIRA3, TESCAN, República Checa) operando entre 5 y 10 kV. El análisis semicuantitativo de su composición química se realizó en la cámara del SEM utilizando el detector de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) (X-Flash 6|30, Bruker, Alemania) de 123eV, Figura 3.8.



Figura 3.8. Equipo SEM, (MIRA3, TESCAN, República Checa).

3.3.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se preparó una suspensión diluyendo aproximadamente 1 mg de la muestra sólida en 10 mL de etanol al 99.9%. La suspensión se sometió a ultrasonicación utilizando un procesador ultrasónico (GE505, Daigger, Estados Unidos) con una amplitud del 72% durante 1 min, en ciclos on/off de 10 s para asegurar una dispersión uniforme. Posteriormente, se tomaron 5 μ L de la suspensión y se depositaron sobre una rejilla de cobre recubierta con carbono (rejilla F/C para TEM). Se realizó una tinción negativa con ácido fosfotúngstico (PTA) al 2% durante 10 s para mejorar el contraste. Las muestras fueron examinadas en un microscopio electrónico de transmisión (Tecnai G2 Spirit Twin, Thermo Fisher Scientific) operando a un voltaje de aceleración de 80 kV, Figura 3.9.



Figura 3.9. Equipo TEM, (GE505, Daigger, Estados Unidos).

Ambos análisis SEM y TEM se basaron en los protocolos estándar reportados [26, 27] así también para la caracterización morfológica de nanofibras de celulosa [28].

3.3.2.5. Análisis termogravimétrico

Se empleó el equipo (STA 8000, PerkinElmer, Estados Unidos) mostrado en la Figura 3.10, para ello se tomó 10 mg de la muestra de celulosa. La prueba se inicia calentando desde 25°C hasta alcanzar los 800°C a una velocidad de 5°C/min, utilizando un flujo de nitrógeno de 10 mL/min como gas portador.

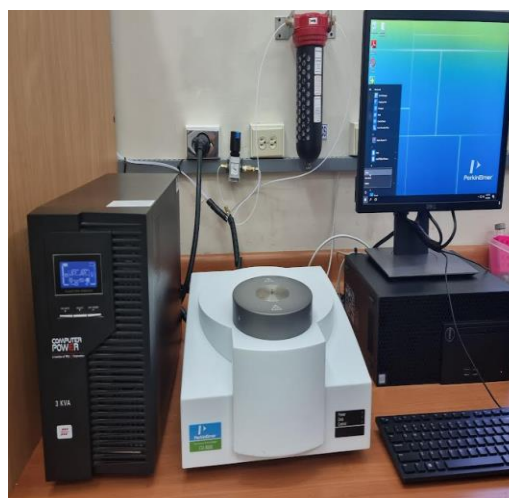


Figura 310. Equipo empleado para el análisis TGA, (STA 8000, PerkinElmer, Estados Unidos).

3.3.2.6. Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)

El análisis semicuantitativo de la composición química se realizó en la cámara del SEM utilizando el detector de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) de marca Bruker modelo X-Flash 6|30 con una resolución para manganeso K alfa ($MnK\alpha$) de 123 eV. Este detector permite identificar y cuantificar los elementos presentes en la muestra a partir de la energía de los rayos X característicos emitidos tras la excitación por el haz de electrones. El equipo empleado para el EDS es el mismo SEM, (Figura 3.7), lo que facilita la correlación entre la morfología y la composición elemental de la muestra.

3.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.4.1 Técnica de análisis espectroscópica de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR mostrados en la Figura 3.11 revelaron resultados similares a estudios previos en los que se caracterizó la cáscara de la mazorca de cacao [35], con diferencias en la intensidad de las señales, asociadas con las condiciones de los tratamientos químicos realizados y el origen geográfico de la muestra. El espectro mostró una banda ancha en 3338 cm⁻¹, atribuida al estiramiento de los grupos hidroxilo (-OH) característicos de los polisacáridos, principalmente celulosa y hemicelulosa. La banda ubicada en 1639 cm⁻¹ se asocia al agua adsorbida en la muestra [36]. La señal en 2901 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones de estiramiento C-H de grupos CH₂ y CH₃ tándas de la estructura de celulosa [37]. La señal en 1316 cm⁻¹ se atribuye a la flexión de enlaces C-H de los carbohidratos [38], cuya intensidad incrementa después de cada tratamiento químico debido al aumento en el contenido de celulosa. Finalmente, los espectros revelaron bandas en 1160 cm⁻¹, correspondiente al estiramiento asimétrico del enlace glicosídico C-O-C, y en 895 cm⁻¹, asociado a la deformación del enlace β-glicosídico o deformación del C-H anomérico, confirmando la presencia de estructuras de celulosa purificada en la muestra [39].

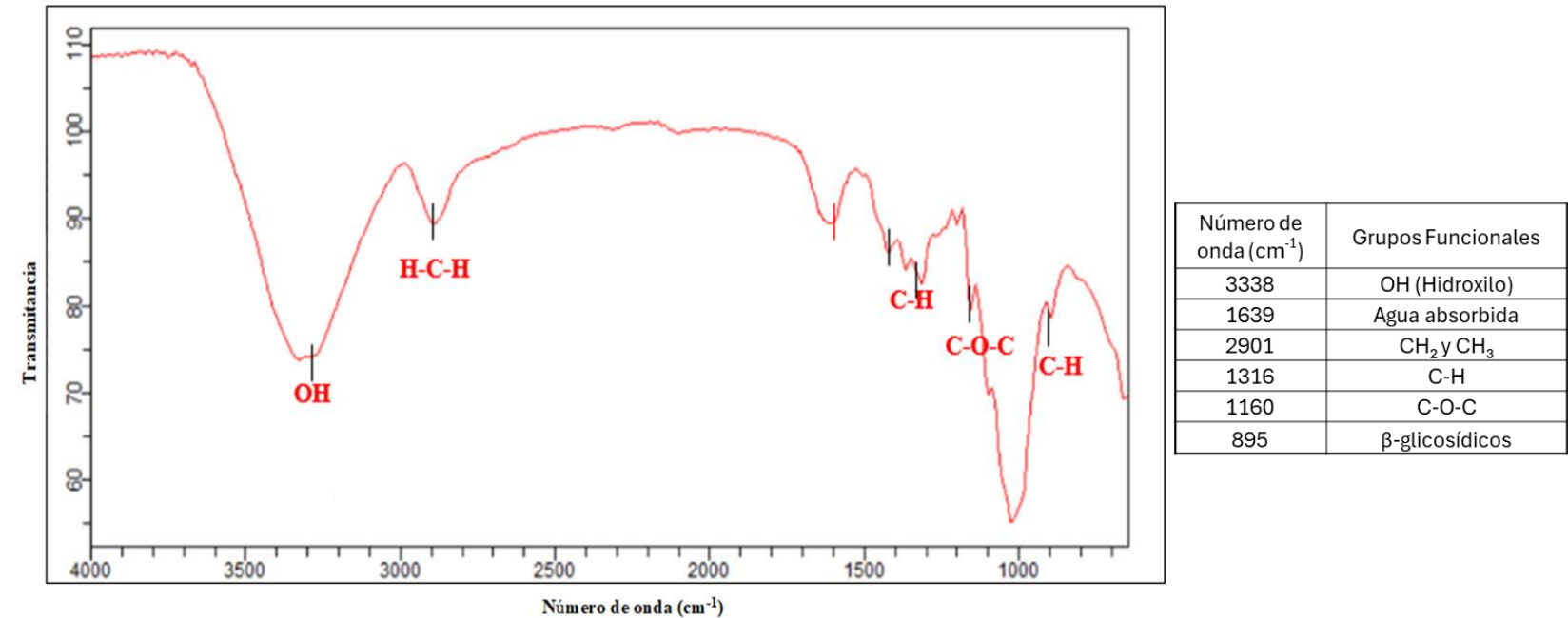


Figura 3.11. Espectro infrarrojo de CF obtenida bajo condiciones óptimas determinadas mediante metodología de superficie de respuesta.

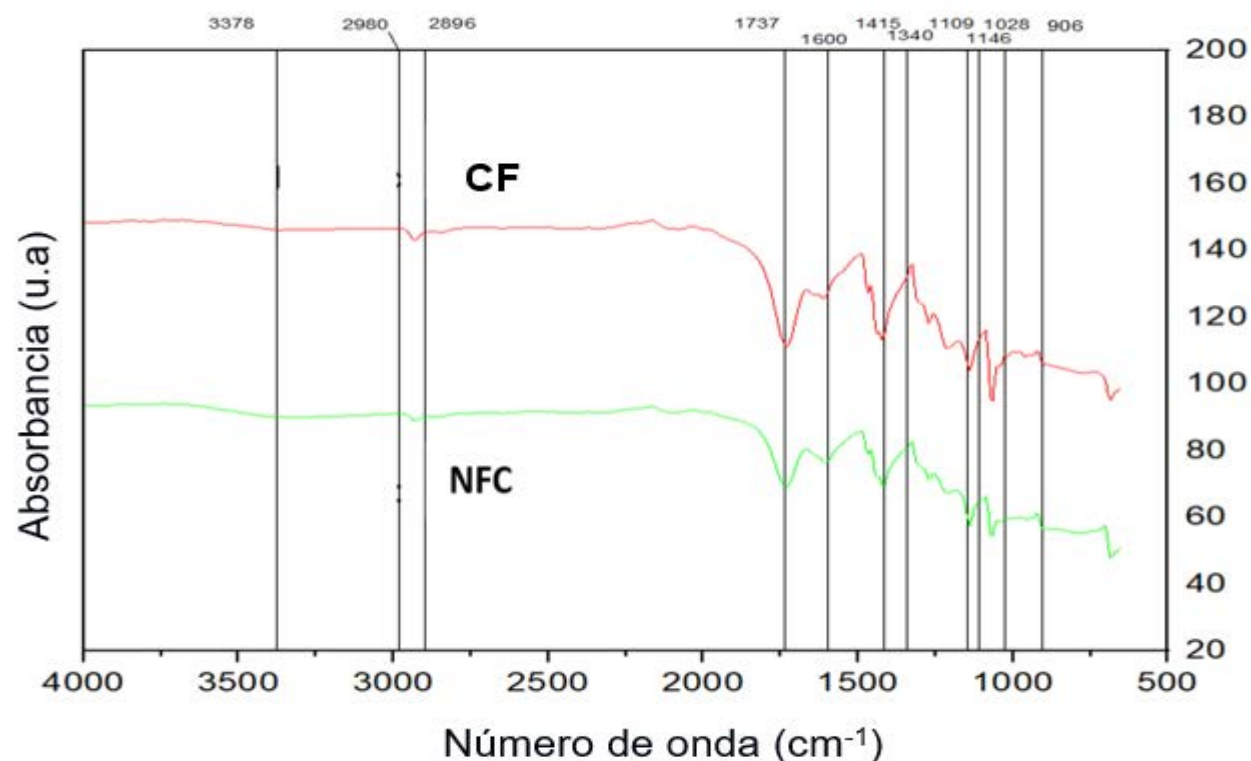


Figura 3.12. Espectros infrarrojos de la CF y NFC.

El espectro infrarrojo de las muestras CF y NFC (Figura 3.12) revela las bandas características de la celulosa y sus modificaciones estructurales. En el caso de la CF, se observa una banda intensa a 3378 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo. La región entre 2976 a 2783 cm^{-1} muestra las vibraciones características de los grupos CH_2 y CH_3 , con su correspondiente flexión a 1415 cm^{-1} . La banda a 1600 cm^{-1} se atribuye a la flexión de enlaces O-H del agua absorbida, evidenciando la fuerte interacción entre la celulosa y las moléculas de agua ^[49].

El espectro muestra además una serie de bandas características en la región de la huella dactilar: vibraciones de los grupos C-O y CH_2 a 1340 cm^{-1} , a banda a 1318 cm^{-1} corresponde a la vibración de flexión del enlace C-H, mientras que a 1199 cm^{-1} se observa la vibración de flexión (deformación en el plano) de los grupos C-O-H. La banda ubicada en 1109 cm^{-1} se atribuye al estiramiento asimétrico del enlace glicosídico C-O-C, que es característico del anillo de glucopiranos. Finalmente, la banda a 906 cm^{-1} se asocia con la deformación del enlace β -glucosídico, específicamente la flexión del C-H anomérico en este enlace ^[50].

Por su parte, el espectro de la NCF presenta algunas diferencias notables respecto a la CF. Se observa una menor intensidad de banda a 1440 cm^{-1} , correspondiente a la vibración del grupo CH_2 lo cual puede estar relacionado a múltiples factores como la cantidad de muestra, preparación, y modificaciones químicas superficiales indicativa de una menor cristalinidad en la vibración del grupo CH_2 . La banda a 2990 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de estiramiento C-H ^[51, 52], mientras que la banda a 1737 cm^{-1} corresponde a enlaces C=O de cetonas no conjugadas formados por la oxidación de grupos hidroxilo primarios durante la hidrólisis ácida y la degradación parcial de hemicelulosa ^[52, 53]. Adicionalmente, la presencia de una banda débil a 800 cm^{-1} , asignado al estiramiento de enlaces C-O-S ^[54], confirma la sulfonación exitosa durante la hidrólisis con H_2SO_4 , donde el ligero desplazamiento de la banda (típicamente $810\text{-}790\text{ cm}^{-1}$) se atribuye a las interacciones específicas entre los grupos sulfato y la estructura de la celulosa.

3.4.2 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 3.13, se muestran los DXR, empleados para investigar la cristalinidad de las muestras CF y NCF.

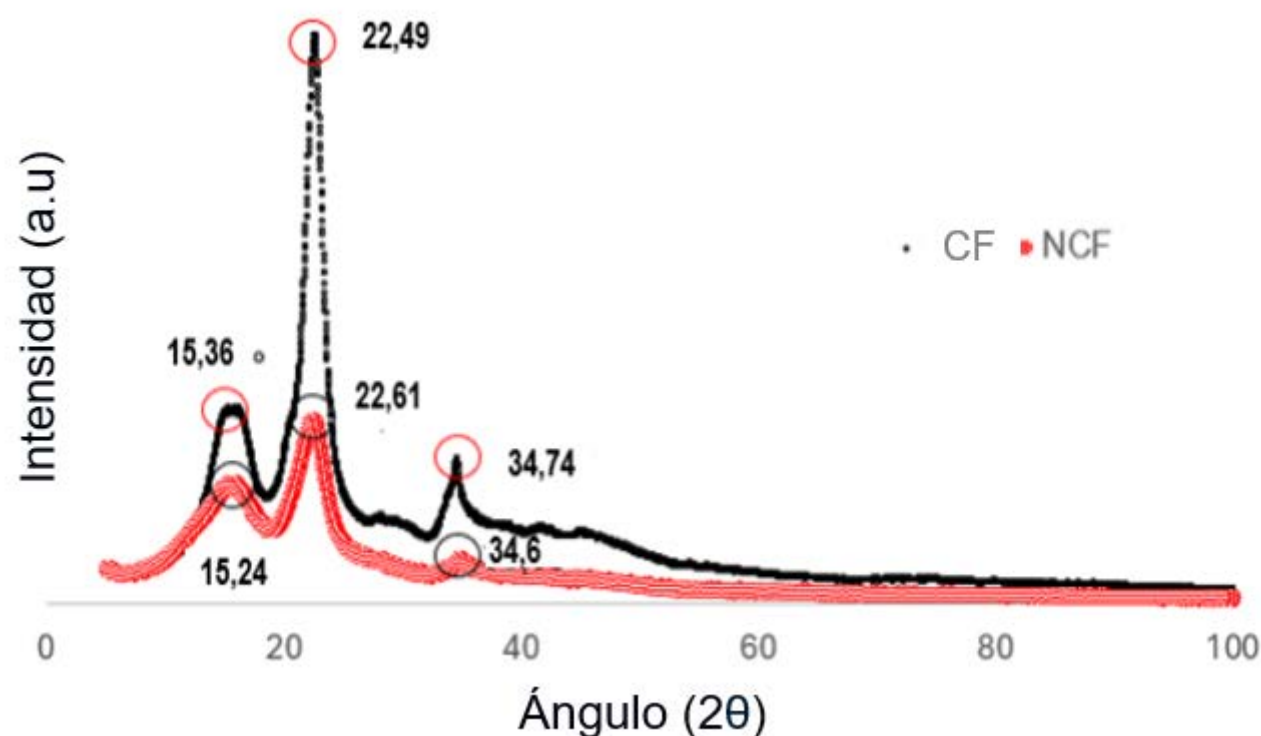


Figura 3.13. Difractogramas DRX de muestras CF y NCF

Tabla 3.1. Espectro DRX de la CF y NCF

Muestra	CF				NCF			
Planos cristalográficos	110	200	004	I_{am}	110	200	004	I_{am}
Angulo (2θ)	$15,4^\circ \pm 1,2^\circ$	$22,5^\circ \pm 0,8^\circ$	$34,7^\circ \pm 1,8^\circ$	$12,7^\circ \pm 2,1^\circ$	$15,2^\circ \pm 1,2$	$22,6^\circ \pm 0,8$	$41,6^\circ \pm 1,8$	$18,8^\circ \pm 2,1$
Intensidad (a.u)	$34,4^\circ \pm 1,8^\circ$	$52,2^\circ \pm 0,8^\circ$	$12,7 \pm 2,1^\circ$	$20,8 \pm 2,1^\circ$	$55,8^\circ \pm 1,9$	$161,8^\circ \pm 0,9$	$169,1^\circ \pm 2,3$	$29,9^\circ \pm 2,1$
Índice de cristalinidad (%)	$60,1 \pm 2,9$				$81,5 \pm 2,9$			

El análisis del DRX de la muestra de CF (Figura 3.11) reveló la presencia de celulosa tipo I, evidenciada por las bandas características en $2\theta \approx (15,36^\circ, 22,49^\circ \text{ y } 34,74^\circ)$, correspondientes a los planos cristalográficos (110), (200) y (004), respectivamente ^[27]. La banda de $15,36^\circ$ es típico de CF y representa la estructura cristalina de celulosa tipo I, la banda principal de $22,49^\circ$ es característico de la distancia entre las cadenas de glucano, mientras que la banda de $34,74^\circ$ refleja el ordenamiento longitudinal de las cadenas. La celulosa I se compone de dos alomorfos, $I\alpha$ e $I\beta$, cuyas proporciones relativas influyen significativamente en las propiedades físicas del material. En el caso de la celulosa obtenida, el índice de cristalinidad (IC) calculado fue del $60.1 \pm 2,9\%$. Este valor sugiere un nivel de cristalinidad moderada, es decir aproximadamente 60% del material tiene una estructura ordenada y cristalina, lo cual va a impactar en propiedades como la flexibilidad, la capacidad de absorción de agua y la reactividad química.

Es importante destacar que el IC puede variar dependiendo del método de extracción y las condiciones de procesamiento de la celulosa. La Figura 3.13 muestra que se tiene un ángulo de dispersión de $34,7 \pm 1,8^\circ$, lo que podría indicar una distribución de tamaños de las fibrillas relativamente amplia ^[31]. La Tabla 3.1, también presenta valores de celulosa para diferentes ángulos de dispersión, lo que sugiere que las propiedades del material pueden ser moduladas controlando este parámetro durante el proceso de producción. ^[32]. Los resultados, obtenidos mediante el método de altura de banda, son comparables a los reportados en otro estudio para celulosa hidrolizada con DEPs ^[33]. No obstante, es fundamental considerar las diferencias metodológicas al comparar valores de IC entre estudios. En otras palabras, el análisis de difracción de rayos X (DRX) muestra la banda más alto característico en $22,50^\circ$ de 2θ , correspondiente al plano de difracción (020) de la celulosa, confirmando la estructura semicristalina de las fibras obtenidas, para un IC de 60,1%, este valor es similar al reportado para el raquis de palma africana ^[34]. Lo

que significa que las fibras tienen una proporción significativa de regiones cristalinas ordenadas, lo que les confiere propiedades mecánicas de resistencia y de rigidez. En otras palabras, la presencia de la banda de difracción (020) y el índice de cristalinidad moderado, indican que las fibras conservan la estructura cristalina natural de la celulosa, crucial para mantener propiedades como la resistencia a la tracción y la estabilidad térmica.

El mayor índice de cristalinidad observado en la NCF (81,5%) en comparación con la CF (60,1%) es un resultado directo del tratamiento con ácido sulfúrico (H_2SO_4). Este proceso de hidrólisis ácida actúa selectivamente sobre la estructura de la celulosa, donde el ácido penetra y degrada preferentemente las regiones amorfas o desordenadas del material, mientras que las regiones cristalinas, debido a su estructura más ordenada y compacta, son más resistentes al ataque ácido ^[15, 31]. Como resultado, los enlaces glucosídicos en las zonas desordenadas se rompen, reduciendo el tamaño de las partículas, pero manteniendo intactas las regiones cristalinas ^[8]. Esta selectividad del proceso se evidencia claramente en los datos de difracción de rayos X ^[29], donde la NCF muestra una mayor intensidad en todos sus picos cristalinos, particularmente notable en el pico principal a $22,61^\circ$ (161,823 CPS comparado con 52,234 CPS en CF), así como una mejor relación señal/ruido y una mayor definición de los picos cristalinos. El resultado final es una estructura con partículas más pequeñas, pero con una mayor proporción de regiones cristalinas, mayor área superficial, mejor homogeneidad estructural y, consecuentemente, mejores propiedades térmicas y mecánicas debido a su estructura más ordenada y cristalina ^[14, 45].

3.4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los pretratamientos alcalinos y de blanqueo permitieron la deslignificación y la desfibrilación de estructuras de celulosa en fibras individuales ^[40]. La Figura 3.14 revela varias estructuras de fibras individuales, con un diámetro promedio inicial de $7,9 \pm 3,3 \mu\text{m}$ y áreas menos aglomeradas. Este proceso elimina las regiones amorfas de las cadenas de celulosa y reduce el tamaño de partícula. Estos valores son comparables con los diámetros de MCC obtenidos de fibras de kapok reportados por estudios recientes ^[41], y menores que los diámetros observados en fibras aisladas de Jamaica ^[42] y mazorca de maíz ^[43], que presentaron 48,28 y 89 μm respectivamente.

Es importante destacar que el proceso de obtención de CF es gradual y puede generar poblaciones con diferentes grados de fibrilación. La reducción observada en el diámetro de $82,1 \pm 2,5 \mu\text{m}$ a $7,3 \pm 3,3 \mu\text{m}$ evidencia un efecto de desfibrilación efectivo, con características morfológicas típicas de MFC que las diferencian de fibras simples. Según la literatura, las nanofibras de celulosa (CNF) típicamente presentan diámetros entre 3-100 nm y longitudes

de varias micras. Sin embargo, debido a las limitaciones del equipo SEM utilizado, no fue posible caracterizar con precisión las dimensiones individuales de las nanofibras para realizar una comparación directa con estos valores reportados. Además, los diámetros observados podrían representar una población específica dentro de una distribución más amplia [44].

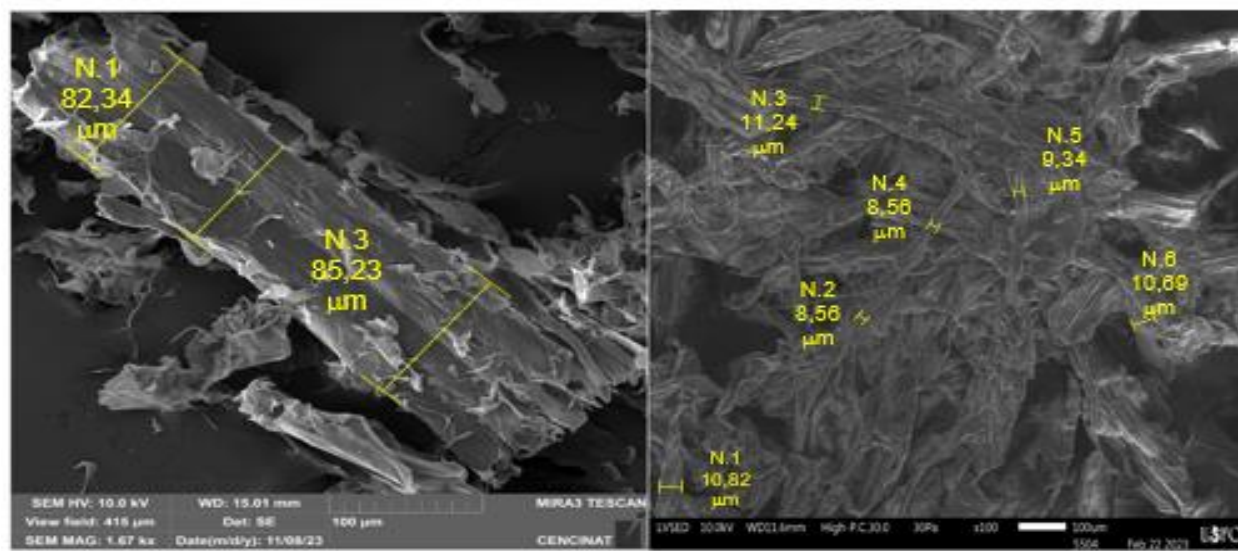


Figura 3.14. Morfología de la CF obtenida de raquis de plátano (*Musa paradisiaca*) en condiciones óptimas, posterior a la deslignificación con DEPs. a) Estructura inicial de la fibra, b) Red fibrilar interconectada evidenciando fibrilación parcial y reducción dimensional.

En la Figura 3.14, se observa que la morfología sugiere que el proceso de deslignificación con DEPs fue efectivo, resultando en fibras celulósicas bien individualizadas sin residuos significativos de lignina en su superficie. Esta observación es consistente con un proceso de deslignificación exitoso [44, 47].

3.4.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM) y análisis DES de la CF y NCF

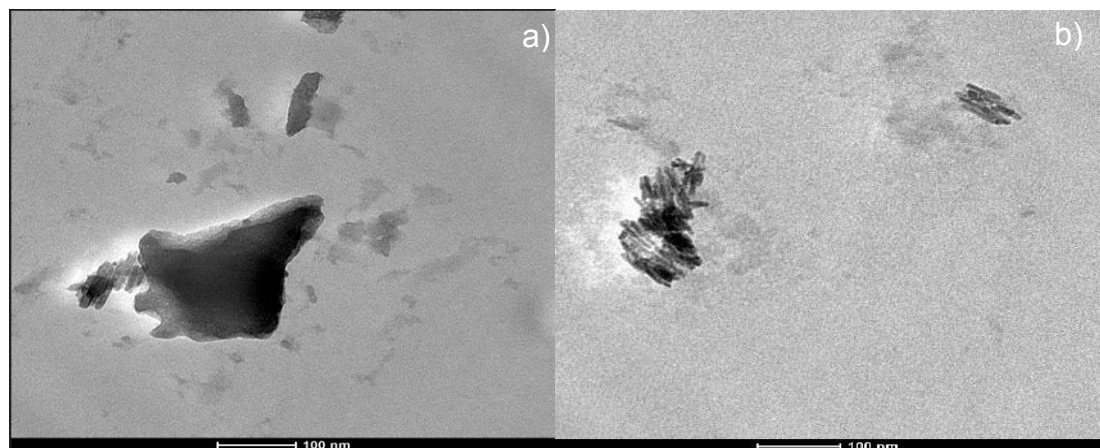


Figura 3.15. Caracterización morfológica y composicional de (a) CF con análisis elemental (b) NCF con análisis elemental.

Las imágenes mediante TEM en la Figura 3.15 (a) revelan características estructurales importantes de la CF con una estructura central más grande y densa (escala micrométrica) así también tiene fragmentos más pequeños dispersos alrededor ($14,3 \pm 2,1$ nm). La Figura 3.15 (b) muestra una red de fibras interconectadas con morfología predominantemente nanométrica, donde se aprecian estructuras fibrilares alargadas orientadas y organizadas con un diámetro promedio de $13,5 \pm 2,1$ nm de diámetro y una longitud de $75,0 \pm 10,6$ nm. Estos resultados son comparables con los reportados para NCF obtenida de cáscaras de plátano (diámetros entre 10,9 y 22,6 nm) ^[24]. La morfología observada también guarda similitud con los resultados obtenidos para NCF de residuos de bambú (30 a 60 nm) ^[26] y por investigaciones para fibras de bagazo de caña (20 a 55 nm) ^[25], lo que sugiere que el comportamiento de fibrilación es consistente entre diferentes fuentes de biomasa lignocelulósica cuando se someten a procesos similares de extracción y desfibrilación.

La disposición tridimensional de la red fibrilar y la heterogeneidad en los tamaños observados son características típicas de los procesos de fibrilación mecánica, donde el grado de desfibrilado puede variar según las condiciones locales del tratamiento. Esta variabilidad en las dimensiones es consistente con lo reportado en la literatura para otras fuentes de biomasa lignocelulósica sometidas a procesos similares de extracción y desfibrilación.

El análisis DES, confirma la composición elemental esperada para materiales celulósicos, principalmente carbono y oxígeno, con trazas de cloro provenientes del proceso de blanqueamiento. La presencia residual de cloro y sodio es un fenómeno común en materiales sometidos a procesos de blanqueamiento con compuestos clorados, como también han reportado diversos autores ^[44,45, 46], Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Análisis DES de la CF y NCF obtenida a partir del raquis de plátano.

CF			NCF		
Elemento	keV	Intensidad (cps/eV)	Elemento	keV	Intensidad (cps/eV)
Cl	2,6	42	Cl	2,6	85
O	0,5	67	O	0,5	52,5
Na	1,1	97	Na	1,1	72
C	0,15	41,5	C	0,15	88

3.4.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

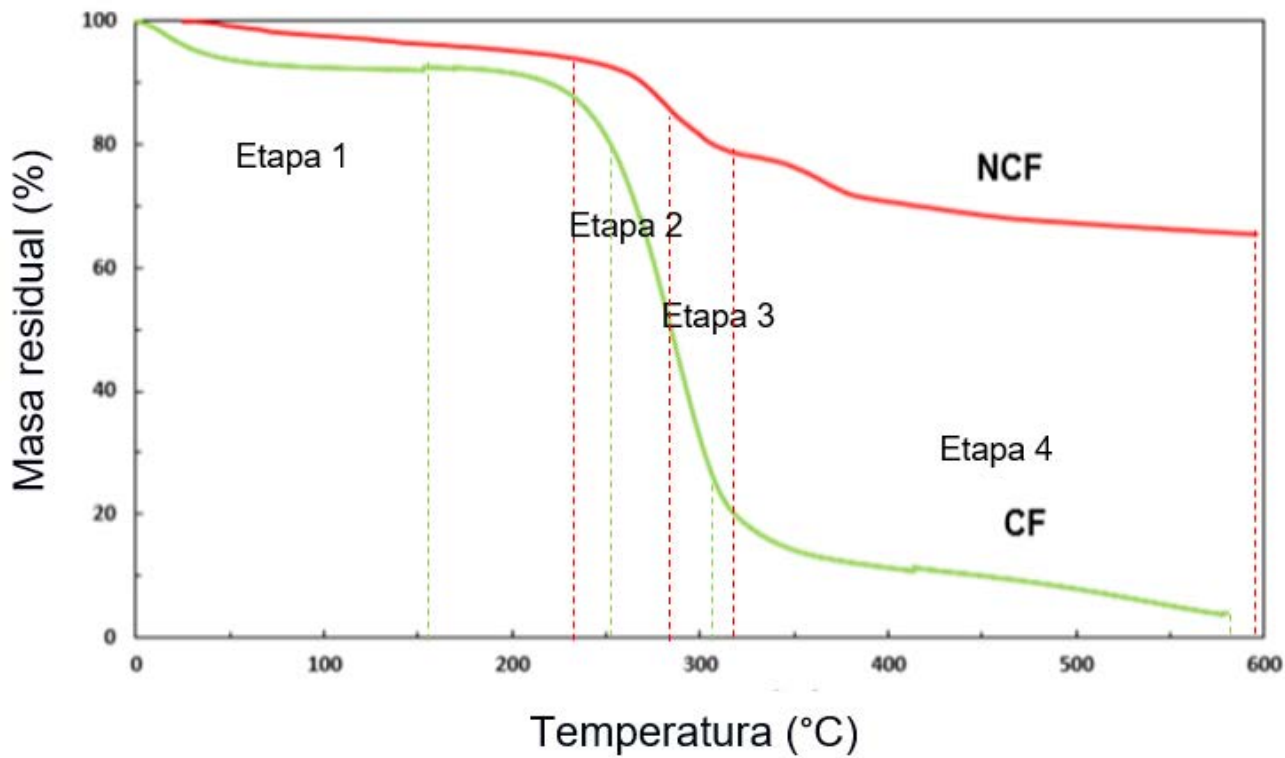


Figura 3.16. Comportamiento del análisis termogravimétrico de la CF y NCF obtenida a partir del raquis de plátano.

El análisis termogravimétrico de las muestras de nanocelulosa fibrilada (NCF) y celulosa fibrilada (CF) revela patrones distintivos de degradación térmica (Figura 3.16 y Tabla 3.3). En ambas muestras se observa una pérdida inicial de masa por debajo de 100°C, atribuible a la evaporación de agua superficial y absorbida. Entre 100 a 150°C se evidencia una ligera pérdida de masa correspondiente a la degradación de compuestos volátiles de bajo peso molecular.

La NCF (curva roja) muestra una mayor estabilidad térmica, con su principal etapa de descomposición entre 290 a 325°C, característica atribuida al efecto del tratamiento ácido sobre las cadenas glucosídicas ^[25]. Posteriormente, entre 325 a 600°C, se observa una degradación gradual asociada a la ruptura de enlaces carbono-carbono a altas temperaturas, manteniendo aproximadamente un 65% de masa residual a 600°C.

Por su parte, la CF (curva verde) exhibe una descomposición más pronunciada a temperaturas inferiores, específicamente entre 200 a 250°C, con una pérdida de masa aproximada del 52%, relacionada con la degradación de zonas amorfas sulfatadas. La muestra continúa degradándose hasta alcanzar un residuo cercano al 5% a 600°C, evidenciando una menor estabilidad térmica en comparación con la NCF. Esta diferencia significativa en los perfiles de degradación térmica y en el porcentaje de residuo final demuestra cómo la estructura y el proceso de obtención influyen directamente en la estabilidad térmica de ambos materiales.

Tabla 3.3. Parámetros característicos del análisis de TGA de la NCF obtenida a partir del raquis de plátano.

CF

Temperatura (°C)	% Peso	Peso perdido (%)	Etapas
9,13	92,99		-
152,38	92,06	0,93	Etapas I
256,88	76,60	15,46	Etapas II
309,70	24,03	52,57	Etapas III
579,45	4,00	20,03	Etapas IV

NCF

Temperatura (°C)	% Peso	Peso perdido (%)	Etapas
36,66	130,96		-
223,33	94,51	36,45	Etapas I
275,83	88,43	6,09	Etapas II
322,50	78,40	10,03	Etapas III
596,66	65,45	12,95	Etapas IV

3.5. CONCLUSIONES

La caracterización de los productos celulósicos ha confirmado la obtención exitosa de estructuras micro y nanométricas con propiedades bien definidas. El análisis DRX reveló un incremento significativo en la cristalinidad, pasando de 60,1% en CF a 81,5% en NCF. La espectroscopía FTIR identificó las bandas características de la celulosa y sus modificaciones estructurales, incluyendo los grupos hidroxilo (3378 cm^{-1}), enlaces C-H (2901 cm^{-1}), y el par de bandas carboxilato ($1600/1415\text{ cm}^{-1}$). La aparición de la banda a 800 cm^{-1} en NCF confirma la sulfonación exitosa durante la hidrólisis ácida, mientras que los cambios en las intensidades relativas evidencian las modificaciones estructurales. La caracterización morfológica demostró una reducción dimensional progresiva: desde fibras iniciales de $82,1 \pm 2,5\text{ }\mu\text{m}$ hasta CF de $7,3 \pm 3,3\text{ }\mu\text{m}$, y finalmente NCF con diámetros de $13,5 \pm 2,1\text{ nm}$ y longitudes de $75,0 \pm 10,6\text{ nm}$. Esta reducción dimensional confirma la efectividad del proceso de desfibrilación y nanofibrilación. El análisis termogravimétrico reveló una mayor estabilidad térmica en NCF, con su principal degradación entre $290\text{-}325^{\circ}\text{C}$ y manteniendo 65,0% de masa residual a 600°C , en comparación con CF que mostró degradación principal entre $200\text{-}250^{\circ}\text{C}$ y solo 5,0% de residuo a 600°C . Esta diferencia en estabilidad térmica se atribuye a la mayor cristalinidad y mejor organización estructural de NCF. La composición elemental por EDS confirmó la presencia mayoritaria de carbono y oxígeno, con trazas de cloro provenientes del proceso de blanqueamiento, validando la pureza del material obtenido y la efectividad de los tratamientos de purificación.

Las características estructurales, morfológicas y térmicas de los materiales obtenidos son comparables con los reportados en la literatura para nanocelulosa derivada de otras fuentes de biomasa.

Estas conclusiones demuestran que se logró exitosamente la obtención y caracterización de materiales celulósicos micro y nanométricos con propiedades bien definidas a partir del raquis de plátano, representando una valorización efectiva de este residuo agroindustrial.

3.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3941-3994. DOI: [doi:/10.1039/C0CS00108B](https://doi.org/10.1039/C0CS00108B)
2. Varshney, V. K., & Naithani, S. (2011). Chemical functionalization of cellulose derived from nonconventional sources. Cellulose Fibers: Bio-and nano-polymer composites: *Green chemistry and technology*, 43-60. [doi:10.1007/978-3-642-17370-7_2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-17370-7_2)
3. Kumar, R., & Wyman, C. E. (2010). Key features of pretreated lignocelluloses biomass solids and their impact on hydrolysis. *Bioalcohol Production*, 73-121. doi:10.1533/9781845699611.1.73
4. Turbak, A. F., Snyder, F. W., & Sandberg, K. R. (1982). Microfibrillated cellulose (U.S. Patent Nos. 4,341,807; 4,374,702; 4,378,381; 4,452,721; 4,464,287; 4,483,743; 4,487,634; 4,500,546). U.S. Patent and Trademark Office.
5. Nechyporchuk, O., Belgacem, M. N., & Bras, J. (2016). Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products*, 93, 2-25. [doi:10.1016/j.indcrop.2016.02.016](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016)
6. Habibi, Y. (2014). Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. *Chemical Society Reviews*, 43(5), 1519-1542. doi:10.1039/C3CS60204D
7. Galeana, O. A. (2017). Aislamiento de nanofibrillas de celulosa a partir de residuos sólidos orgánicos agrícolas para la producción de biomateriales que puedan sustituir a las fibras sintéticas [Tesis doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México]. Repositorio UNAM.
8. Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., & Dorris, A. (2011). Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(24), 5438-5466. [doi:10.1002/anie.201001273](https://doi.org/10.1002/anie.201001273)
9. Saldarriaga, J., Zuluaga, R., López, C. Á., & Rojo, P. G. (2007). Caracterización de polisacaridos naturales obtenidos a partir de fuentes colombianas. *Investigaciones Aplicadas*, 1(2), 6-12.
10. Brito, B. S., Pereira, F. V., Putaux, J. L., & Jean, B. (2012). Preparation, morphology and structure of cellulose nanocrystals from bamboo fibers. *Cellulose*, 19, 1527-1536. [doi:10.1007/s10570-012-9738-](https://doi.org/10.1007/s10570-012-9738-)
11. Ferrer Carrera, A. (2013). Aprovechamiento integral del residuo de la industria del aceite de palma (EFB). Obtención de derivados de las hemicelulosas, pastas celulósicas y celulosa nanofibrilar.

12. Li, P., Sirviö, J. A., Haapala, A., & Lämätäinen, H. (2017). Cellulose nanofibrils from nonderivatizing urea-based deep eutectic solvent pretreatments. *ACS applied materials & interfaces*, 9(3), 2846-2855. doi:10.1021/acsami.6b13625
13. Wang, X., Valiev, R. R., Ohulchanskyy, T. Y., Ågren, H., Yang, C., & Chen, G. (2017). Dye-sensitized lanthanide-doped upconversion nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, 46(14), 4150-4167
14. Thomas, B., Raj, M. C., Joy, J., Moores, A., Drisko, G. L., & Sanchez, C. (2018). Nanocellulose, a versatile green platform: from biosources to materials and their applications. *Chemical reviews*, 118(24), 11575-11625.
15. Habibi, Y., Lucia, L. A., & Rojas, O. J. (2010). Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical reviews*, 110(6), 3479-3500. doi:10.1021/cr900339w
16. Paz Ramírez, G. (2015). Contribución a la caracterización de catalizadores básicos del tipo VMgO y VZrO mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para deshidrogenación oxidativa de propano.
17. Smith, B. C. (2011). *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. CRC press
18. Griffiths, P. R. (1983). Fourier transform infrared spectrometry. *Science*, 222(4621), 297-302
19. Stuart, B. H. (2004). *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons
20. Silverstein, R. M., & Bassler, G. C. (1962). Spectrometric identification of organic compounds. *Journal of Chemical Education*, 39(11), 546
21. Cullity, B. D., & Smoluchowski, R. (1957). Elements of X-ray Diffraction. *Physics Today*, 10(3), 50-50. doi:10.1063/1.3060306
22. Renau-Piqueras, J., & Faura, M. (1994). Principios básicos del microscopio electrónico de barrido
23. Widmann, G. (2001). Información TA: Interpretación de curvas TGA. *User Com*, 1, 1-20
24. Williams, D. B., & Carter, C. B. (1997). Transmission electron microscopy: a textbook for materials science. *Micron*, 28(1), 75-75
25. Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer
26. Pelissari, F. M., Sobral, P. J. D. A., & Menegalli, F. C. (2014). Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. *Cellulose*, 21, 417-432. doi:10.1007/s10570-013-0138-6
27. Tibolla, H., Pelissari, F. M., Martins, J. T., Vicente, A. A., & Menegalli, F. C. (2018). Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and mechanical treatments: characterization and cytotoxicity assessment. *Food hydrocolloids*, 75, 192-201. doi:10.1016/j.foodhyd.2017.08.027Get rights and content

28. Kumari, S., Surah, S. S., Rai, B., Kumar, R., Sirohi, S., & Kumar, G. (2019). A simple approach for the isolation of cellulose nanofibers from banana fibers. *Materials Research Express*, 6(10), 105601. [doi:10.1088/2053-1591/ab3511](https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3511)
29. Segal, L. G. J. M. A., Creely, J. J., Martin Jr, A. E., & Conrad, C. M. (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile research journal*, 29(10), 786-794
30. Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2014). Elements of X-ray diffraction 3rd ed
31. Akinjokun, A. I., Petrik, L. F., Ogunfowokan, A. O., Ajao, J., & Ojumu, T. V. (2021). Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from cocoa pod husk (CPH) biomass wastes. *Heliyon*, 7(4). 29. Lim, W
32. Adjin-Tetteh, M., Asiedu, N., Dodoo-Arhin, D., Karam, A., & Amaniampong, P. N. (2018). Thermochemical conversion and characterization of cocoa pod husks a potential agricultural waste from Ghana. *Industrial Crops and Products*, 119, 304-312. [doi:10.1016/j.indcrop.2018.02.060](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.02.060)
33. Zhang, Q., Benoit, M., Vigier, K. D. O., Barrault, J., & Jérôme, F. (2012). Green and inexpensive choline-derived solvents for cellulose decrystallization. *Chemistry—A European Journal*, 4(18), 1043-1046. [doi:10.1002/chem.201103271](https://doi.org/10.1002/chem.201103271)
34. Kumneadklang, S., Sompong, O., & Larpkittaworn, S. (2019). Characterization of cellulose fiber isolated from oil palm frond biomass. *Materials Today: Proceedings*, 17, 1995-2001
35. Huamani-Palomino, R. G., Oliveira, G., Kock, F. V. C., Venâncio, T., & Córdova, B. M. (2023). Structural elucidation of pectin extracted from cocoa pod husk (*Theobroma Cacao* L.): Evaluation of the degree of esterification using FT-IR and ¹H NMR. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-15. [doi:10.1007/s13399-023-04082-3](https://doi.org/10.1007/s13399-023-04082-3)
36. Ciolacu, D., Ciolacu, F., & Popa, V. I. (2011). Amorphous cellulose—structure and characterization. *Cellulose chemistry and technology*, 45(1), 13
37. Díaz-Oviedo, A. F., Ramón-Valencia, B. A., & Moreno-Contreras, G. G. (2022). Caracterización físico-química de la cáscara de mazorca de cacao como posible uso en la elaboración de tableros aglomerados. *Revista de investigación, Desarrollo e innovación*, 12(1), 97-106. [doi:10.19053/20278306.v12.n1.2022.14211](https://doi.org/10.19053/20278306.v12.n1.2022.14211)
38. Contreras, H. J., Trujillo, H. A., Arias, G., Pérez, J. L., & Delgado, E. (2010). Espectroscopia ATR-FTIR de celulosa: Aspecto instrumental y tratamiento matemático de espectros. *e-Gnosis*, 8

39. Fan, M., Dai, D., & Huang, B. (2012). Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres. *Fourier transform-materials analysis*, 3, 45-68
40. Sartika, D., Syamsu, K., Warsiki, E., & Fahma, F. (2020). Isolation of microfiber cellulose from kapok fiber (Ceiba pentandra) by using chemical-hydrothermal treatment. *Ecol Environ Conserv*, 26(2), 654-662
41. Reddy, N., & Yang, Y. (2005). Structure and properties of high quality natural cellulose fibers from cornstalks. *Polymer*, 46(15), 5494-5500
42. Maleque, M. A., Belal, F. Y., & Sapuan, S. M. (2007). Mechanical properties study of pseudo-stem banana fiber reinforced epoxy composite. *The Arabian journal for science and engineering*, 32(2B), 359-364
43. Trache D. (2018). Nanocellulose as a promising sustainable material for biomedical applications. *AIMS Mater. Sci.* 5, 201–205. [doi: 10.3934/materci.2018.2.201](https://doi.org/10.3934/materci.2018.2.201)
44. Kumar, R., Kumari, S., Surah, S. S., Rai, B., Kumar, R., Sirohi, S., & Kumar, G. (2019). A simple approach for the isolation of cellulose nanofibers from banana fibers. *Materials Research Express*, 6(10), 105601. [doi:10.1088/2053-1591/ab3511](https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3511)
45. Yi, T., Mo, Q., Pan, D., Liu, Y., Huang, L., Xu, H., & Song, H. (2020). From Cellulose to Cellulose Nanofibrils—A Comprehensive Review of the Preparation and Modification of Cellulose Nanofibrils. *Materials*, 13(5062). [doi:10.3390/ma13225062](https://doi.org/10.3390/ma13225062)
46. Baksi, A., Cocke, D. L., Gomes, A., Gossage, J., Riggs, M., Beall, G., & McWhinney, H. (2016). Characterization of Copper-Manganese-Aluminummagnesium Mixed Oxyhydroxide and Oxide Catalysts for Redox Reactions. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2016*, 151-158
47. Guimaraes, J. L., Frollini, E., Da Silva, C. G., Wypych, F., & Satyanarayana, K. G. (2009). Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. *Industrial Crops and Products*, 30(3), 407-415. doi.org/10.1016/j.indcrop.2009.07.013
48. Jordan, J. H., Easson, M. W., Dien, B., Thompson, S., & Condon, B. D. (2019). Extraction and characterization of nanocellulose crystals from cotton gin motes and cotton gin waste. *Cellulose*, 26, 5959-5979. [doi:10.1007/s10570-019-02533-7](https://doi.org/10.1007/s10570-019-02533-7)
49. Coates, J. (2000). Interpretation of infrared spectra, a practical approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 10815-10837
50. Zara, J., Yegres, F., Vargas, N., & Cubillan, L. (2017). Empleo de la Espectroscopia Infrarroja (FT-IR-ATR) como herramienta para la Caracterización del bagazo de caña proveniente de la Sierra Falconiana. *Química Viva*, 16

51. Lu, P., & Hsieh, Y. L. (2010). Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres, and network. *Carbohydrate polymers*, 82, 329-336
52. Asfanas'ev, N., Prokshin, G. F., & Lichutina, T. F. (2007). Effect of residual lignin on the supramolecular structure of sulfate hardwood cellulose: a Fourier IR study. *Macromolecules*
53. Morán, J., Vera, A., Cyras, V. P., & Vázquez, A. (2008). Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose* 15, 149-159
54. Chaidedgumjorn, A., Toyoda, H., Woo, E. R., Lee, K. B., Kim, Y. S., Toida, T., & Imanari, T. (2002). Effect of (1→3)- and (1→4)-linkages of fully sulfated polysaccharides on their anticoagulant activity. *Carbohydrate Research*, 337(10), 925-933.
55. Dai, H., Ou, S., & Huang, Y. (2018). Utilization of pineapple peel for production of nanocellulose and film application. *Cellulose*, 25, 1743-1756
56. Rajan, K., Djioleu, A., Kandhola, G., Labbé, N., Sakon, J., Carrier, D. J., & Kim, J. W. (2020). Investigating the effects of hemicellulose pre-extraction on the production and characterization of loblolly pine nanocellulose. *Cellulose*, 27(7), 3693-3706.

CAPÍTULO IV. CARBOXIMETILACIÓN

En este capítulo, se describe la modificación química de la celulosa y nanocelulosa (Figura 4.1), extraída del raquis del plátano. Mediante la carboximetilación, cuyo objetivo es:

“MODIFICAR QUÍMICAMENTE LOS PRODUCTOS CELULÓSICOS DE LA DES LIGNIFICACIÓN COMO FIBRAS CELULOSICAS FIBRILADA, PARA LA OBTENCION DE CARBOXILMETILNACELULOSA (CMNC), PARA SU APLICACIÓN EN RECUPERACIÓN MEJORADA DE HIDROCARBUROS (RMH)”.

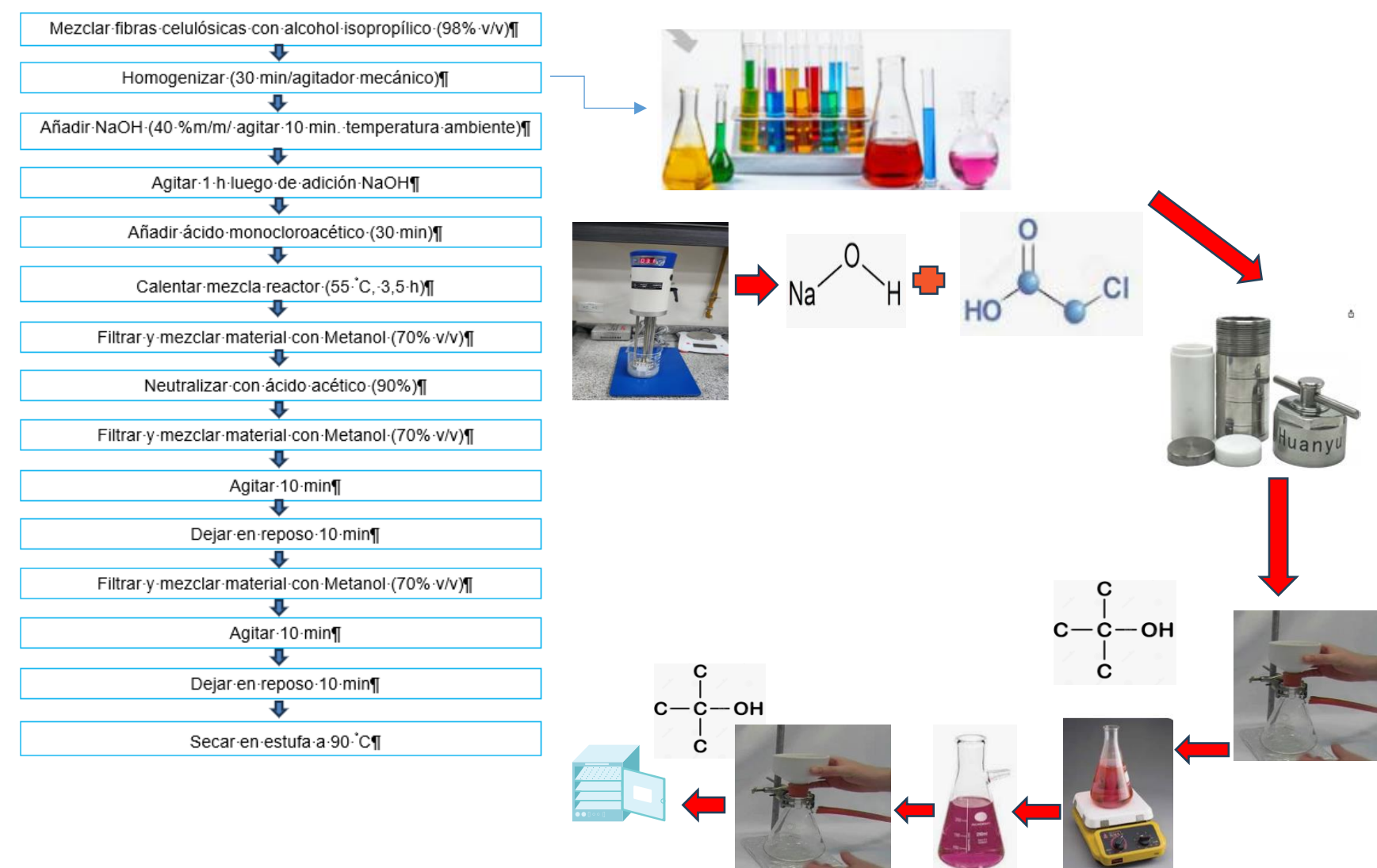


Figura 4.1. Diagrama de flujo del proceso obtención de la CMNC a partir de la CF y NCF del raquis del plátano

4.1. Materiales y equipos:

4.1.1. Reactivos:

Los reactivos utilizados en este estudio incluyeron alcohol isopropílico al 98% v/v, hidróxido de sodio (NaOH) al 40% m/m, ácido monocloroacético, metanol al 70% v/v, etanol al 70% v/v, metanol absoluto y ácido acético al 90% v/v.

4.1.2. Equipos:

Los equipos empleados en este trabajo comprenden un reactor de vidrio de 1L, un agitador magnético con una velocidad de 1000 rpm, un baño María con control de temperatura, una estufa que opera a una temperatura de 90°C y un sistema de filtración.

4.2. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

4.2.1. CARBOXIMETILNANOCELULOSA

La carboximetilcelulosa (CMC) es un éter producido y comercializado a gran escala, su producción es más simple que la de otros éteres de celulosa debido a que todos los reactivos que se emplean son sólidos o líquidos y permiten trabajar a presión atmosférica. El agente eterificante es el cloroacetato de sodio o ácido cloroacético, que es fácil de manipular y muy eficaz. Por esta razón y a causa de su versatilidad como espesante, formador de películas, coloide protector y agente retenedor de agua, la CMC ha llegado a ser el principal éter de celulosa producido industrialmente.

CMC se produce en grandes cantidades, en grados comerciales cuyos grandes volúmenes se han utilizado en el sector textil procesamiento, revestimientos protectores, detergentes, papeles y fluidos de perforación, mientras que la goma de celulosa, que es la forma purificada de CMC, tiene amplias aplicaciones en las industrias alimentaria, cosmética y farmacéutica ^[1].

4.2.2. Síntesis de carboximetilcelulosa

La reacción de eterificación (Figura 4.2) para producir carboximetilcelulosa, es una reacción de derivación heterogénea y de acuerdo con la distribución aleatoria de los grupos carboxílicos que tiene lugar en la cadena de celulosa, la CMC obtenida, tienen diferentes propiedades de disolución y reológicas. El éxito en la derivación en el método tradicional de fabricación de la CMC depende de la etapa de alcalinización de la celulosa.

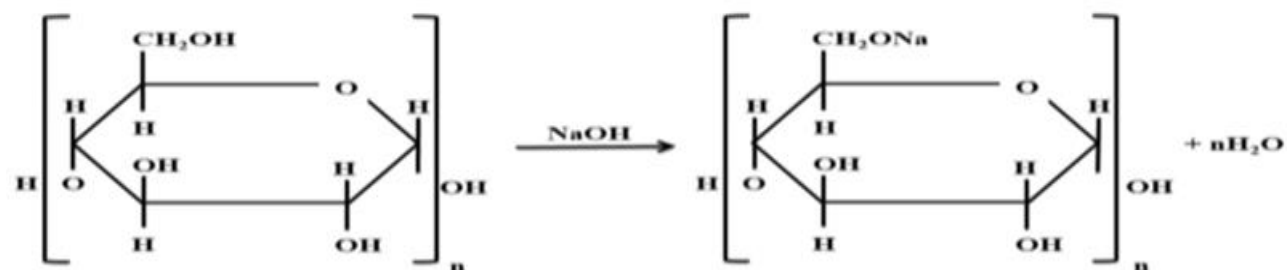
Actualmente, se busca optimizar esta etapa clave, estudiando el efecto entre diferentes disolventes y las proporciones que se emplean durante esta etapa ^[2].

Estudios realizados encontraron que utilizando mayor contenido de alcohol (etanol o isopropanol) antes de formar álcali celuloso, se facilita destrucción de la estructura de celulosa cristalina y la difusión de los reactivos en la celulosa ^[3], demostraron que la utilización de disolventes orgánicos como acetona, etanol y alcohol isopropílico y mezclas de ellos, aumentaban la reactividad de la celulosa. La mezcla de disolventes orgánicos produce mayor cantidad de material amorfo antes de la alcalinización (Figura 4.2), dando como resultado CMC con DS más elevados que si se utilizan los mismos disolventes por separado.

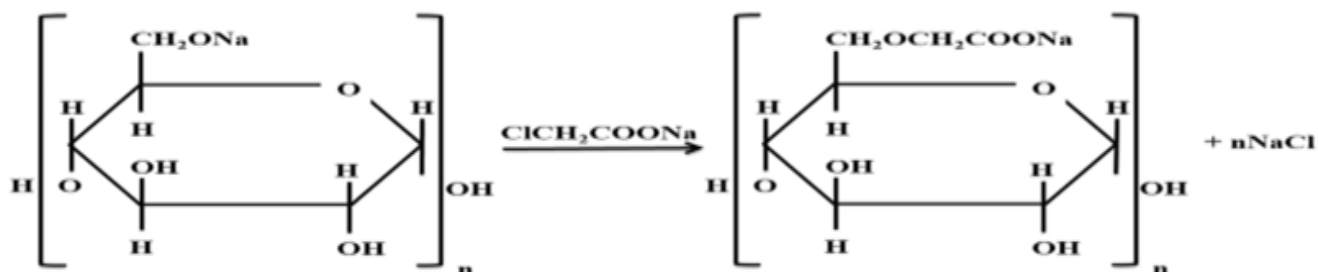
Aunque hay muchos estudios relacionados con la síntesis y caracterización de celulosa, CMC y sus hidrogeles compuestos ^(4,5,6). Los hidrogeles se pueden caracterizar ampliamente. en dos grupos, según el mecanismo de formación. La reticulación física es una conexión temporal, debido a enlaces de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas o interacciones electrostáticas entre grupos polares.

Por otra parte, la reticulación química es una unión permanente formada por enlaces covalentes, junto con una comunicación iónica relativamente más fuerte entre varios grupos funcionales de introducidos agentes reticulantes ^[7]. Este estudio pretende resaltar el trabajo de investigación. que se ha hecho para comprender las diversas características de hidrogeles de CMC.

Paso 1. Alcalinización



Paso 2. Eterificación



(Celulosa activada)

(Carboximetilcelulosa)

Figura 4.2. Diagrama esquemático para conversión en dos pasos, (alcalinización y eterificación) de la celulosa en carboximetilcelulosa [8].

La celulosa es un homopolímero de grupos de β -1 $\rightarrow$ 4 D-glucopiranosilo. Forma fuertes interacciones dentro de cadenas vecinas mediante puentes de H. Debido a interacción de dispersión de London [9] y energías de solvatación hidrófobas [10], y un papel menor desempeñado por los enlaces H [11], la disolución de la celulosa es difícil en soluciones acuosas. Sin embargo, un éter soluble en agua derivado de la celulosa: la CMC se puede formar por reacción de celulosa alcalina activada con cloroacético ácido/cloroacetato de sodio, Figura 4.2.

Para hacer más económico todo el proceso, la CMC se puede preparar utilizando celulosa derivada de subproductos agrícolas (paja de arroz, paja de trigo, soja cáscara de vaina) y residuos industriales (cáscara de tomate, bagazo, cáscaras de ajo, raquis de plátano). Los hidrogeles CMC ayudarán a transformar un desperdicio agrícola en riqueza, partiendo de la celulosa, que, como tal, por su insolubilidad en agua y disolventes comunes y su alta cristalinidad

limita su aplicación para fabricarlo. Para superar este problema de solubilidad, la celulosa puede modificarse químicamente en varios derivados.

Los derivados de celulosa se componen normalmente de ya sea ésteres (por ejemplo, acetato de celulosa, acetato de celulosa ftalato, acetato butirato de celulosa) o éteres (por ejemplo: metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa e hidroxipropilmetilcelulosa). CMC es un importante derivado comercial de la celulosa con grupos carboxilato hidrófilos ($-\text{COO}-$) en lugar de grupos hidroxilo ($-\text{OH}$) en las posiciones 2, 3 y 6 de anillo de glucopiranososa. Sin embargo, los hidrogeles basados en CMC pueden sufrir una resistencia mecánica reducida en comparación a hidrogeles simples a base de celulosa ^[12]. Por lo tanto, además de CMC, generalmente se incluye otro componente para mejorar estas propiedades.

4.2.3. Propiedades de la carboximetilcelulosa

Los éteres de celulosa son caracterizados por: su viscosidad en solución, naturaleza química del sustituyente, grado de sustitución (DS por sus siglas en inglés), pureza, propiedades reológicas, solubilidad y compatibilidad. El grado de sustitución (DS) está definido por el número promedio de grupos hidroxilo sustituidos por una unidad anhidroglucosa, Figura 4.3. Cada unidad anhidroglucosa tiene 3 grupos hidroxilos disponibles para un DS máximo de tres.

La sustitución de carboximetil puede ocurrir en la unidad de glucosa (AGU) de la posición de 2,3,6, hay ocho posibles unidades estructurales (sustituidas; C₂; C₃; C₆; C₂, C₃; C₂, C₆; C₃, C₆; C₂, C₃, C₆) forman la cadena del polímero. Diferentes distribuciones de unidades en la cadena del polímero también pueden ser diferente.

La naturaleza de la carboximetilcelulosa (CMC) está determinada por su grado de sustitución (DS, por sus siglas en inglés), mientras que la distribución de los grupos sustituyentes también influye en las propiedades del producto final. Un método comúnmente empleado para medir el DS de la CMC es la titulación. En este proceso, la CMC sódica se convierte a su forma ácida y, posteriormente, se realiza una titulación con una solución de NaOH de molaridad conocida. Para llevar a cabo este procedimiento, la CMC sódica se dispersa en una mezcla de etanol y ácido clorhídrico antes de proceder con la titulación, con una solución de NaOH de titulación de molaridad conocida.

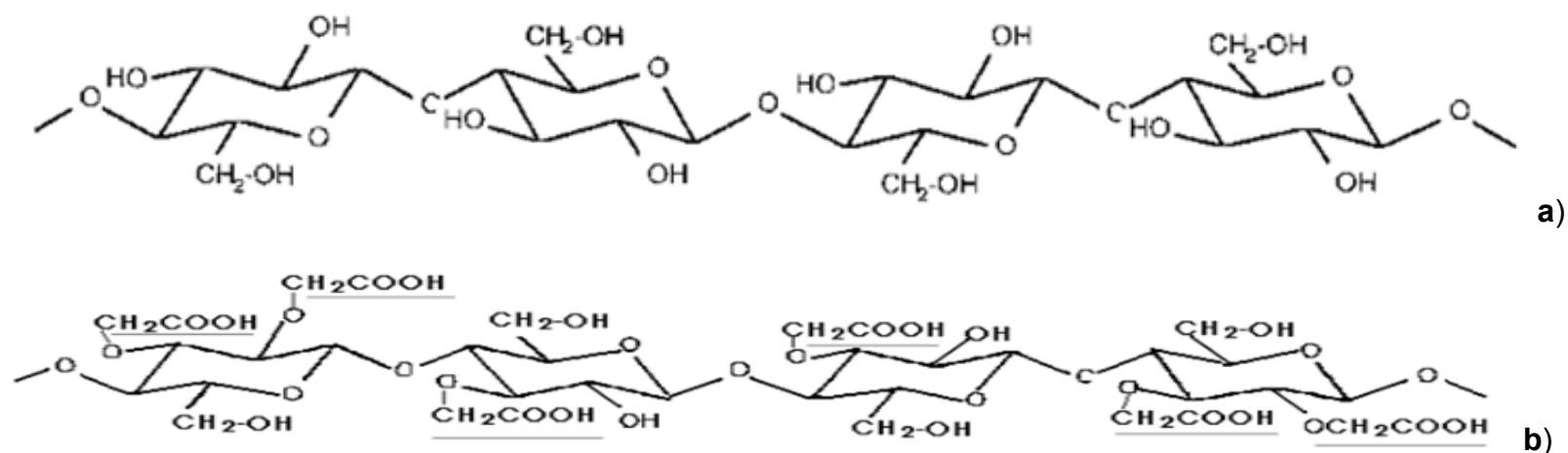


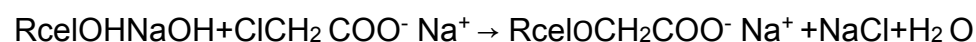
Figura 4.3. Estructuras de a) celulosa y, b) carboximetilcelulosa, grado de sustitución (DS)=1.5 ^[12].

La habilidad que tiene un éter de celulosa, para funcionar como un espesante o agente controlador de flujo de fluidos (control del comportamiento reológico), depende en gran medida del DS ^[2]. Mientras que propiedades como la compatibilidad de la sal, estabilidad térmica, estabilidad coloidal, actividad superficial, dependen primariamente de la naturaleza del sustituyente ^[3]. De acuerdo con estas características, una gran variedad de éteres de celulosa como por ejemplo metil y etil celulosa, se fabrican para cubrir necesidades específicas en aplicaciones industriales. Las propiedades en solución y características reológicas son en función del grado de sustitución DS y de la distribución de los sustituyentes.

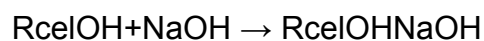
La transformación versátil de celulosa mediante carboximetilación proporciona intermediarios hidrófilos e hinchables en agua. Uno de ellos es el carboximetil celulosa (CMC), que es un compuesto aniónico, lineal, soluble en agua, y polisacárido artificial de cadena larga. Las importantes ventajas de CMC dependen de tres factores: su masa molecular, promedio número de contenido de carboxilo por residuo de glucosa (grado de sustitución) y la distribución de carboxilo sustituyentes a lo largo de las cadenas poliméricas ^[8]. Tanto la celulosa como la CMC son biodegradables y polímeros biocompatibles, con grupos hidrófilos que pueden absorber grandes cantidades de agua. Además, debido a la presencia de una gran cantidad de carboximetilo grupos, CMC actúa como un polímero promotor para hidrogel preparación.

4.2.4. Producción de carboximetilcelulosa

La CMC (Ecuación 4.1), se fabrica por la reacción del cloroacetato de sodio con álcali celulosa, (Ecuación 4.2):

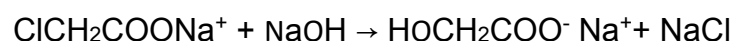


Carboximetilcelulosa, (Ec.4.1)



Álcali celuloso, (Ec. 4.2)

A diferencia de lo que sucede en la preparación de éteres de celulosa a partir de epóxidos, en la reacción de álcali celulosa con cloroacetato de sodio, se consume hidróxido de sodio para formar cloruro de sodio. Por esta razón, es necesario adicionar inicialmente un exceso de álcali o bien dejarlo en reposo en las etapas posteriores de reacción ^[12]. Además, existe una reacción secundaria en la que se forma glicolato de sodio, (Ecuación 4.3), como subproducto:



Glicolato de sodio, (Ec. 4.3)

Generalmente, el proceso industrial de producción de CMC se realiza utilizando celulosa procedente de madera de eucalipto y linters de algodón, aunque en los últimos años se ha probado utilizar diferentes maderas como *Musanga cecropioides*, materiales de desecho como el mesocarpio de naranja, plantas silvestres acuáticas y plantas anuales como paja de arroz, cava y bagazo de caña para la fabricación del derivado de celulosa ^[13].

4.2.5. Aplicaciones de la carboximetilcelulosa

Su carácter hidrofílico, alta viscosidad en soluciones diluidas, buenas propiedades para formar películas, inocuidad y excelente comportamiento como coloide protector y adhesivo determinan los usos de la CMC. La CMC se ha utilizado en la industria textil, en procesamiento, revestimientos protectores, detergentes, papeles y fluidos de perforación, mientras que la goma de celulosa, que es la forma purificada de CMC, tiene amplias aplicaciones en las industrias alimentaria, cosmética y farmacéutica, Figura 4.4.

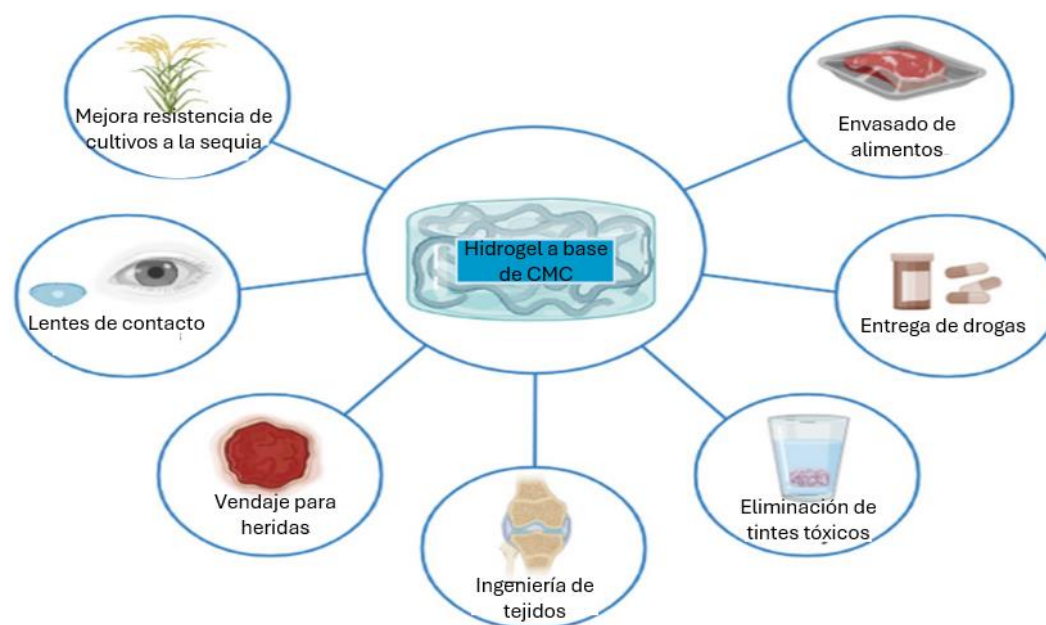


Figura 4.4. Aplicaciones industriales de CMC basado en hidrogeles [8].

4.3. METODOLOGÍA

4.3.1. Proceso de carboximetilación de nanocelulosa fibrilada proveniente del raquis de plátano utilizando etanol, ácido monocloraacético, isopropanol, NaOH, metanol y ácido acético

En esta etapa, se utilizaron etanol, ácido monocloraacético, isopropanol, NaOH, metanol y ácido acético (CH_3COOH), siguiendo la secuencia descrita en la Figura 4.5. Las muestras de NCF se mezclaron en un reactor de vidrio de 1 L de capacidad con alcohol isopropílico (98% v/v). La mezcla se agitó con un agitador magnético durante 30 min para homogeneizar la suspensión. Luego, se adicionó lentamente NaOH (40% m/m) mientras se agitaba durante 10 min a temperatura ambiente. La agitación continuó durante 1 h después de la adición del NaOH. Posteriormente, se añadió poco a poco ácido monocloraacético durante 30 min. La mezcla en el reactor se calentó a 55°C durante 3,5 h. Transcurrido ese tiempo, la mezcla se filtró y el material fibroso se mezcló, en el mismo reactor, con metanol al 70% v/v y se neutralizó con ácido acético (90% v/v). Las fibras se separaron nuevamente por filtración y se mezclaron con etanol (70% v/v), agitándose durante 10 min y dejando reposar la mezcla por 10 min para facilitar la separación. La filtración y agitación con etanol se repitieron dos veces. Finalmente, el producto se lavó con metanol absoluto y se secó en la estufa a 90°C .

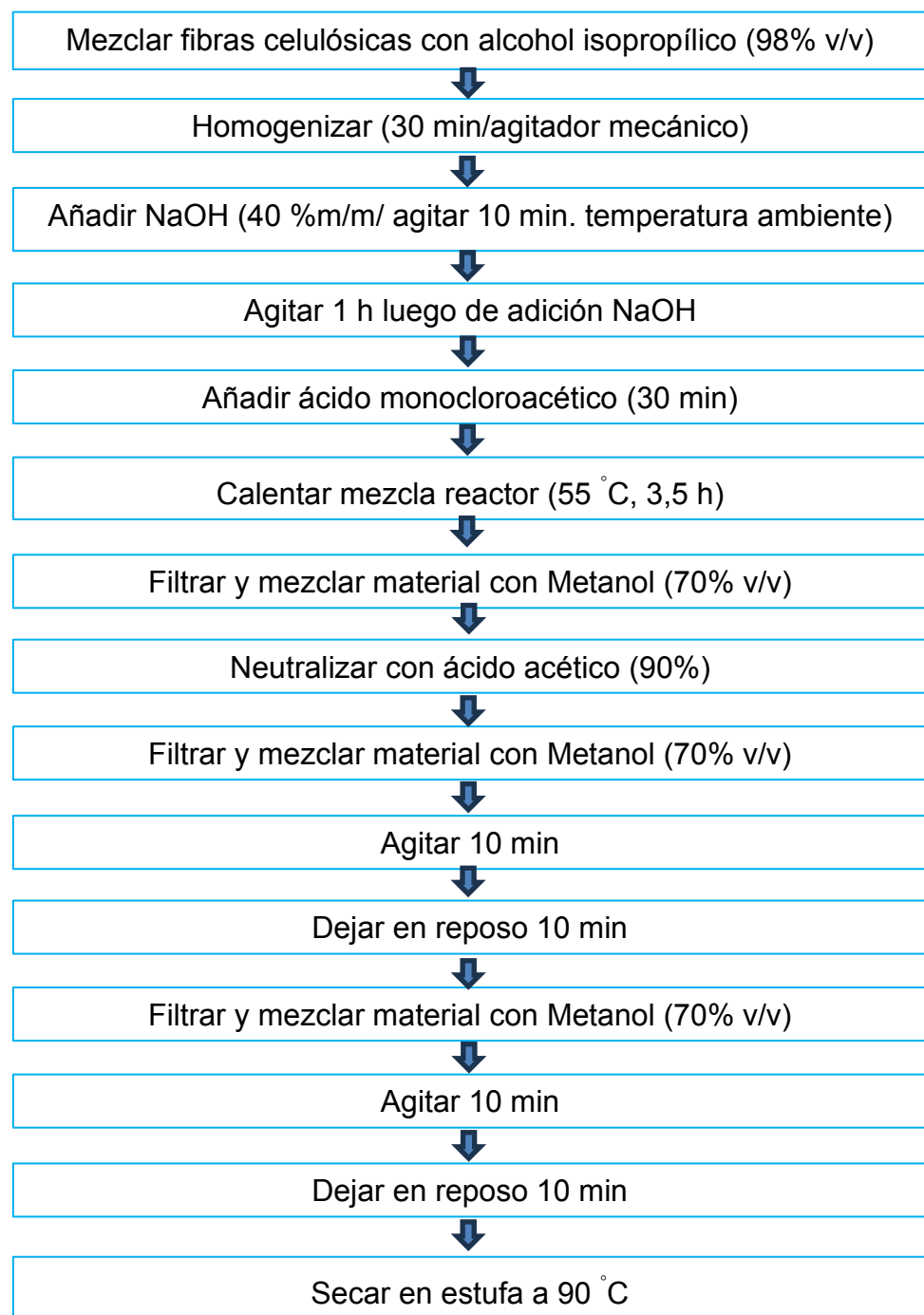


Figura 4.5. Diagrama de flujo de la modificación química a la NCF empleando NaOH y ácido monocloroacético, para su aplicación en Recuperación Mejorada de Hidrocarburos (RMH) ^[33].

4.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este trabajo se procedió a reducir el tamaño de partícula de la celulosa a escala nano, mediante la hidrólisis con H_2SO_4 al 64%. Las muestras de NCF así obtenidas, fueron evaluadas mediante técnicas SEM/TEM y se observó que su tamaño era en la escala de nanómetros, se identificaron los grupos funcionales (FTIR), la cristalinidad (DRX y EDS) y la estabilidad térmica (TGA). Secuencialmente, se procedió a su esterificación a carboximetilnanocelulosa. Las muestras de CF, NCF y carboximetilnanocelulosa (CMNC), se caracterizaron con las técnicas mencionadas. y comparadas entre ellas y con la CMC comercial, tomada como control.

4.4.1. Caracterización de la CMC comercial y la CMNC obtenida a partir del raquis de plátano

4.4.1.1. Técnica de análisis espectroscópica de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

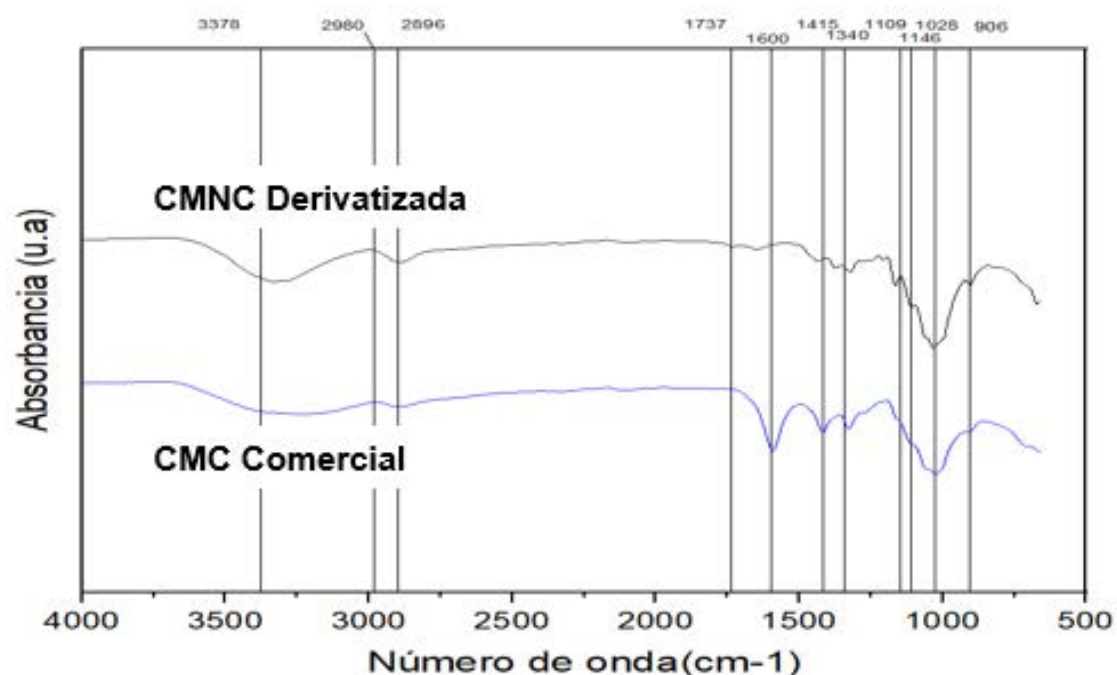


Figura 4.6. Espectro infrarrojo de la Carboximetilcelulosa (CMNC) derivatizada y comercial.

El análisis FTIR (Figura 4.6) revela una alta similitud entre los espectros de la carboximetilcelulosa derivatizada del raquis de plátano y la CMC comercial, lo que confirma la exitosa modificación química. La evidencia espectral de la carboximetilación se manifiesta a través de múltiples bandas características. La presencia del par de bandas del grupo carboxilato ($-\text{COO}^-$) con el estiramiento asimétrico a 1600 cm^{-1} y el simétrico a 1415 cm^{-1} , constituye la

evidencia más significativa de la carboximetilación exitosa ^[27]. Este par de bandas es particularmente importante ya que su presencia e intensidad relativa son indicadores directos del grado de sustitución alcanzado en la modificación química ^[27]. En la región de grupos hidroxilo, se observa una banda ancha e intensa a 3378 cm^{-1} , que muestra cambios en el patrón de enlaces de hidrógeno debido a la sustitución de grupos -OH por grupos carboximetilo ^[28].

La estructura base de celulosa se mantiene preservada, como lo evidencian la señal en 2895 cm^{-1} correspondiente al estiramiento C-H, las bandas entre $1200\text{-}1065\text{ cm}^{-1}$ atribuidas a los estiramientos C-O, y la banda a 894 cm^{-1} característica del enlace β -glucosídico ^[29]. La preservación de estas bandas características de la celulosa, junto con la aparición de las nuevas señales del grupo carboximetilo, confirma que la modificación química fue selectiva y no degradó la estructura fundamental del polímero ^[30]. Adicionalmente, los cambios en la intensidad relativa de las bandas en la región de $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ reflejan la reorganización de los enlaces C-O tras la incorporación de los grupos carboximetilo ^[31].

La similitud espectral con la CMC comercial es particularmente notable en la región de $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, donde ambas muestras exhiben el patrón característico del grupo carboxilato. Este paralelismo en las bandas espectrales, junto con la preservación de la estructura base de celulosa y los cambios específicos en las regiones indicadoras de la carboximetilación, proporciona evidencia concluyente de una modificación química exitosa con características comparables al producto comercial ^[31].

4.4.1.2. Difracción de rayos X (DRX o DRX)

En cuanto a la carboximetilcelulosa (CMC), los difractogramas mostrados en la Figura 4.7 revelan una notable similitud entre la CMC comercial (curva amarilla) y la CMC derivatizada del raquis de plátano (curva roja), evidenciando una buena correlación en sus patrones de difracción.

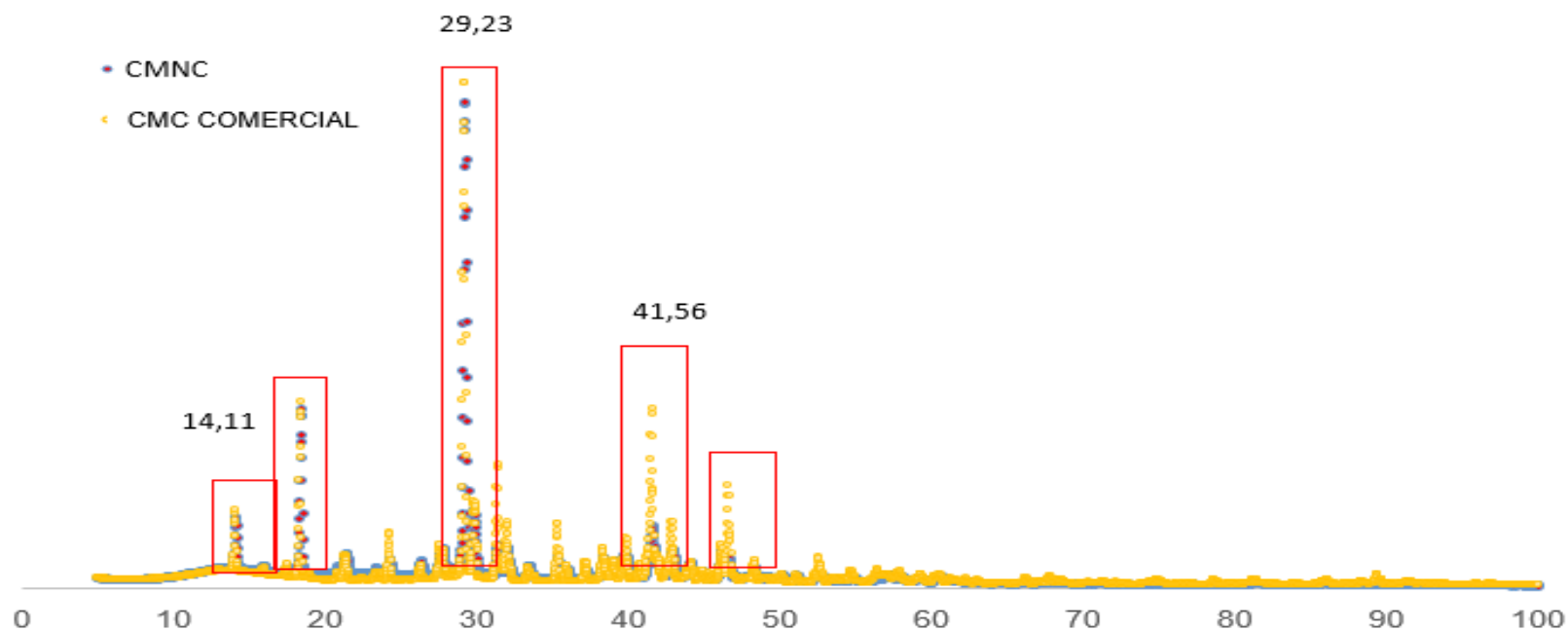


Figura 4.7. Difractogramas de la carboximetilnanocelulosa (CMNC) derivatizada (en rojo) y CMC comercial (en amarillo).

Tabla 4.1. Espectro DRX de la carboximetilnanocelulosa (CMNC) derivatizada y CMC comercial.

Muestra	CMC			CMNC		
Planos cristalográficos	110	200	004	110	200	004
Angulo (2θ)	$15,8^\circ \pm 1,2^\circ$	$22,3^\circ \pm 0,8^\circ$	$41,6^\circ \pm 1,8^\circ$	$14,1^\circ \pm 1,2^\circ$	$29,2^\circ \pm 0,8^\circ$	$41,6^\circ \pm 1,8^\circ$
Intensidad (a.u)	$170,0 \pm 2,1$	$460,0 \pm 1,8$	$59,5 \pm 2,3$	$74,7 \pm 2,1$	$475,6 \pm 1,8$	$169,1 \pm 2,3,8$
Índice de cristalinidad (%)	$63,1 \pm 2,5$			$62,9 \pm 2,4$		

En el caso de la CMNC derivatizada y CMC comercial en la figura 4.6 y tabla 4.2, observamos una tendencia similar, con bandas definidos 2θ ($14,01^\circ \pm 1,2^\circ$, $29,189^\circ \pm 0,8^\circ$ y $41,58^\circ \pm 1,8^\circ$) para CMNC, y 2θ ($15,8^\circ \pm 1,2^\circ$, $22,3^\circ \pm 0,8^\circ$ y $41,6^\circ \pm 1,8^\circ$) para CMC comercial, valores similares a los reportados en la investigación desarrollada por Kumar et al (2020) [16, 17].

Las principales diferencias se observaron en las intensidades de los planos cristalográficos, donde la CMNC mostró intensidades notablemente más altas, particularmente en el plano 200 (475.604 CPS frente a 460 CPS) y en el plano 004 (169,073 CPS frente a 59,48 CPS). Estas diferencias en las intensidades se pueden atribuir a varios factores: una mejor orientación preferencial de los cristales durante la preparación de la muestra, un mayor tamaño de los dominios cristalinos en esas direcciones específicas, o una distribución más ordenada de las cadenas poliméricas en estos planos particulares [20, 25]. Los ángulos de difracción también mostraron algunas variaciones, especialmente en el plano 200 ($29,189^\circ$ vs $22,3^\circ$) y en el plano 110 ($14,094^\circ$ vs $15,8^\circ$), lo cual puede ser resultado de ligeras diferencias en el espaciamiento interplanar causadas por variaciones en el grado de sustitución o en el proceso de carboximetilación [1]. Sin embargo, a pesar de estas diferencias en intensidades y ángulos, la similitud en los índices de cristalinidad sugiere que ambas muestras poseen un grado comparable de ordenamiento molecular y una distribución similar de regiones cristalinas y amorfas.

4.4.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM)

4.4.1.3.1. Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis SEM reveló la morfología de las láminas aglomeradas, cuyas dimensiones se encuentran en la escala micrométrica (Figura 4.8). Además, se observó la presencia de nanocelulosas, posteriormente confirmadas mediante análisis TEM, cuyo comportamiento se detallará más adelante.

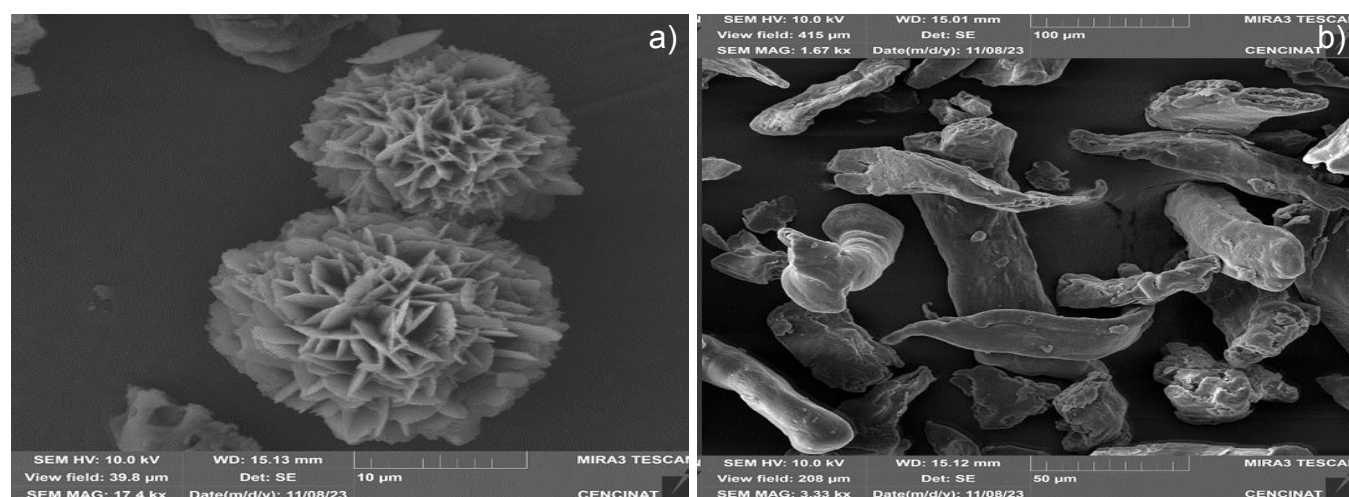


Figura 4.8. Micrografías electrónicas de barrido: (a) Imagen SEM de la CMNC revelando la morfología superficial de estructuras tipo flor y (b) Imagen SEM de la CMC mostrando morfología característica de bastones.

En cuanto al análisis de microscopía en la muestra sometida a derivatización, el análisis SEM, reveló una morfología distintiva de placas apiladas, asemejándose a flores o rosas, como se ilustra en la Figura 4.8.

4.4.1.3.2. Análisis de microscopía electrónica de transmisión

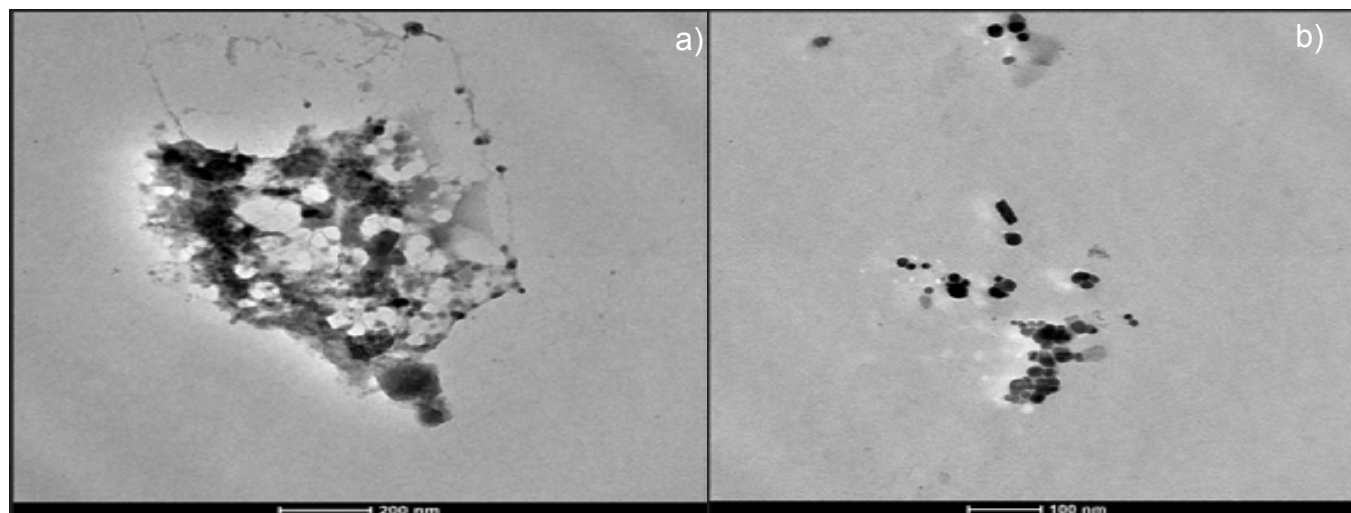


Figura 4.9. Micrografías electrónicas de transmisión: (a) Imagen TEM de la CMC y (b) Imagen TEM de la CMNC

En ambas muestras se encontraron material nanométrico, sin embargo, en el caso del CMNC fue mucho mayor la proporción. En el caso de la muestra comercial de CMC, el análisis TEM, por su parte, permitió identificar diámetros promedios de partículas de aproximadamente 21,6 μm , con una desviación estándar de 11,3 μm .

El análisis TEM para el caso de la CMNC permitió determinar un diámetro promedio de las partículas, el cual fue de 24,2 nm, con una desviación estándar de 9,6 nm.

Los análisis SEM y TEM, cuyas imágenes se encuentran en el capítulo 5 del apéndice, junto con los resultados del análisis semicuantitativo, permitieron determinar la morfología y las dimensiones de las diferentes muestras evaluadas. Se observó la presencia de tamaño de partículas entre micro y nano, en el caso de CMNC (predominaba del tamaño nano) y CMC comercial (predominaba el tamaño micro). debido a la presencia de ambos tamaños en las muestras celulósicas, en el capítulo V, esta muestra (CMNC) será comparada con la CMC comercial en las pruebas de desplazamientos y evaluación del recobro de petróleo.

4.4.1.3.3. Análisis de Energía Dispersiva (EDS)

El análisis EDS de esta muestra indicó presencia de sodio (Na⁺) y cloro (Cl⁻), probablemente atribuible a residuos del proceso de hidrólisis ácida y utilizado en la síntesis, Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Análisis DES de la CF y NCF obtenida a partir del raquis de plátano.

CMNC			CMC		
Elemento	keV	Intensidad (cps/eV)	Elemento	keV	Intensidad (cps/eV)
Cl	2,03	33,46	C	1,89	46,54
O	1,78	41,64	O	2,39	38,34
Na	3,44	24,41	Na	2,04	15,12
C	0,24	0,49			

4.1.1.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

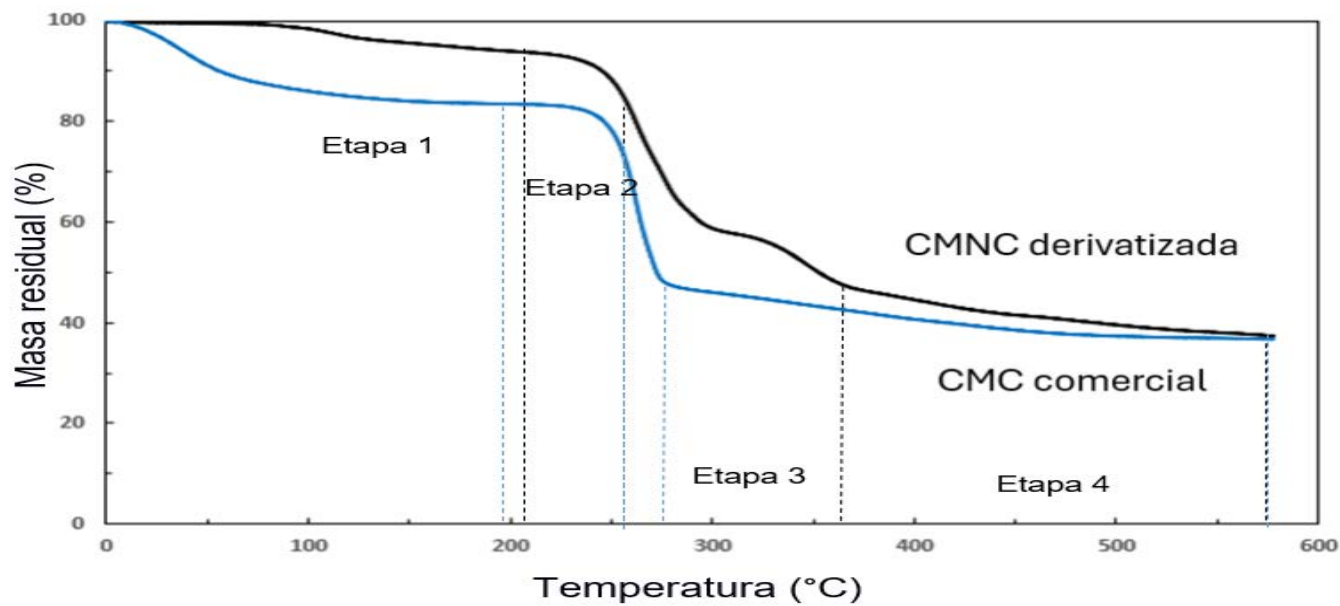


Figura 4.10. Comportamiento del análisis termogravimétrico de la CMNC derivatizada químicamente de la celulosa y nanocelulosa extraída del raquis del plátano y de la CMC comercial.

De acuerdo con lo mostrado en la Figura 4.10, en ambos comportamientos se detectan claramente dos procesos. El primero, que se produce a menor temperatura (alrededor de 100°C), que como se indicó anteriormente está relacionado con el proceso de la deshidratación, mientras que el segundo proceso se desarrolla entre los 215 °C y

255°C, el cual está asociado al proceso de degradación térmica del material analizado, (Tablas 4.3 y 4.4). Es decir, la temperatura inicial de descomposición de la CMC comercial y CMNC derivatizada químicamente de la celulosa y nanocelulosa extraída del raquis del plátano, está alrededor de 240°C, que en contraste con las muestras de nanocelulosa obtenida, mediante hidrólisis empleando H₂SO₄, fue de 255°C versus los 220°C de celulosa. Esto puede deberse a la sustitución de grupos hidroxilo, el cual rompe los enlaces de hidrógeno y amplía la distancia intermolecular, lo que lleva a una reducción notable en la temperatura de inicio de la descomposición. Es decir, este cambio de comportamiento está de alguna manera relacionado con los enlaces internos de la molécula (intermoleculares), y más concretamente con los enlaces por puentes de hidrógeno presentes en la estructura de la celulosa.

De acuerdo con los resultados, estos enlaces son afectados por la presencia del grupo carboximetil, también puede ser atribuido al proceso final de la hidrólisis con H₂SO₄ con que fue tratada la muestra, por consiguiente, mayor cantidad de grupos sulfato se adhirieron a su superficie. De acuerdo con el análisis de las curvas de TGA, la estabilidad y resistencia térmica es mayor cuanto menor es la concentración de CMC. Dicho de otro modo, se produce una reducción de la estabilidad térmica conforme aumenta el contenido en CMNC. En resumen, de todas las curvas de las pruebas TGA, se desprende que la pérdida de peso más significativa se da entre 250 y 280°C (etapa III de 22% de pérdida en peso aproximadamente, por lo que esto implica que el intervalo óptimo de estabilidad de la CMNC derivatizada, para que pueda ser utilizado en yacimiento de petróleo está entre 120 y 215°C de temperatura, ver capítulo 4 del apéndice.

Tabla 4.3. Parámetros característicos del análisis de TGA CMC comercial.

Temperatura (°C)	% Peso	Peso perdido (%)	Etapas
6,38	86,87		-
198,70	83,44	3,43	Etapas I
258,20	70,82	12,62	Etapas II
273,29	49,23	21,59	Etapas III
577,45	36,72	12,51	Etapas IV

Tabla 4.4. Parámetros característicos del análisis de TGA CMNC derivatizada.

Temperatura (°C)	% Peso	Peso perdido (%)	Etapas
4,29	93,95		-
203,70	93,84	0,11	Etapas I
258,12	93,48	0,36	Etapas II
366,20	47,27	46,21	Etapas III
577,70	37,32	9,95	Etapas IV

Del análisis TGA se desprende que la pérdida de peso más significativa se da entre 250 y 280°C, por lo que esto implica que el intervalo óptimo de estabilidad de la muestra de CMNC, está entre 120 y 215°C.

4.2. CONCLUSIONES

La modificación química de la nanocelulosa mediante carboximetilación ha resultado en un material con propiedades optimizadas para aplicaciones en recuperación mejorada de hidrocarburos. Los análisis estructurales y morfológicos confirman la exitosa incorporación de grupos carboximetilo, manteniendo la integridad de la estructura celulósica base. La caracterización comparativa con CMC comercial demuestra propiedades similares o superiores en términos de cristalinidad, estabilidad térmica y características superficiales, validando el potencial del material desarrollado como alternativa sostenible.

Los análisis por difracción de rayos X confirman la carboximetilación exitosa del material celulósico derivado del raquis de plátano, evidenciada por índices de cristalinidad comparables entre la CMNC derivatizada ($62,9 \pm 2,4\%$) y la CMC comercial ($63,1 \pm 2,5\%$). Esto demuestra que el proceso de modificación química mantuvo la estructura cristalina característica del material. La espectroscopía FTIR corrobora la efectiva carboximetilación mediante la identificación del par de bandas características del grupo carboxilato ($-\text{COO}^-$) a 1600 cm^{-1} (estiramiento asimétrico) y 1415 cm^{-1} (estiramiento simétrico), junto con la preservación de las bandas típicas de la estructura celulósica. Los análisis morfológicos mediante SEM y TEM revelan diferencias estructurales significativas: La CMNC presenta una morfología distintiva tipo flor con estructuras nanométricas de $24,2 \pm 9,6\text{ nm}$ y la CMC comercial exhibe una morfología de bastones con dimensiones micrométricas de $21,6 \pm 11,3\text{ }\mu\text{m}$.

El análisis termogravimétrico establece que el intervalo óptimo de estabilidad térmica de la CMNC está entre 120-215°C mientras que la degradación más significativa ocurre entre 250-280°C, con una pérdida de peso aproximada del 22%, así también la CMNC mantiene aproximadamente 37% de masa residual a 577°C. El análisis elemental por EDS confirma la presencia de sodio en la CMNC, consistente con el proceso de carboximetilación, mientras que la presencia de cloro indica residuos del proceso de síntesis.

La caracterización integral demuestra que es posible obtener carboximetilnanocelulosa a partir del raquis de plátano con propiedades estructurales, térmicas y morfológicas comparables a la CMC comercial, pero con la ventaja adicional de presentar dimensiones nanométricas que podrían mejorar su desempeño en aplicaciones específicas.

4.3. BIBLIOGRAFÍA

1. Akhlaq, M. & Uroos, M. (2023). Evaluating the impact of cellulose extraction via traditional and ionosolv pretreatments from domestic matchstick waste on the properties of carboxymethyl cellulose. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 11(22), 8722-8731
2. Spasojević, L., Majdanac, L., & Petrović, S. (1997). Optimization of carboxymethylcellulose production. *Cellulose Chemistry and Technology*, 31(5-6), 297-308.
3. Olaru, N., & Olaru, L. (2001). Influence of organic diluents on cellulose carboxymethylation. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202(1), 207-211
4. Lucio, E. O., Cruz, R. A., Gómez, J. C., & Mendoza, A. M. (2006). Síntesis y caracterización de hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida y metilcelulosa. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 7(4), 247-253
5. Mayta-Paucara, S., Norabuena-Meza, E., Tello-Sánchez, A., & Quintana-Cáceda, M. E. (2023). Extracción y caracterización de celulosa a partir de residuos de hojas de maíz. *Tecnia*, 33(2), 53-61. doi:10.21754/tecnia.v33i2.1676
6. Muñoz Bartolomé, B. (2018). *Síntesis y caracterización de nanocelulosas de orígenes diversos* (Bachelor's thesis, Universitat Politècnica de Catalunya)
7. Ahmed, E. M. (2015). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 6(2), 105-121
8. Prabhpreet , K., Himadri, B., David, N., Frederick, P., Aaqil, R., Richard, W., & Ruchi, A. (2023). Waste to highvalue products: The performance and potential of carboxymethylcellulose hydrogels via the circular economy. *Cellulose*, 2-4
9. Nishiyama , Y. (2018). Molecular Interactions in Nanocellulose. *Trans A*
10. Bergenstråhle, M., Wohler, J., Himmel, M. E., & Brady, J. W. (2010). Simulation studies of the insolubility of cellulose. *Carbohydrate Research*, 345(14), 2060-2066.
11. Wohler, M. & Berglund, L. A. (2022). Cellulose and the role of hydrogen bonds: Not in charge of everything. *Cellulose*, 29(1), 1-6
12. Chang , C., Zhang , L., & Zhou, J. (2010). Structure and properties of hydrogels prepared from cellulose in NaOH/urea aqueaqueous. *Carbohydr Polym* 82, 122-127
13. Barba, C., Reguant, J., Farriol, X., & Montané, D. (2000). Carboxymethyl cellulose from waste lignocellulosic pulps produced by a fast soda/AQ process. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 185-204

14. Henrique, M. A., Neto, W. P. F., & Silvério, H. A. (2015). Kinetic study of the thermal decomposition of cellulose nanocrystals with different polymorphs, cellulose I and II, extracted from agro-industrial residues. *Industrial Crops and Products*, 76, 128-140.
15. Visakh, P., & Thomas, S. (2010). Preparation of bionanomaterials and their polymer nanocomposites from waste and biomass. *Waste Biomass Valor* 1, 121-134
16. Kumar, B., Priyadarshi, R., Sauraj, Deebe, F., Kulshreshtha, A., Gaikwad, K. K., Negi, Y. S., & Chaudhary, A. (2020). Nanoporous sodium carboxymethyl cellulose-g-poly (sodium acrylate)/FeCl₃ hydrogel beads: Synthesis and characterization. *Gels*, 6(4), 49
17. Rodríguez, E., Jiménez, G., Contreras, M., & Valbuena, A. (2011). Obtención y caracterización de la carboximetil celulosa a partir del pseudotallo de plátano *Musa paradisiaca* (sp). *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 12(6), 317-323.
18. Coates, J. (2000). Interpretation of infrared spectra, a practical approach. En R. A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of analytical chemistry* (pp. 10815-10837). John Wiley & Sons
19. Zara, J., Yegres, F., Vargas, N., & Cubillan, L. (2017). Empleo de la Espectroscopia Infrarroja (FT-IR-ATR) como herramienta para la Caracterización del bagazo de caña proveniente de la Sierra Falconiana. *Química Viva*, 16
20. Lu, P., & Hsieh, Y. L. (2010). Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres, and network. *Carbohydrate polymers*, 82, 329-336
21. Asfanas'ev, N., Prokshin, G. F., & Lichutina, T. F. (2007). Effect of residual lignin on the supramolecular structure of sulfate hardwood cellulose: a Fourier IR study. *Macromolecula*
22. Morán, J., Vera, A., Cyras, V. P., & Vázquez, A. (2008). Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose* 15, 149-159
23. Chaidedgumjorn, A., Toyoda, H., Woo, E. R., Lee, K. B., Kim, Y. S., Toida, T., & Imanari, T. (2002). Effect of (1→3)- and (1→4)-linkages of fully sulfated polysaccharides on their anticoagulant activity. *Carbohydrate Research*, 337(10), 925-933.
24. Dai, H., Ou, S., & Huang, Y. (2018). Utilization of pineapple peel for production of nanocellulose and film application. *Cellulose*, 25, 1743-1756

25. Segal, L. G. J. M. A., Creely, J. J., Martin Jr, A. E., & Conrad, C. M. (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile research journal*, 29(10), 786-794.
26. Golbaghi, L., Khamforoush, M., & Hatami, T. (2017). Carboxymethyl cellulose production from sugarcane bagasse with steam explosion pulping: Experimental, modeling, and optimization. *Carbohydrate polymers*, 174, 780-788.
27. Asl, S. A., Mousavi, M., & Labbafi, M. (2017). Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose from sugarcane bagasse.
28. Tasaso, P. (2015). Optimization of reaction conditions for synthesis of carboxymethyl cellulose from oil palm fronds. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 6(2), 101.
29. Rachtanapun, P., Luangkamin, S., Tanprasert, K., & Suriyatem, R. (2012). Carboxymethyl cellulose film from durian rind. *LWT-Food Science and Technology*, 48(1), 52-58.
30. Mondal, M. I. H., Yeasmin, M. S., & Rahman, M. S. (2015). Preparation of food grade carboxymethyl cellulose from corn husk agrowaste. *International Journal of Biological Macromolecules*, 79, 144-150.
31. Toğrul, H., & Arslan, N. (2003). Production of carboxymethyl cellulose from sugar beet pulp cellulose and rheological behaviour of carboxymethyl cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 54(1), 73-82.
32. Biswal, D. R., & Singh, R. P. (2004). Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer. *Carbohydrate polymers*, 57(4), 379-387.
33. Ojeda, J., Pereira, J. & Agüero, B. (2019). Obtención de carboximetilcelulosa a partir de la alfa-celulosa de la planta *Megathyrsus maximus*. Universidad de Carabobo. 49-50.

CAPÍTULO V. PRUEBAS DE DESPLAZAMIENTO

En este capítulo, se presentan los resultados de la evaluación de la nanocelulosa fibrilada modificada (Figura 5.1), obtenida a partir del raquis del plátano. El objetivo principal es:

“EVALUAR LA NANOCELULOSA FIBRILADA MODIFICADA PARA APLICACIONES EN RECUPERACIÓN MEJORADA DE HIDROCARBUROS”.

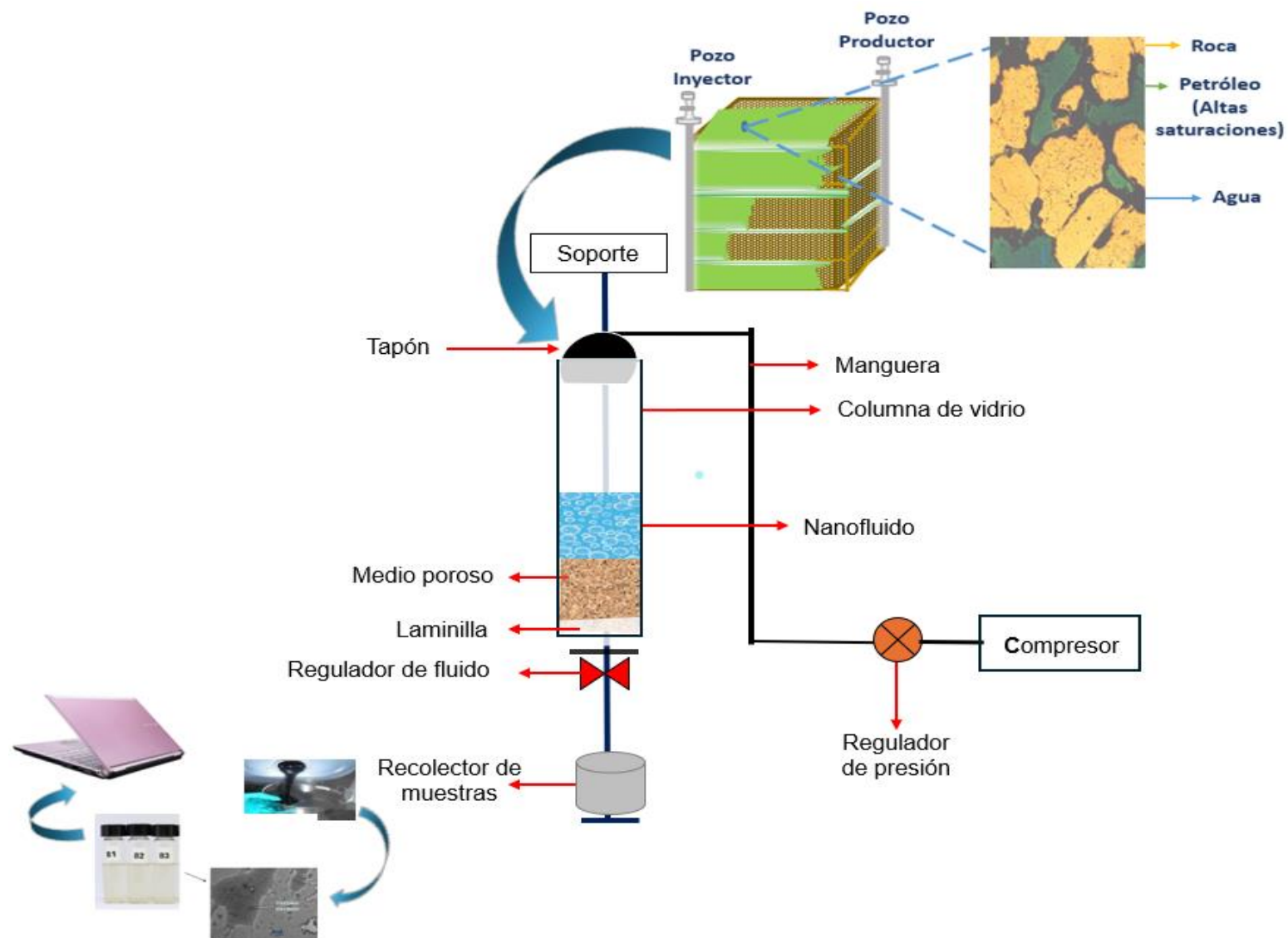


Figura 5.1. Diagrama del montaje experimental para pruebas de desplazamiento de petróleo utilizando nanofluidos de nanocelulosa.

5.1. Materiales y equipos:

5.1.1. Materiales:

La celda de desplazamiento incluye una columna de vidrio, tapones, laminillas de algodón, mangueras, un regulador de presión, un regulador de fluido y un recolector de muestras.

5.1.2. Medio poroso:

El medio poroso utilizado consiste en arena de playa tamizada y lavada, junto con tamices para su preparación.

5.1.3. Fluidos:

Los fluidos empleados en el experimento son crudo mediano (27° API), agua destilada, agua de formación, soluciones de CMNC en concentraciones de 0,1%, 0,25%, 0,5% y 1%, y CMC comercial.

5.1.4. Equipos de medición:

Los equipos de medición incluyen un viscosímetro rotativo NDJ, una balanza analítica, probetas de 50 mL, un cronómetro y un compresor de aire con una presión de 10 psi.

5.1.5. Sistema de monitoreo:

El sistema de monitoreo está compuesto por una cámara de video digital y un sistema de registro de datos.

5.1.6. Materiales adicionales:

El sistema de monitoreo está compuesto por una cámara de video digital y un sistema de registro de datos.

5.2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

5.2.1. Recuperación mejorada de hidrocarburos (RMH)

Antes se clasificaban como una tercera etapa de recuperación de petróleo tras la recuperación secundaria, sin embargo, las técnicas empleadas durante la recuperación mejorada de petróleo pueden iniciarse en cualquier momento durante la vida productiva de un yacimiento de petróleo. Su propósito es restaurar la presión de la formación, y mejorar el desplazamiento del petróleo o el flujo de fluidos en el yacimiento. La recuperación de petróleo

mejorada, también se conoce como recuperación de petróleo ampliada o recuperación terciaria y se abrevia RMH. La Figura 5.2, describe la clasificación de los métodos RMH:

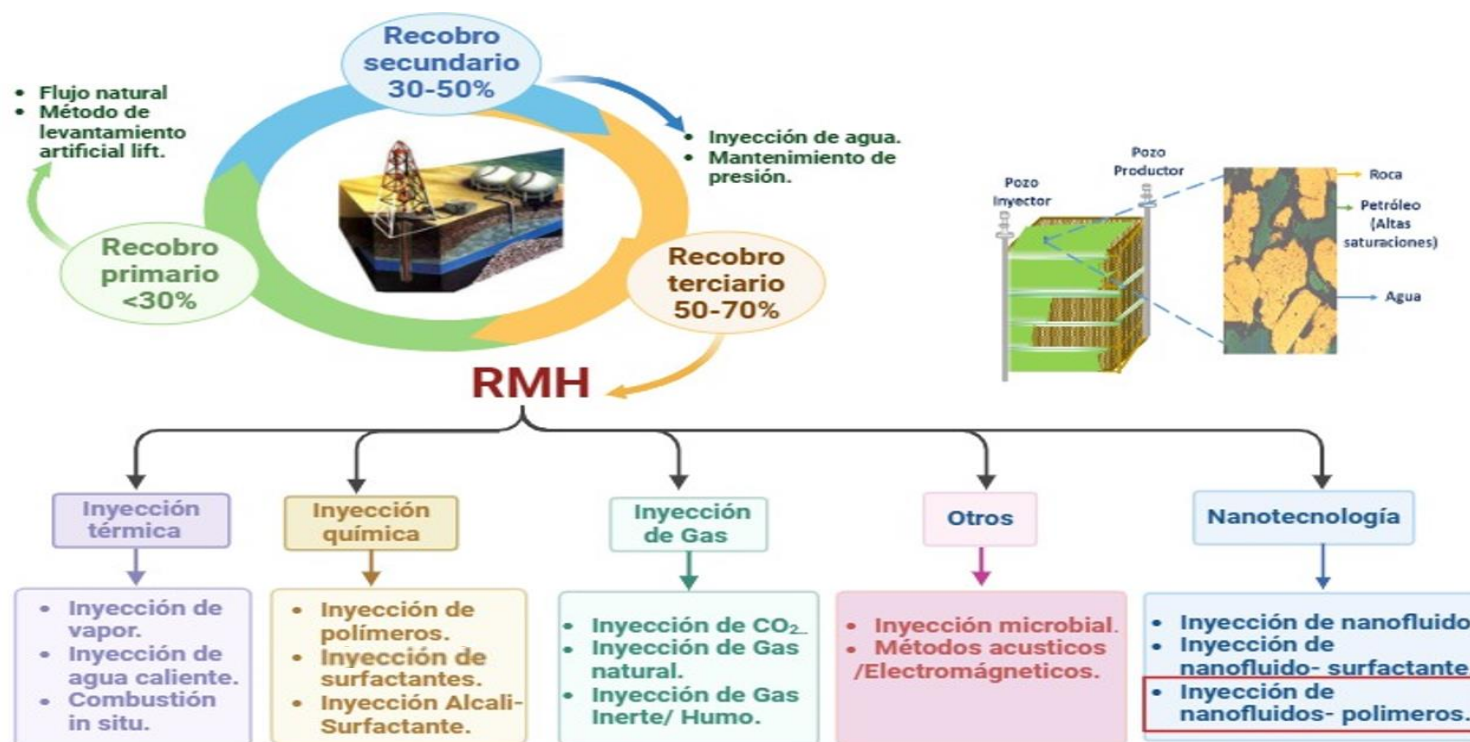


Figura 5.2. Clasificación de los métodos RMH. Modificado [1].

Los tres tipos principales de operaciones de recuperación de petróleo mejorada son la inundación química, el desplazamiento miscible y la recuperación térmica. La inundación química incluye técnicas como la inundación alcalina o la inundación con polímeros micelares. Estas técnicas se utilizan para mejorar la movilidad del petróleo y aumentar su recuperación. El desplazamiento miscible se refiere a la inyección de dióxido de carbono (CO₂) o hidrocarburos en el yacimiento. Este método ayuda a mezclar el petróleo con el agente inyectado, facilitando su desplazamiento hacia los pozos de producción. La recuperación térmica implica la inyección de vapor o la combustión in situ. Estas técnicas aumentan la temperatura del yacimiento, reduciendo la viscosidad del petróleo y mejorando su flujo hacia los pozos de producción [1,2].

La aplicación óptima de cada tipo depende de la temperatura, la presión, la profundidad, la zona productiva neta, la permeabilidad, el petróleo residual y las saturaciones de agua, la porosidad y las propiedades del fluido del yacimiento, tales como la gravedad °API y la viscosidad [3,4].

En su mayoría, los procesos RMH consisten en inyección de gases o químicos líquidos y/o en el uso de energía térmica. Estos fluidos interactúan con el sistema roca/fluido, creando condiciones favorables para la recuperación del petróleo, como el adecuado o favorable comportamiento de fases, reducción de la tensión interfacial (TI), entre otros [5,6]. Existen los tradicionales experimentos a escala de laboratorio, como los *Core-Flood* que usa un núcleo de una muestra de una roca de yacimiento para la experimentación y obtención de datos. Los procesos de transporte de fluido en una roca ocurren a escala del poro (en escala de nanómetros a milímetros). Por esta razón, es importante estudiar la causa de los fenómenos que ocurren a nivel de poro [7,8], para desarrollar eficientemente los métodos de recuperación y entender los procesos físicos subyacentes que ocurren a escala de poro. Primeramente, se necesita modelar el poro en un simulador, y éste necesita una completa descripción de información y de los fenómenos físicos.

Esta información requerida deriva en una red de poros conectados a pequeñas constricciones [9]. Con el avance en la tecnología es posible cuantificar la microestructura de la roca; también es posible reconstruir el espacio del poro en 3D usando técnicas como: microscopía electrónica de barrido, resonancia magnética nuclear, escaneo de imágenes o ultrasónico; pero estos métodos resultan muy costosos, y limitado a pequeñas muestras, por lo que se necesita usar estructuras de redes de poro realistas [10].

5.2.2. Número capilar (Nc)

Se define como la relación entre las fuerzas viscosas y las fuerzas capilares expresada en la Ecuación 5.1. Es usado para expresar las fuerzas que actúan en la gota de petróleo atrapada en el medio poroso, en función de la velocidad del fluido de empuje (v), la viscosidad del fluido de empuje, entre la fase desplazada y la fase desplazante [11,12].

$$Nc = v \cdot \mu \quad (\text{Ec. 5.1})$$

5.2.3. Tensión interfacial (TI)

Se define como la fuerza por unidad de longitud, que se ejerce tangencialmente sobre la superficie de separación entre un líquido y un sólido [13]. Energéticamente, se puede definir como el exceso de energía existente en la interfase

de los dos fluidos en contacto. Por lo general, se expresa en dynas/cm, (Designación ASTM D 471) ^[43]. Los métodos de recuperación mejorada tienen como propósito aumentar el número capilar (N_c), siendo entonces la teoría del número capilar una de las más importantes para guiar el desarrollo de un campo petrolero. Para lograr el aumento en el número capilar se presentan tres posibilidades:

1.- Aumentar la velocidad de la fase acuosa, lo que aumentaría " v " y aumentaría la presión de inyección y requeriría de costos adicionales. Sin embargo, este método está limitado por dos factores desfavorables:

1.1. No se puede aumentar la presión más allá de la presión de fractura de la roca yacimiento,

1.2. El aumento de velocidad tiende a favorecer las inestabilidades de tipo digitación, (Figura 5.3) y la producción de caminos preferenciales ^[36].

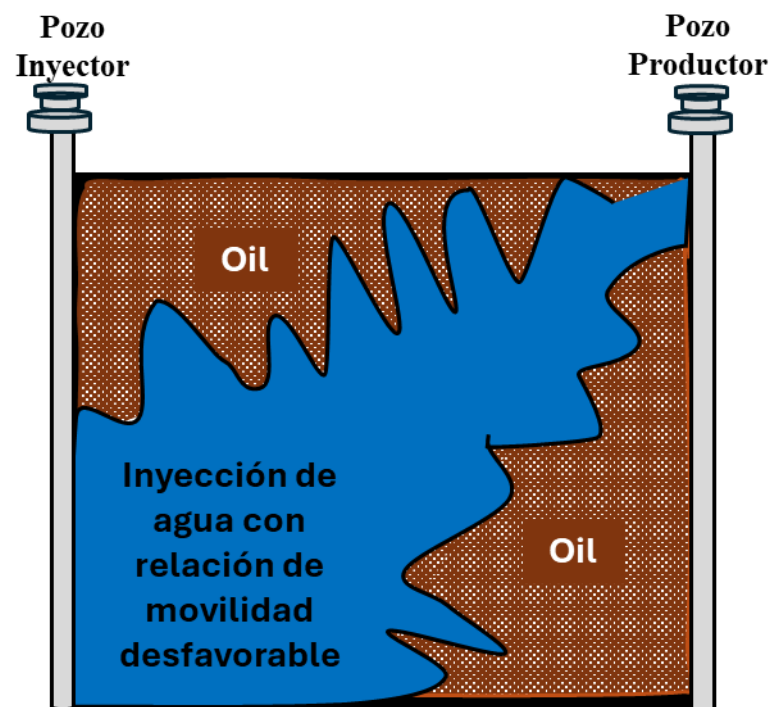


Figura 5.3. Formación de dígitos durante una inyección con movilidad desfavorable.

En consecuencia, no se puede prácticamente aumentar la velocidad " v " mucho más allá de 1 pie/día.

2.- Aumentar la viscosidad de la fase acuosa mediante la disolución de polímeros con lo que se controla las inestabilidades y tiende a mejorar el barrido. Además, se aumenta la fracción de crudo en los fluidos producidos (reducción de RAP). Sin embargo, a mayor viscosidad de la fase acuosa mayor es el gradiente de presión requerido

para obtener la velocidad del fluido. Entonces, el aumento del N_c está limitado a algo como un orden de magnitud por aumento de la velocidad y/o de la viscosidad de la fase acuosa.

3.- Lograr una reducción considerable de la tensión interfacial (TIF) entre las fases agua – petróleo, siendo indispensable para ello el uso de surfactantes con un considerable poder tensoactivo. La presencia de éste en la solución acuosa reduce la TIF agua/crudo en el orden de 10^{-2} a 10^{-4} dina/cm produciéndose un N_c en el intervalo requerido y lograr saturaciones residuales de petróleo (S_{or}) cercanas a cero. De acuerdo con lo anterior, el bajar la TIF y aumentar la viscosidad del agua, han sido consideradas como dos condiciones necesarias para obtener mejor barrido y eficiencia de desplazamiento.

5.2.4. Polímeros

Los polímeros son macromoléculas (generalmente orgánicas) formadas por la unión de moléculas más pequeñas llamadas monómeros ^[14,15], ver Figura 5.4.

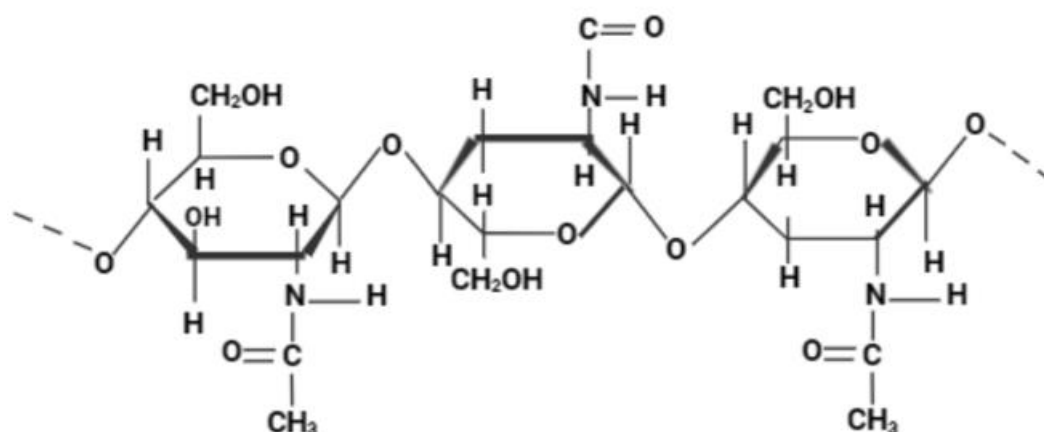


Figura 5.4. Estructura química del Quitosano. Molécula de polímero sintético ^[14,15].

5.2.5. Clasificación de los polímeros

Los tipos y clasificaciones de polímeros presentados se basan en estudios establecidos ^[16,17].

- 1.- Polímeros naturales: Son aquellos que provienen directamente del reino vegetal o animal. Por ejemplo: celulosa, almidón, proteínas, caucho natural, ácidos nucleicos, etc.
2. Polímeros artificiales: Son el resultado de modificaciones mediante procesos químicos, de ciertos polímeros naturales. Ejemplo: nitrocelulosa, etonita, hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, etc.

3. Polímeros sintéticos: Son los que no existen en la naturaleza y se obtienen por procesos de polimerización controlados por el hombre a partir de materias primas de baja masa molecular. Ejemplo: nylon, polietileno, cloruro de polivinilo, polimetano, etc. Muchos elementos, como el silicio, forman polímeros llamados polímeros inorgánicos. Según su estructura o propiedades los polímeros se pueden dividir de la siguiente forma:

5.2.6. Propiedades del polímero en solución

La principal propiedad, para la RMH, es la modificación de la reología (viscosidad) de un fluido debido a su alta masa molecular ^[18,19]. Además de los enredos entre cadenas y las interacciones polímero-disolvente, el comportamiento en disolución se puede predecir considerando la estructura química y el volumen hidrodinámico. Por lo general, las soluciones acuosas de los polímeros solubles en agua muestran comportamiento pseudoplástico, lo que significa que la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizallamiento. La viscosidad de las soluciones poliméricas depende de la conformación de los polímeros en solución. Generalmente, la viscosidad se incrementa al aumentar la concentración del polímero en solución.

5.2.7. Relaciones estructura - propiedad

La estructura de los polímeros determina sus aplicaciones se pueden utilizar ^[15,16]. Por ejemplo, si se requiere un polímero viscosificante, éste debe generar un gran volumen hidrodinámico en solución, ya sea por su masa molecular, por repulsiones electrostáticas o por impedimentos estéricos ^[17]. En el caso de requerir un dispersante, su estructura debe ser de masa molecular moderada y con cargas repartidas apropiadamente para rodear las partículas de arcilla ^[18,19]. En general, al aumentar la masa molecular y/o la concentración del polímero se incrementa la viscosidad de la disolución. Sin embargo, cuando se trata de masas moleculares muy elevadas, los polímeros son propensos a la degradación por cizallamiento ^[21,22].

Otro aspecto que debe ser considerado, son las interacciones que existen en disolución, ya sean iónicas, estéricas o hidrófobas ^[23]. Casi siempre, de estas interacciones depende la extensión de la cadena de polímero y, por lo tanto, las propiedades que se le confieren a la disolución ^[24,25].

5.2.8. Factores que afectan el comportamiento de las soluciones poliméricas en medio acuoso

5.2.8.1. Influencia de las sales

Con el aumento de la concentración salina, muchos polímeros solubles en agua muestran una fuerte disminución en la viscosidad ^[15,23]. El efecto de iones divalentes es aún más pronunciado que el de iones monovalentes; la presencia de cationes divalentes en pequeñas cantidades puede ocasionar, incluso, el fenómeno de floculación del polímero. Este efecto salino es de importancia en polímeros con grupos ionizables ^[24,26].

5.2.8.2. Influencia de la temperatura

En relación con este aspecto, hay dos factores que deben ser considerados ^[17,27]:

1. La temperatura a la que se somete el polímero, y
2. El período de tiempo que se mantiene esta condición.

En general, las soluciones poliméricas pierden viscosidad con el incremento de la temperatura; por otro lado, cuando las soluciones de polímeros pasan períodos de tiempo prolongados a elevadas temperaturas, ocurre degradación de las cadenas poliméricas, lo cual también afecta la viscosidad de la solución ^[29,30].

5.2.9. Aplicaciones de los polímeros en solución en la industria petrolera

Los polímeros solubles en agua, tales como carboximetilcelulosa, goma xantano, poliacrilamidas y poliacrilamidas modificadas, son utilizados como aditivos en muchas etapas del proceso de perforación, producción, transporte y procesamiento de crudo. En particular, se usan en la recuperación mejorada de crudos en mezclas para el arrastre de crudo y como geles para control del perfil de inyección. Otras aplicaciones son como aditivos para lodos de perforación, en sistemas para pérdida de circulación y durante tratamientos de estimulación en geles de fracturamiento hidráulico ^[9,15].

Existen dos tipos de polímeros usados frecuentemente en la producción de petróleo, como son las poliacrilamidas y los polisacáridos.

Siendo la poliacrilamida parcialmente hidrolizada, (HPAM, por sus siglas en inglés) la más comúnmente usada en el proceso Álcali Surfactante Polímeros (ASP) ^[15]. En este punto es importante destacar, que la celulosa es un polisacárido compuesto por cadenas de glucosa unidas por enlaces β -1,4-O glucosídicos, y se encuentra mayormente en la pared celular de plantas ^[11], y la CMC es uno de sus derivados, la cual es un biopolímero natural

soluble en agua, dependiendo del grado de sustitución, y que a nivel industrial es considerado un aditivo versátil y esencial, incluido el sector industrial del petróleo. La CMC, específicamente CMC sódica en este sector encuentra múltiples aplicaciones debido a sus propiedades únicas, que incluyen espesar, estabilizar, suspender y controlar el flujo de fluidos. Esta amplia gama de propiedades hace de la CMC un componente indispensable en varios procesos, mejorando significativamente la eficiencia de perforación, la estabilidad del pozo, durante la finalización, la cementación y la RMH ^[41]. En relación con este último proceso, se emplea para aumentar la recuperación de hidrocarburos de los reservorios, después de que se hayan agotado los métodos de recuperación primaria y secundaria. Entre las aplicaciones de la CMC como RMH, se destacan:

1.- En procesos de inundación química como la inundación de polímero: la CMC se utiliza como agente de control de movilidad. Reduce la movilidad del agua inyectada, lo que permite una mejor eficiencia de barrido y una mayor recuperación de petróleo ^[16,17].

2.- Inundación de tensoactivos: se puede agregar CMC a las formulaciones de surfactante para mejorar su estabilidad y mejorar su rendimiento en los procesos de RMH de inundación de surfactante ^[12, 13]. No obstante, su eficiencia y versatilidad en la industria del petróleo frente a otros polímeros sintéticos, además de los costos, la hacen menos atractivo.

5.2.10. Factores que considerar para aplicar inyección de polímeros

5.2.10.1. Saturación residual de petróleo (Sor)

Según estudios realizados, para aplicar la inyección de polímeros se debe tener en el yacimiento por lo mínimo un 35% del volumen poroso como saturación residual de petróleo. Este valor, debe estar relacionado con la posibilidad de que los químicos puedan remover el crudo económicamente rentable. Indicando, que es imperativo realizar pruebas de núcleo. Es importante, además, la presencia de crudo móvil para que ayude a formar el banco de petróleo ^[22,24].

5.2.10.2. Porosidad (ϕ)

Las formaciones del subsuelo pueden variar considerablemente. Los carbonatos densos (calizas y dolomitas) y las evaporitas (sales, anhidritas y yesos) pueden tener porosidad cero, para todos los efectos prácticos ^[3,4]. En cambio, las areniscas bien consolidadas pueden tener un 30% o más de porosidad. Las lutitas o arcillas pueden tener una porosidad mayor a 40% llena de agua, pero estos poros individualmente considerados, son por lo general tan

pequeños, que la roca es impermeable al flujo de los fluidos, Para la inyección de polímeros, la porosidad no es un parámetro “crítico”, se basa siempre en que se pueda inyectar un volumen poroso (VP) en un tiempo de 15 años, siempre que se tenga suficiente crudo en el yacimiento para hacer atractivo económicamente el proyecto. Según la literatura técnica disponible, este criterio de diseño de 15 años para proyectos de inyección de polímeros es establecido en base a parámetros técnicos y económicos para proyectos de recuperación mejorada de petróleo [19,20]. Es decir, el período de 15 años para la inyección de polímeros se establece por varios factores clave:

1. Rentabilidad económica: Este tiempo permite recuperar la inversión y generar beneficios considerando los costos de los polímeros y la infraestructura [32].
2. Eficiencia del barrido: Permite un desplazamiento efectivo del petróleo mientras mantiene la viscosidad del polímero [37].
3. Limitaciones técnicas: Los equipos de superficie y el comportamiento del reservorio determinan tasas máximas de inyección seguras [32,37].
4. Degradación del polímero: La efectividad del polímero disminuye con el tiempo, por lo que 15 años representa un balance óptimo [32].

Puede aplicarse, tanto en yacimientos de areniscas como en carbonatos. En este último, antes de aplicarse debe inyectarse un tapón de agua (salmuera suave) al inicio y al final de la inyección.

5.2.10.3. Permeabilidad (K)

La permeabilidad es una medida de la capacidad de un material para permitir el paso de fluidos a través de él. En el contexto de yacimientos petrolíferos, se refiere a la facilidad con la que el petróleo, el gas o el agua pueden fluir a través de las rocas del yacimiento. En la inyección de polímeros, se ha encontrado que permeabilidades menores a 25 milidarcy (mD) no permiten el flujo eficiente de fluidos. Además, diversos estudios indican que se debe considerar principalmente la tasa de inyectividad y el espaciamiento entre pozos, ya que estos factores están relacionados con la permeabilidad del yacimiento [24,29].

5.2.10.4. Temperatura del yacimiento (Ty)

Para el proceso de desplazamiento mediante el uso de polímeros, se considera como temperatura mínima 230 °F (110 °C), aunque se debe tener en cuenta que las altas temperaturas pueden afectar los mecanismos de

desplazamiento del proceso, como es el caso de la reducción de la tensión interfacial. Para surfactantes iónicos, la CMC en solución agua – alcohol primero decrece y luego vuelve a crecer con la temperatura. Debido a dos efectos, de un lado un aumento de temperatura produce reducción de hidratación del grupo hidrofílico ^[27,28]; y, por otra parte, un aumento de temperatura produce una desorganización creciente de las moléculas de agua, que se encuentran cerca del grupo no polar, como consecuencia el desajuste agua – grupo no polar decrece, o en otros términos la compatibilidad aumenta, lo que desfavorece la formación de la micela (CMC aumenta). También, afecta a los polímeros, donde un aumento de temperatura origina una disminución en la viscosidad, además puede ocasionar la degradación de la cadena polimérica y por ende una disminución en la viscosidad.

En la actualidad, se está evaluando el uso y la modificación de elementos a nivel micro y nano con el objetivo de mejorar la recuperación de hidrocarburos. Estos cambios buscan reducir el número capilar y las fuerzas viscosas y capilares, así como modificar la humectabilidad de la roca. En este contexto, se está investigando el uso de biomasa y sus componentes, como la celulosa y la nanocelulosa, para lograr estos objetivos ^[5,6].

5.2.11. Polímeros empleados para RMH

En la aplicación de RMH existen dos tipos de polímeros más generales, que se ajustan a las condiciones del medio poroso para ser inyectados. Pueden ser del tipo poliacrilamida o polisacáridos. Cada uno tiene diferentes propiedades estables a condiciones de yacimientos por un largo periodo de tiempo, hasta que el proceso de recuperación haya culminado. Estos tipos de polímeros son extensamente usados en una serie de procesos industriales ^[15,16].

5.2.11.1. Poliacrilamida

La poliacrilamida es un polímero sintético como se puede observar en la Figura 5.5, en su forma parcialmente hidrolizada (HPAM), los cuales poseen unidades monoméricas llamadas acrilamida. El rendimiento de una poliacrilamida en una situación de inyección dependerá de su masa molecular y su grado de hidrólisis. Los grados típicos de hidrólisis oscilan alrededor de 25 y 35%, los cuales se eligen para optimizar las propiedades específicas de las soluciones poliméricas. Si el grado de hidrólisis es muy pequeño, el polímero no será soluble en agua y si es muy grande, el polímero será muy sensible a la salinidad y dureza del agua. ^[16].

La principal desventaja que tienen los polímeros HPAM es la sensibilidad a la salinidad. Como ventaja se puede nombrar que es económica, resistente a los ataques bacterianos, a la degradación térmica, a exposiciones por largo tiempo en el yacimiento y es más estable a pH básico en comparación con los polímeros naturales ^[17].

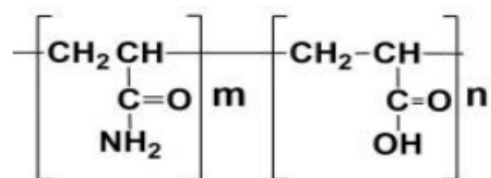


Figura 5.5. Estructura química de HPAM ^[17].

5.2.11.2. Biopolímeros

Los biopolímeros son polisacáridos que se producen de la fermentación de la glucosa, en lugar de síntesis directa a partir de sus monómeros en un reactor químico, tal como lo ilustra la Figura 5.6, El biopolímero encontrado más comúnmente es la goma xantana. En términos de masa molecular, los biopolímeros están en el extremo inferior del intervalo si se comparan con los polímeros sintéticos ^[42].

La estructura molecular de los biopolímeros es de gran rigidez, característica que les da un excelente poder gelificante en aguas de alta salinidad y los hace muy resistentes a la degradación por cizallamiento. Como desventajas se tiene que, en aguas muy frescas tienen menor poder viscosificante con respecto a los polímeros sintéticos, son sensibles al ataque de bacterias y por su baja masa molecular existen limitaciones para ser aplicados en yacimientos de crudo altamente viscoso ^[17].

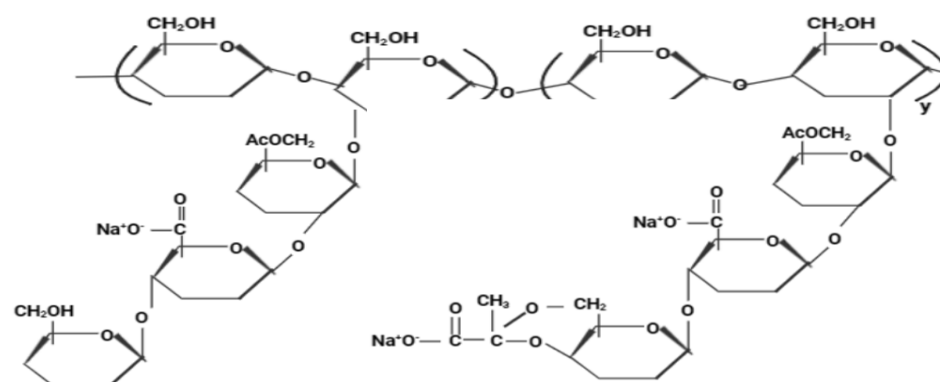


Figura 5.6. Estructura química de goma xantana ^[18].

5.2.11.2.1. Descripción del proceso

El agua de la formación tiene un alto contenido de sales ^[15,23], que afecta al polímero debido a que hace que pierda su propiedad viscosificante. Por ello que ciertos autores recomiendan un pre-flujo de una solución de baja salinidad (ajustando el pH y la salinidad) para preparar la zona.

Se inyecta el polímero continuamente a una concentración inicial durante un tiempo límite. Esta concentración es disminuida de manera gradual, para reducir la movilidad entre la solución polimérica inyectada y el agua detrás de esta. El gradiente de concentración va a reducir los costos al disminuir la cantidad de químico que se requiere. La Figura 5.7, muestra un ejemplo de la reducción de la concentración de polímero a medida que aumenta el volumen de solución polimérica inyectada ^[17,18].

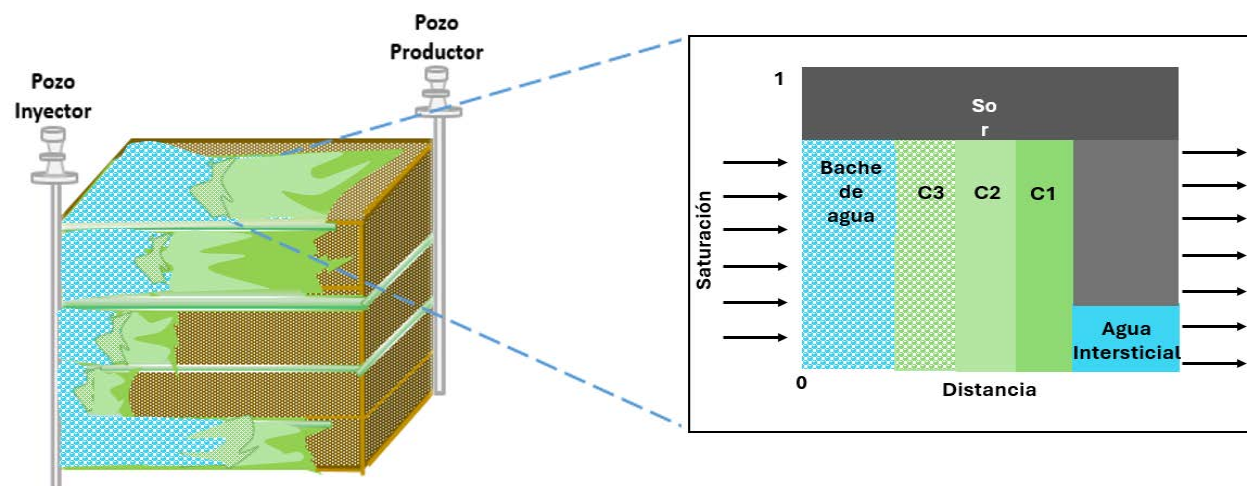


Figura 5.7. Proceso de inyección de polímeros ^[17].

Para algunos investigadores ^[18,19] la inyección de polímeros se da como se demuestra en la Figura 5.8. Esta figura demuestra un esquema de inundaciones de un polímero. El sistema de inyección de polímeros es un proceso que inicia con un pre-flujo de baja salinidad, seguida por un tapón de flujo de aceite y la solución de polímero. El agua fresca de baja concentración de la solución de polímero es generalmente usada como un buffer de protección de la solución para evitar la contaminación.

Estas precauciones deben tomarse debido a la sensibilidad, que tienen los polímeros convencionales debido a su química. El paso final es inyectar agua para empujar la solución de polímero en el reservorio.

Tabla 5.1. Criterios de diseño para la inyección de polímeros en procesos RMH.

Características del Crudo		
Parámetros	Intervalo	Promedio
Gravedad (API)	13 a 42,5	26,5
Viscosidad (cP)	4000 a 0,4	123,2
Características del yacimiento		
Saturación de petróleo (%)	34 a 82	64
Tipo de formación	Arenisca	
Espesor neto (pies)	No Critico	
Profundidad (pies)	700 a 9460	4221,9
Temperatura (F)	74 a 237,2	167
Permeabilidad promedio (mD)	1,8 a 5500	834,1
Porosidad (%)	10,4 a 33	22,5

5.2.13. Propiedades físicas de las soluciones poliméricas

Las soluciones poliméricas tienen características estructurales ^[9,15], que dependen de la naturaleza de la unidad repetitiva y la distribución de los monómeros en la cadena. A continuación, se presentan detalles de estas características.

5.2.13.1. Adsorción

La adsorción de polímeros en la roca, un fenómeno crucial en la recuperación mejorada de petróleo y otras aplicaciones industriales sigue siendo un área de investigación activa. La cantidad de polímero adsorbido está influenciada por la interacción específica entre el polímero y la superficie de la roca, lo que puede variar significativamente dependiendo de la composición química y la estructura de ambos ^[20,23].

La cantidad de polímero adsorbido depende de la naturaleza del polímero y de la superficie de la roca. La adsorción de polímero en la roca conlleva a una reducción de las dimensiones de las gargantas porales, ocasionando una disminución de la permeabilidad efectiva del medio poroso. Existe una discrepancia entre la prueba de laboratorio y

la de campo ya que se ha observado consistentemente que las pruebas de laboratorio tienden a mostrar una mayor adsorción de polímeros en comparación con las observaciones de campo ^[24,29]. Esta discrepancia puede atribuirse a factores como las diferencias en las condiciones de flujo, la heterogeneidad de la roca y la presencia de otros componentes en el sistema de yacimiento, que pueden influir en la adsorción.

Tres fenómenos se han observado en relación con la adsorción de polímero:

- (1) Las pruebas de laboratorio a menudo indican una mayor adsorción que la observada en campo;
- (2) La adsorción es significativamente menor en los núcleos consolidados que en los empaques de arena, y
- (3) La adsorción aumenta al aumentar la salinidad del agua ^[23,24].

5.2.13.2. Retención

La retención del polímero consiste en la adsorción en la roca y el entrapamiento de las moléculas de este en los pequeños espacios, que hay en los poros de la roca. Este entrapamiento mecánico representará una resistencia al flujo y pérdida de polímero de la solución inyectada. La cantidad de polímero adsorbido está influenciada por la interacción específica entre el polímero y la superficie de la roca, lo que puede variar significativamente dependiendo de la composición química y la estructura de ambos. El nivel de polímero retenido en el yacimiento depende de una serie de variables como la permeabilidad de la roca, área de superficie, la naturaleza de la roca del yacimiento (arenisca, carbonato, minerales o arcillas), la naturaleza del solvente para el polímero (salinidad y dureza), la masa molecular del polímero, carga iónica en el polímero y el volumen de poros inaccesibles ^[24, 26].

5.2.13.3. Factor de resistencia

La medida de la reducción de la movilidad se conoce como el factor de resistencia. La Figura 5.9, demuestra el factor de resistencia en función a la razón V_{inj}/V_p de volumen acumulado inyectado en el volumen poroso.

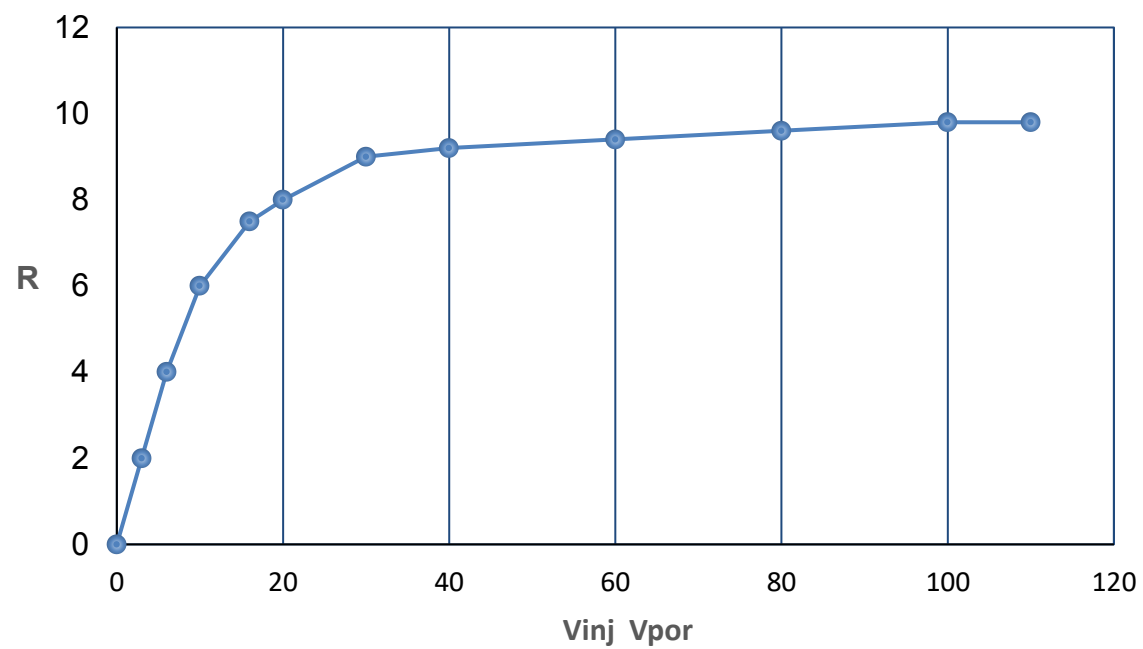


Figura 5.9. Factor de Resistencia “R” en función del volumen acumulado inyectado ^[24,27].

5.2.13.4. Concentración de la solución polimérica

La viscosidad aparente del polímero depende de la concentración como se muestra en la Figura 5.10. Un aumento de la concentración de polímero resulta más eficaz en el incremento de la recuperación de petróleo, debido a que la concentración de polímero reduce directamente la relación de movilidad mediante el aumento de la viscosidad de la fase de agua y al mismo tiempo reduce eficazmente la permeabilidad al agua ^[24,25].

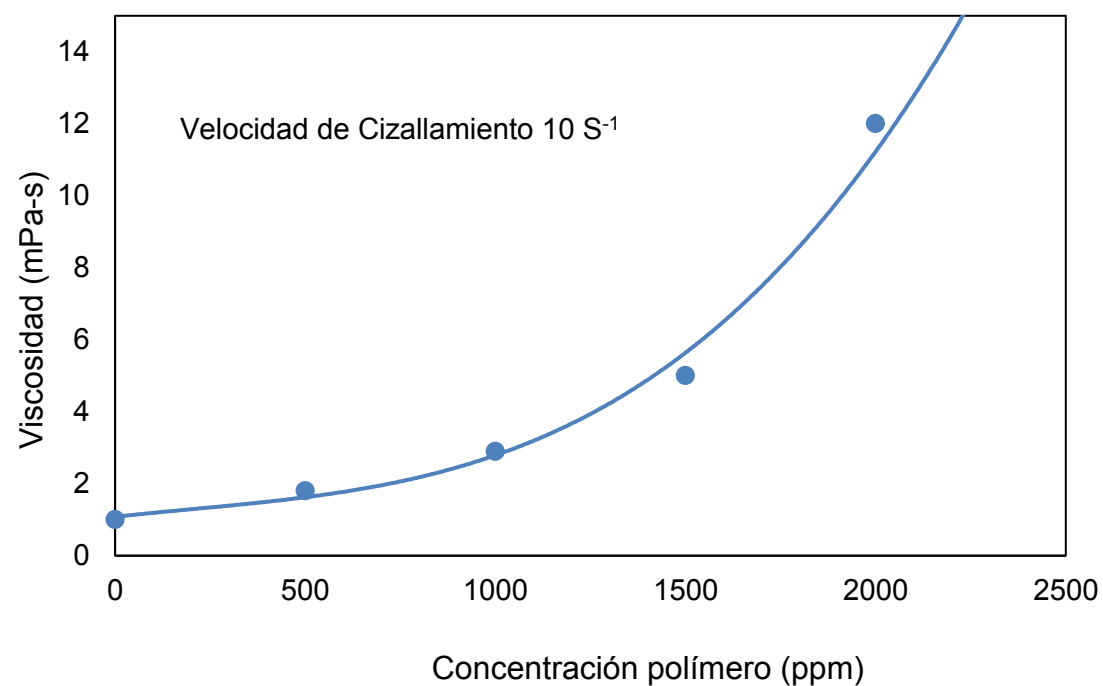


Figura 5.10. Viscosidad de polímero en función de su concentración [24,25].

Investigadores [24,25], demostraron experimentalmente la existencia de una concentración óptima de solución de polímero, para lo cual llevaron a cabo ensayos usando poliacrilamida a concentraciones diferentes. Como resultado, en la Figura 5.11, demostraron que, al aumentar la concentración de polímero incrementa el factor de recobro. No obstante, a una determinada concentración (mayor de 1500 ppm) el factor de recobro decrece, lo que es indicativo que este es un factor que se debe manejar cuidadosamente, ya que, por encima de la concentración óptima, no se obtendrá incremento del factor de recuperación.

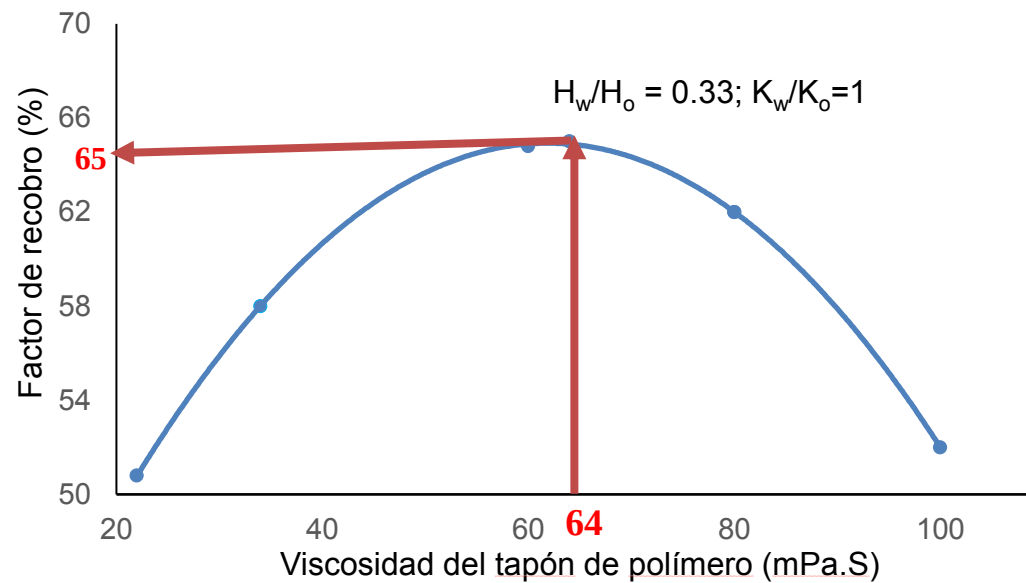


Figura 5.11. Recuperación de petróleo en función de la viscosidad del polímero ^[24,25].

5.2.14. Reología de las soluciones de polímeros

La reología de las soluciones poliméricas, se encuentra directamente ligada con la viscosidad de la solución. Los tipos de fluidos pueden clasificarse en dos grupos según sus características. Se conoce como fluido newtoniano y fluido no newtoniano. En el caso de inyección de polímeros, se encuentran dentro del grupo de fluidos no newtonianos. El comportamiento reológico puede expresarse en los términos de viscosidad aparente ^[15,16].

5.2.14.1. Viscosidad aparente

La viscosidad aparente de las soluciones poliméricas utilizadas en los procesos de RMH, disminuye a medida que aumenta la velocidad de cizallamiento, que se la puede definir como se muestra en la Ecuación 5.2:

$$u = r / \gamma \quad \text{Ec. 5.2}$$

Dónde:

r = esfuerzo cortante.

γ = velocidad de cizallamiento.

La Figura 5.12, muestra la viscosidad aparente medida a bajas concentraciones y permite observar el comportamiento de la solución de polímero en el medio poroso, lo contrario con la viscosidad relativa.

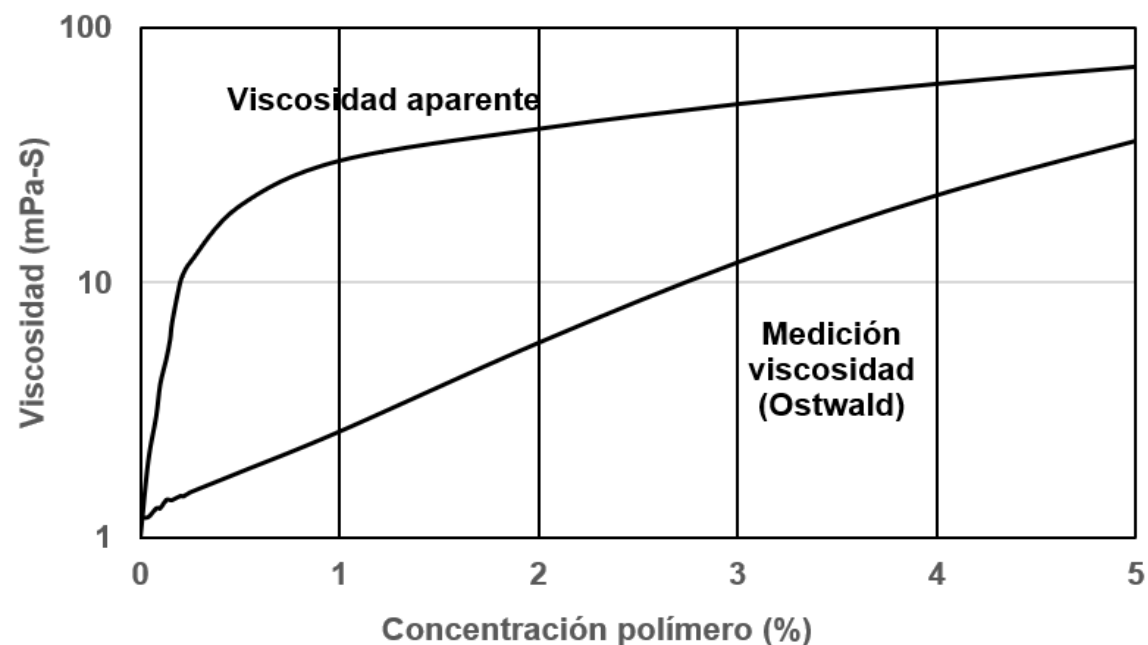


Figura 5.12. Viscosidad aparente de la solución de polímero en el medio poroso ^[27,28].

La Figura 5.13, muestra la relación entre la viscosidad en solución de polímero y la velocidad de cizallamiento. Cuando las velocidades de corte son bajas, la solución actúa como un fluido newtoniano cuya viscosidad no cambia con la velocidad de cizallamiento. A mayores velocidades de cizallamiento la viscosidad de la solución polimérica disminuye, con un comportamiento no newtoniano ^[27,28].

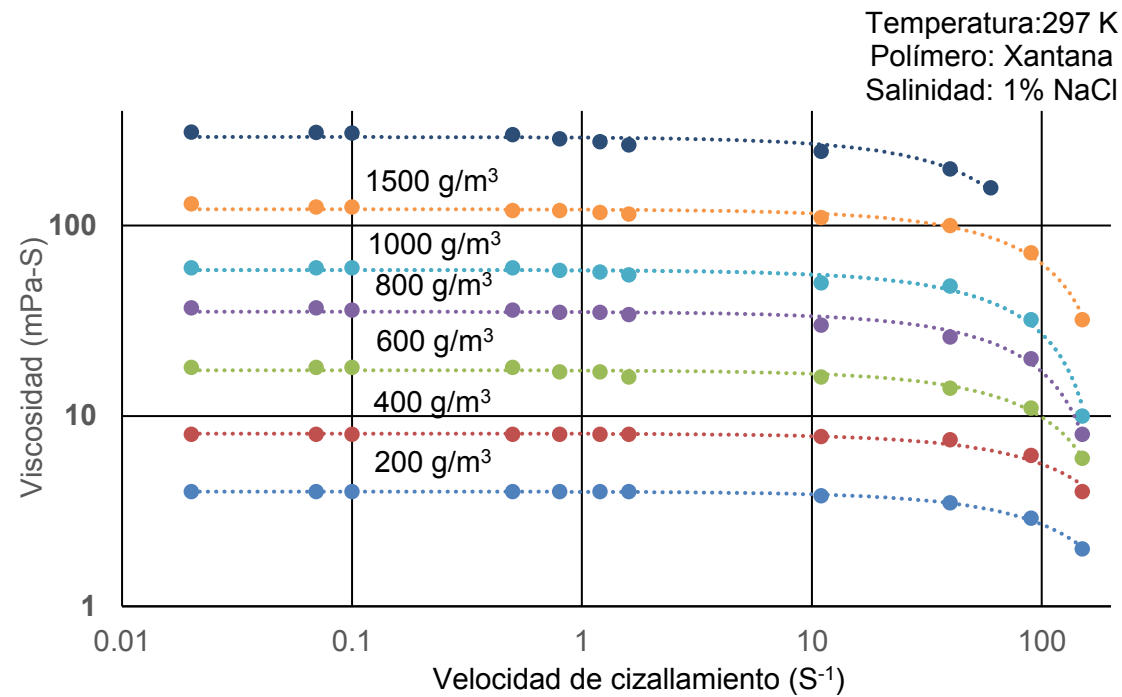


Figura 5.13. Relación entre la tasa de cizallamiento y la viscosidad de la solución de polímero [27,28].

Tomando en cuenta que los flujos desde el pozo a través de la formación tiende a ser un flujo radial; el flujo de las tasas de inyección y los pozos de producción son relativamente altos y declina con el incremento de la distancia desde el pozo y el paso del tiempo. Lejos del pozo, la solución de polímero se propaga a muy baja velocidad de cizallamiento.

$$u = k_{pl} (\gamma)^{n_{pl}-1} \quad \text{Ec. 5.3}$$

Donde:

k_{pl} = cociente de la ley de potencia.

n_{pl} = exponente de la ley de potencia para fluido no newtoniano inferior a 1.

γ = velocidad de cizallamiento.

k_{pl} y n_{pl} depende de la masa molecular y concentración del polímero.

5.2.15. Micromodelo de inyección de polímeros

Estudios realizados ^[26,27], experimento con un micromodelo donde se observó los desplazamientos a través de los poros de la solución de polímero con petróleo ^[26]. Este modelo contiene un patrón de grabado al agua fuerte, que representa el espacio de los poros de la arena Berea homogénea y este patrón de flujo, puede ser observado con un microscopio. Como se muestra en la Figura 5.14, la imagen del micro modelo que presenta el frente de inundación y su comportamiento se da en forma de dedos para los polímeros asociados ^[27].



Figura 5.14. Micromodelo de polímero a una concentración de 1250 ppm ^[26,27].

5.2.16. Factores que afectan el diseño para la inyección de polímeros

Los polímeros a pesar de poseer fuertes estructuras y ser resistentes a algunos elementos, tienden a ser vulnerables a ciertos factores inherentes al medio donde son expuestos. A continuación, se detalla algunos factores de mayor incidencia de afectación.

5.2.16.1. Efecto salino

Alta concentración de sales en el agua de formación afectará en la formulación de las soluciones de polímeros, debido a que disminuyen la viscosidad de la solución polimérica ^[30].

5.2.16.2. Temperatura

Las altas temperaturas afectan en gran medida a las soluciones de polímeros, debido a que estas pierden viscosidad con el aumento de la temperatura, cada polímero tiene una temperatura máxima a la cual es estable en sus propiedades ^[30].

5.2.16.3. Tasa de corte

Las soluciones de polímeros están expuestas a deformaciones, por causa de la tasa de corte a las que son sometidas. Estas deformaciones pueden producirse en la preparación y el flujo a través del medio poroso, debido a que rompen la cadena molecular y de este modo disminuyen la viscosidad ^[30].

5.2.17. Criterios para la aplicación de inyección de polímeros

No es siempre adecuada la inyección de soluciones de polímero para todos los yacimientos. Se deben tener presentes ciertos criterios que permitirán tomar la decisión de la aplicabilidad del proceso en un yacimiento ^[22].

5.2.17.1. Características del yacimiento

La compatibilidad de las soluciones poliméricas con las condiciones del yacimiento es un factor importante, ya que pueden cambiar las propiedades de la solución polimérica ^[23].

5.2.17.1.1. La profundidad del yacimiento

Es un factor crítico solo cuando este tiene que ver con la temperatura del yacimiento, la presión de inyección, y la presión de fractura temperaturas menores a 200°F. Estas condiciones aseguran una solución polimérica estable ^[22,23].

5.2.17.1.2. La presión y porosidad del yacimiento

La presión no es crítica si esta permite que la presión de inyección sea menor que la presión de fractura y no es tan alta que requiera equipos de bombeo costosos. En cuanto a la porosidad del yacimiento debe ser de media a alta (más alta que 18%), para asegurar una buena capacidad de almacenamiento ^[22,23].

5.2.17.1.3. Características de fluidos

Las viscosidades muy bajas sólo permiten pequeñas mejoras. En crudos con altas viscosidades, las variaciones de la movilidad del polímero pueden ser considerables. Esto significa una mayor saturación de crudo movable. La aplicación de inyección de fluidos desde el comienzo de una recuperación secundaria en vez de inyección de agua permitirá mejores cambios ^[22,23].

5.2.18. Ventajas de la inyección de polímeros

Los polímeros son aplicables en campos con alta producción de agua (altos cortes de agua) y con reducción temprana en las tasas de producción de petróleo.

5.2.19. Desventajas de inyección polímeros

Los procesos de inyección de polímeros exhiben diferentes problemas durante su desarrollo, dependiendo en gran medida del tipo de polímero empleado. Tales problemas son: adsorción, precipitación, y degradación. La presencia de estos problemas trae como resultado la pérdida de las propiedades del polímero, reflejándose en una disminución de la efectividad del proceso. Muchos de ellos se pueden controlar inyectando ciertos aditivos a la solución polimérica o llevándose a cabo algún programa de monitoreo, pero cuando estos problemas no son detectados a tiempo para seguir un programa de control puede llevar al fracaso del proyecto ^[16].

5.3. METODOLOGÍA

Para el desarrollo del quinto y último objetivo de esta investigación, el cual consiste en “Evaluar la nanocelulosa fibrilada modificada para aplicaciones en Recuperación Mejorada de Hidrocarburos (RMH)”, se realizaron las pruebas de desplazamientos con las muestras de nanocelulosa fibrilada modificada, en este caso carboximetil nanocelulosa (CMNC), a diferentes concentraciones de 0,1, 0,25, 0,50 y 1%. Posteriormente, se comparó el comportamiento de la muestra de CMNC con mayor recobro con la muestra de carboximetilcelulosa (CMC) comercial a la misma concentración. El procedimiento metodológico empleado para cumplir con el objetivo propuesto se describe en la Figura 5.15.

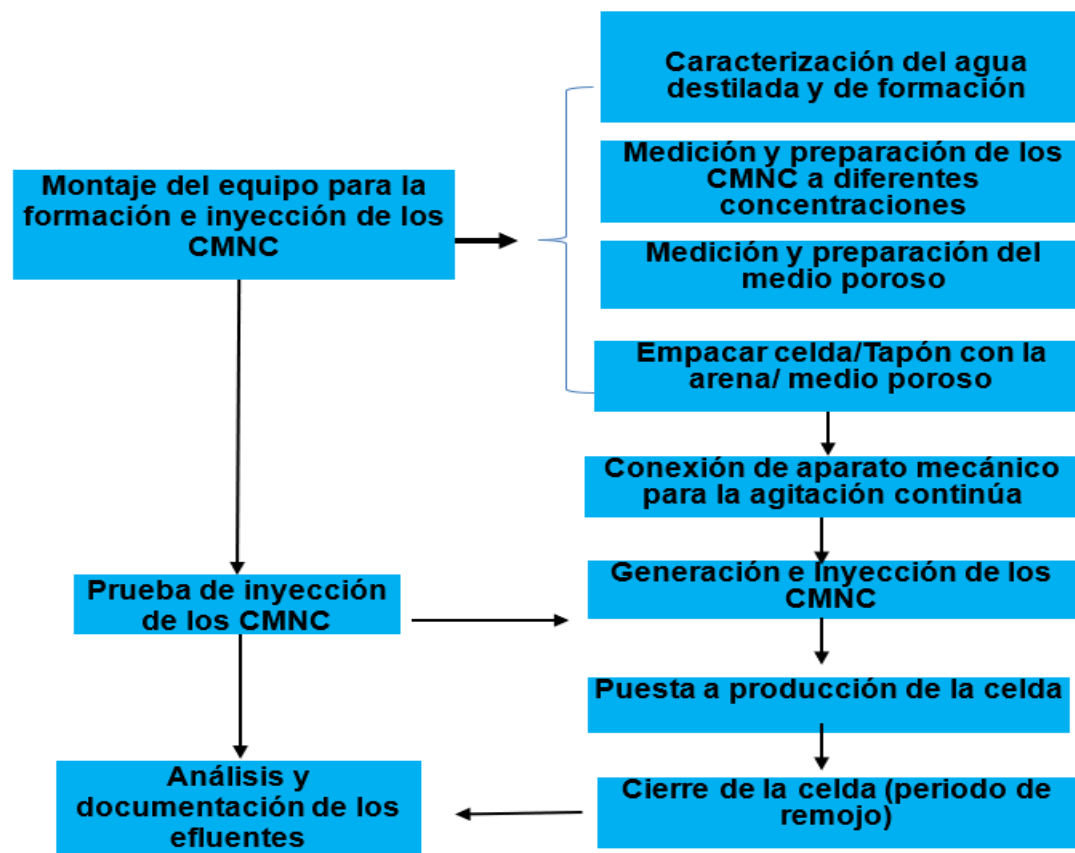


Figura 5.15. Procedimiento metodológico empleado en el estudio para evaluar la influencia de la inyección de los CMNC para aplicaciones en RMH.

Para evaluar la efectividad de la CMNC en la RMH, se llevaron a cabo pruebas de desplazamiento en un medio poroso simulado. El procedimiento empleado, fue desarrollado por PDVSA- INTEVEP 2008 ^[31]. para realizar pruebas de desplazamiento, el cual consistió en los siguientes pasos:

Se emplearon diferentes concentraciones de CMNC (0,1, 0,25, 0,50 y 1% m/v) y se comparó su desempeño con la CMC comercial a la misma concentración. El procedimiento experimental se basó en la metodología desarrollada por PDVSA-INTEVEP (2008) ^[32]. y se detalla a continuación:

1. **Montaje y caracterización:** Se preparó el equipo de inyección y se caracterizaron el agua destilada y el agua de formación utilizadas en los experimentos.

2. **Preparación del medio poroso:** Se seleccionó y preparó un medio poroso (arena de playa tamizada y lavada), para simular las condiciones de un yacimiento petrolífero.
3. **Pruebas de desplazamiento:** Se realizaron pruebas de inyección en el medio poroso utilizando:
 - o Agua destilada (prueba en blanco).
 - o Agua de formación.
 - o Soluciones de CMNC a diferentes concentraciones.
 - o Solución de CMC comercial a la concentración óptima de CMNC.

Además, se diseñó y se construyó una celda bidimensional, que permitió observar directamente el movimiento de los fluidos, es decir, el desplazamiento de los fluidos en medios poroso ^[33].

5.3.1. Montaje experimental

En medios porosos convencionales, el movimiento de los fluidos no es visualmente apreciable, ya que estos medios suelen estar compuestos por cuerpos opacos a la luz visible. Por lo tanto, se vuelve esencial contar con un modelo físico que permita observar directamente los rasgos dominantes que definen el desplazamiento de los fluidos. En este contexto, la celda bidimensional se presenta como un instrumento sumamente sencillo, que no solo permite visualizar el fenómeno, sino también cuantificarlo.

5.3.2. Equipo utilizado

En el marco de esta investigación, se empleó una celda específicamente diseñada para llevar a cabo experimentos de desplazamiento, (Figura 5.16). Esta celda representa una distribución aleatoria de poros, con una porosidad del 15,58%. Además, cuenta con dos orificios ubicados en esquinas opuestas: uno representa el pozo inyector y el otro el pozo productor. En esta configuración, los fluidos sólo pueden desplazarse a través del medio poroso contenido dentro del cilindro.

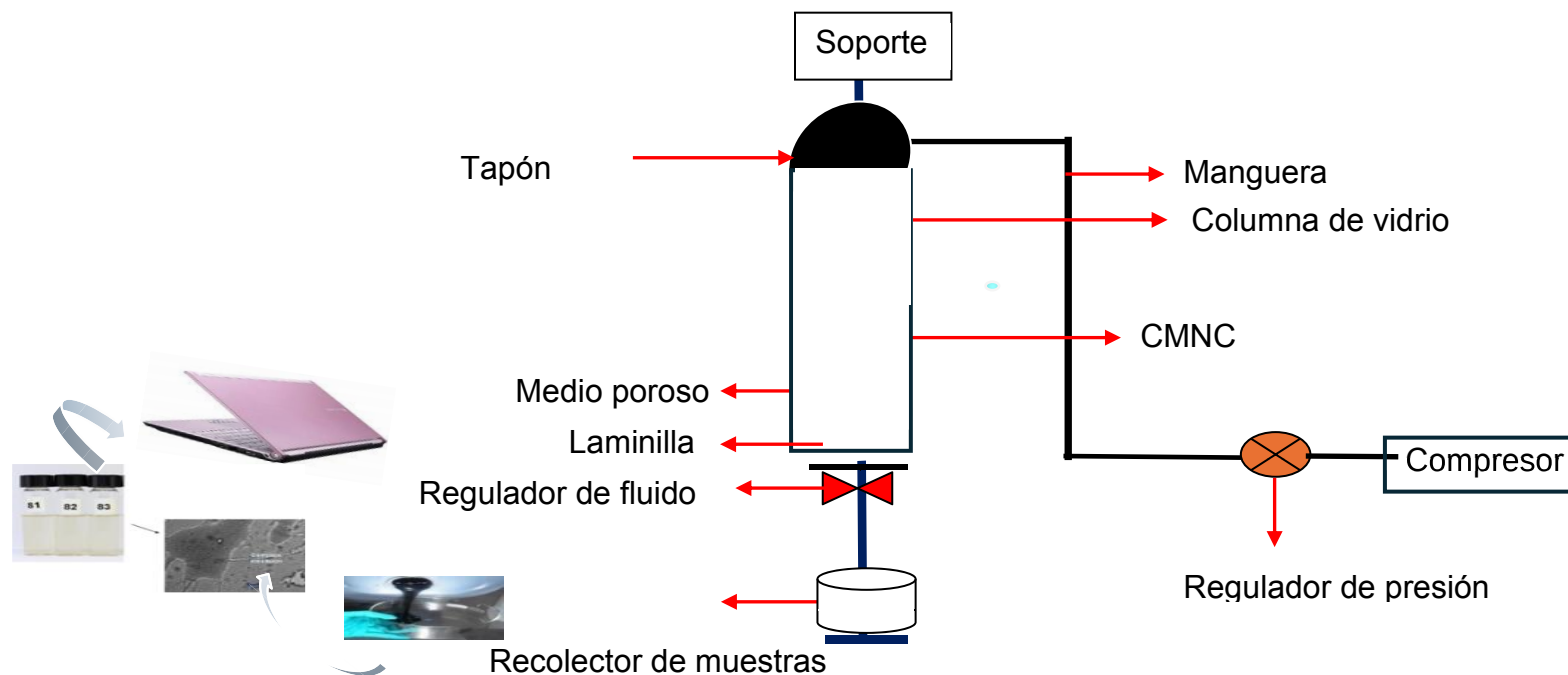


Figura 5.16. Configuración de la celda para RMH ^[33].

5.3.3. Fluidos utilizados

Para llevar a cabo los experimentos de desplazamiento, se empleó un crudo mediano con 27 grado °API. Con densidad del petróleo a la presión de saturación es de 0.7719 g/cm^3 , con una viscosidad de 2.251 cP a 1.257 psig (presión de saturación), y una viscosidad de 5.237 cP para el petróleo residual a 0 psig y 210°F. En el experimento de desplazamiento se hizo uso de cinco (5) fluidos desplazantes, entre ellos agua destilada con la cual se realizó el experimento base y para los demás experimentos de desplazamiento, se usó agua de formación caracterizada, proveniente de un pozo del campo de la Amazonía ecuatoriana y cuatro (4) soluciones de CMNC de diferentes concentraciones empleando el agua destilada como disolvente. Posteriormente, la que resultó con mejor rendimiento se comparó con el comportamiento CMC comerciales, también conocido como aditivo número E-466, producto derivado de la celulosa de plantas, fibras vegetales y proteínas de animales. Su presentación es muy similar a la de una sal de sodio del éter, por lo que se obtiene de forma granulada, con color blanco con matices amarillentos o grisáceos, sin olor ni sabor.

5.3.4. Experimento

Se estableció un esquema de experimentación en el que se dispuso la celda diseñada en posición vertical, lo que permite observar directamente el movimiento de los fluidos y visualizar el mecanismo de desplazamiento del crudo al emplear las diferentes concentraciones de CMNC. Inicialmente, se realizó el experimento base (prueba en blanco), que consistió en el desplazamiento del crudo mediante la inyección de agua destilada, con el objetivo de comparar la recuperación residual final en relación con el uso de los CMNC.

5.3.5. Procedimiento

El desarrollo del experimento se dividió en varias etapas que incluyó la preparación de la celda, preparación del fluido, pruebas de compatibilidad, preparación del sistema y obtención de datos experimentales.

5.3.5.1. Preparación de la celda

El procedimiento empleado de forma general consistió, en pesar en una balanza analítica aproximadamente 60 g de arena de playa tamizada y previamente lavada con agua destilada (se dejó en reposo durante 24 h para garantizar una limpieza adecuada). Después del periodo de reposo se separó del agua y se dejó secar por otras 24 h. Una vez seca, la arena se impregnó y mezcló con 35 mL de crudo. Del total de la muestra impregnada, se pesaron 14 g para cada celda, correspondiente a cada concentración a evaluar. Posteriormente se hicieron pasar a través de cinco (5) celdas-tapón (mostradas en la Figura 5.17) las diferentes concentraciones de agua destilada, crudo, agua de formación y CMNC.

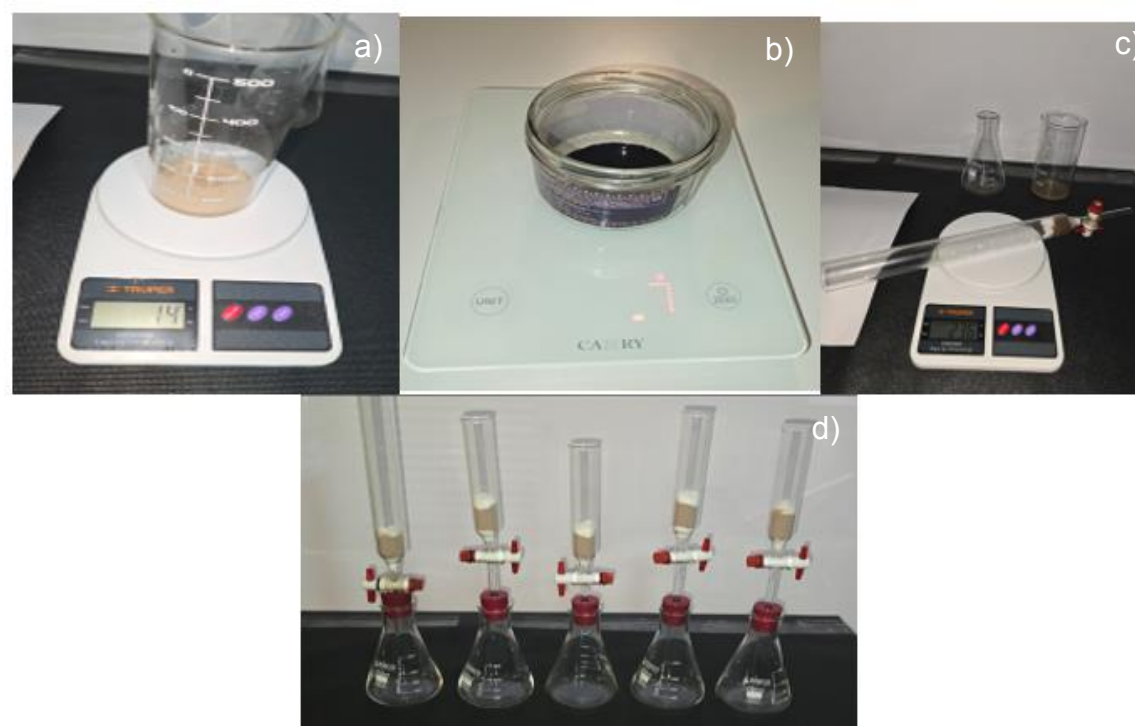


Figura 5.17. Configuración del experimento. En la parte superior pesaje a) agua b) crudo y c) material de vidrio. En la parte inferior, d) matraces Erlenmeyer con embudos con las celdas montados en la parte superior.

La celda diseñada se selló con una lanilla de algodón antes de colocar la arena lavada, secada y pesada. Seguidamente, se saturó con agua destilada, posteriormente se desplazó con crudo, luego se desplazó con agua de formación para simular el proceso de drenaje de un reservorio sometido a un proceso de inyección de agua y finalmente, se desplazaron las diferentes concentraciones de CMNC (0,1, 0,25, 0,5 y 1%). El fluido inyectado penetró rápidamente entre los poros de la arena, desplazando al aire contenido en ella, como se muestra en la Figura 5.18.

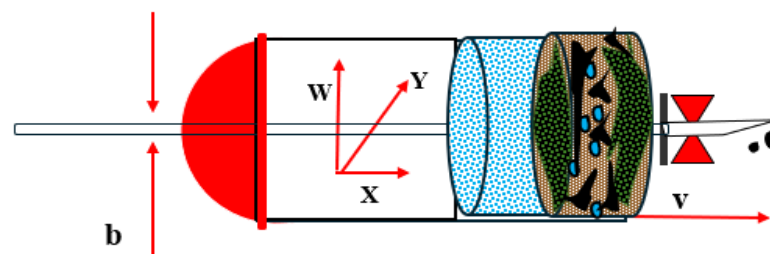


Figura 5.18. Configuración de la celda (b) extremo de la celda, simula el pozo inyector. (v) extremo opuesto de la celda, simula el pozo productor ^[33].

Es importante destacar que, antes de iniciar el proceso en las esquinas opuestas a la celda, se colocó un matraz para recolectar el crudo desplazado de la celda (simulando el pozo productor). Y en la otra, se colocó las soluciones de CMNC de diferentes concentraciones (simulando el pozo inyector), adaptando además una manguera por medio de un tapón y ésta a su vez, se conectó a un compresor.

Las soluciones de CMNC se inyectaron a una tasa constante de 0,10 mL/min, con ayuda del compresor. A partir de este momento se inició el proceso de desplazamiento; el fluido fue penetrando en el medio poroso de la celda-tapón, mientras que el crudo era expulsado de la misma. Los experimentos de desplazamiento se repitieron bajo las mismas condiciones para las demás concentraciones de CMNC.

5.3.5.2. Preparación de fluidos

La preparación de las cinco (5) muestras utilizadas consistió en preparar soluciones al 0,1, 0,25, 0,50 y 1% de concentración, agitando un magneto a una velocidad 1000 rpm por un mínimo de 10 min para homogeneizar al 100% la solución. Para la preparación de las soluciones poliméricas, se siguió el procedimiento de la Norma °API RP-63 ^[34]. Inicialmente, se tomó el agua de formación cuya característica principal es que posee baja salinidad, siendo este un factor importante para preparar la solución.

5.3.5.3. Pruebas de compatibilidad

Para este ensayo se siguió el procedimiento °API para evaluación de fluidos de completación, para el cual se tomó tubos de ensayos de 25 mL y se colocó una relación 50/50 v/v de soluciones de CMNC a las diferentes concentraciones (0,1, 0,25, 0,5 y 1%) y crudo. Previo a esto se agitaron manualmente las muestras y se colocaron simultáneamente en baño María a temperaturas de 120, 140 y 160°F, similar a procedimiento de Cuenca, V., & Córdor ^[35]. Al cabo de 1 h de reposo se observó el comportamiento, mostrado en la Figura 5.19.



Figura 5.19. Compatibilidad de fluidos para las concentraciones evaluadas.

La compatibilidad se evaluó bajo criterios de observación de separación de fases y formación de emulsión. Como se detalla en la Figura 5.18, la solución de CMNC a la concentración 0,5%, no presentó una buena separación de las fases, por lo que no se pudo apreciar una interfase definida indicando la formación de emulsión. Por el contrario, a los CMNC de concentración 0,01, 0,25, 0,1%, mostraron ausencia de emulsión y presentaron la formación de una interfase bien definida.

5.3.5.4. Preparación del sistema

Una vez que se colocó la celda-tapón en la columna de vidrio, se agregó el CMNC y se conectó a un compresor, el cual fue encendido para la inyección del fluido. Una vez que la muestra con la solución de CMNC irrumpió en el medio poroso, se tomó un registro fotográfico, y se continuó el desplazamiento por un periodo de tiempo aproximado de 50 min, en el que se midió el fluido recuperado. Terminado el desplazamiento, se apagó el compresor. Posteriormente, se siguió el mismo procedimiento para las demás soluciones de CMNC de diferente concentración y la muestra de CMC comercial.

5.3.5.5. Obtención de datos experimentales

La observación del movimiento de los fluidos se llevó a cabo de manera directa mediante un sistema de monitoreo y registro ^[36]. Este sistema estaba compuesto por una cámara de video digital, que capturaba imágenes de los experimentos. La metodología empleada fue la siguiente:

Primeramente, se inició con el desplazamiento de agua desionizada y la toma de datos de agua y crudo producido, caudales inyectados y tiempo ^[36]. Se dispusieron los elementos de vidrio en una posición adecuada para permitir la medición precisa del líquido desplazado ^[37]. Estos elementos se ubican muy cerca de la cara extrema del medio poroso.

La línea de producción se posicionó en el fondo de los primeros tubos, ya que inicialmente se midió el volumen de agua recuperada. Luego, se procedió al desplazamiento del agua de formación a una tasa de 0,1 cm³/min ^[35,37]. Es fundamental que la entrada de agua ocurra lo antes posible sin provocar arrastramiento de partículas finas (de ahí la colocación de la lanilla de algodón). Se colocó en cero el cronómetro y se comenzó a medir el tiempo desde que empezó a desplazar el agua de formación. Cuando ocurrió la ruptura del agua de formación, se midió en el matraz, el agua de formación y el crudo recuperado. Se tomaron las lecturas hasta que fueron desplazados cuatro (4) volúmenes porosos del agua de formación.

Para calcular los volúmenes porosos (PV) en pruebas de desplazamiento por inyección a nivel de laboratorio, se siguen estos pasos:

1. Cálculo del Volumen Poroso (PV) ^[36,37]:

$$PV = V_b \times \phi \quad \text{Ec. 5.4}$$

Donde:

- PV = Volumen poroso (cm³).
- V_b = Volumen total del medio poroso (cm³).
- ϕ = Porosidad (fracción).

2. Para el seguimiento de la inyección:

$$\text{Volúmenes Porosos Inyectados (PVI)} = V_i / PV \quad [3]. \quad \text{Ec. 5.5}$$

Donde:

- PVI = Número de volúmenes porosos inyectados (adimensional).
- V_i = Volumen acumulado inyectado (cm³).
- PV = Volumen poroso (cm³).

Durante la prueba, se registra el volumen acumulado inyectado. Este volumen se divide entre el volumen poroso calculado previamente, lo que permite determinar cuántos PV se han inyectado en cada momento.

Finalmente, hay varias consideraciones importantes a tener en cuenta. El volumen poroso debe medirse con precisión. La tasa de inyección debe mantenerse constante. Es necesario registrar la presión y otros parámetros relevantes durante la prueba. Además, los fluidos utilizados deben estar bien caracterizados para asegurar la precisión de los resultados.

5.3.6. Estimación de la zona barrida

La celda diseñada estuvo compuesta por un tapón de arena como medio poroso, de carácter bidimensional, debido a que los fluidos sólo pueden moverse en el plano vertical. No obstante, es importante destacar, que la uniformidad del avance de las soluciones CMNC, está influenciada por la viscosidad de cada una de las muestras, y a su vez, afectada por la capacidad de reducir la tensión interfacial entre el agua y crudo ^[38]. En la Figura 5.20, se muestra gráficamente el desplazamiento a nivel de poros.

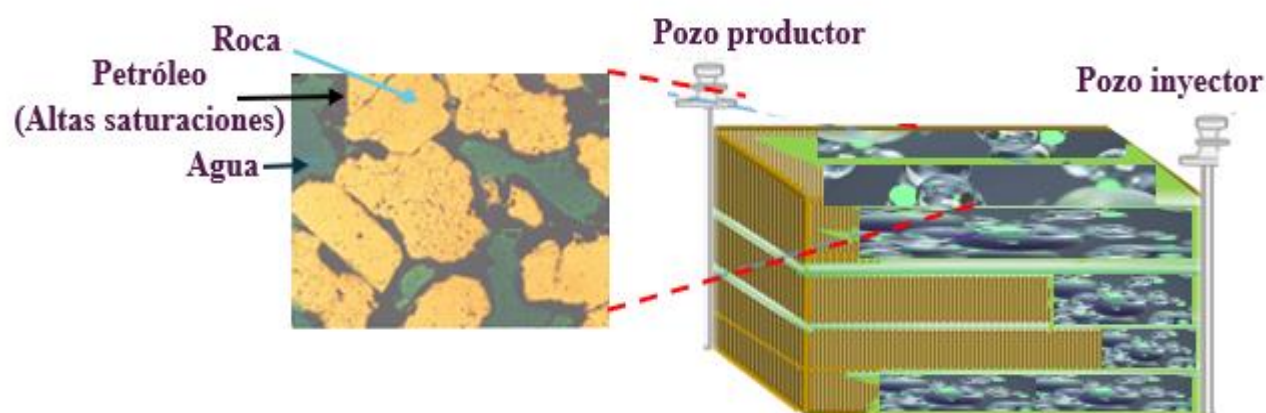


Figura 5.20. Estimación de la zona barrida.

Durante los ensayos inicialmente se cubrió completamente la celda-tapón que representa el medio poroso, con agua destilada. Posteriormente, se conectó el tapón y manguera al compresor de aire a una presión constante de 10 psi. Una vez encendido el compresor, se desplazó el agua destilada a través del medio poroso ^[33,35]. A continuación, se repitió el mismo procedimiento, pero esta vez empleando volúmenes de crudo en lugar de agua destilada. Luego, se realizó el procedimiento utilizando agua de formación. Finalmente, se aplicó el procedimiento con cada una de

las concentraciones (CMNC) evaluadas. El objetivo de estos ensayos fue estimar el petróleo acumulado para cada muestra. Es importante destacar que el volumen de petróleo recuperado se midió cada 2 minutos durante todo el proceso.



Figura 5.21. Sistema bidimensional sencillo para simular y modelar los flujos de los CMNC en la recuperación de hidrocarburos.



Figura 5.22. Medio poroso heterogéneo para cada una de las celdas.



Figura 5.23. Arena tamizada, lavada y seca, empleada para la formación del tapón o medio poroso.

Como se puede apreciar en la Figura 5.21, el modelo bidimensional constó de una columna de vidrio, tapón, manguera, soporte y compresor de aire. Mientras que el medio poroso heterogéneo mostrado en la Figura 5.22, estuvo formado por arena de playa previamente tamizada, lavada, seca (Figura 5.23), y se empleó laminillas de algodón para evitar el arrastre de arena durante los desplazamientos. Finalmente, en la Figura 5.24, se muestra el volumen de crudo recuperado para cada muestra, una vez realizadas las pruebas de desplazamiento empleando los cuatro (4) volúmenes porosos a las diferentes concentraciones de CMNC.

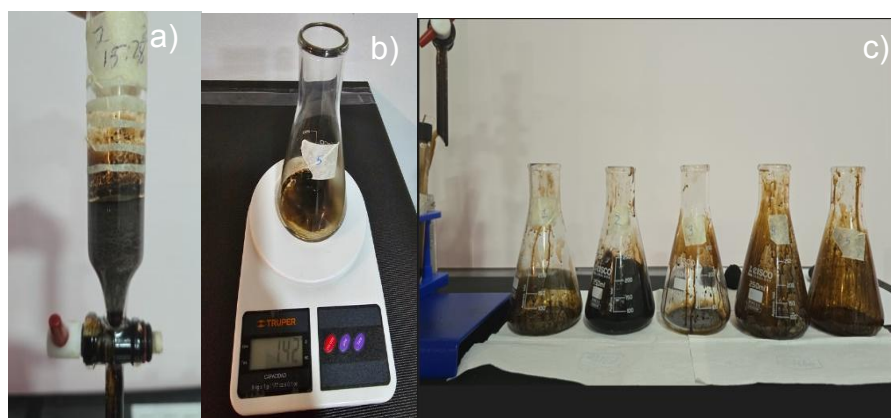


Figura 5.24. Pruebas de desplazamientos (observar el volumen de crudo recuperado).

5.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.4.1. Preparación de las celdas

Una vez pesados todos y cada uno de los materiales empleados (Figura 5.25), se realizó el armado de la celda-tapón (medio poroso).

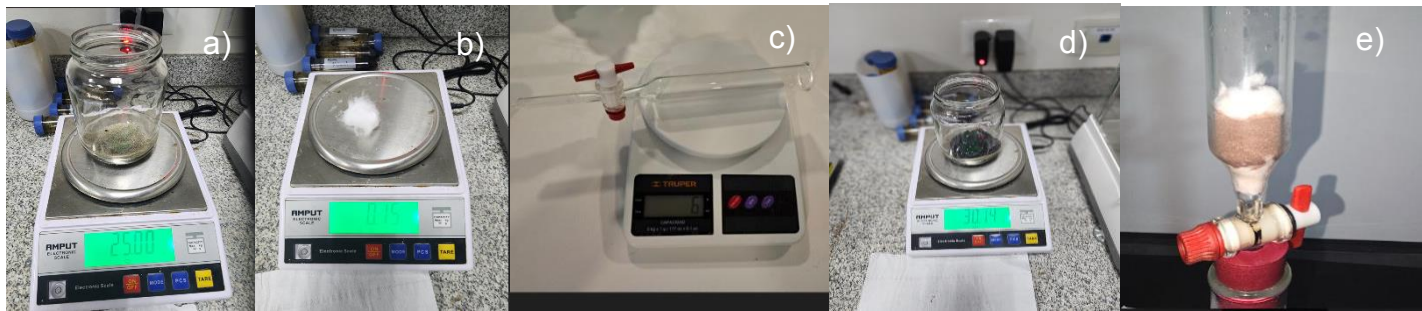


Figura 5.25. Preparación de celda. a) Pesaje de la arena, b) Pesaje de la laminilla de algodón, c) Pesaje de la columna de vidrio, d) Medición de la muestra antes de desplazarla con agua de formación, e) Celda para el desplazamiento de fluidos.

Paralelamente, se estimaron algunas propiedades del medio poroso, en función de las relaciones volumétricas (sólido/líquido), como se muestra en la Figura 5.26.

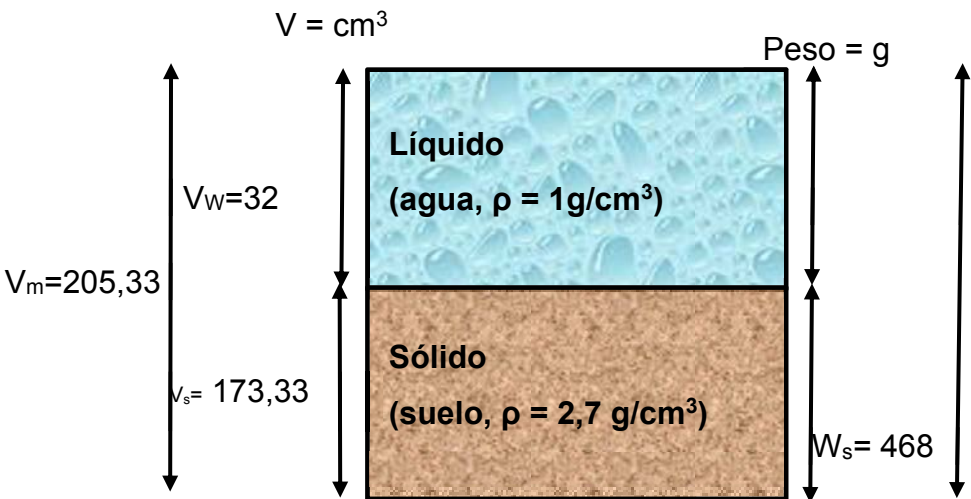


Figura 5.26. Relaciones volumétricas (sólido/líquido), para estimar propiedades del medio poroso [39,40].

5.1.1. Humedad de la arena (W_m), Ecuación 5.4

Inicialmente, se midió la humedad de la arena. Para ello se pesó 500 g de la arena (muestra saturada (W_s)) y se dejó secar al horno por 24 h y se obtuvo el peso del sólido (W_s), despejando de la Ecuación 5.6, que resultó en de 468 g, según los siguientes cálculos

$$W_m = W_s + W_w \quad (\text{Ec.5.6})$$

$$W_w = W_m - W_s = (500 - 468) = 32 \text{ g}$$

$$W_m = W_w / W_s * (100) \quad (\text{Ec.5.7})$$

$$\text{Humedad} = (32/500) * 100 = 6,4\%$$

5.4.2. Relación de vacío

Seguidamente, se estimó la relación de vacío, definida como la proporción del volumen de vacío (V_v) entre volumen del sólido (V_s), Ecuación 5.8:

$$(e) = V_v / V_s \quad (\text{Ec. 5.8})$$

En este caso se asume que la arena está saturada, por lo tanto, el volumen del aire (V_a)=0, Ecuación 5.9.

$$V_v = (V_w + \overset{0}{V_a})$$

En donde el volumen de vacío (V_v) es:

$$V_v = (V_w) = 32 \text{ cm}^3$$

y,

$$V_s = W_v / \rho_s = 468 / 2,7 = 173,33 \text{ cm}^3 \quad (\text{Ec. 5.9})$$

5.4.3. Porosidad (ϕ)

Luego, se procedió a calcular la porosidad usando la relación entre el volumen de vacío (V_v) y el volumen el volumen del medio poroso (V_m) usando la Ecuación 5.10.

$$(\phi) = V_v / V_m * (100) \quad (\text{Ec. 5.10})$$

Para el cálculo del volumen del medio poroso se usó la ecuación 5.11

$$V_m = V_w + V_s \quad \text{Ec.5.11}$$

De donde se obtuvo lo siguiente,

$$V_m = 32 \text{ cm}^3 + 173,33 \text{ cm}^3 = 205,33 \text{ cm}^3$$

Luego se procedió a aplicar la ecuación 5.10, como sigue a continuación,

$$(\phi) = (32/205,33) * (100) = 15,58\%$$

El valor de porosidad obtenido para las muestras de arena fue de 15,58%, similar a la porosidad del medio poroso reportada del yacimiento evaluado el cual posee una porosidad de 16%, representando una diferencia de 0,42.

5.4.4. El volumen total que atraviesa el medio poroso.

Se calculó con la Ecuación 5.12.

$$Q = K * A * D_h / D_L \quad (\text{Ec.5.12})$$

Donde, Q = El volumen total que atraviesa el medio poroso, K = Conductividad Hidráulica (*permeabilidad*), A = Área de la sección de la tubería y D_h / D_L = Gradiente Hidráulico.

Para la estimación del volumen total que atraviesa el medio poroso fue necesario primero estimar el valor de la conductividad hidráulica (*permeabilidad*).

En la estimación de la conductividad hidráulica, se empleó el método de ensayo de cabeza constante, utilizando un dispositivo construido a partir de una botella reciclable de plástico de 500 mL. Primeramente, se llenó la botella con arena, se tapó y en cada extremo se perforó un orificio, para conectar una manguera en un extremo, se acopló un embudo para introducir agua, mientras que en la parte media de la botella se realizaron dos orificios equidistantes, cada uno conectado a una manguera (a y b, ver Figura 5.27).

El sistema funciona de la siguiente manera: se vertieron 250 mL de agua a través del embudo, manteniendo un nivel constante, al irrumpir el agua en las mangueras a y b (Figura 5.27). Se midió el diferencial de altura del agua entre ellas. Siendo el diferencial de longitud la distancia entre ellas (8 cm). En el extremo opuesto de la botella, se colocó un colector para recoger el agua que fluía a través de la arena (Q). A continuación, se presenta de manera esquemática el método.

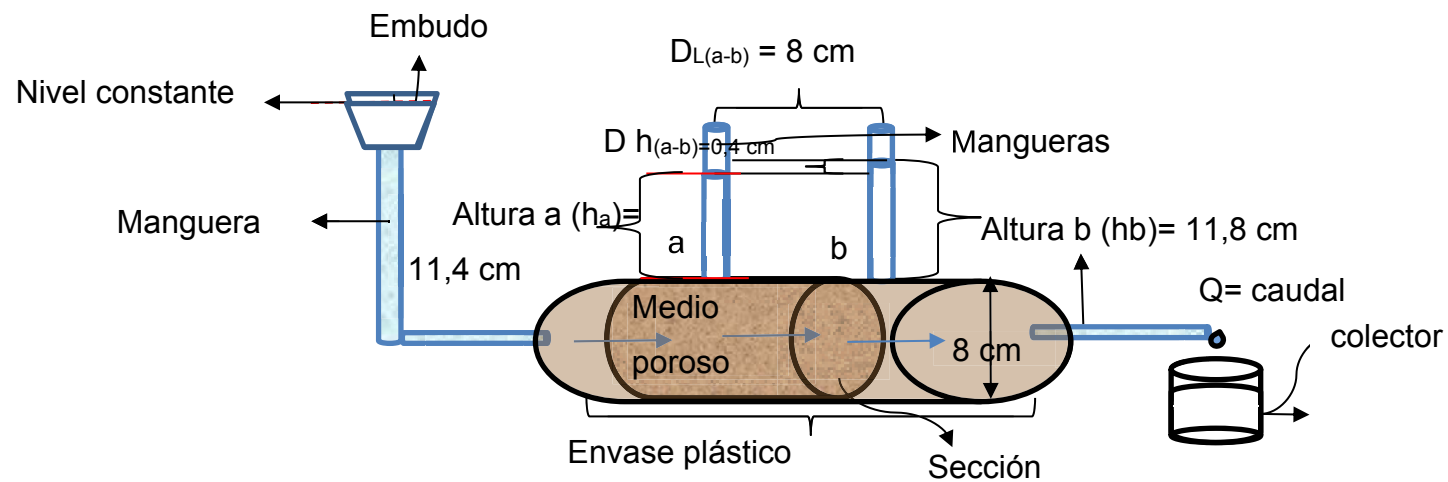


Figura 5.27. Método directo para determinar la permeabilidad en suelo “Ensayo de cabeza constante” [33,39,40].

5.4.5. Conductividad hidráulica

$$K = (K^* \rho * g) / U \quad (\text{Ec. 5.13})$$

Asumiendo lo siguiente: $K = 1 \text{ Darcy} = 9,87 * 10^{-9} \text{ cm}^2$

$\rho = \text{densidad del agua} = 1 \text{ g / cm}^3$

$g = \text{gravedad} = 981 \text{ cm/s}^2$

$U = \text{Viscosidad} = 0,01 \text{ g/cm*s}$

$$K = ((9,87 * 10^{-9} \text{ cm}^2 * 1 \text{ g/cm}^3 * 981 \text{ cm/s}^2) / 0,01 \text{ g/cm*s}) = 9,682 * 10^{-4} \text{ cm/s}$$

5.4.6. Área de la sección de la tubería

$A = (\pi * D^2) / 4$ (Ec. 5.14) Sustituyendo los datos en la Ecuación 5.14 se obtuvo lo siguiente,
 $A = (3,14 * (8)^2) / 4 = 50,24 \text{ cm}^2$

5.4.7. Gradiente hidráulico

$Gh = (Dh / DL)$ (Ec. 5.15), reemplazando los valores obtenidos de la Figura 5.27,

$$\text{Gradiente Hidráulico} = (11,8 - 11,4) / 8 = 0,05$$

Para determinar el coeficiente de permeabilidad (K) de la muestra, despejamos de la Ecuación 5.12, como se muestra a continuación

$$Q = K \cdot A \cdot DH/DL \quad (\text{Ec. 5.12})$$

$$K = Q / A \cdot DH/DL \quad (\text{Ec. 5.16})$$

$$Q = 9,682 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s} \cdot 50,24 \text{ cm}^2 \cdot 0,05$$

$$Q = 2,43 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$$

$$Q = \text{Volumen recuperado} / \text{Tiempo} = 55 \text{ mL} / 50,39 \text{ min} \quad (\text{Ec. 5.17})$$

$$Q = (55 \text{ cm}^3) / 3023,4 \text{ s} = 1,819 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{s}$$

$$K = 1,819 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{s} / (50,24 \text{ cm}^2 \cdot 0,05)$$

$$\text{Coeficiente de permeabilidad (K)} = 7,24 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$$

El valor del coeficiente de permeabilidad (K) obtenido de $9,67 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$, de acuerdo con la escala logarítmica según lo mostrado en la figura 5.28, corresponde a una arena limpia-arena muy fina, que de acuerdo con dichos investigadores el flujo de agua lo controla el tamaño y la distribución de poros [39,40].

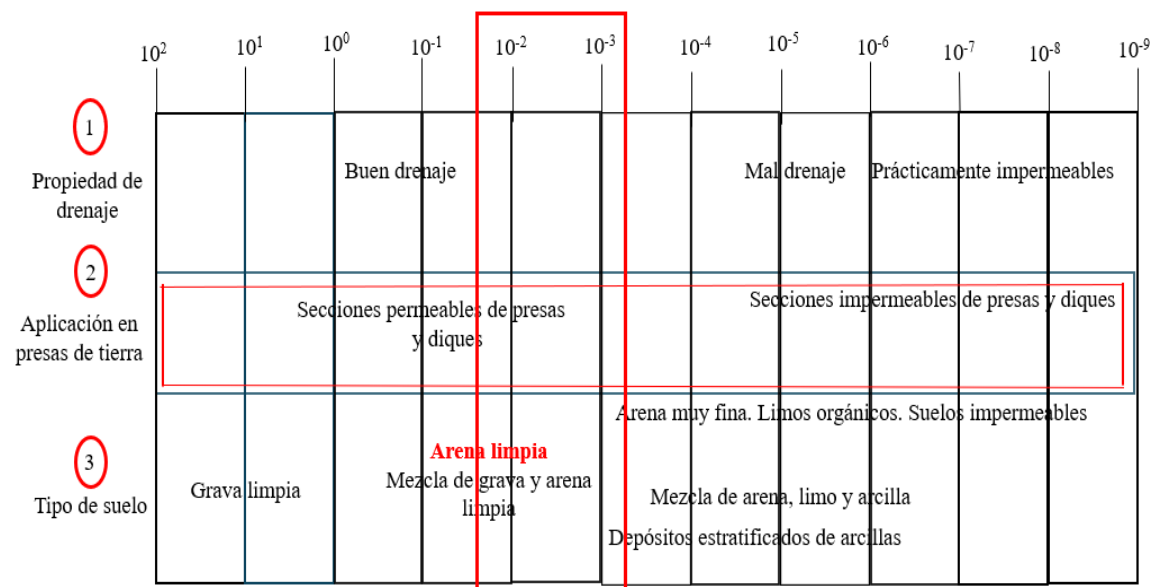


Figura 5.28. Variación del coeficiente de permeabilidad (K) [39,40]

Notas:

- En los suelos gruesos y limpios, el flujo del agua lo controla el tamaño y la distribución de poros.

- En los suelos gruesos sucios y finos el flujo está controlado por la matriz y la relación de vacíos respectivamente.

a) Cálculo del volumen total de la muestra con las dimensiones de la muestra así:

$$V_b = \pi * r^2 * L \quad (\text{Ec. 5.18})$$

$$V_b = 3,14 * (4)^2 * 8 = 402,112 \text{ cm}^3$$

Dónde:

V_b : volumen total de la muestra, en cm^3

r : radio de la muestra, en cm

L : longitud de la muestra, en cm

b) Determinación del volumen poroso de la muestra en función de la porosidad.

$$V_p = V_b * \theta \quad (\text{Ec. 5.19})$$

$$V_p = 402,112 \text{ cm}^3 * 0,156 = 62,73 \text{ cm}^3$$

Dónde:

V_p : volumen poroso, en cm^3

V_b : volumen total de la muestra, en cm^3

Φ : porosidad, en fracción

c) Cálculo del volumen poroso de agua inyectada,

d) Q_i : Se aplicó la siguiente Ecuación:

$$Q_i = W_i / V_p \quad (\text{Ec. 5.15})$$

$$Q_i = 250 / 62,73 = 3,985$$

Dónde:

Q_i : volumen poroso de agua inyectada, en fracción.

W_i : agua inyectada, en cm^3 .

V_p : volumen poroso en cm^3 .

5.4.8. Estimación de la viscosidad

Para la estimación de la viscosidad de los CMNC a distintas concentraciones, se empleó un instrumento especializado para medir viscosidad (representado en la Figura 5.29). El viscosímetro debe estar calibrado correctamente antes de las mediciones y verifica periódicamente la calibración para mantener la precisión.

Para medir la viscosidad con el viscosímetro rotativo NDJ, primero se debe asegurar de que la muestra esté homogénea y libre de burbujas, y se debe controlar la temperatura a 25°C. Selecciona el husillo o aguja adecuada y colocarla en el viscosímetro. Introduce el husillo en la muestra hasta la marca indicada, enciende el viscosímetro y selecciona la velocidad de rotación adecuada. Dejar que la lectura se estabilice y registrar la viscosidad indicada. Repite la medición varias veces para asegurar precisión.

En este estudio, se utilizó la aguja número 4, la cual nos permitió determinar el coeficiente de viscosidad de 100, (tabulado en la parte superior del equipo). Finalmente, una vez realizadas las mediciones, el valor obtenido se multiplicó por el coeficiente de viscosidad. Es importante mencionar que todas las mediciones se llevaron a cabo a 60 rpm. El valor obtenido para cada solución se presenta en la Tabla 5.2.

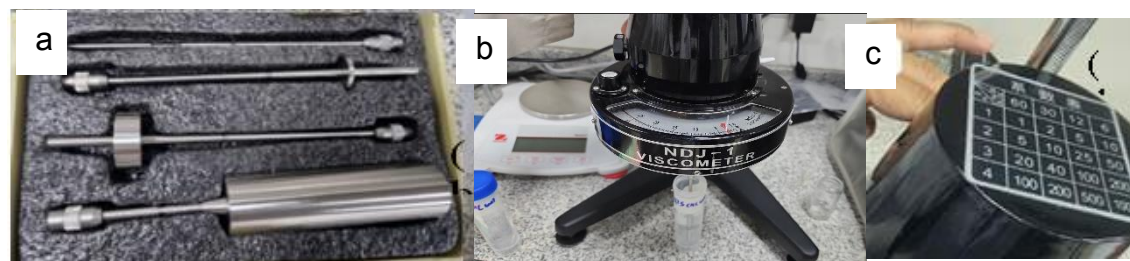


Figura 5.29. Medición de la viscosidad a diferentes concentraciones de CMNC, (a) Aguja número 4 empleada, (b) Lectura de medición, (c) Lectura del coeficiente de viscosidad.

Tabla 5.2. Medición de la viscosidad de las muestras CMNC y CMC comercial.

Concentraciones (%)	Coeficiente de viscosidad =100	
	Viscosidad en cP	
	CMC comercial	CMNC
0,10	300 ± 10	100 ± 05
0,25	450 ± 12	200 ± 08
0,5	550 ± 14	250 ± 10
1,00	600 ± 18	350 ± 12

Las soluciones de CMNC poseen alta anionicidad, ya que garantiza las interacciones intermoleculares entre las moléculas de los CMNC con el solvente, generando el efecto viscosificante. El intervalo de viscosidades para las diferentes concentraciones de CMC comercial es de 300 a 600 cPs con desviaciones estándar que varían entre ± 10 y ± 18 cPs, mientras que para los CMNC el intervalo es de 100 a 350 cPs con desviaciones estándar entre ± 5 y ± 12 cPs, representando una diferencia del 66,66% entre ambos materiales. Con base en los valores mostrados en la tabla, se observa que el intervalo de viscosidad total oscila entre 100 y 600 cPs para las concentraciones entre 0,1 y 1%. Se evidencia que al aumentar la concentración de la solución a 1%, se obtiene la mayor viscosidad (600 $\pm$ 18 cPs) para la solución de CMC comercial (Figura 5.30).

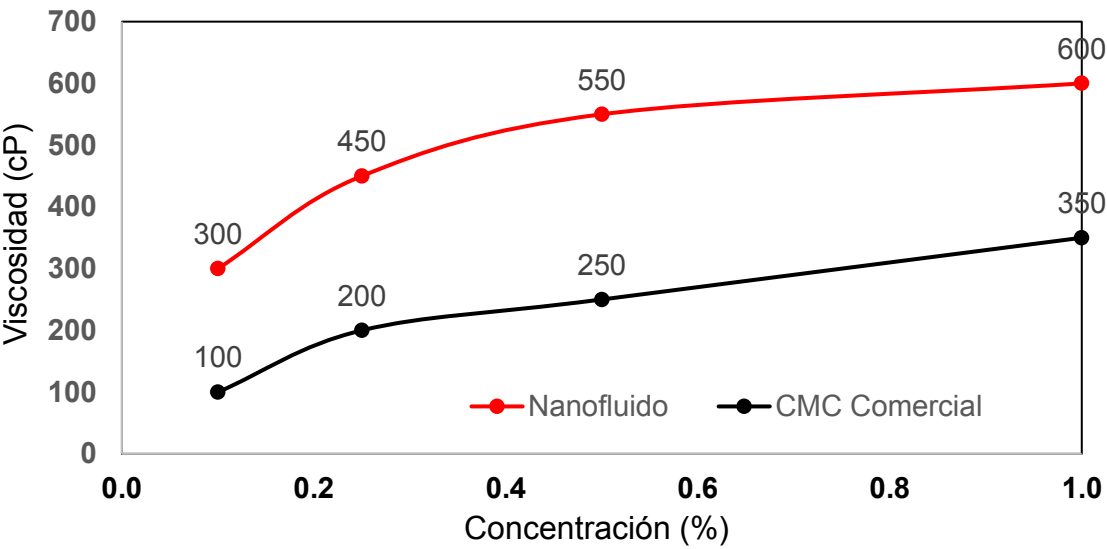


Figura 5.30. Comportamiento de la viscosidad de las soluciones de CMNC Vs. Soluciones de CMC comercial a diferentes concentraciones.

En general, podemos decir que para las diferentes concentraciones los valores de viscosidad varían en un intervalo entre 33 y 58%.

5.4.9. Prueba desplazamiento sin adición de CMNC

En la realización de esta prueba de desplazamiento, primeramente, las celdas contentivas del tapón de arena fueron saturadas con agua destilada. Posteriormente, el agua fue desplazada con crudo hasta que se agotó el agua como efluente, que en su totalidad se contabilizó 7 mL de crudo, que posteriormente serían desplazados por agua de formación. Una vez estimado el volumen de agua intersticial, el cual corresponde al volumen de agua que no pudo ser desplazada por el crudo, se calcula también el volumen de crudo que quedó saturando la celda-tapón, con esto se corroboró que el volumen poroso es equivalente a 4 mL, calculado en el apartado anterior. Como siguiente paso, los cuatro (4) volúmenes porosos equivalentes a 16 mL de agua de formación fueron inyectados para desplazar el crudo ^[33,36,37] (Figura 5.31).

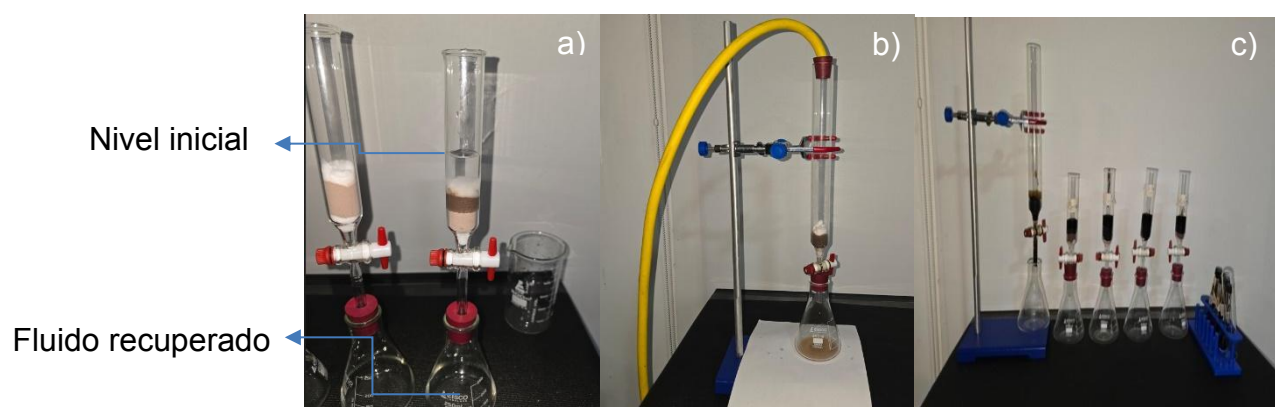


Figura 5.31. Desplazamiento con agua de formación. a) Dos columnas de vidrio con fluidos, señalando el nivel inicial del fluido y el fluido recuperado en la parte inferior. b) Montaje experimental con una columna vertical conectada compresor de aire mediante una manguera amarilla. c) Serie de columnas verticales montadas en paralelo para realizar múltiples pruebas de desplazamiento simultáneamente.

En resumen, para esta prueba se inyectó agua destilada (saturar el medio de agua), luego crudo (para saturar al crudo y desplazar toda el agua), luego agua de formación (para desplazar el crudo). Como se muestra en la Figura 5.31, donde se observa el nivel inicial del agua que se inyectó, así también el volumen final obtenido luego del desplazamiento.

En la Figura 5.32, se muestra el perfil del factor de recobro obtenido luego de desplazar cuatro (4) volúmenes porosos (Vp), a cada una de las celdas, en las cuales luego fue evaluado las soluciones de CMNC y CMC comercial a las diferentes concentraciones definidas (0,1, 0,25, 0,50 y 1%), obteniéndose un porcentaje de recobro para todas las celdas de aproximadamente 43%, es decir, es consistente para todas las celdas.

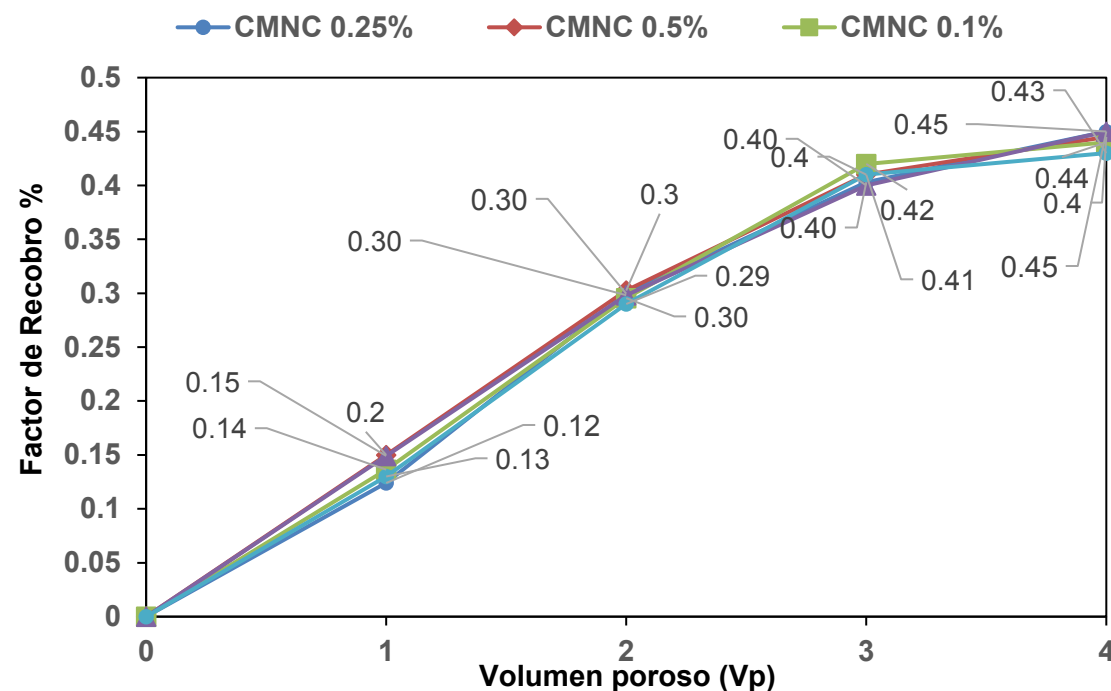


Figura 5.32. Factor de recobro de los cinco (5) ensayos de desplazamiento con agua.

Como resumen de todas las propiedades medidas tenemos:

- **Humedad:** la humedad del medio poroso (arena de playa) se determinó en 6,4%, un valor relevante para simular condiciones reales de yacimiento.
- **Propiedades del medio poroso:** se calcularon la porosidad (15,58%), la relación de vacíos (0,18) y el coeficiente de permeabilidad ($7,24 \cdot 10^{-3}$ cm/s) del medio poroso, confirmando su similitud con las características de un yacimiento real.
- **Viscosidad de las soluciones:** las soluciones de CMNC presentaron un intervalo de viscosidad de 100 a 350 cP (con desviaciones estándar entre ± 5 y ± 12 cPs), inferior al de las soluciones de CMC comercial (300 a 600 cP con desviaciones estándar que varían entre ± 10 y ± 18 cPs).

- **Capacidad de humectación:** se evaluó la capacidad de humectación de las soluciones de CMNC mediante el método de Draves, observándose una tendencia similar entre las concentraciones de CMNC y CMC comercial, excepto para la concentración más alta (1%).
- **Ángulo de contacto:** El ángulo de contacto de las soluciones de CMNC sobre papel parafinado fue superior a 90°, indicando una disminución de la tensión interfacial y una disminución de la humectabilidad en comparación con el agua.

5.4.10. Desplazamiento con inyección de solución de CMNC a las diferentes concentraciones (0,1, 0,25, 0,50 y 1%)

Luego de haber realizado el desplazamiento con el agua de formación, se procedió a desplazar el equivalente a cuatro (4) niveles de volumen poroso con las soluciones a diferentes concentraciones de CMNC, como se observa en la Figura 5.33. Luego, se inyectaron en las demás celdas tapón las soluciones de CMNC a otras concentraciones de 0,1, 0,25, 0,50 y 1%, paralelamente cada columna se conectó y encendió el compresor para mantener la presión de inyección constante.

La concentración de las soluciones CMNC, es un parámetro operacional directamente proporcional a la viscosidad del fluido inyectado, que permite que la relación de movilidades disminuya y genere un efecto positivo sobre la eficiencia de barrido, sin embargo, es importante considerar que emplear altas concentraciones no siempre genera mayores recobros de petróleo, sino que puede generar el fenómeno de digitación y/o taponamientos en la cara de la formación. La viscosidad de las soluciones de CMNC exhibió una mayor estabilidad a tasas de inyección reducidas, lo que se atribuye a sus propiedades intrínsecas de viscosidad. En otras palabras, al emplear tasas de inyección moderadas, se previene el fenómeno de digitación o avance irregular del fluido inyectado, asegurando así un barrido uniforme y completo.

Los resultados de los escenarios evaluados, ilustrados en la Figura 5.33, revelan que el comportamiento inicial, durante los primeros cuatro volúmenes porosos inyectados, se corresponde al comportamiento del agua inyectada, el cual simula un proceso de recobro secundario con un $44 \pm 0,5\%$ de petróleo recuperado. Posteriormente, al inyectar las diferentes concentraciones de CMNC, se observa que las tendencias de las curvas de recobro son similares, aunque el petróleo recuperado varía, alcanzando un recobro adicional del $11\% \pm 0,5\%$.

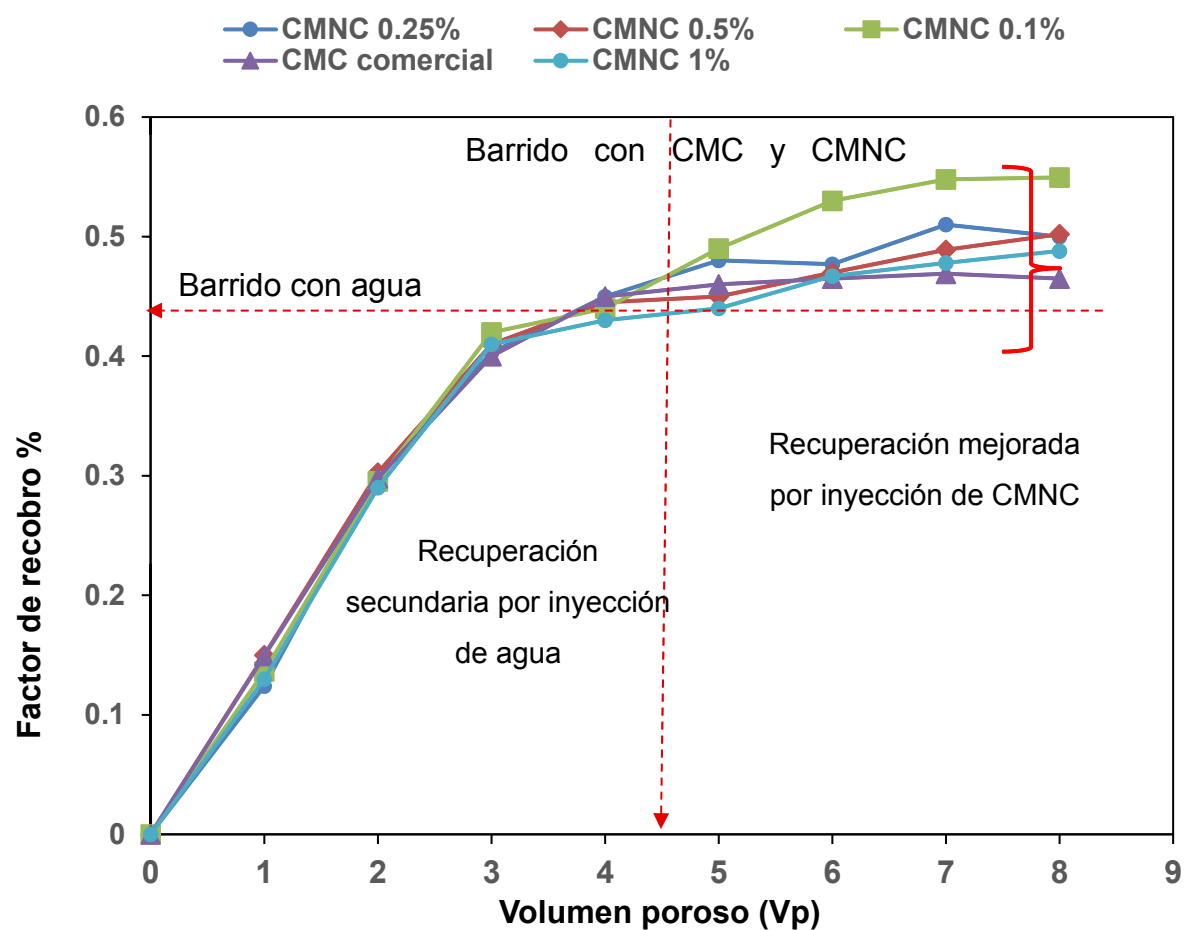


Figura 5.33. Curva de desplazamiento de los cinco (5) ensayos con CMNC y CMC comercial.

Por medio de estos ensayos se reprodujo a nivel de laboratorio las condiciones de un yacimiento, y se evaluó la influencia de la inyección de las soluciones de CMNC, en virtud de la necesidad de optimizar el rendimiento de los yacimientos, debido a su rápida declinación, lo que ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías que optimicen el rendimiento de estos. En este contexto, los mecanismos de recuperación química desempeñan un papel importante al reducir la saturación residual de crudo y mejorar la eficiencia de desplazamiento. La inyección de la nanocelulosa fibrilada modificada a carboximetil nanocelulosa, permite incrementar la densidad del fluido desplazante, permitiendo un barrido más eficiente del petróleo hacia los pozos productores.



Figura 5.34. Celdas-tapón (5) posterior al desplazamiento con CMNC y CMC comercial.

En la Figura 5.34, se observa las diferentes celdas-tapón, encontrándose que la adición de CMNC mejora el barrido en el medio poroso, específicamente en la interfase, permitiendo así un barrido uniforme y estable.

El CMNC al 0,1% demostró una mayor eficiencia en el desplazamiento de crudo en comparación con soluciones de CMNC de mayor concentración y con la solución comercial de CMC a la misma concentración. Esto evidencia que una mayor concentración no siempre garantiza un mayor desplazamiento, aunque sí puede influir en el tiempo requerido para dicho desplazamiento. Este fenómeno se explica por la existencia de un punto óptimo para cada concentración de CMNC analizada, a partir del cual no se observa un aumento en el volumen poroso recuperado, ya que el recobro se mantiene constante, el cual está directamente relacionado con las características específicas del yacimiento, pudiendo generar taponamientos en la cara de la formación. En resumen, la prueba de desplazamiento, empleando la solución de CMNC al 0,1% mostró el mejor desempeño en términos de recuperación de petróleo, logrando un recobro adicional del $11,0\% \pm 0,5\%$ en comparación con la inyección de las demás concentraciones y de la inyección del agua de formación, Figura 5.35.

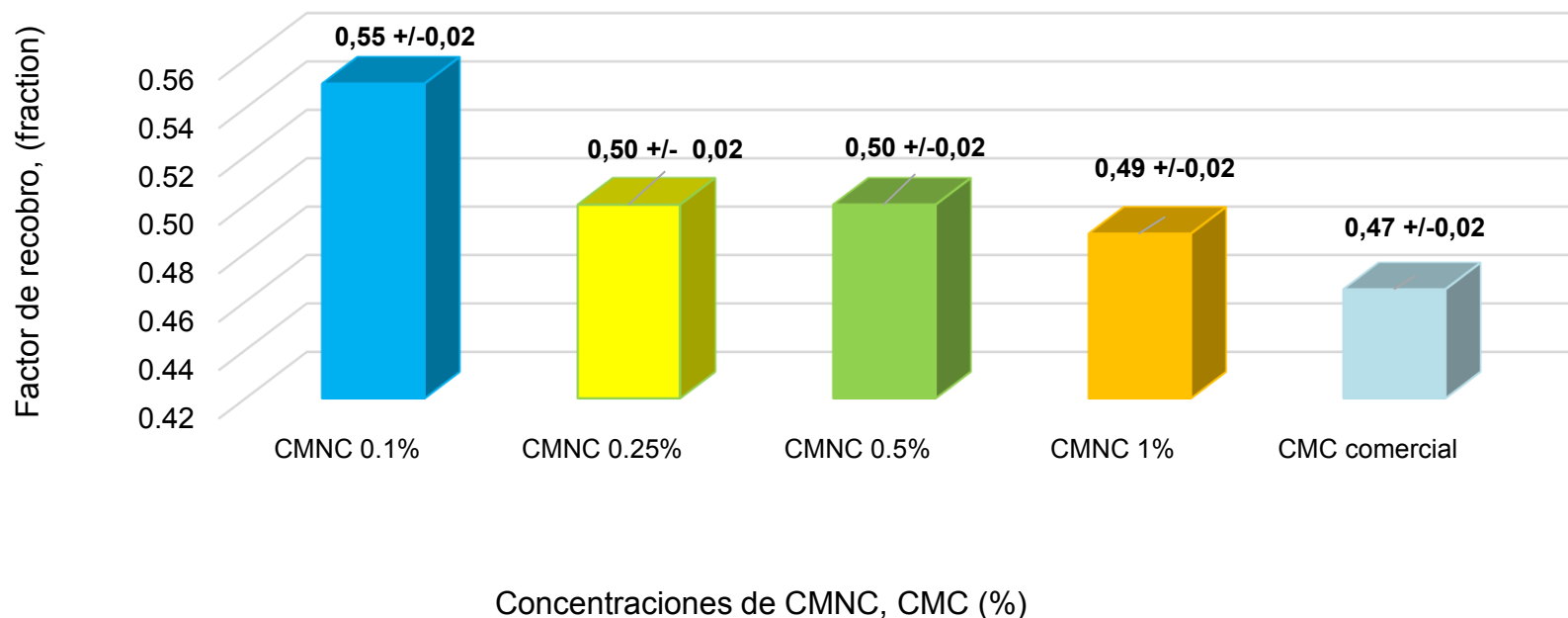


Figura 5.35. Factor de recobro de los cinco (5) ensayos de desplazamiento con CMNC y CMC comercial.

Como se evidencia en la Figura 5.35, todas las formulaciones de CMNC presentan un comportamiento comparable en los distintos barridos de flujo, donde la solución de CMNC al 0,1% mostró el mayor factor de recobro ($0,55 \pm 0,02$), seguido por las concentraciones de 0,25% y 0,50% (ambas con $0,50 \pm 0,02$), CMNC 1% ($0,49 \pm 0,02$) y finalmente el CMC comercial ($0,47 \pm 0,02$), siguiendo la tendencia observada en cada uno de ellos. Esto sugiere que el avance a través del medio poroso y el esfuerzo necesario para desplazar el crudo son similares en todos los casos. La solución de CMNC al 0,1% demostró ser la formulación más efectiva para la inyección en el yacimiento seleccionado, caracterizado por una porosidad de 15,58% y un crudo de 27 °API. A esta concentración, la solución de CMNC modificó la viscosidad del fluido desplazante (agua de inyección), disminuyendo su movilidad y mejorando la movilidad del crudo.

5.5. CONCLUSIONES

Los resultados demuestran que la inyección de soluciones de CMNC mejora significativamente la recuperación de petróleo en comparación con la inyección de agua de formación. La concentración óptima de CMNC (0,1%) permitió

modificar la viscosidad del fluido desplazante, mejorando la movilidad del crudo y logrando un barrido más eficiente en el medio poroso, con un factor de recobro de $11,0\% \pm 0,5\%$. En contraste, una solución de CMC comercial a la misma concentración alcanzó solo un $4,8\% \pm 0,5\%$, lo que representa una mejora del $43,6\% \pm 0,5\%$, un resultado estadísticamente significativo y favorable para este tipo de procesos. Es importante señalar que concentraciones superiores no incrementan significativamente el recobro de petróleo. Todas las formulaciones de CMNC mostraron un comportamiento consistente durante los diferentes barridos de flujo, revelando un avance uniforme y estable a través del medio poroso. La concentración de CMNC es un parámetro operacional directamente proporcional a la viscosidad del fluido inyectado, lo que permite disminuir la relación de movilidades y generar un efecto positivo sobre la eficiencia de barrido. Sin embargo, es crucial considerar que el uso de altas concentraciones no siempre garantiza mayores recobros de petróleo y puede provocar taponamientos en la formación. La viscosidad de las soluciones de CMNC se mantiene más estable a bajas tasas de inyección, lo que ayuda a prevenir el fenómeno de digitación o avance irregular del fluido, garantizando un barrido uniforme. Las soluciones de CMNC presentan alta anionicidad, lo que facilita las interacciones intermoleculares entre las moléculas de CMNC y el solvente, generando el efecto viscosificante. Los intervalos de viscosidad revelan diferencias significativas: para la CMC comercial, el rango oscila entre 300 y 600 cPs, con desviaciones estándar de ± 10 a ± 18 cPs, mientras que para las soluciones de CMNC, el intervalo se sitúa entre 100 y 350 cPs, con desviaciones estándar de ± 5 a ± 12 cPs, representando una diferencia del 66,66%. Es fundamental destacar que el CMNC representa un polímero artificial derivado de nanocelulosa, cuya producción es de bajo costo en comparación con los polímeros actualmente utilizados en la industria petrolera. La nanocelulosa fibrilada modificada, obtenida a partir del raquis de plátano, emerge como una alternativa prometedora para la recuperación mejorada de hidrocarburos, ofreciendo ventajas significativas en términos de eficiencia, costo y sostenibilidad.

5.6. BIBLIOGRAFÍA

1. Lake, L. W., Johns, R. T., Rossen, W. R., & Pope, G. A. (2014). *Fundamentals of enhanced oil recovery*. Society of Petroleum Engineers.
2. Li, J., Zhao, Z., Li, X., Wang, Z., & Li, N. (2019). Polymer flooding technology in Daqing oilfield. *Acta Petrolei Sinica*, 40(9), 1104-1112.
3. Green, D. W., & Willhite, G. P. (1998). *Enhanced oil recovery* (Vol. 6). Society of Petroleum Engineers.
4. Carcoana, A. (1992). *Applied enhanced oil recovery* (2nd ed.). Prentice Hall.
5. Joshi, D., Maurya, N. K., & Mandal, A. (2023). Evaluation of synergetic rheological behaviour of polymer and silica nanofluids for enhanced oil recovery. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. <https://doi.org/10.2118/214973-MS>
6. Rodríguez, D. (2022). *Evaluación de las interacciones roca-fluido al realizar estimulaciones químicas tipo ASP* [Tesis doctoral]. Universidad de Los Andes.
7. Gaitan, E. (2020). *Recuperación mejorada de petróleo con D-Limoneno diluido en salmuera* [Tesis de maestría]. Universidad Nacional de Colombia.
8. Guevara-Salas, J. J. (2021). *Diseño de formulaciones surfactante-polímero para recuperación mejorada de hidrocarburos* [Tesis doctoral]. Universidad Central de Venezuela.
9. Fernández, I. J. (2003). Polímeros en solución y aplicación de los polímeros en la industria petrolera. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4(2), 1-14.
10. Lopez, W. (2015). *Estudio del desempeño de dos polímeros para minimizar la dispersión en perforación* [Tesis de pregrado]. Universidad Central del Ecuador.
11. Zanchetta, E., Damergi, E., & Patel, B. (2021). Algal cellulose, production and potential use in plastics: Challenges and opportunities. *Algal Research*, 54, 102174. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2021.102174>
12. Bassey, P. (2014). Evaluation of rice husk as fluid loss control additive in water-based drilling mud. *SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition*. <https://doi.org/10.2118/172376-MS>
13. Constantino, G. (2013). *Diseño de un sistema para medir variables de salida de un pozo petrolero en superficie con inyección de químicos* [Tesis de maestría]. Universidad del Zulia.
14. Shupe, R. D. (1981). Chemical stability of polyacrylamide polymers. *Journal of Petroleum Technology*, 33(8), 1513-1529. <https://doi.org/10.2118/9299-PA>
15. Meleán, R., Milanesio, M., & Strumia, M. (2023). Síntesis de poli(acrilamida) parcialmente hidrolizada modificada con ácido tánico. *Revista de Ingeniería y Ciencias Aplicadas*, 15(2), 45-62.
16. Littmann, W. (1988). *Polymer flooding*. Elsevier Science.

17. Lindley, J. (1986). *Esquema de las zonas teóricas presentadas en el yacimiento para el recobro químico*. Bartlesville Energy Technology Center.
18. Aladasani, A., & Bai, B. (2010). Recent developments and updated screening criteria of enhanced oil recovery techniques. *SPE International Oil and Gas Conference and Exhibition*. <https://doi.org/10.2118/130726-MS>
19. Martínez-Vertel, J. J., Sánchez-Rivera, D., & López-Carrasquero, F. (2019). Isotermas de adsorción de polímeros con NaCl y CaCl₂ en sustratos de caolinita. *Dyna*, 86(210), 66-73.
20. Huh, C., Lange, E. A., & Cannella, W. J. (2014). Polymer retention in porous media: Effects of core aging, dispersion, and adsorption. *SPE Journal*, 19(04), 636-646. <https://doi.org/10.2118/169034-PA>
21. Abrahamsen, A. (2012). *Applying Chemical RMH on the Norne Field C-Segment* [Tesis de maestría]. Norwegian University of Science and Technology.
22. Al-Hamad, M., AlSofi, A., Wang, S., & Nasr-El-Din, H. (2023). Impact of polymer adsorption and retention on permeability reduction in high-salinity environments. *Energies*, 16(12), 4847. <https://doi.org/10.3390/en16124847>
23. Shirif, E. (2000). Mobility control by polymers under bottom-water conditions. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 39(6), 45-51.
24. Islam, M. R., & Ali, S. M. F. (1989). Waterflooding oil reservoirs with bottom water. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 28(03), 98-104.
25. Buchgraber, M. (2008). *Determination of the reservoir behaviour of associative polymers at various polymer concentrations* [Tesis doctoral]. University of Leoben.
26. Aktas, F., Clemens, T., Castanier, L., & Kovscek, A. R. (2008). Viscous oil displacement with aqueous associative polymers. *SPE Symposium on Improved Oil Recovery*. <https://doi.org/10.2118/113264-MS>
27. Rodríguez, B., & Marcela, A. (2021). *Evaluación de la implementación de biosurfactantes en los procesos de recuperación mejorada de petróleo mediante simulación numérica* [Tesis doctoral]. Universidad Nacional de Colombia.
28. Al-Shakry, B., Shiran, B. S., Skauge, T., & Skauge, A. (2019). Polymer injectivity: Investigation of mechanical degradation of enhanced oil recovery polymers using in-situ rheology. *Energies*, 12(1), 49. <https://doi.org/10.3390/en12010049>
29. Mahajan, S., Yadav, H., Rellegadla, S., & Mandal, A. (2021). Polymers for enhanced oil recovery: Fundamentals and selection criteria revisited. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 105(21), 8073-8090.

30. Liu, H., Li, Y., Gao, J., Nie, X., & Liu, Y. (2016). A design method of optimising compatibility of polymer flooding system with reservoir. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, 13(2), 165-183.
31. PDVSA-INTEVEP. (2008). *Modelo roca fluido: Normas de procedimiento*. PDVSA.
32. Alvarez, C. (2004). *Curso básico de recuperación mejorada*. PDVSA-INTEVEP.
33. Hernandez, I., & Pereira, J. C. (2023). *Formulación de espumas empleando la saponina enmarcada en química verde, con potencial aplicación en la recuperación mejorada de petróleo* [Tesis doctoral]. Universidad de Carabobo.
34. American Petroleum Institute. (1990). *API RP-63: Recommended practices for evaluation of polymers used in enhanced oil recovery operations*. API Publishing Services.
35. Cuenca, V., & Córdor, J. (2016). *Diseño experimental de una solución de polímero para mejorar la relación de movilidad en el yacimiento* [Tesis de maestría]. Universidad Central del Ecuador.
36. Rose, W., & Bruce, W. A. (1949). Evaluation of capillary character in petroleum reservoir rock. *Journal of Petroleum Technology*, 1(05), 127-142.
37. Craig, F. F. (1971). *The reservoir engineering aspects of waterflooding* (Vol. 3). Society of Petroleum Engineers.
38. Plasencia, J., Pettersen, B., & Nydal, O. J. (2013). Pipe flow of water-in-crude oil emulsions: Effective viscosity, inversion point and droplet size distribution. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 101, 35-43.
39. Casagrande, A., & Fadum, R. E. (1939). *On building foundations*. Harvard University Press.
40. Angelone, S., Garibay, M. T., & Casaux, M. C. (2006). Permeabilidad de suelos. *Geología y Geotécnica*, 39(2), 1-39.
41. KIMA CHEMICAL CO., LTD. (2023). *Carboximetilcelulosa sódica: Aplicaciones en la industria del petróleo*. KIMA Publishing.
42. Nasr-El-Din, H. A., & Taylor, K. C. (1992). Rheology of xanthan gum solutions. In J. L. Borchardt & A. M. Shamsul Alam (Eds.), *Xanthan gum: Applications and research studies* (pp. 169-188). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-1992-0489.ch013>
43. ASTM International. (2016). ASTM D471-16a: Standard test method for rubber property—Effect of liquids. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D0471-16A>

APÉNDICE. CAPÍTULO 1

Preparación de la muestra para medir humedad.



Figura A1. Peso de las muestras a las 24 h de secado.

Preparación de las muestras para congelar y liofilizar.

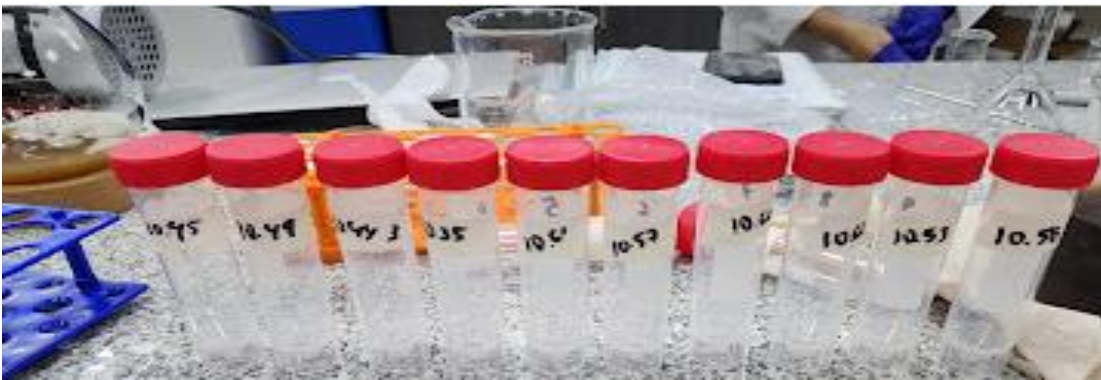


Figura A2. Muestras seleccionadas y liofilizadas.

APÉNDICE. CAPÍTULO 2

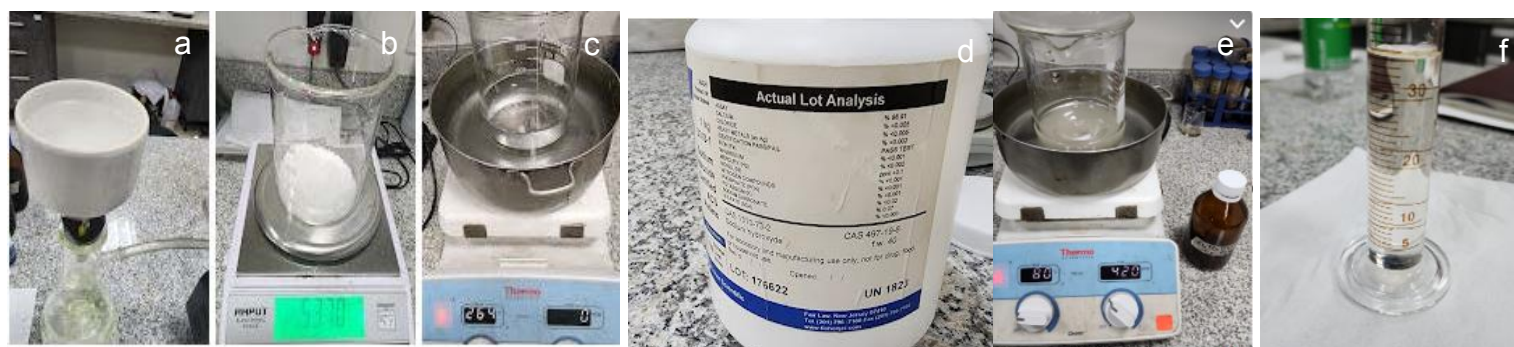


Figura A1. Proceso de preparación del solvente eutéctico profundo (SEP). a) Pesaje del componente sólido (sal) en balanza analítica b) Medición de la masa del componente en polvo en balanza de precisión c) Agitación magnética de los componentes en placa calefactora d) Recipiente contenedor del reactivo analítico utilizado e) Proceso de calentamiento y agitación de la mezcla f) Solvente eutéctico profundo obtenido en estado líquido.

La secuencia de imágenes muestra el proceso paso a paso para la preparación de un solvente eutéctico profundo (SEP), desde el pesaje inicial de los componentes hasta la obtención del producto final líquido, utilizando equipamiento de laboratorio como balanzas, agitadores magnéticos y placas calefactoras.

Blanqueamiento de la muestra.



Figura A2. Blanqueamiento de la muestra de celulosa

Modificación química con NaOH en el laboratorio.

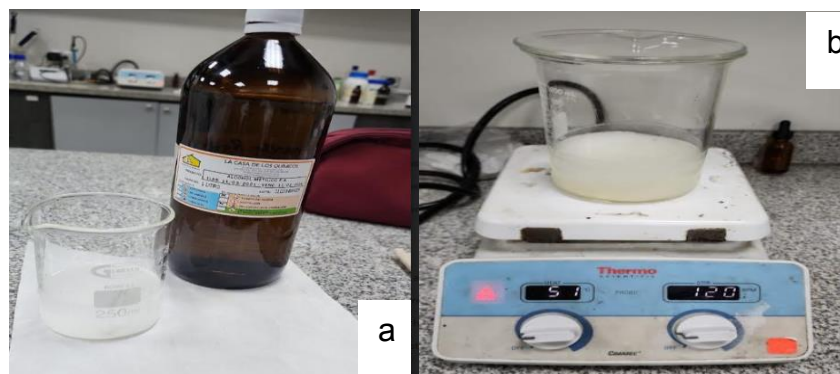
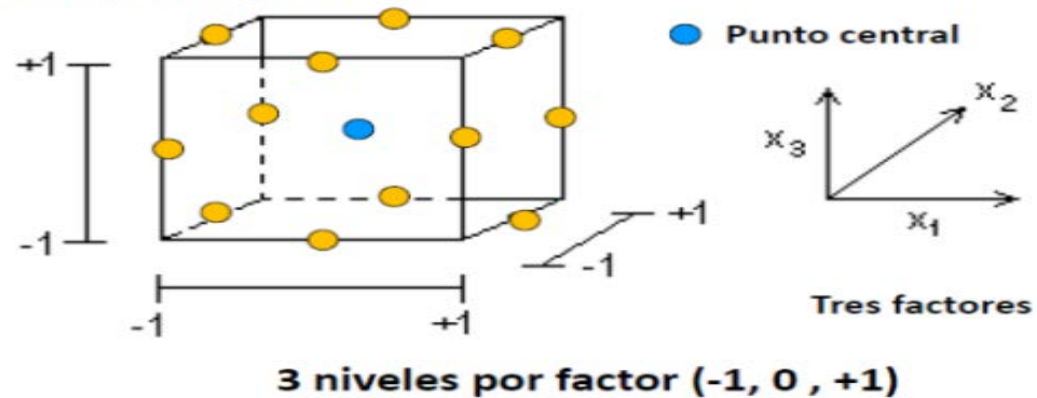


Figura A3. Preparación de NaOH en el laboratorio. a) Solución de NaOH, b) Placa de agitación y calentamiento de NaOH

Preparación de datos para Análisis estadístico/ optimización.

BOX BEHNKEN

- Número de experimentos ($N = 2k(k-1) + c_0$)
- Puede aplicarse para $k \geq 3$



Polinomio de segundo orden

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (1)$$

<untitled>					
	BLOCK	tiempo	temperatura	concentracion	Rendimiento
		min	° C	%	%
	Integer	Numeric	Numeric	Numeric	Numeric
1	1	150,0	140,0	0,0	66
2	1	240,0	90,0	50,0	20
3	1	150,0	115,0	50,0	31
4	1	60,0	115,0	0,0	20
5	1	150,0	90,0	0,0	41
6	1	150,0	115,0	50,0	39
7	1	60,0	140,0	50,0	40
8	1	150,0	90,0	100,0	51
9	1	240,0	140,0	50,0	50
10	1	60,0	115,0	100,0	60
11	1	150,0	140,0	100,0	75
12	1	150,0	115,0	50,0	26
13	1	240,0	115,0	100,0	32
14	1	60,0	90,0	50,0	54
15	1	240,0	115,0	0,0	46

Figura A4. Diseño de la matriz ingresado al programa STATGRAPHICS 19

Tabla 2.1. ANOVA, análisis de variabilidad del rendimiento para cada uno de los efectos

Analysis of Variance for Rendimiento

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:tiempo	84,5	1	84,5	1,46	0,2805
B:temperatura	528,125	1	528,125	9,15	0,0293
C:concentracion	253,125	1	253,125	4,38	0,0905
AA	87,75	1	87,75	1,52	0,2725
AB	484,0	1	484,0	8,38	0,0340
AC	729,0	1	729,0	12,62	0,0163
BB	710,827	1	710,827	12,31	0,0171
BC	0,25	1	0,25	0,00	0,9501
CC	565,442	1	565,442	9,79	0,0260
Total error	288,75	5	57,75		
Total (corr.)	3723,6	14			

R-squared = 92,2454 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 78,2871 percent

PRESS = 3437,5

R-squared (predicted) = 7,68342 percent

Standard Error of Est. = 7,59934

Mean absolute error = 3,86667

Durbin-Watson statistic = 1,6717 (P=0,4942)

Lag 1 residual autocorrelation = 0,114773

Tabla 2.2. ANOVA, análisis experimental: Rendimiento

Analyze Experiment - Rendimiento

File name: <Untitled>

Estimated effects for Rendimiento (%)

Effect	Estimate	Std. Error	V.I.F.
average	32,0	4,38748	
A:tiempo	-6,5	5,37355	1,0
B:temperatura	16,25	5,37355	1,0
C:concentracion	11,25	5,37355	1,0
AA	-9,75	7,90965	1,01111
AB	22,0	7,59934	1,0
AC	-27,0	7,59934	1,0
BB	27,75	7,90965	1,01111
BC	-0,5	7,59934	1,0
CC	24,75	7,90965	1,01111

Los errores estándar se basan en el error total con 5 g.l.

Esta Tabla muestra cada uno de los efectos e interacciones estimados. También se muestra el error estándar de cada de los efectos, que mide su error de muestreo. Nótese también que el mayor factor de inflación de la varianza (V.I.F.) es igual a 1,01111. Para un diseño perfectamente ortogonal, todos los factores serían iguales a 1. Factores de 10 o mayores se interpretan normalmente como indicadores de una confusión grave entre los efectos.

Regression coeffs. for Rendimiento

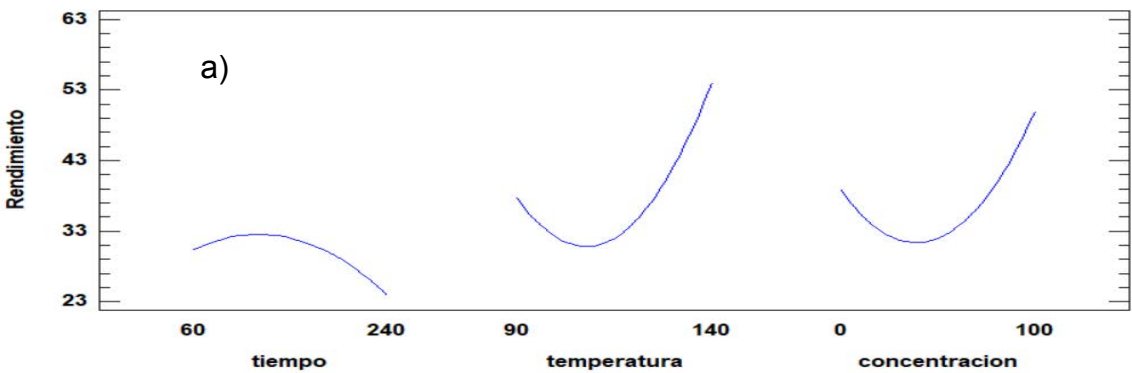
Coefficient	Estimate
constant	347,528
A:tiempo	-0,267778
B:temperatura	-5,50433
C:concentracion	0,0905
AA	-0,000601852
AB	0,00488889
AC	-0,003
BB	0,0222
BC	-0,0002
CC	0,00495

Este panel muestra la ecuación de regresión que se ha ajustado a los datos. La Ecuación ajustada el modelo es:

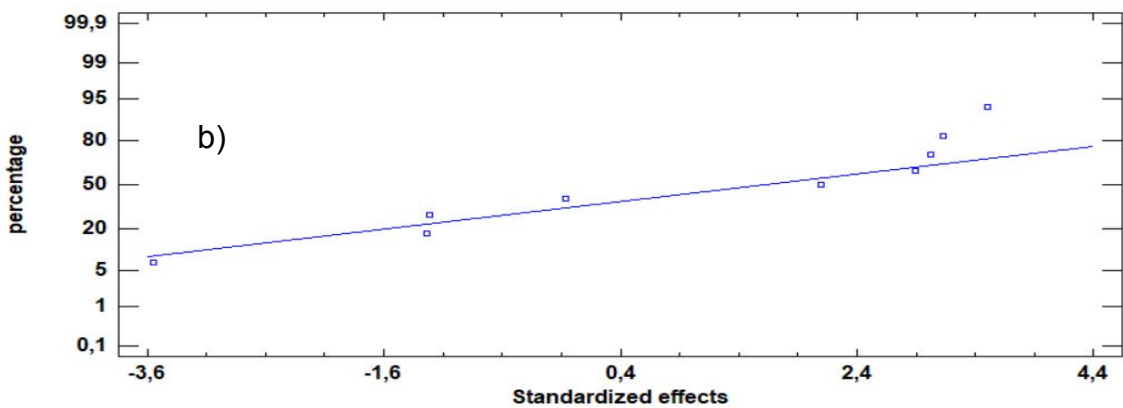
$$\begin{aligned} \text{Rendimiento} = & 347,528 - 0,267778*\text{tiempo} - 5,50433*\text{temperatura} + 0,0905*\text{concentración} - \\ & 0,000601852*\text{tiempo}^2 + 0,00488889*\text{tiempo}*\text{temperatura} - 0,003*\text{tiempo}*\text{concentracion} + \\ & 0,0222*\text{temperatura}^2 - 0,0002*\text{temperatura}*\text{concentración} + 0,00495*\text{concentración}^2 \end{aligned}$$

Figura A5. Ecuación ajustada del modelo.

Gráfica de efectos principales para el rendimiento muestra



Gráfica de probabilidad normal para el rendimiento



Gráfica residual para el rendimiento

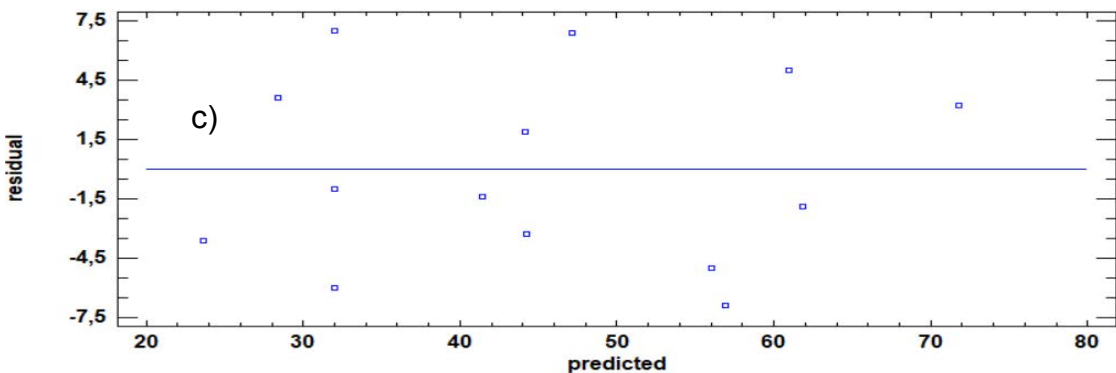


Figura A6. Gráfica de efectos principales para el rendimiento muestra, b) Gráfica de probabilidad normal para el rendimiento, c) Gráfica residual para el rendimiento.

El gráfico "Gráfica de efectos principales para el rendimiento muestra" muestra cómo el rendimiento promedio varía en función del tiempo (60 a 240 min), la temperatura (90 a 140 °C) y la concentración (0 a 100). De estos factores, parece que incrementar la temperatura tiene el mayor efecto en aumentar el rendimiento.

El gráfico "Gráfica de probabilidad normal para el rendimiento" grafica los efectos estandarizados versus sus valores esperados si siguieran una distribución normal. Los puntos siguen aproximadamente una línea recta, lo que sugiere que los residuos se distribuyen normalmente, una suposición clave para muchos análisis estadísticos.

El gráfico "Gráfica residual para el rendimiento" muestra los residuos (diferencias entre los valores observados y previstos) versus los valores previstos. No se observan patrones claros, lo que indica que la varianza es aproximadamente constante y los residuos no están correlacionados, otras dos suposiciones importantes.

En resumen, estos gráficos evalúan los efectos de los factores en el rendimiento y verifican que se cumplan las suposiciones estadísticas subyacentes. Parecen indicar que el modelo experimental es válido y que la temperatura es el factor más influyente.

Coeficientes codificados

Término	Coef	EE del coef.	Valor T	Valor p	FIV
Constante	347,5	90,8	3,83	0,012	
tiempo	-0,268	0,249	-1,08	0,331	69,39
temperatura	-5,50	1,49	-3,70	0,014	191,94
Concentracion	0,090	0,408	0,22	0,833	57,54
tiempo*tiempo	-0,000602	0,000488	-1,23	0,272	25,09
temperatura*temperatura	0,02220	0,00633	3,51	0,017	184,40
Concentracion*Concentracion	0,00495	0,00158	3,13	0,026	9,68
tiempo*temperatura	0,00489	0,00169	2,89	0,034	48,88
tiempo*Concentracion	-0,003000	0,000844	-3,55	0,016	8,56
temperatura*Concentracion	-0,00020	0,00304	-0,07	0,950	45,32

Figura A7. Gráficos de coeficientes codificados.

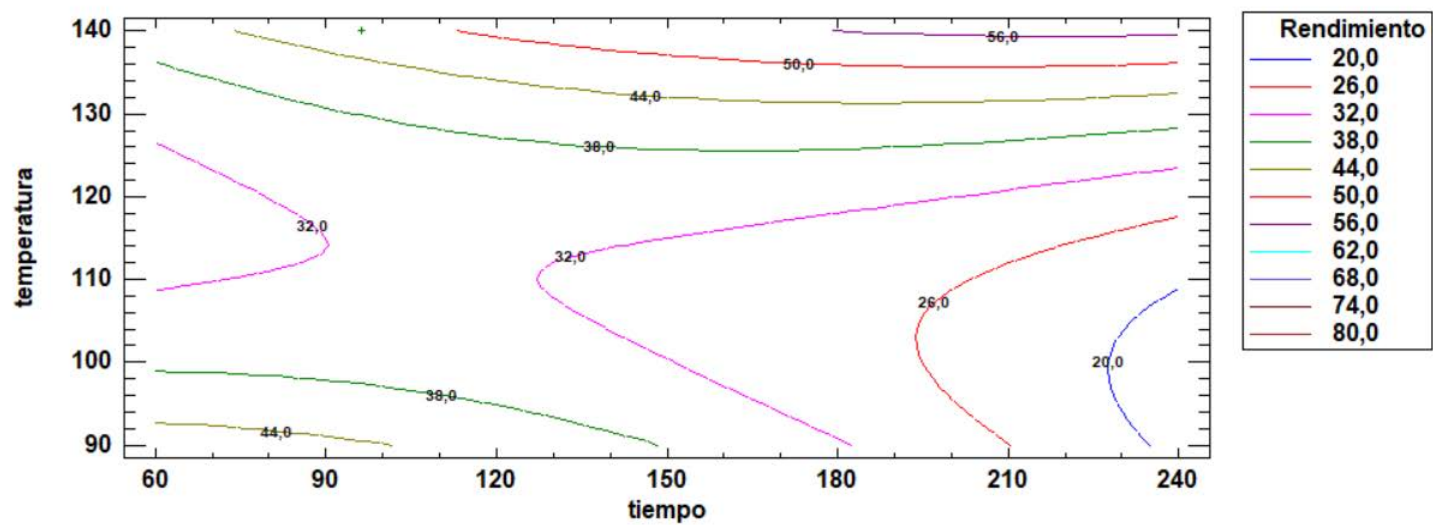


Figura A8. Gráficos de superficie de respuestas

Tabla 2.3. ANOVA

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Tiempo	60	240	150
Temperatura	90	140	140
Concentración	0	100	100

Máximo rendimiento se alcanza para un valor óptimo de 73,45.

APÉNDICE. CAPÍTULO 3

Modificación química con H_2SO_4 en el laboratorio.

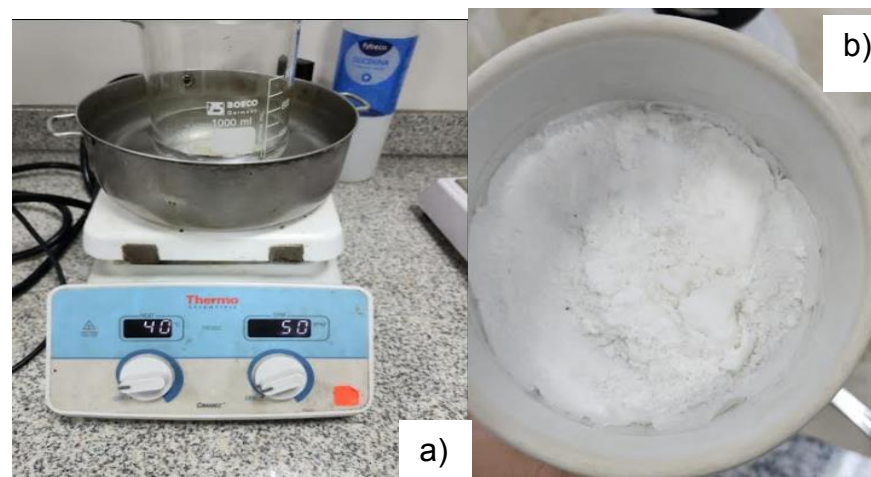


Figura A1. Preparación H_2SO_4 en el laboratorio y obtención de material procesado. a) placa de calentamiento con agitación magnética de la solución de H_2SO_4 . B) producto resultante luego del tratamiento con ácido sulfúrico.

Hidrolisis ácida

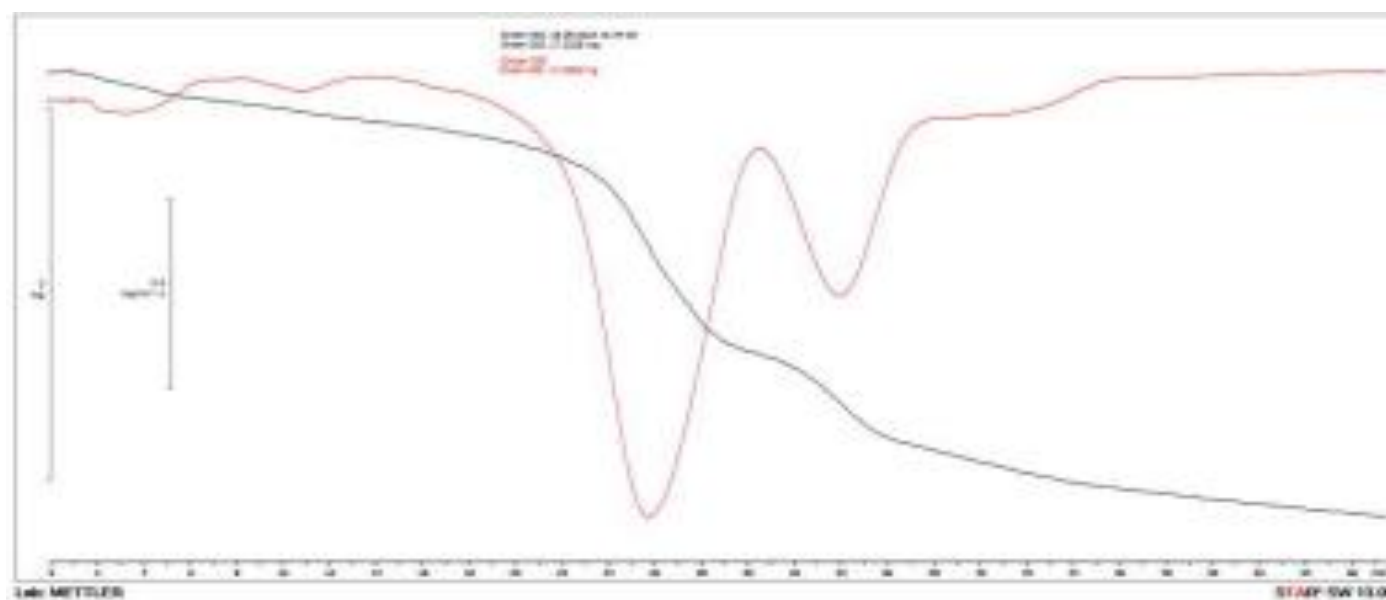


Figura A2. Derivada de la muestra de nanocelulosa (obtenida luego hidrolisis ácida con H_2SO_4).

APÉNDICE. CAPÍTULO 4

Análisis Termogravimétrico (TGA)

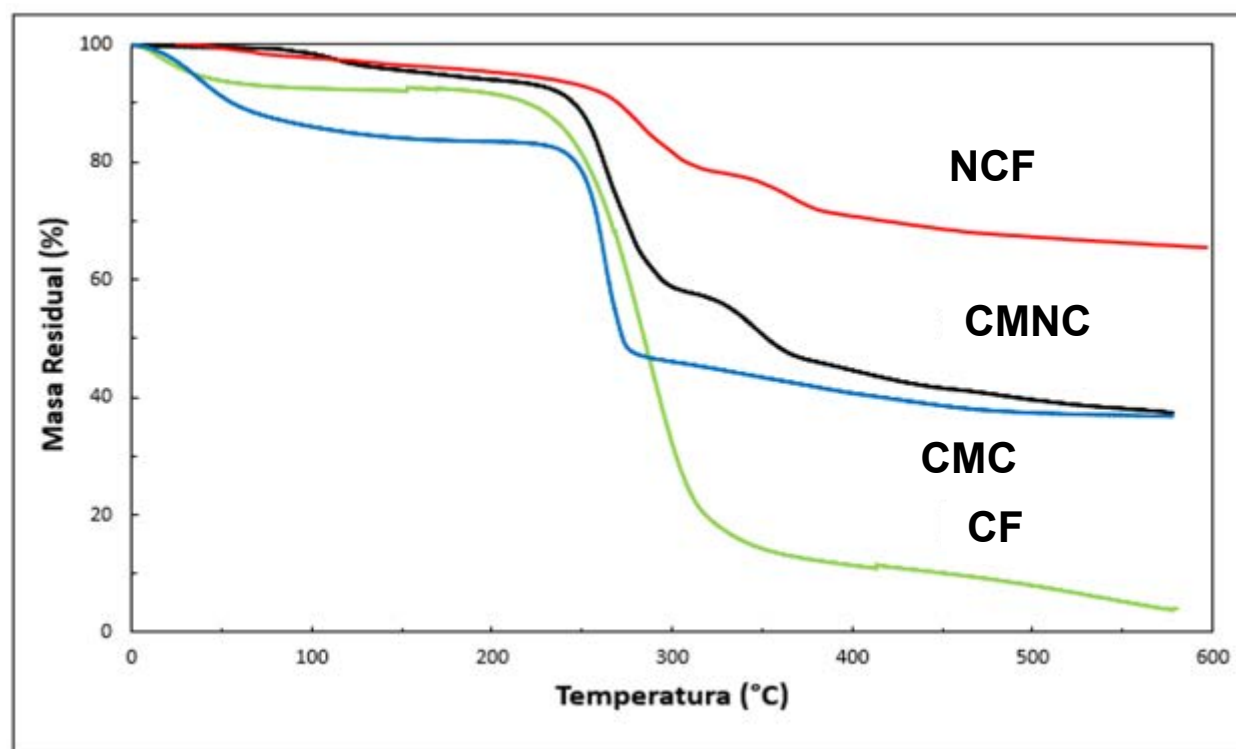


Figura A1. Análisis Termogravimétrico (TGA) de la CF, NCF, CMNC y CMC.

APÉNDICE. CAPÍTULO 5

Análisis SEM.

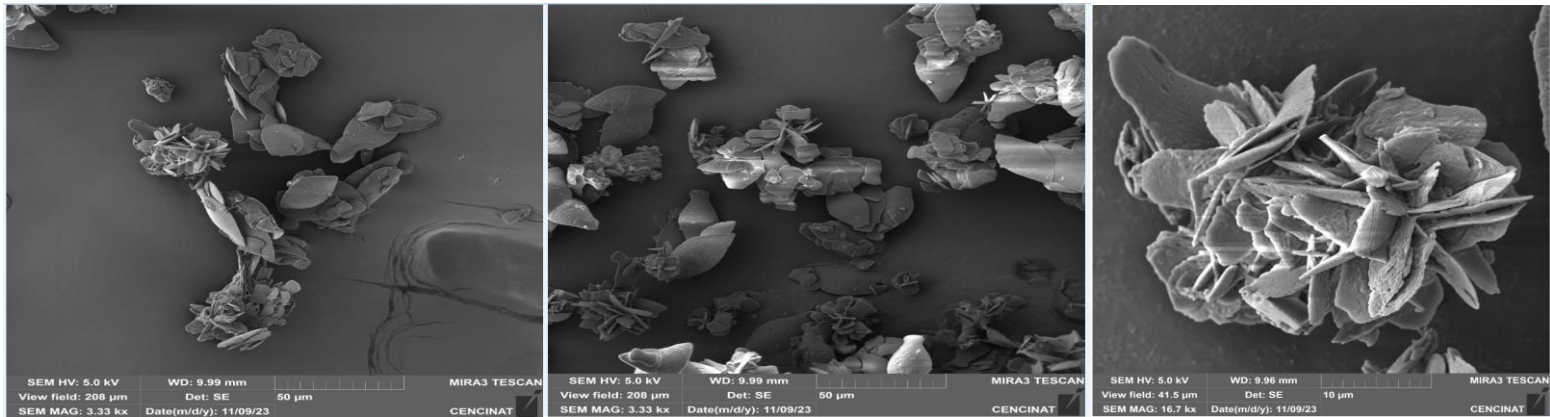


Figura A1. Morfología de la nanocelulosa

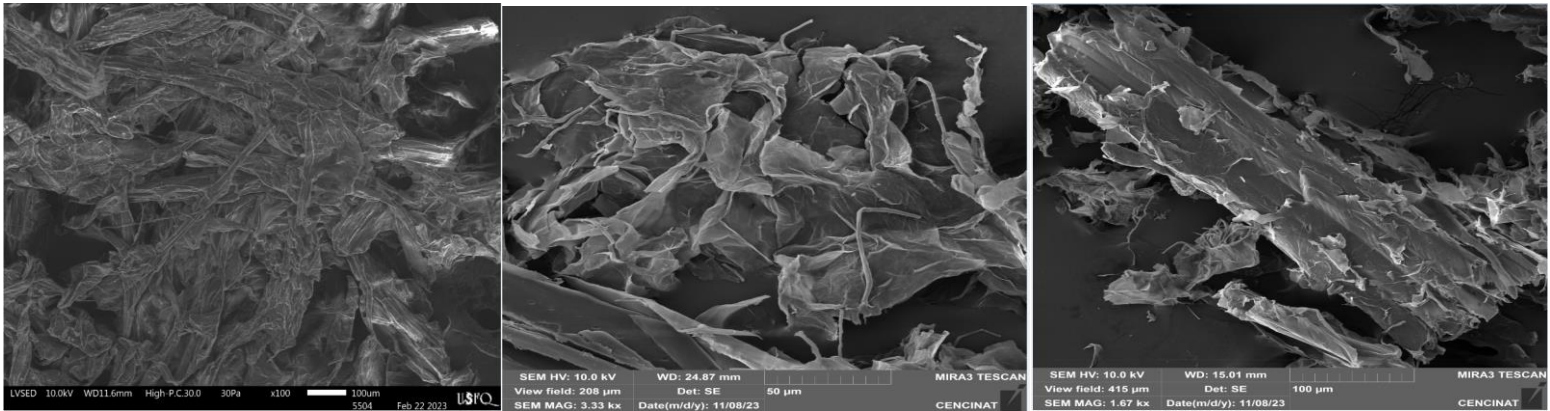


Figura A2. Morfología de la CF

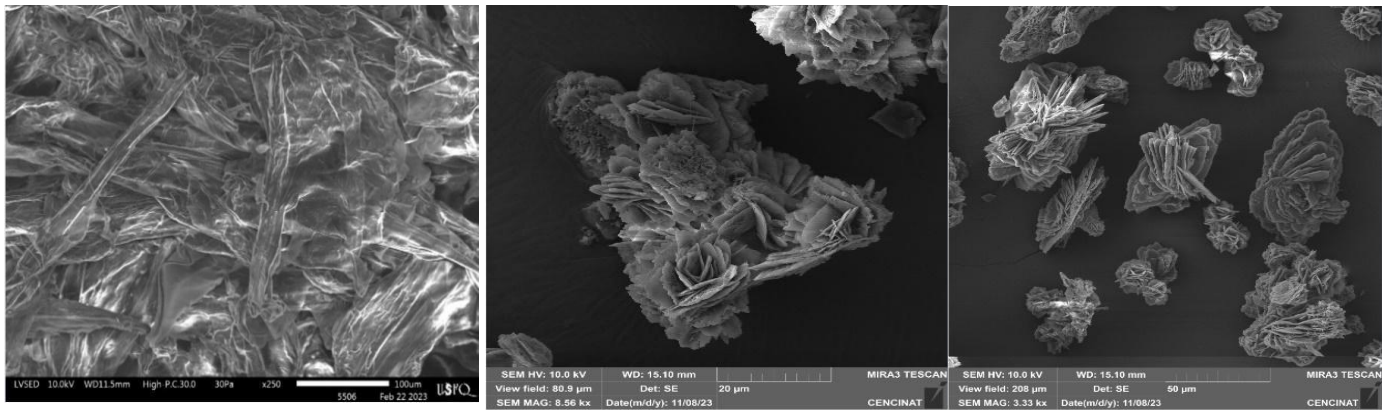


Figura A3. Morfología de la CMNC

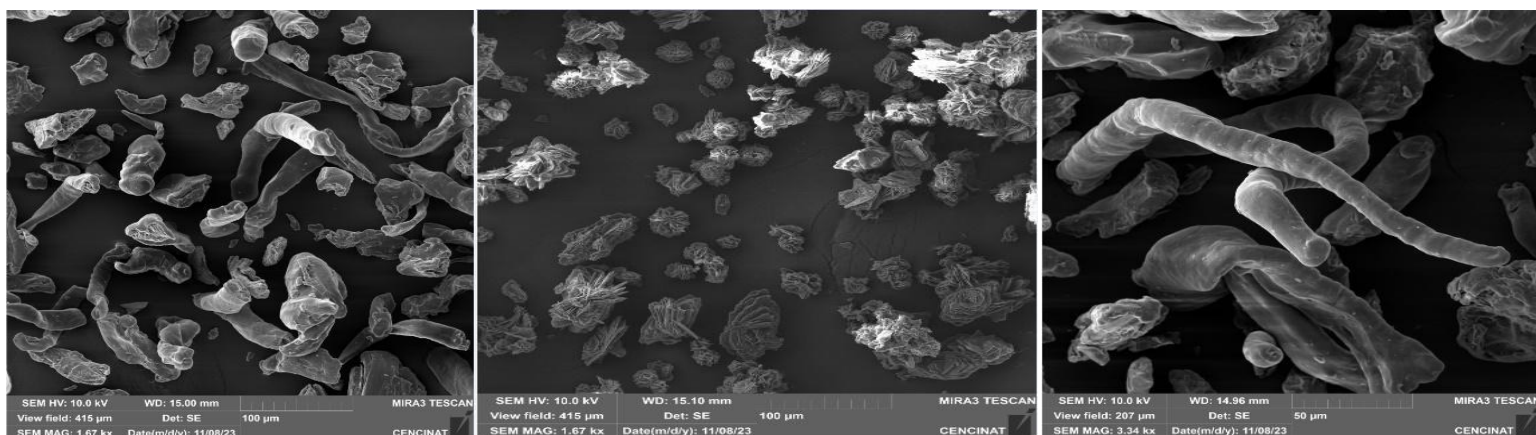


Figura A4. Morfología de la CMC

Figura A1. Morfología de la nanocelulosa: Las imágenes SEM muestran la estructura y morfología de la nanocelulosa a diferentes magnificaciones (100x a 20000x). Se observa una red intrincada y altamente entrelazada de nanofibras. A mayor aumento, se distinguen claramente fibras individuales de tamaño nanométrico, demostrando que se ha logrado obtener nanocelulosa a partir del material de partida.

Figura A2. Morfología de la CF: Similar a la nanocelulosa, las micrografías SEM de la celulosa (CF) revelan una estructura fibrosa, pero a una escala mayor. Aunque también se aprecia un alto grado de entrecruzamiento entre las fibras, éstas son de mayor grosor comparadas con las nanofibras. Las imágenes a distintos aumentos (55x a 20000x) permiten visualizar tanto la estructura general como los detalles de las fibras individuales.

Figura A3. Morfología de la CMNC: Las imágenes SEM de la celulosa microcristalina (CMNC) muestran un aspecto bastante diferente al de la nanocelulosa y celulosas fibrosas. Se observan partículas más pequeñas y compactas, con una superficie irregular. A mayores aumentos se distingue que las partículas están formadas por aglomerados de estructuras alargadas, pero no con la misma apariencia fibrilar que los materiales anteriores. Esto indica una morfología más cristalina y menos fibrosa para la CMNC.

La Figura A4 presenta micrografías SEM que revelan la morfología de la carboximetilcelulosa (CMC) a diferentes niveles de magnificación, desde 100x hasta 20,000x.

A bajos aumentos, se observa que la CMC tiene una estructura en forma de escamas o láminas irregulares y arrugadas. No se aprecian fibras distinguibles como en el caso de la nanocelulosa o celulosa. A medida que se incrementa la magnificación, se hace evidente que estas láminas tienen una superficie bastante texturizada y porosa, con numerosos pliegues y ondulaciones. La apariencia es algo esponjosa o espumosa. Incluso a 20,000x, la magnificación más alta mostrada, se mantiene esta estructura laminar irregular. No se resuelven fibras individuales, lo que sugiere que la CMC tiene una organización bastante diferente a nivel microscópica en comparación con las celulosas más fibrosas.

En resumen, esta serie de micrografías SEM permite comparar clara y directamente las diferencias morfológicas entre la nanocelulosa, celulosa y celulosa microcristalina obtenidas, con la nanocelulosa exhibiendo una estructura de fibras ultrafinas, la celulosa fibras de mayor tamaño, y la CMNC una forma más particulada y compacta. Las imágenes SEM de la carboximetilcelulosa ilustran claramente su morfología única en forma de láminas corrugadas y porosas, en contraste con las estructuras altamente fibrilares observadas para la nanocelulosa y celulosa.

Análisis TEM.

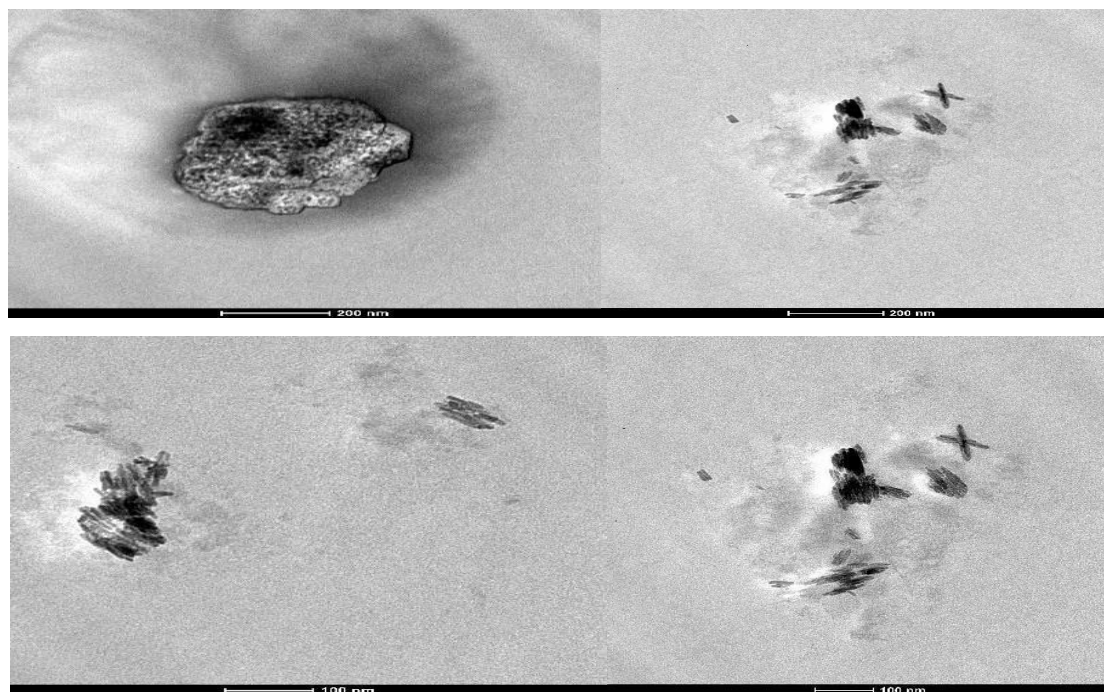


Figura A5. Diferentes imágenes de la TEM de la nanocelulosa.

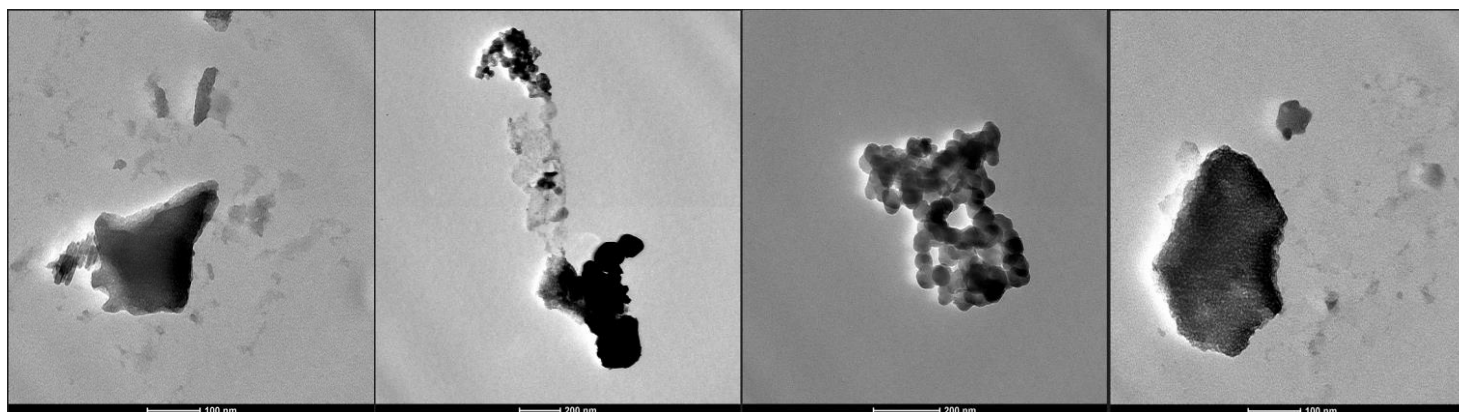


Figura A6. Diferentes imágenes de la TEM de la CF.

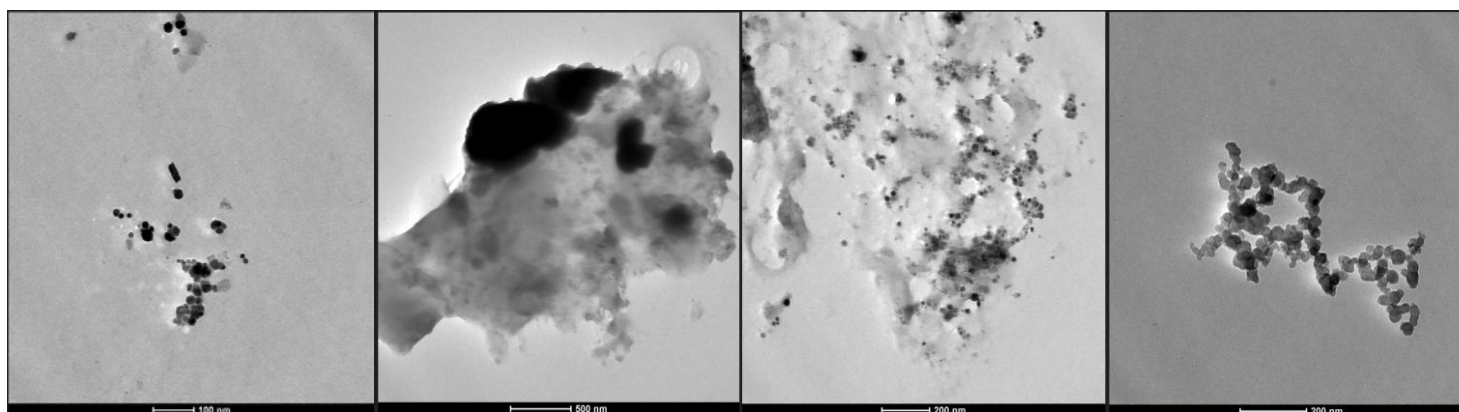


Figura A7. Diferentes imágenes de la TEM de la muestra CMNC

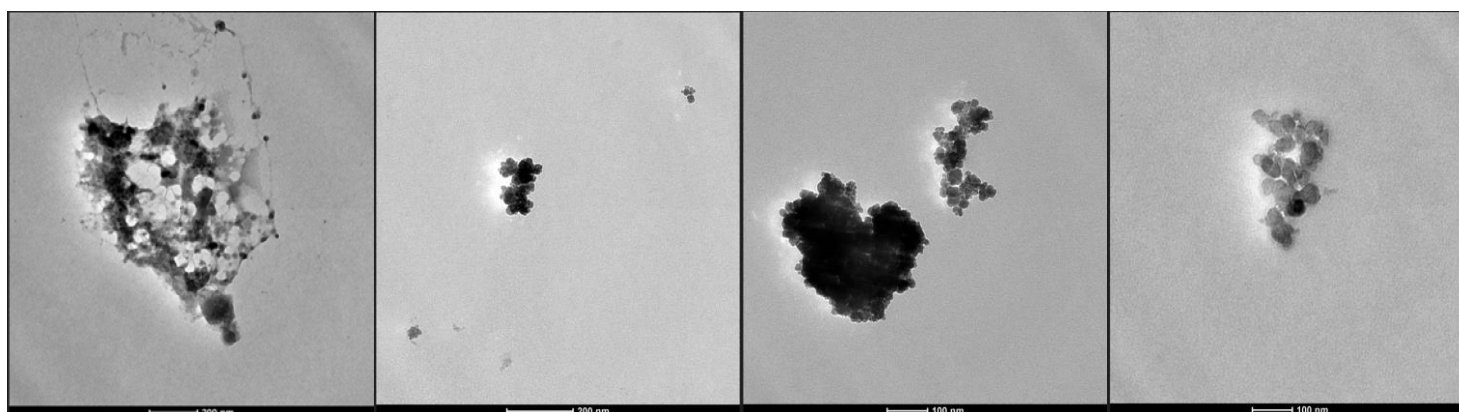


Figura A8. Diferentes imágenes de la TEM de la CMC Comercial.

La Figura A5 muestra diferentes imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la nanocelulosa. La imagen superior izquierda, a baja magnificación, revela aglomerados o cúmulos oscuros que corresponderían a las nanofibras. A mayores aumentos (imágenes restantes), se distinguen claramente fibras individuales alargadas y delgadas. Estas nanofibras parecen estar bastante separadas y dispersas, sin formar una red densa. La alta relación de aspecto (longitud/diámetro) típica de la nanocelulosa es evidente.

En contraste, la Figura A6 presenta imágenes TEM de la celulosa (CF). Aunque también se aprecian estructuras fibrosas, éstas son significativamente más cortas y anchas en comparación con las nanofibras. Las fibras tienen una apariencia más rígida y recta, a diferencia de las nanofibras que se ven más curvas y flexibles. Además, las fibras parecen estar más interconectadas y enredadas entre sí.

La Figura A7 presenta imágenes TEM de la muestra de celulosa microcristalina (CMNC). Se observan partículas de formas irregulares y tamaños variables, desde unas pocas decenas hasta varios cientos de nanómetros. Estas partículas parecen ser fragmentos o agregados cristalinos compactos, a diferencia de las estructuras fibrosas y alargadas vistas en la nanocelulosa y celulosa. No se distingue una morfología fibrilar definida.

La Figura A8 muestra imágenes TEM de una muestra de CMC comercial. Similar a la CMNC, se aprecian partículas de morfologías irregulares y tamaños diversos, sin una apariencia fibrilar clara. Sin embargo, las partículas de CMC parecen tener bordes más redondeados y una superficie menos angular en comparación con los fragmentos cristalinos de CMNC.

En resumen, las micrografías TEM de las figuras A5 a A8 revelan las diferencias morfológicas entre la nanocelulosa, celulosa, CMNC y CMC a escala nanométrica. La nanocelulosa exhibe nanofibras ultrafinas y flexibles débilmente asociadas, mientras que la celulosa presenta fibras más cortas, anchas y entrelazadas. En contraste, tanto la CMNC como la CMC muestran una estructura particulada irregular, sin características fibrilares distintivas. La CMNC tiene partículas cristalinas angulares, y la CMC presenta partículas de bordes más suaves. Estas observaciones resaltan la diversidad de arquitecturas y propiedades que pueden presentar los materiales celulósicos dependiendo de su origen, procesamiento y composición.

Análisis EDS.

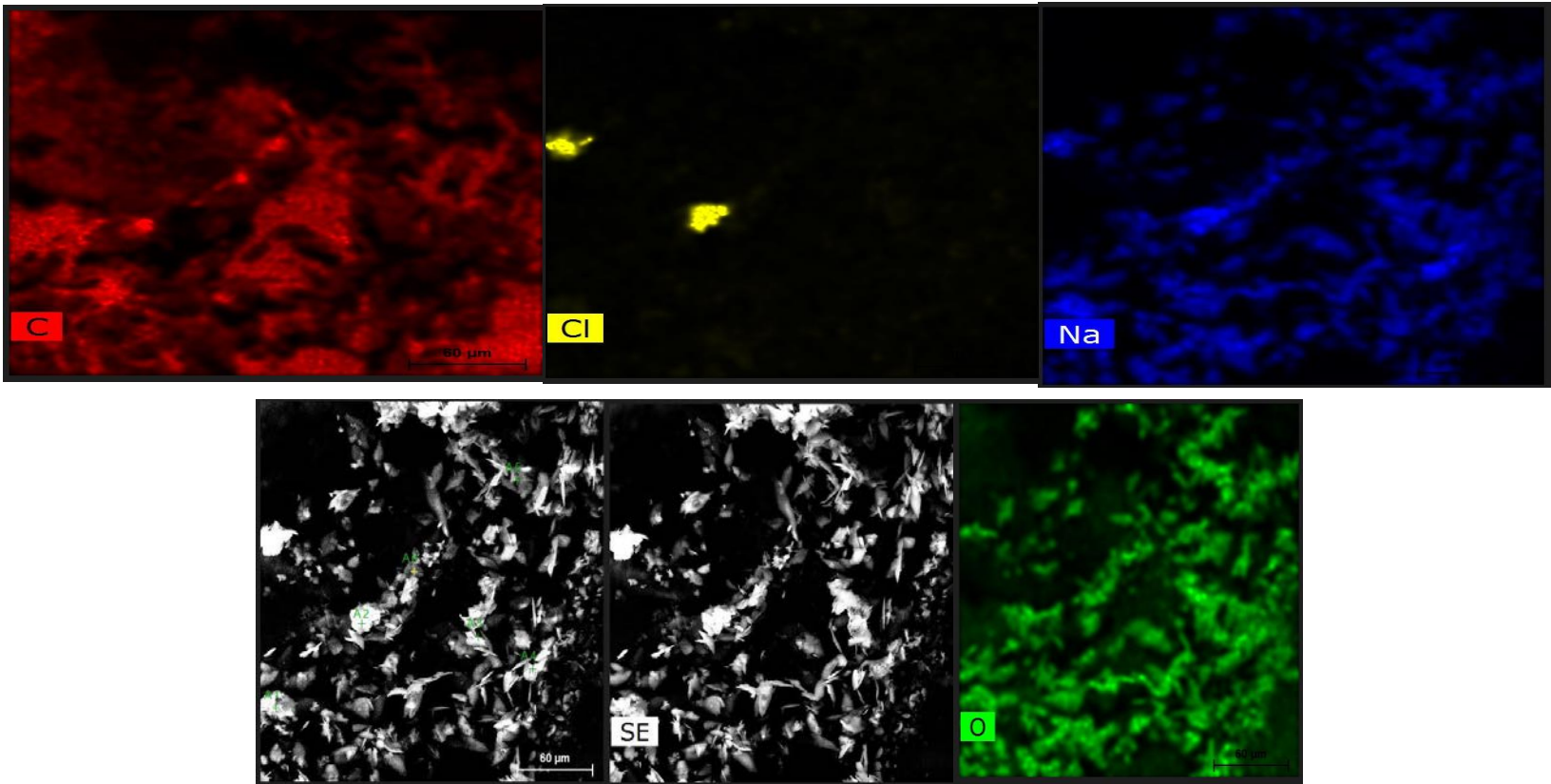


Figura A9. Imágenes del análisis semicuantitativo por espectroscopía de dispersión de energía (EDS) de la nanocelulosa.

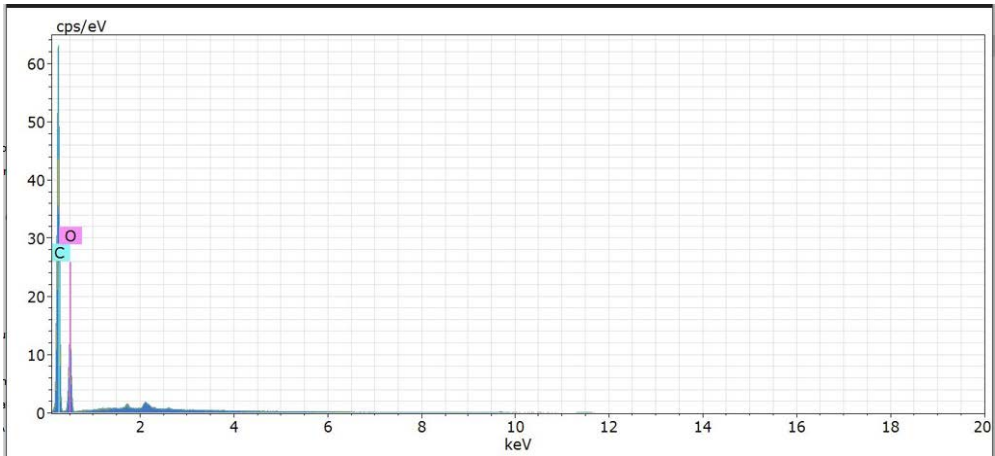


Figura A10. Espectro EDS

La Figura A9, son mapas elementales que revelan la distribución espacial de diferentes elementos en la muestra. Los puntos brillantes indican una mayor concentración del elemento respectivo en esa ubicación. Se presentan mapeos para carbono (C), oxígeno (O), cloro (Cl) y sodio (Na). Los mapas de C y O muestran una distribución bastante uniforme, lo cual es consistente con la composición esperada de la celulosa. La presencia de Cl y Na sugiere que pueden haber quedado residuos del proceso de extracción o purificación.

La Figura A10, es un espectro EDS que muestra la intensidad (eje Y) de las señales de rayos X detectadas en función de su energía (eje X). Cada banda corresponde a un elemento específico. La posición de las bandas en el eje X identifica el elemento, mientras que la altura de la banda es proporcional a su concentración. Se observan bandas intensas para C y O, confirmando que son los componentes principales de la nanocelulosa. También se detectan bandas menores para Na y Cl. En resumen, el análisis EDS proporciona información sobre la composición elemental de la nanocelulosa y la distribución de esos elementos en la muestra. Los resultados confirman la presencia predominante de C y O, como se espera para un material celulósico, junto con trazas de Na y Cl que podrían ser residuos del proceso de producción.

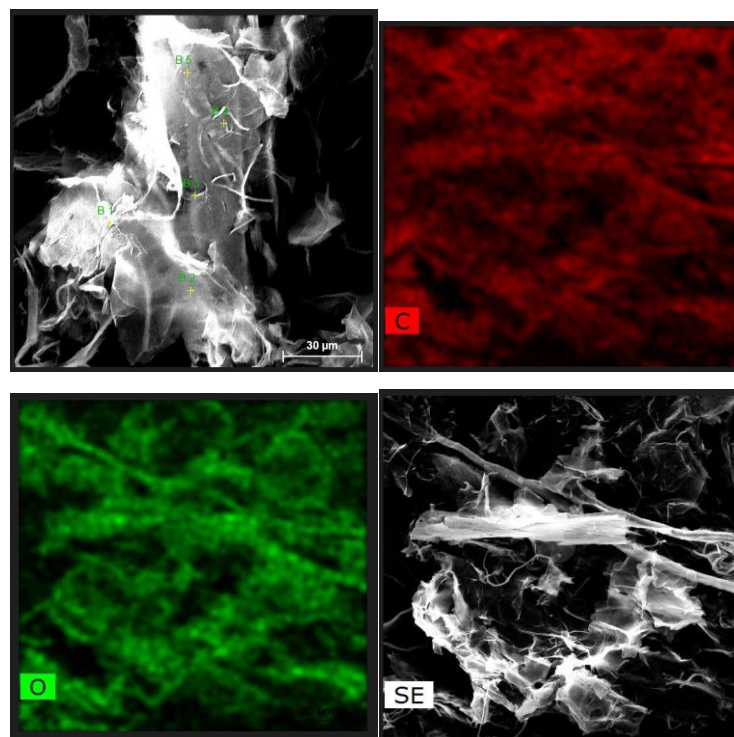


Figura A11. Imágenes del análisis semicuantitativo de la celulosa.

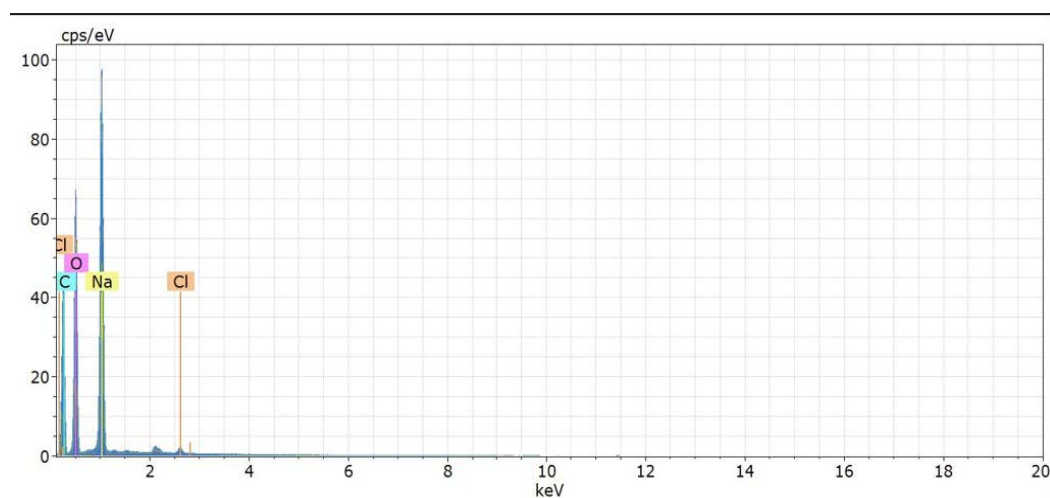


Figura A12. Espectro EDS

La Figura A11 presenta los resultados del análisis semicuantitativo por EDS de la celulosa.

Las imágenes en la parte superior son mapas elementales que muestran la distribución de carbono (C), oxígeno (O), cloro (Cl) y azufre (S) en la muestra. Los mapas de C y O exhiben una distribución bastante homogénea, lo cual es esperado para la celulosa. La presencia de Cl y S sugiere posibles residuos o contaminantes del proceso de producción.

La Figura A12 muestra el espectro EDS correspondiente. Se observan bandas dominantes para C y O, confirmando que son los componentes principales de la celulosa. También se detectan bandas más pequeñas para S y Cl.

En comparación con los resultados de la nanocelulosa (Figura A9), la celulosa presenta una composición elemental similar, con C y O como elementos predominantes. Sin embargo, se observa la presencia adicional de S en la celulosa, lo cual podría indicar diferencias en el método de producción o fuente de material.

En resumen, el análisis EDS de la celulosa confirma su composición principal de C y O, con trazas de Cl y S que podrían ser residuos del proceso. Estos resultados son consistentes con la naturaleza celulósica del material, pero con algunas diferencias menores en comparación con la nanocelulosa.

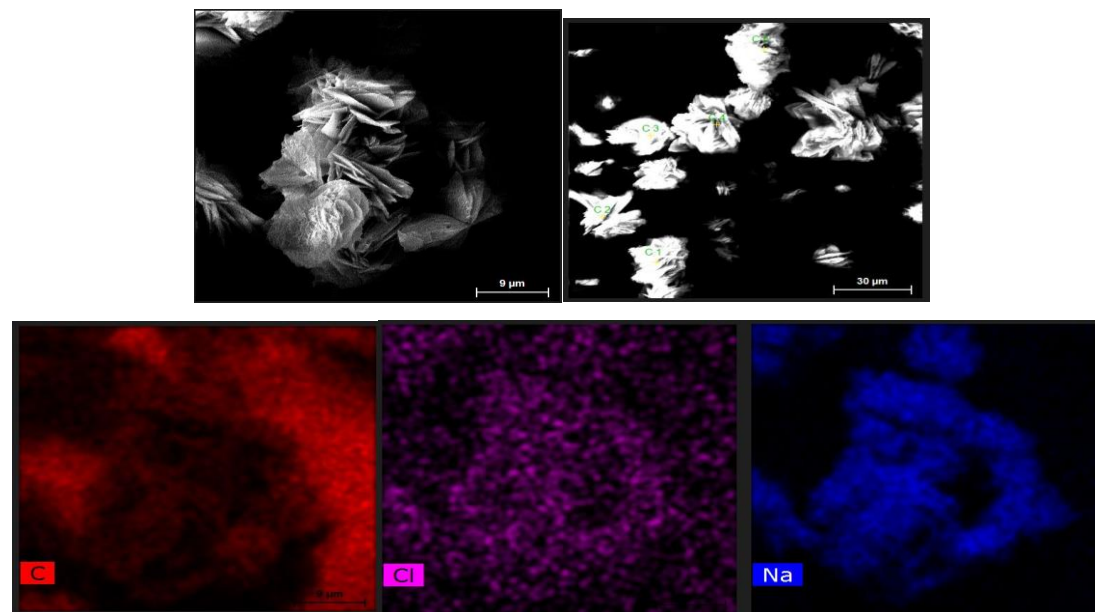


Figura A13. Imágenes del análisis semicuantitativo de la CMNC

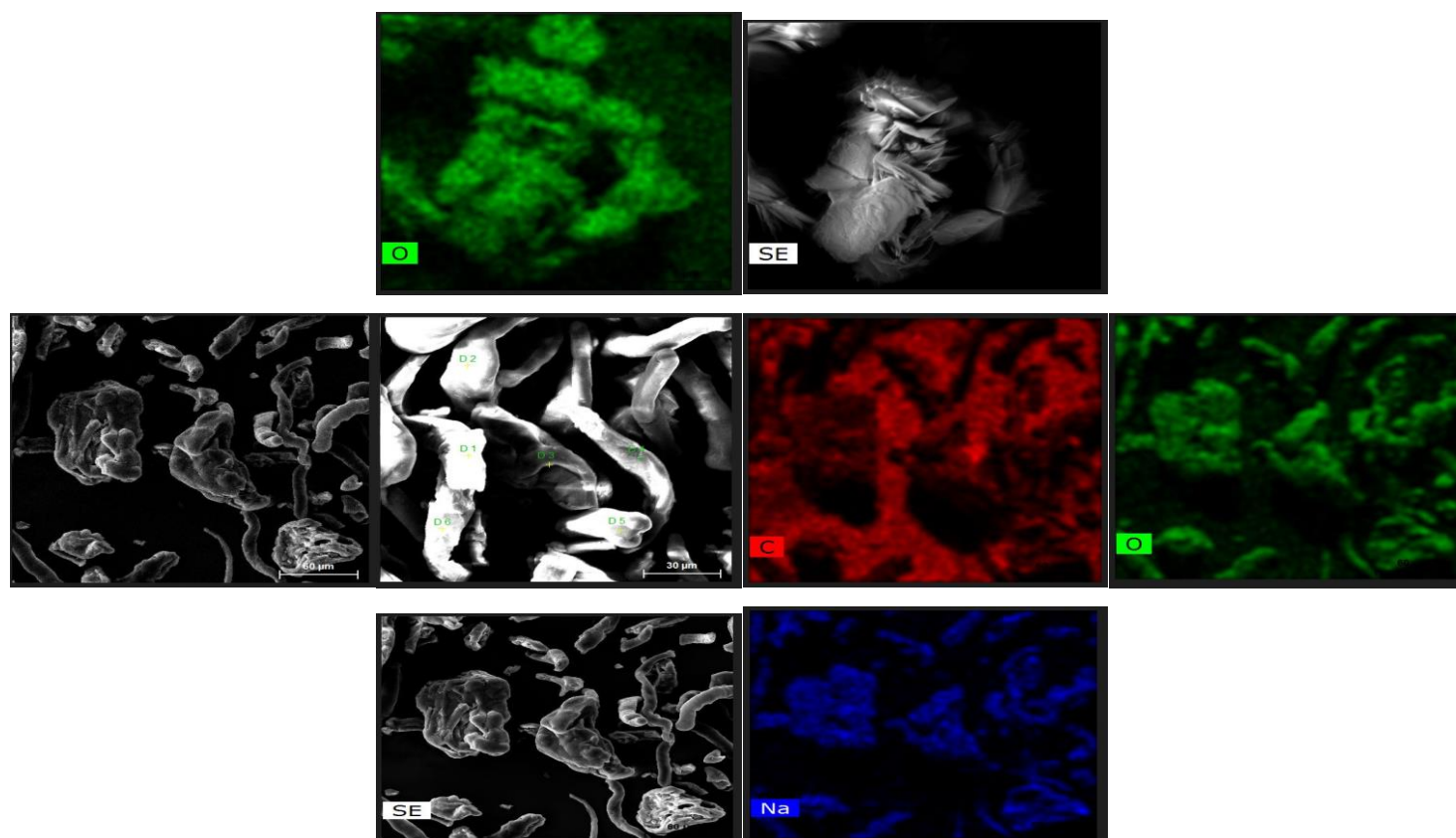


Figura A14. Imágenes del análisis semicuantitativo de la CMC comercial.

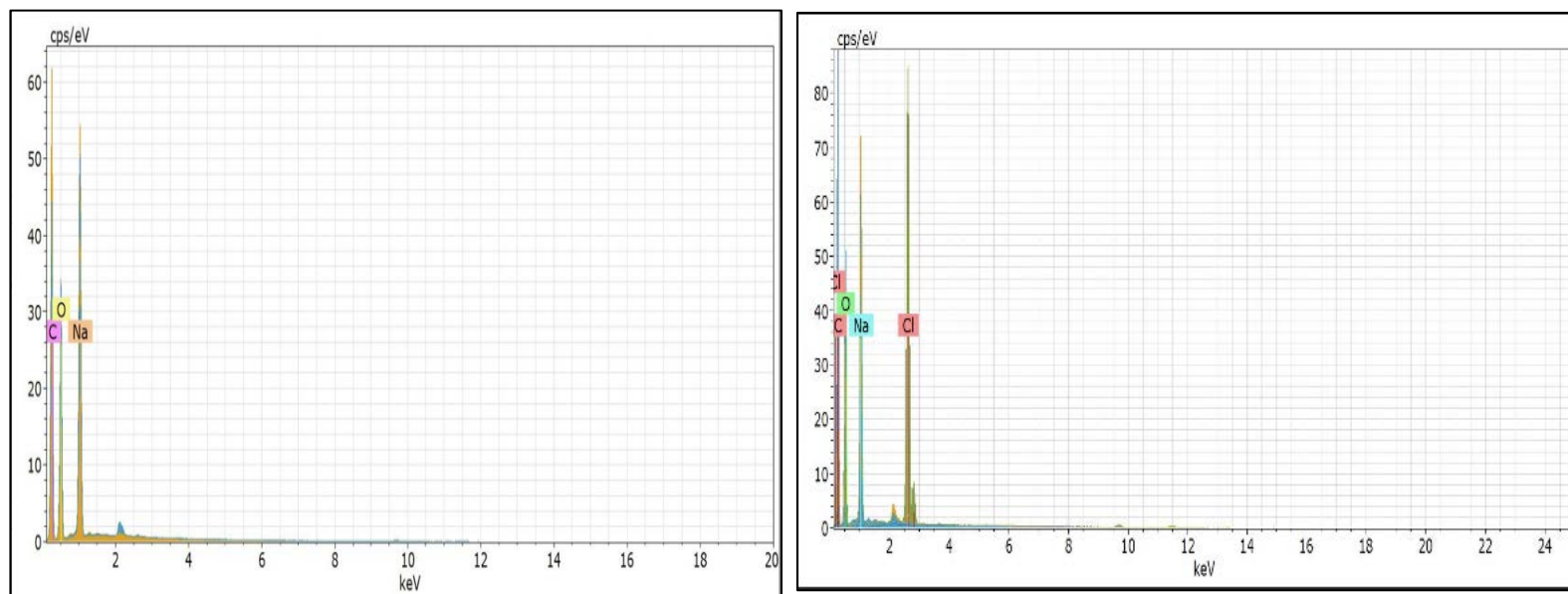


Figura A15. Espectro EDS

La Figura A13 muestra los resultados del análisis semicuantitativo por EDS de la celulosa microcristalina (CMNC). Los mapas elementales revelan una distribución uniforme de carbono (C) y oxígeno (O), como se esperaría para un material celulósico puro. No se observan concentraciones localizadas de otros elementos, lo que sugiere una composición homogénea sin contaminantes significativos.

La Figura A14 presenta los resultados del análisis EDS para una muestra de CMC comercial. De manera similar a la CMNC, los mapas elementales muestran una distribución homogénea de C y O. Sin embargo, también se detecta la presencia de sodio (Na) distribuido uniformemente en la muestra. Esto es consistente con la estructura química de la carboximetilcelulosa, que tiene grupos carboximetilo ($-\text{CH}_2\text{COONa}$) unidos a algunas de las unidades de glucosa.

Comparando los resultados de la CMNC y CMC con los de la nanocelulosa (Figura A9) y celulosa (Figura A11), se observa una mayor pureza composicional en la CMNC y CMC. No hay evidencia de cloro (Cl) o azufre (S) residuales, como se vio en la nanocelulosa y celulosa, respectivamente. La presencia de Na en la CMC es una característica intrínseca de este derivado celulósico específico.

La Figura A15 muestra los espectros EDS de la CMNC y la CMC comercial.

En el espectro de la CMNC (izquierda), se observan bandas intensas para C y O, confirmando que estos son los elementos principales que componen el material. No se detectan bandas significativas para otros elementos, lo que indica una alta pureza de la CMNC.

Por otro lado, el espectro de la CMC comercial (derecha) también presenta bandas dominantes para C y O, pero además se observa una banda notable para Na. Esto es consistente con la presencia de grupos carboximetilo ($-\text{CH}_2\text{COONa}$) en la estructura de la CMC.

Integrando la información de las Figuras A13, A14 y A15, se puede concluir que tanto la CMNC como la CMC comercial tienen una composición elemental dominada por C y O, como se espera para materiales celulósicos. Sin embargo, la CMC se distingue por la presencia adicional de Na distribuido homogéneamente en la muestra, lo cual es una característica intrínseca de este derivado de celulosa específico.

A diferencia de la nanocelulosa y la celulosa analizada anteriormente (Figuras A9 y A11), la CMNC y la CMC no muestran evidencia de contaminantes o residuos de elementos como Cl o S. Esto sugiere un mayor grado de pureza en estos materiales.

En resumen, el análisis EDS proporciona información valiosa sobre la composición elemental de la CMNC y la CMC comercial, confirmando su naturaleza celulósica y revelando diferencias clave entre ellos y con respecto a otros tipos de materiales celulósicos. Estos resultados contribuyen a una mejor comprensión de las propiedades y posibles aplicaciones de cada material.

Análisis de crudo formación

Summary of Laboratory Data - Recombined Sample Cylinder 830799

Constant Composition Expansion of Reservoir Fluid at 219°F				
Saturation pressure (bubble-point)	1257 psig			
Differential Vaporisation at 219°F				
Solution gas-oil ratio at saturation pressure, Rsd (1)	343 scf/bbl of residual oil at 60°F			
Relative oil volume at saturation pressure, Bod (2)	1.306 vol/vol of residual oil at 60°F			
Density at saturation pressure (1257 psig)	0.7719 g cm-3			
Reservoir Fluid Viscosity Data at 219°F				
Viscosity at saturation pressure	2.251 cP at 1257 psig			
Residual oil viscosity at 0 psig and 219°F	5.237 cP at 0 psig			
Separator Test 1 Data				
Pressure (psig)	Temperature (°F)	Total Solution Gas-oil ratio (Scf/bbl) (1)	Formation Volume Factor Bofb (2)	Stocktank Oil Density at 60°F (g cm-3)
127	129	262	1.231	
0	150			
0	60			0.8901 (API = 27.3°)

Figura A16. Análisis Presión, Volumen y Temperatura de crudo de formación usado.

La Figura A16 presenta un resumen de los datos de laboratorio y análisis del crudo de formación en la muestra recombinada del cilindro 830799. En la sección "Constant Composition Expansion of Reservoir Fluid at 219°F", se indica que la presión de saturación (burbuja) es de 1257 psig. Luego, en "Differential Vaporization at 219°F", se proporcionan los resultados de un estudio de vaporización diferencial a 219°F. La solución gas-oil ratio a la presión de saturación es de 343 scf/bbl de petróleo residual a 60°F.

La densidad del petróleo a la presión de saturación es de 0.7719 g/cm³. En la sección "Reservoir Fluid Viscosity Data at 219°F", se reporta una viscosidad de 2.251 cP a 1257 psig (presión de saturación), y una viscosidad de 5.237 cP para el petróleo residual a 0 psig y 210°F. Por último, la tabla "Separator Test 1 Data" presenta los resultados de una prueba de separación a 127 psig y 129°F. El gas total liberado es de 202 scf/bbl, y el volumen de formación de líquido de 1.231. La densidad del líquido (stocktank oil) es de 0.8001 g/cm³, equivalente a unos 27.3° API. En resumen, este reporte proporciona propiedades PVT clave del fluido del yacimiento, como la presión de burbuja, la razón gas-petróleo, la viscosidad y el comportamiento de fases a diferentes condiciones, información esencial para la caracterización y la ingeniería de yacimientos.

Análisis de agua de formación.

Appearance before filtration	Slightly hazy colourless water	
Appearance after filtration	Clear colourless water	
Conductivity, microSiemens/cm	3193.87	
Total dissolved solids (mg.litre-1)	2412	
Specific gravity at 60°F	1.0018	
Refractive Index (nD @ 24°C)	1.3339	
Determined Resistivity (ohm.metre at 77°F)	3.131	
pH at 25°C	8.0	

Components	mg litre-1	meq litre-1
CATIONS		
Sodium	363.0	15.8
Potassium	61.0	1.6
Calcium	309.0	15.4
Magnesium	24.0	2.0
Barium	0.95	0.0
Strontium	6.80	0.2
Total Iron	0.99	0.0
Manganese	0.03	0.0
		35.0
ANIONS		
Chloride	623.0	17.6
Sulphate	61.0	1.3
Bicarbonate	964.0	15.8
Carbonate	0.0	0.0
Hydroxide	0.0	0.0
		34.6
HARDNESS		
Calcium	770	38.4
Magnesium	24.0	2.0
Total	868.4	46.6
ALKALINITY		
Phenolphthalein	0	
Total	790.23	
Salinity Total	1680 mg/l	
Saturation Langelier	2.0 @ 25 °C	
Saturation Ryznar	4.1 @ 25 °C	

For the Langelier Index:

LI > 0 Water is Scale Forming

LI = 0 Water is Neutral

LI < 0 Water is Corrosive

For the Ryznar Index:

RI < 5.5 Heavy Scale will Form

RI = 5.5 to 6.2 Scale will Form

RI = 6.2 to 6.8 Water is Neutral

RI = 6.8 to 8.5 Water is Corrosive

Notes:

Continuación del análisis de agua de formación.

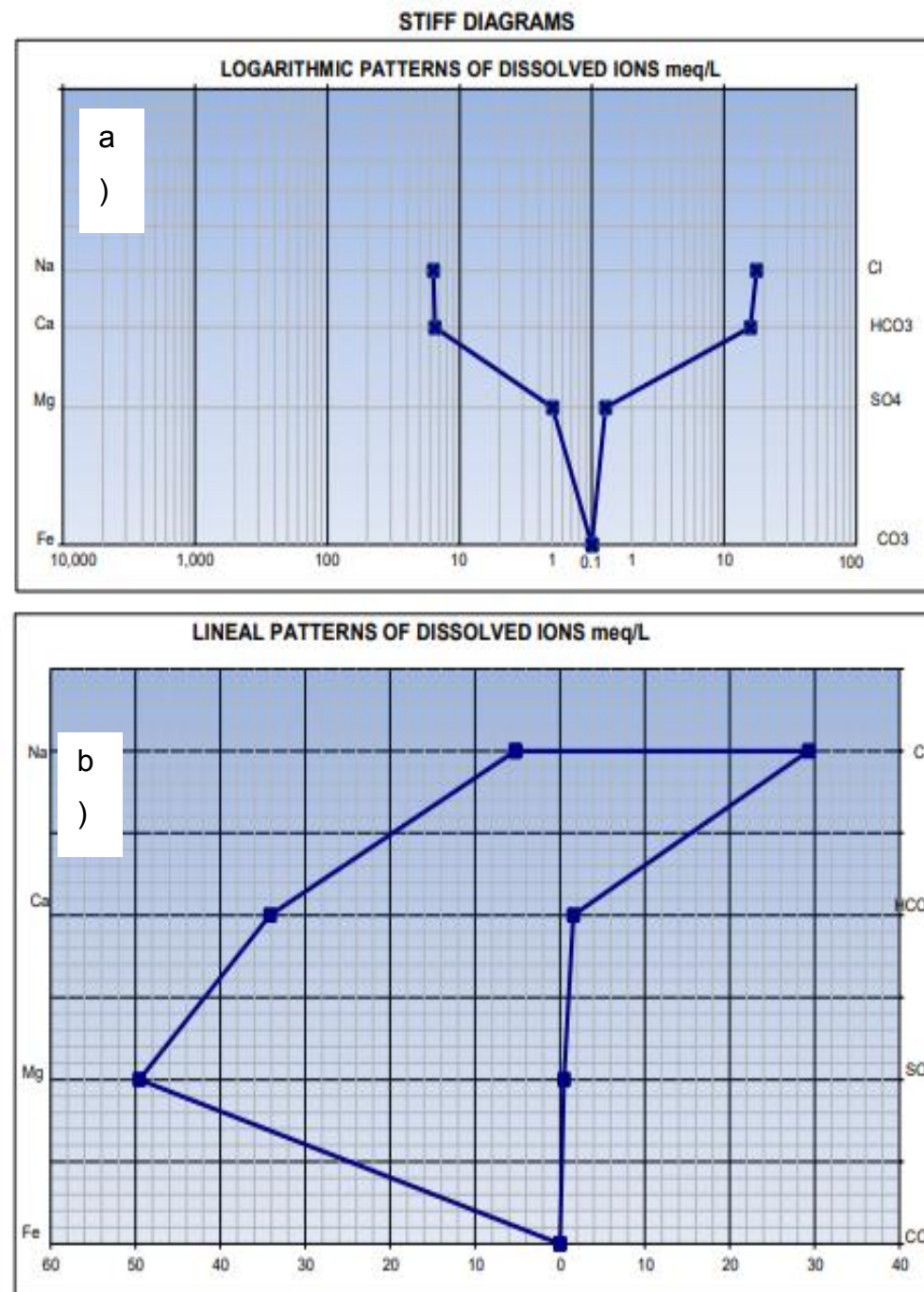


Figura A17. Análisis de agua de formación. a) "Stiff Diagrams" (diagramas de Stiff) y b) "Lineal Patterns" La imagen muestra dos tipos de gráficos llamados "Stiff Diagrams" (diagramas de Stiff) y "Lineal Patterns" (patrones lineales) que se utilizan para visualizar y analizar la composición química del agua de formación, específicamente la concentración de varios iones disueltos.

El gráfico "Stiff Diagrams" tiene un eje horizontal logarítmico que representa la concentración (meq/L) de los iones. Cada ion se grafica como una línea horizontal a ambos lados del eje vertical central. La longitud de la línea es proporcional a la concentración del ion respectivo. Conectando los extremos de las líneas se forma un polígono característico para cada muestra de agua. Las formas y tamaños de los polígonos permiten comparar visualmente las diferentes composiciones iónicas.

El gráfico "Lineal Patterns" representa la concentración de iones en una escala lineal en el eje vertical, mientras que cada ion se posiciona a lo largo del eje horizontal. Las muestras de agua se grafican como líneas que conectan las concentraciones de cada ion. Este formato permite identificar más fácilmente tendencias o agrupaciones de muestras con composiciones similares, así como iones dominantes.

En resumen, ambos tipos de gráficos son herramientas útiles para visualizar y comparar la composición iónica de diferentes muestras de agua de formación, lo que puede proporcionar información valiosa sobre las características y el origen del agua en estudios hidrogeológicos y petroleros.



FICHA TÉCNICA DE PRODUCTO

Nombre del Producto: Carboximetilcelulosa Sódica (E-466)
Fórmula Química: RnOCH2-COOH
No. CAS: 9004-32-4

Descripción:
Es un estabilizador que se utiliza en distintos productos alimenticios para dar la sensación y textura de espesor ayudando a mantener la humedad. Es uno de los estabilizadores más utilizados para alimentos como salsas, sopas, helados derivados de lácteos y productos de repostería, también en sus masas. Sus principales usos se dan en la elaboración de gelatinas, jarabes o salsas para raspados, bebidas y confitería que se usa como: Agente auxiliar para lograr punto de gel, Espesante y Estabilizante.

Especificaciones:

Parámetros		Specs		Unidad
		Min	Max	
Pureza		99.5	---	%
Pérdida por secado		---	12	%
pH (solution 1%)		6.5	8.0	---
Sodio (en base seca)		---	12.4	%
Cloruro de Sodio (en base seca)		---	0.5	%
Grado de Sustitución		0.80	1.50	---
Viscosidad		4000	5000	Cps
Tamaño de Partícula, Malla 40		---	10	%
Tamaño de Partícula, Malla 80		---	50	%
Metales Pesados		---	10	Mg/kg
Plomo		---	2	Mg/kg
Arsénico		---	2	Mg/kg
Mercurio		---	1	Mg/kg
Cadmio		---	1	Mg/kg
Análisis Microbiológico	Recuento Total de Placas	---	2000	---
	Levadura y Moho	---	100	---
	E. Coli.	---	Ausente/g	---
	Salmonela	---	Ausente/g	---

COPROQUIM S.A.
Dirección: Km 11.5 vía Daule, Parque California 2
Teléfono: 04-8015370
Correo: ramirez@coproquim.com ; ventas@coproquim.com
www.coproquim.com
Guayaquil - Ecuador

	Estafilococo Aureus	---	Ausente/g	---
Conclusión: La calidad del producto cumple con la Unión Europea E466 / FAO-JECFA 2010/FCC.				

Aplicaciones:

Por su transparencia, viscosidad y tolerancia a medios ácidos se emplea en muchos productos, dentro de los más destacados se encuentran:

- Productos lácteos congelados
- Panificación, pasteles y pastas
- Dulces
- Bebidas de frutas o sabores
- Bebidas en polvo
- Leches saborizadas
- Cosméticos y cuidado personal
- Industria química

Empaque:

Bolsa de papel kraft de 25 Kg, con bolsa interior de polietileno.

Almacenamiento:

Se almacena en lugares ventilados, limpios, secos y fríos. No se puede almacenar con sustancias tóxicas, nocivas y corrosivas.

Duración:

24 meses a partir de la fecha de producción en las condiciones de almacenamiento anteriores y con el embalaje original intacto.

Figura A18. Ficha técnica de la carboximetilcelulosa sódica comercial

2.3 RECOMMENDED PROCEDURE FOR LABORATORY PREPARATION OF POLYMER SOLUTIONS FROM DRY POLYACRYLAMIDE PRODUCTS.

2.3.1 General. Solutions of polyacrylamide powders are usually prepared as a stock solution (approximately 5000 ppm) and diluted to test concentrations as required. Vigorous agitation is necessary for the initial dispersion of the dry powder. A magnetically driven laboratory stirrer should be adjusted so that the bottom of the water vortex extends 75% into the solution. The dry polymer should be sprinkled uniformly just below the upper curve or shoulder of the vortex within 30 seconds. If dispersion of the polymer is attempted over a longer time span, the higher viscosity resulting from the dissolved polymer may prevent proper wetting. Additionally, adding the dry polymer in a big slug can lead to the formation of "fish eyes." As soon as all of the polymer has been added, adjust the stirrer to a low speed (60-80 rpm) that just keeps the solid particles from settling to the bottom. The lowest possible speed should be used to avoid mechanical degradation of the polymer solution. Continue to stir the solution at low speed for 2 or 3 hours and let it stand overnight. Solutions are then ready for desired dilution by gently mixing the required amount of concentrate and brine solution. Concentrated solutions of polyacrylamide may be stored at laboratory room temperature in brown glass bottles for 2-3 weeks without loss of effectiveness. However, diluted solutions should be prepared the day they are used.

2.3.2 Apparatus. The following apparatus is required for preparation of solutions from polyacrylamide powders:

Figura A19. Norma °API RP-63 (American Petroleum Institute, 1990).

TIPO II Recomendada para la mayoría de las pruebas analíticas y generales de laboratorio, tales como los análisis hematológicos, serológicos y microbiológicos; así como para métodos químicos en los que específicamente no se indique o se haya comprobado que requieren agua de calidad Tipo I. La ASTM especifica que el agua Tipo II sea preparada por destilación y como factor importante recomienda que esté siempre libre de impurezas orgánicas.



Figura A19. Clasificación de los tipos de agua según ASTM 1193: 2001

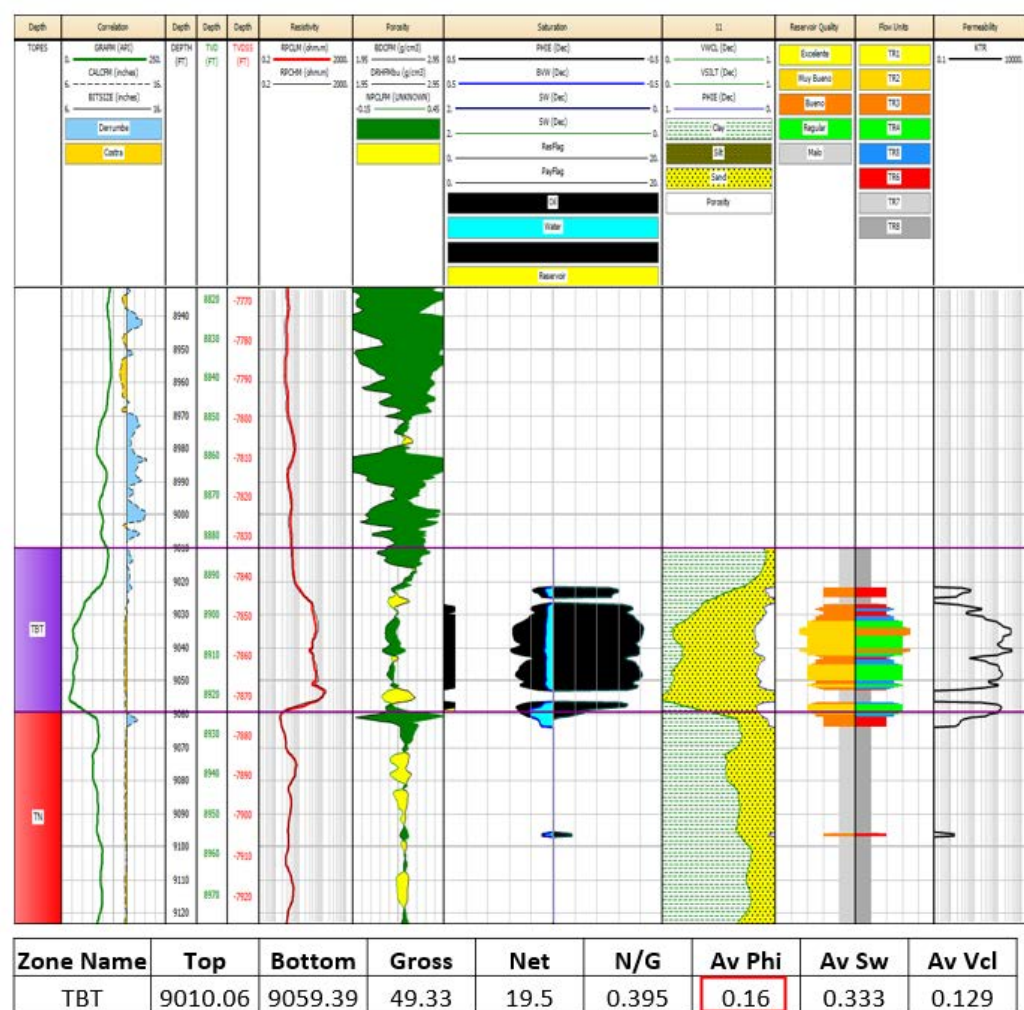


Figura A20. Evaluación petrofísica (valor de porosidad igual 16%).



Figura A21. Método de ensayo de cabeza constante.