

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA



**Determinación por el método Rietveld del polimorfismo de la celulosa en  
bagazo de caña de azúcar mercerizado**

Lester Iván Lemus Méndez

Químico

Guatemala, octubre del 2020

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA



**Determinación por el método Rietveld del polimorfismo de la celulosa en  
bagazo de caña de azúcar mercerizado**

INFORME DE TESIS

Presentado por:

Lester Iván Lemus Méndez

Para optar al título de

Químico

Guatemala, octubre del 2020

## JUNTA DIRECTIVA

M.A. Pablo Ernesto Oliva Soto	Decano
Licda. Miriam Roxana Marroquín Leiva	Secretaria
Dr. Juan Francisco Pérez Sabino	Vocal I
Dr. Roberto Enrique Flores Arzú	Vocal II
Lic. Carlos Manuel Maldonado Aguilera	Vocal III
Br. Giovani Rafael Funes Tovar	Vocal IV
Br. Carol Merari Caceros Castañeda	Vocal V

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al planeta Tierra por ser nuestra nave espacial y grano de arena en este universo. De sus infinitos límites de probabilidades e infinitas variables a considerar, dieron vida en el planeta.

A mi amada casa de estudios, Universidad de San Carlos De Guatemala. Por su importancia y peso en el desarrollo dentro del país. Así como su cátedra y formación profesional hacía mi persona.

A la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, en especial a la Escuela de Química. Por su formación académica y profesional, que me permitió ser egresado como químico profesional.

Al Departamento de Química Orgánica y Unidad de Análisis Instrumental. Por el cariño que les tengo a todos y haberme dado el apoyo en esta nueva etapa en la vida.

A la Licda. Diana Pinagel. Por sus múltiples enseñanzas, consejos y amistad a lo largo de todos estos años.

A mi asesor Lic. Mario Manuel Rodas, por brindarme su apoyo, amistad y enseñanzas durante mi estancia en el Depto. de Química Orgánica.

Así como a los catedráticos: Dr. Francisco Pérez, Licda. Flor de María Lara, Lic. Hugo Sandoval, Lic. Erick Estrada y revisor Lic. Oswaldo Martínez. Por haberme adentrado, aconsejado y dado criterio en tan maravillosa ciencia como lo es la Química.

Al Instituto de Investigaciones de la Universidad del Valle de Guatemala, en especial a la Licda. Ana Luisa Mendizábal Montenegro. Por abrirme las puertas del laboratorio en la elaboración de la presente investigación.

Al Centro de Investigaciones y Desarrollo de Cementos Progreso S.A. En especial al Lic. Luis Velásquez y Licda. Shirley Torres. Por haber permitido utilizar sus instalaciones y equipo.

Al Colegio Viena Guatemalteco. Por haberme acogido en mi infancia y que sus enseñanzas fueron fundamentales en el camino de la vida.

A las numerosas mentes a través de la historia, tanto en la filosofía, ciencia y arte, que llevaron al autodescubrimiento, análisis y expresión del significado de la vida del ser humano y su rol en este vasto universo.

Por último, más no menos importante, quiero agradecer infinitamente a todos esos autores anónimos alrededor del mundo, que permiten el libre acceso a la información, libros y artículos científicos, los cuales me dieron todas las llaves y ladrillos para la edificación de mi raciocinio.

### **DEDICACIONES**

A la República de Guatemala, que, en su agitada historia, camino y retos a vencer, devuelve a una persona de bien hacia la sociedad.

A mi amada Madre, por darme la vida, su amor, educación y el haber creído en mí. Ya que, sin tu apoyo, jamás este sueño podría haber sido realidad.

A mis hermanos: Jorge Luis, Carlos, Morris y madrinas: Rosa María y Blanca Azucena, por las experiencias, apoyo y cariño en todo momento.

A mi familia, en especial a mis tíos y primos, por darme un espacio entre admirables personas y cariño.

A mis amigos: Mario, Ligia, Diego, Rony, Alejandro, Gustavo, Cuellar y demás amigos, por haber estado a lo largo de estos años conmigo, en las buenas y en las malas.

Quisiera hacer una mención especial a mis amigos: Julio Ramos y Mónica de León, así como a mi tío Enrique y tía Amparo, por habérsenos adelantado en el camino de la vida, pues este logro pertenece a ustedes también y siempre existirán en mi pensamiento.

## INDICE

RESUMEN.....	1
INTRODUCCION.....	3
I. MARCO TEÓRICO .....	5
A. ANÁLISIS DE LA INDUSTRIA AZUCARERA EN GUATEMALA .....	5
B. LA CAÑA DE AZÚCAR .....	5
1. Bagazo .....	6
C. CELULOSA.....	6
1. Fases Cristalinas de la Celulosa.....	8
D. DISPERSIÓN DE SÓLIDOS .....	10
1. Proceso de Mercerización .....	10
E. TÉCNICAS INSTRUMENTALES ESPECTROSCÓPICAS .....	11
1. Microscopía Electrónica de Barrido .....	11
2. Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier .....	11
3. Difracción de rayos X (XRD).....	12
F. Refinamiento Rietveld .....	13
1. GSAS-II .....	14
II. ANTECEDENTES.....	15
III. JUSTIFICACIÓN .....	19
IV. OBJETIVOS .....	20
V. HIPÓTESIS .....	21
VI. MATERIALES Y MÉTODOS .....	22
A. Universo de trabajo y muestra.....	22
B. Material y Equipo .....	22
1. Material y cristalería.....	22
2. Reactivos.....	24
C. Método.....	24
1. Diseño de Investigación.....	24
2. Procedimiento.....	24
3. Evaluación de resultados.....	25
VII. RESULTADOS.....	27

VIII.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	37
IX.	CONCLUSIONES .....	42
X.	RECOMENDACIONES.....	43
XI.	BIBLIOGRAFÍA .....	44
XII.	ANEXOS .....	49

### Indice de Tablas

i.	Tabla 1 “Composición Química de la Caña de Azúcar” .....	6
ii.	Tabla 2 “Composición química del bagazo de caña” .....	6
iii.	Tabla 3 “Cristalería” .....	22
iv.	Tabla 4 “Materiales y Equipo de Seguridad” .....	23
v.	Tabla 5 “Equipo” .....	23
vi.	Tabla 6 “Reactivos” .....	24
vii.	Tabla 7 “Parámetros Cristalográficos de Bagazo de Caña Mercerizada” ...	27
viii.	Tabla 8 “Refinamiento Rietveld del Bagazo de Caña mercerizada” .....	27

### Indice de Ilustraciones

i.	Ilustración 1 “Monómero de la Celulosa” .....	7
ii.	Ilustración 2 “Celda Unitaria Monoclínica Celulosa I $\beta$ ” .....	8
iii.	Ilustración 3 “Representación tridimensional de Celda Unitaria Monoclínica Celulosa I $\beta$ ” .....	8
iv.	Ilustración 4 “Celda Unitaria Triclínica Celulosa I $\alpha$ ” .....	9
v.	Ilustración 5 “Representación de Celda Unitaria Triclínica Celulosa I $\alpha$ ” .....	9
vi.	Ilustración 6 “Esquema de un espectrofotómetro FTIR Perkin-Elmer” .....	12
vii.	Ilustración 7 “Diagrama esquemático de XRD en una medición de reflectividad óptica.” .....	13
viii.	Ilustración 8 “Diagrama de la mercerización de Bagazo de Caña de Azúcar” .....	28
ix.	Ilustración 9 “Muestras de Bagazo de Caña trabajadas” .....	29
x.	Ilustración 10 “Microscopía Electrónica de Barrido en Muestra de Bagazo de Caña de Azúcar RAW a 200 $\mu$ m” .....	29
xi.	Ilustración 11 “Microscopía Electrónica de Barrido en Muestra de Bagazo de Caña de Azúcar 1% a 100 $\mu$ m” .....	30
xii.	Ilustración 12 “Microscopía Electrónica de Barrido en Muestra de Bagazo de Caña de Azúcar 1.5% a 100 $\mu$ m” .....	30
xiii.	Ilustración 13 “Microscopía Electrónica de Barrido en Muestra de Bagazo de Caña de Azúcar 3% a 100 $\mu$ m” .....	31

xiv.	Ilustración 14 “Microscopia Electrónica de Barrido en Muestra de bagazo de caña mercerizada a 1.5% a 50µm” .....	31
xv.	Ilustración 15 “Espectro de Energía Dispersiva de Rayos X en muestra de Bagazo de Caña Mercerizada a 1.5%” .....	32

## Indice de Gráficas

i.	Gráfica 1 “Polimorfismo de Fases cristalinas de celulosa Iβ y celulosa Iα en Bagazo de Caña de Azúcar” .....	28
ii.	Gráfica 2 “Espectro FT-IR de Muestras de Bagazo de Caña de Azúcar Mercerizadas en región 3600-2800cm <sup>-1</sup> ” .....	32
iii.	Gráfica 3 “Espectro FT-IR de Muestras de Bagazo de Caña de Azúcar Mercerizadas en región 1800-1400cm <sup>-1</sup> ” .....	33
iv.	Gráfica 4 “Espectro FT-IR de Muestras de Bagazo de Caña de Azúcar Mercerizadas en región 1400-600cm <sup>-1</sup> ” .....	33
v.	Gráfica 5 “Planos cristalográficos de Difracción de Rayos-X en Muestras de Bagazo de Caña de Azúcar” .....	34
vi.	Gráfica 6 “Difracción de Rayos X en Muestra de Bagazo de Caña de Azúcar RAW Refinados por Método Rietveld” .....	34
vii.	Gráfica 7 “Difracción de Rayos X en Muestra de Bagazo de Caña de Azúcar 1.0% Refinados por Método Rietveld” .....	35
viii.	Gráfica 8 “Difracción de Rayos X en Muestra de Bagazo de Caña de Azúcar 1.5% Refinados por Método Rietveld” .....	35
ix.	Gráfica 9 “Difracción de Rayos X en Muestra de Bagazo de Caña de Azúcar 3% Refinados por Método Rietveld” .....	36

## Glosario

- AFM: Microscopía de Fuerza Atómica
- AO-CCN: CNN oxidada con APS
- APS: Persulfato de Amonio
- CCN: Celulosa Carboxilada
- CN: Nanocristales de celulosa
- EDS: Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X
- FT-IR: Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier
- IC: Índice de Cristalinidad
- IR: Cariflex-Isopreno
- MSBC: Bagazo de Caña de Azúcar Mercerizado
- NIR: Espectroscopia Infrarroja Cercana
- NMR: Resonancia Magnética Nuclear

- PLS: Regresión parcial de mínimos cuadrados
- PSA: Analizador de Tamaño de Partícula
- SCB: Bagazo de Caña de Azúcar
- SEM: Microscopía Electrónica de Barrido
- TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión
- TEMPO: Radicales 2,2,6,6-(tetrametilpiperidinil)-1-oxi~
- TGA: Análisis Termogravimétrico
- TO-CCN: CNN oxidada con TEMPO
- XDR: Difracción de Rayos X

## RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se evaluaron muestras de bagazo de caña de azúcar del área de Escuintla, con el fin de determinar el polimorfismo de la celulosa  $I_{\beta}$  a celulosa  $I_{\alpha}$ , siendo estas sometidas a un proceso de mercerización a distintas concentraciones, siendo empleando el método Rietveld. Se emplearon las técnicas de: microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR), difracción de rayos X (XRD) y por último, se parametrizaron variables para determinar las fracciones de celulosa  $I_{\beta}$  y celulosa  $I_{\alpha}$

Las muestras fueron caracterizadas morfológicamente por microscopía electrónica de barrido (SEM), donde se observó la separación de las microfibrillas y por consecuencia exposición de las cadenas de celulosa, las cuales fueron directamente proporcionales a las concentraciones a las cuales fueron mercerizadas. De acuerdo a los resultados obtenidos, las muestras que fueron mercerizadas, aumentaron sus índices de cristalinidad (IC) al doble del valor de la muestra sin tratar. Por lo que la eliminación parcial de las hemicelulosas, lignina y otros determinan un aumento en IC, siendo la muestra 1.5% MSBC, la que posee mejores resultados con 64.62%. A estas se les dio seguimiento de la eliminación de los grupos funcionales característicos de lignina, hemicelulosa y demás compuestos extractivos por medio de la técnica instrumental FT-IR.

Caracterizando las fibras de bagazo de caña de azúcar por difracción de rayos X, se reflejaron los picos característicos siendo  $14.82^{\circ}$  ( $2\theta$ ) para la coordenada [101],  $16.62^{\circ}$  ( $2\theta$ ) para la coordenada [10-1] y  $22.50^{\circ}$  ( $2\theta$ ) para la coordenada [200] en las cuatro muestras. Se determinó el polimorfismo de la celulosa I por medio del método Rietveld, siendo para celulosa  $I_{\beta}$ : 97.11%, 63.10%, 7.60% y 29.14% respectivamente y para celulosa  $I_{\alpha}$ : 2.89%, 36.90%, 52.40% y 70.86%.

Se refinaron los espectros de las 4 muestras de SBC para determinar las fracciones de fase cristalinas  $I_{\beta}$  e  $I_{\alpha}$  en las que se obtuvieron  $\chi^2 = 7.21$ ,  $\alpha = 0.05$ , y  $\%wR = 0.96$ , parametrizando 13 variables para refinar, evidenciando el polimorfismo de la celulosa nativa, pues la celulosa  $I_{\beta}$  disminuyó su fracción presente en la muestra y para la celulosa  $I_{\alpha}$ , aumentó.

Se exploró y profundizó con la información obtenida, la cual se trabajó mediante la ecuación de Scherrer para encontrar la microdeformación y el tamaño aparente del cristalito de cada fase cristalina, tanto para celulosa  $I_{\beta}$  y celulosa  $I_{\alpha}$ .

Se puede inferir que las microdeformaciones fueron inversamente proporcionales a las concentraciones de mercerizado sometidas y por consecuencia a los IC, por lo que se evidencia la viabilidad de usos alternativos y amigables con el medio ambiente, así aprovechar las propiedades del bagazo de caña mercerizado, en vez de su incineración.

## INTRODUCCION

La República de Guatemala cuenta con una amplia riqueza de recursos naturales, favorecida por sus fértiles suelos debido a su alta actividad volcánica. El país es principalmente agrícola, siendo la industria azucarera una fuerza laboral y económica de mucha importancia. Sin embargo, debido a las prácticas agrícolas que implican el cultivo de caña de azúcar, es de suma importancia la optimización del proceso de tratado o diversificación de aplicaciones de sus residuos generados, siendo el bagazo de caña, el más importante a considerar.

El bagazo es el residuo lignocelulósico, fibroso, obtenido a la salida del último molino del tándem, que, en la fábrica de azúcar, extrae el jugo de la caña. Este representa el 28% en peso de la caña que es procesada. Está compuesto por cuatro fracciones: fibra (45 %), sólidos insolubles (2-3 %), sólidos solubles (2-3 %) y agua (50 %) (Almazán, 2013, pág. 3). Así mismo, representa el subproducto de mayor tonelaje y volumen de la producción industrial del azúcar de caña. Es importante hacer énfasis en su composición, sus características físicas, estructura, su composición química, su microbiota, con predominancia en los géneros *Aspergillus* y *Trichoderma* (Valiño, Elías, Torres, & Albelo, 2002, p. 373), ya que es de interés como fuente de biomasa para la obtención de energía por un proceso de combustión, el cuál propicia la contaminación del ambiente, que es lo que se trata de descartar, de acuerdo con los nuevos acuerdos pactados en las Naciones Unidas en su informe del 2019 para la regulación de gases invernadero (UN-Environment, 2019).

La celulosa es un agregado policristalino, formado por regiones cristalinas y regiones amorfas. Existen dos tipos en particular de fases cristalinas de celulosa que son de interés. Se conocen como  $I_{\alpha}$  y  $I_{\beta}$ , las cuales se encuentran en toda la naturaleza. Mientras que los ejemplares ricos en  $I_{\alpha}$  son las que se encuentran en las paredes celulares de algunas algas y en la celulosa bacteriana, los especímenes ricos en  $I_{\beta}$  se pueden encontrar en tunicados y plantas superiores. Mediante diferentes técnicas se determina la cristalinidad con el fin de relacionar estas características con las propiedades de la fibra. La difracción de rayos X (XDR) es útil para la determinación del grado de cristalinidad de las fibras celulosa, por lo que es necesario conocer la cantidad de celulosa de tipo  $I_{\beta}$  que es altamente cristalina (Nishiyama, Chanzy, Forsyth, & Langan, 2002, p. 140). Esta misma, bajo procesos de polimorfismo, se obtiene mejoras como lo son sus propiedades térmicas y mecánicas (Okano & Sarko, 1985, p. 325).

El objetivo de este trabajo de investigación fue determinar el porcentaje de celulosa  $I_{\beta}$  que se transforma a tipo  $I_{\alpha}$  en muestras de bagazo de caña mercerizada bajo condiciones básicas, caracterizarlas por medio de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier FR-IR y tratar los datos experimentales de rayos X por medio del método Rietveld empleando el programa GSAS-II.

Esta investigación se limita a los estudios y técnicas empleadas para la preparación de muestras mercerizadas de bagazo de caña de azúcar como fuente de celulosa y pretende dar un aporte alternativo, que sea amigable con el ambiente debido a que se puede aprovechar las propiedades termomecánicas del mismo.

El presente trabajo experimental se realizó en el laboratorio No. 110 del Departamento de Química Orgánica, edificio T-12 del laboratorio de Química Computacional, edificio T-10, de la Escuela de Química, CCQQFAR, USAC. Así como, Laboratorio CETEC-CEMPRO y laboratorio de análisis químico de la Universidad del Valle de Guatemala.

## I. MARCO TEÓRICO

### A. ANÁLISIS DE LA INDUSTRIA AZUCARERA EN GUATEMALA

El azúcar es un producto agroindustrial de gran demanda a nivel mundial, debido al uso en diversos alimentos y por la demanda de azúcar como fuente de bioetanol. En el año 2016, se estimó que la industria azucarera significó un aporte al PIB aproximado del 0.17% a nivel mundial. (OECD/FAO, 2016). La caña de azúcar es un cultivo semipermanente de climas tropicales con un ciclo promedio de 6 años. Es cultivado en más de 130 países y desde la década de los sesenta la producción mundial se ha duplicado. Cabe recalcar que, a nivel mundial, Brasil y la India son los principales exportadores (SIB, 2016).

Desde la década de los ochenta, la agroindustria azucarera se ha transformado en una de las principales fuentes de empleo y divisas para la economía guatemalteca. También se ha convertido en el segundo exportador de América Latina, únicamente por detrás de Brasil y el cuarto a nivel mundial.

Asimismo, la agroindustria azucarera representó el 15.8% del PIB de los productos no tradicionales, un aporte del 8.6% del PIB agrícola y un 1.15% del PIB (BANGUAT, 2016).

La mayor parte de los ingenios nacionales y la producción de caña se ubican en el departamento de Escuintla, debido a su ubicación geográfica estratégica hacia el principal puerto del país (Puerto Quetzal); en promedio, la distancia hacia dicho puerto desde los ingenios es de 65 kilómetros (SIB, 2016).

Según los datos recolectados, para la zafra del periodo 2018-19, la producción fue de 2,752.6 mil toneladas métricas, muy similar a la del periodo 2017-2018. El uso de tecnología a nivel de campo se manifiesta en nuevas variedades, buen uso del riego, fertilización y una serie de buenas prácticas que permiten, además, la innovación, y con ella el mejoramiento de la producción (ASAZGUA, 2019).

### B. LA CAÑA DE AZÚCAR

La caña de azúcar, *Saccharum officinarum*, perteneciente a la familia Poaceae, es una gramínea perenne tropical con tallos gruesos y fibrosos que puede crecer entre 3 y 5 metros de altura. Éstos contienen una gran cantidad de sacarosa que se procesa para la obtención de azúcar. Crece principalmente en regiones tropicales y se caracteriza por su alto contenido de sacarosa, que se procesa para la obtención de azúcar (Ramírez, 2008, p. 16).

**Tabla 1 “Composición Química de la Caña de Azúcar”**

Componentes	Tallo %	Cogollos y Hojas %
Materia Seca	29.00	26.00
Azucares	15.43	2.18
Lignocelulosa	12.21	19.80
Materia a Bioetanol	27.64	21.98
Cenizas y otros componentes	1.36	4.02
Agua	71.0	74.0
Total	100.00	100.00

Fuente: (GEPLACEA, 1984)

### 1. Bagazo

El bagazo es el residuo lignocelulósico, fibroso, obtenido a la salida del último molino del tándem, que, en la fábrica de azúcar, extrae el jugo de la caña. Representa el 28% en peso de la caña que se procesa. Constituido por cuatro fracciones: fibra (45 %), sólidos insolubles (2-3 %), sólidos solubles (2-3 %) y agua (50 %), representa el subproducto de mayor tonelaje y volumen de la producción industrial del azúcar de caña. Se estima que anualmente se producen alrededor de 54 millones de toneladas secas de bagazo en todo el mundo (Moubarik & Grimi, 2015, p. 169).

El bagazo de la caña es uno de los subproductos y se usa como fuente de energía. Por cada tonelada de caña se produce alrededor de 264 kg de bagazo (con un 50% de humedad), que se puede utilizar para la producción de energía eléctrica y calórica por medio de la cogeneración (SENER/BID/GTZ, 2006, p. 28).

**Tabla 2 “Composición química del bagazo de caña”**

Análisis	Bagazo seco %
Celulosa	51.23
Hemicelulosa	24.11
Lignina	20.67
Ceniza y otros compuestos	3.99
Total	100.00

Fuente: (Almazán, 2013)

Este puede ser caracterizado por FT-IR, ya que presenta grupos funcionales característicos de celulosa, hemicelulosa y lignina debido a su naturaleza.

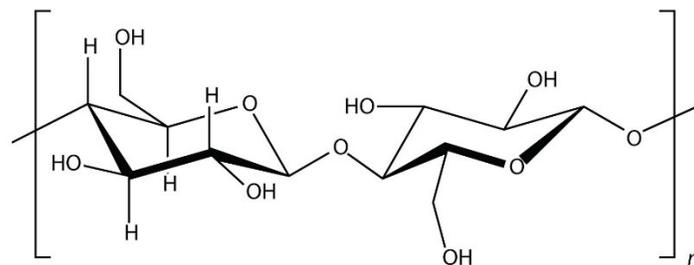
### C. CELULOSA

La celulosa, un polímero  $\alpha$ -D-Glucopiranosil- $\beta$ -D-Fructofuranósido, se forma por la unión de moléculas de  $\beta$ -D-glucosa mediante enlaces  $\beta$ -(1,4)-O-glucosídico. Al hidrolizarse totalmente se obtiene glucosa. La celulosa es una larga cadena polimérica de peso molecular variable, con fórmula empírica  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , con un

valor mínimo de  $n = 2000$ . Es un componente importante de las paredes celulares de las plantas superiores y también es producida por algunas bacterias, algas, hongos, amebas y animales marinos. No solo la celulosa es un material básico en las industrias textiles y de fibra de madera, sino que también juega un papel importante en la calidad de los alimentos, productos de origen biológico y la agricultura.

Además, la biomasa lignocelulósica, debido a su contenido de celulosa, tiene un gran potencial como recurso renovable para la creciente industria del bioetanol, con importantes implicaciones para la seguridad energética y para lograr un ciclo de combustible que no sea a base de petróleo (Wada, Nishiyama, Chanzy, Forsyth, & Langan, 2008, p. 138).

**Ilustración 1 “Monómero de la Celulosa”**



Fuente: (Schmitz, 2012)

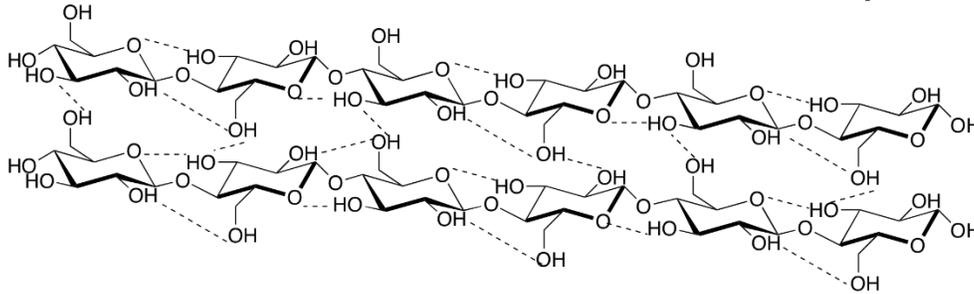
Una propiedad clave de la celulosa que dicta cómo utilizarla y cómo se debe tratar previamente para su uso, es la producción en forma de microfibrillas de alta resistencia a la tracción, de nanómetros de espesor y hasta milímetros de longitud. Los complejos de sintasa unidos a la membrana actúan como hileras biológicas, polimerizando residuos de glucosa en cadenas y luego ensamblando cadenas paralelas unidas en microfibrillas cristalinas no solubles por medio de puentes de hidrógeno.

En las paredes celulares de las plantas, estas microfibrillas están incrustadas en lignina y hemicelulosa en una arquitectura compleja que, conjuntas a la cristalinidad de la celulosa, hace que la biomasa celulósica no tratada sea recalcitrante a la hidrólisis y que sea propicia a la fermentación de azúcares (Wada, Nishiyama, Chanzy, Forsyth, & Langan, 2008, p. 138).

## 1. Fases Cristalinas de la Celulosa

Se conocen como  $I_\alpha$  y  $I_\beta$ , las cuales se encuentran en toda la naturaleza. Mientras que los ejemplares ricos en  $I_\alpha$  son las que se encuentran en las paredes celulares de algunas algas y en la celulosa bacteriana, los especímenes ricos en  $I_\beta$  se pueden encontrar en tunicados y plantas superiores.

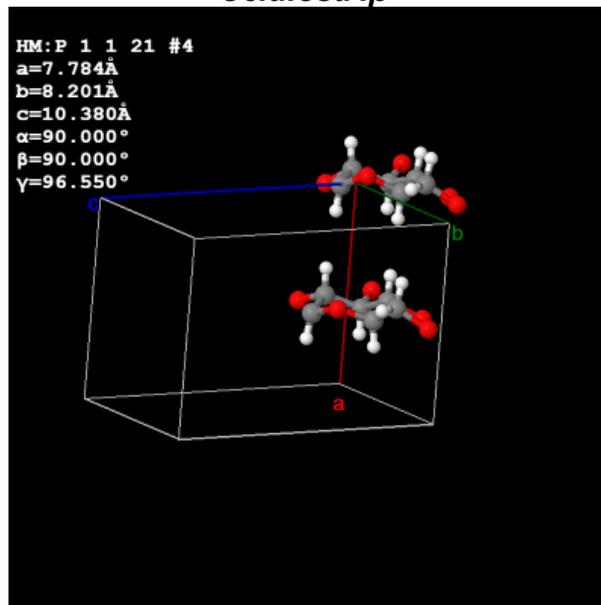
**Ilustración 2 “Celda Unitaria Monoclónica Celulosa  $I_\beta$ ”**



Fuente: Elaboración Propia

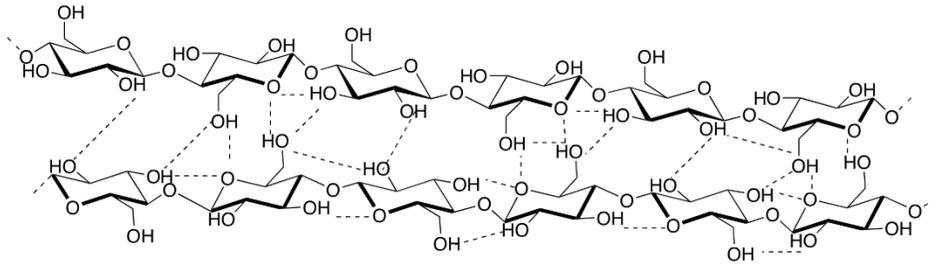
La fase cristalina  $I_\beta$  corresponde a una célula unitaria monoclónica P21 de dos cadenas, donde  $a = 7.784 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.201 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.38 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ , y  $\gamma = 96.5^\circ$  (Nishiyama, Chanzy, Forsyth, & Langan, 2002, p. 9076).

**Ilustración 3 “Representación tridimensional de Celda Unitaria Monoclónica Celulosa  $I_\beta$ ”**



Fuente: Elaboración Propia

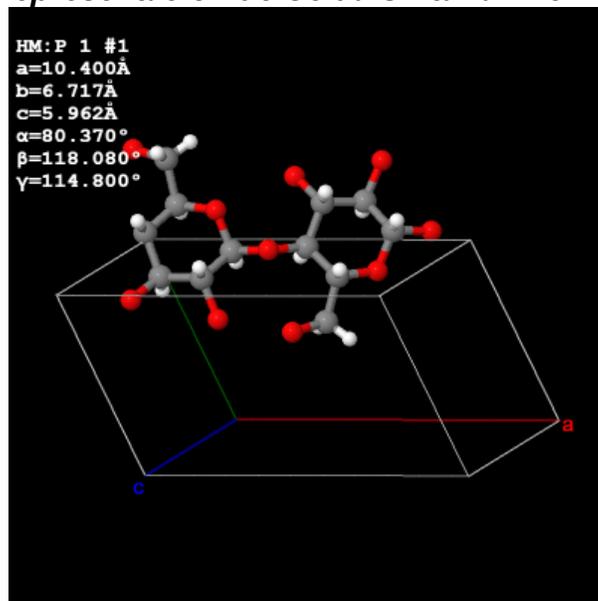
#### **Ilustración 4 “Celda Unitaria Triclínica Celulosa I $\alpha$ ”**



Fuente: Elaboración Propia

La fase cristalina I $\alpha$  corresponde a una celda unitaria triclínica P1 de una cadena en la cual  $a = 6.717\text{Å}$ ,  $b = 5.962\text{ Å}$ ,  $c = 10.400\text{ Å}$ ,  $\alpha = 118.08^\circ$ ,  $\beta = 114.80^\circ$  y  $\gamma = 80.37^\circ$  (Nishiyama, Sugiyama, Chanzy, & Langan, 2003, p. 14301).

#### **Ilustración 5 “Representación de Celda Unitaria Triclínica Celulosa I $\alpha$ ”**



Fuente: Elaboración Propia

Ambas fases, denominadas colectivamente celulosa I, son similares en que contienen hojas de cadenas paralelas de hidrógeno que se apilan una encima de la otra a través de interacciones hidrofóbicas. Las cadenas tienen flexibilidad en torno al enlace glucosídico 1-4 entre los residuos de glucósido  $\beta$ -D, pero un puente de hidrógeno entre el grupo hidroxilo O3 de un residuo y el átomo del anillo O5 de un residuo vecino restringe las cadenas a una conformación plana (Ilustración No. 3).

La conformación del grupo hidroximetil se define al observar la colocación del enlace O6-C6 con respecto a la O5-C5 y C4-C5 enlaces. Si O6-C6 es *gauche* a O5-C5 y *trans* a C4-C5, entonces la conformación se llama "gt", y las otras dos posibilidades son "gg" y "tg".

En celulosa como tal, los grupos hidroximetil están orientados en la conformación "tg" de modo que su átomo de O6 apunta hacia los grupos hidroxilo O2 del residuo vecino, generando así un segundo enlace de hidrógeno en el inter-residuo. La principal diferencia entre las fases cristalinas I $\alpha$  e I $\beta$ , es el escalonamiento relativo de las hojas que se forma entre ellas en las direcciones de las cadenas, al existir polimorfismo. La fase I $\alpha$  se considera menos estable que la I $\beta$ , porque se puede convertir irreversiblemente en I $\beta$  mediante tratamiento hidrotérmico o mercerización (Horii, Yamamoto, Kitamaru, Tanahashi, & Higuchi, 1987, p. 2947).

## **D. DISPERSIÓN DE SÓLIDOS**

### **1. Proceso de Mercerización**

Los procesos de dispersión en sólidos se han estudiado a lo largo de muchos años, debido a su aplicación en la industria. Por ejemplo, en la industria farmacéutica, mejora la biodisponibilidad oral de medicamentos hidrofóbicos, ya que sigue siendo uno de los aspectos más difíciles del desarrollo de medicamentos (Bashir Mir & Khan, 2017, p. 2378). En la industria textil, la mercerización altera la estructura química de la fibra de algodón y lino, convirtiendo la celulosa-alfa inicial en una estructura polimorfa de celulosa-beta, mecánica y termodinámicamente más favorable. El mercerizado, empleando NaOH o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tiene por consecuencia la hinchazón de las paredes celulares de la fibra; esto incrementa la superficie total de la fibra y su reflectancia, otorgando más brillo y un tacto más suave al hilo y tejido (Marsh, 1948, p. 38).

La mercerización de compuestos ricos en celulosa, como lo es el bagazo de caña de azúcar, proporciona un campo y aplicaciones diversas en la reutilización de un subproducto de la industria azucarera, distinto al de la obtención de energía, entre otros usos. Anteriormente se ha demostrado que, bajo el tratamiento de la mercerización de la celulosa, se exhiben dos tipos de repeticiones de fibra cristalográfica, además las fases cristalinas que se forman se clasifican en tres clases según sus celdas unitarias y el contenido de NaOH empleado. Dicho proceso, conlleva a un mecanismo de mercerización en el cual el álcali dispersa y transforma la celulosa a Na-celulosa en las partes amorfas de la fibra (Okano & Sarko, 1985, p. 325).

Específicamente, se busca información sobre la posible reversibilidad de algunos de los pasos de conversión, y el papel del grado de cristalinidad del material de partida. Es de interés el punto en el cual durante el proceso de mercerización la estructura de la cadena paralela de celulosa-I comienza a transformarse en la estructura antiparalela de la celulosa-II.

También es interesante cómo el tratamiento alcalino de la celulosa-II, es decir, una estructura de cadena ya antiparalela sería diferente a partir de la de celulosa-I, todo esto es posible empleando difracción de rayos X (Okano & Sarko, 1985, p. 326).

## **E. TÉCNICAS INSTRUMENTALES ESPECTROSCÓPICAS**

### **1. Microscopía Electrónica de Barrido**

Un microscopio electrónico de barrido (SEM) es un tipo de microscopio electrónico que produce imágenes de una muestra escaneando la superficie con un haz de electrones enfocado. Los electrones interactúan con los átomos en la muestra, produciendo varias señales que contienen información sobre la topografía de la superficie y la composición de la muestra. El haz de electrones se escanea en un patrón de exploración y la posición del haz se combina con la intensidad de la señal detectada para producir una imagen. En el modo SEM más común, los electrones secundarios emitidos por átomos excitados por el haz de electrones se detectan utilizando un detector Everhart-Thornley. El número de electrones secundarios que se pueden detectar, y por lo tanto la intensidad de la señal, depende, entre otras cosas, de la topografía de la muestra. SEM puede lograr una resolución mejor que 1 nanómetro. Las muestras se observan en alto vacío en SEM convencional, o en condiciones de bajo vacío o húmedas en SEM de presión variable o ambiental, y en una amplia gama de temperaturas criogénicas o elevadas con instrumentos especializados. (Stokes, 2008)

### **2. Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier**

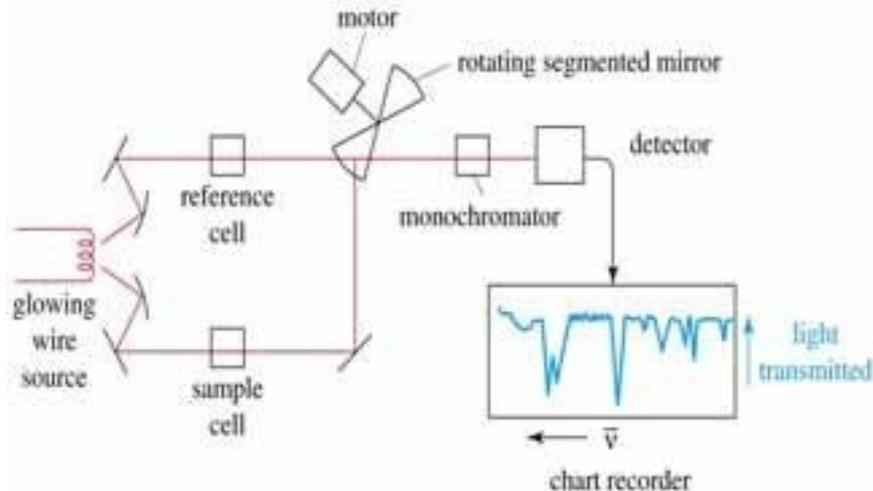
La espectroscopia infrarroja de transformación de Fourier (FTIR) es una técnica utilizada para obtener un espectro infrarrojo de absorción de un sólido. Un espectrómetro FTIR recopila simultáneamente datos de alta resolución espectral en un amplio rango espectral.

Esto confiere una ventaja significativa sobre un espectrómetro dispersivo, que mide la intensidad en un rango estrecho de longitudes de onda a la vez. Esto significa que, en lugar de hacer brillar un haz de luz monocromático en la fibra de bagazo de

caña, este hace brillar un haz que contiene muchas frecuencias de luz a la vez y mide qué cantidad de ese haz es absorbido por la muestra.

El haz se modifica para que contenga una combinación diferente de frecuencias, dando un segundo punto de datos. Este proceso se repite rápidamente muchas veces durante un corto período de tiempo (Skoog, 2001, p. 423).

**Ilustración 6 “Esquema de un espectrofotómetro FTIR Perkin-Elmer”**



**Fuente:** (Mohan, 2009)

Esto representa de gran utilidad a la hora de analizar fases cristalinas en polímeros orgánicos, ya que se pretende comparar los resultados obtenidos de las fibras de bagazo de caña mercerizadas, ya que la formación de nuevos puentes de hidrogeno, a la hora de sufrir polimorfismo, representan un análisis cualitativo de fases cristalinas. Por lo que se comparan contra los datos obtenidos en difracción de rayos X y evidenciarlos bajo el método Rietveld, ya que la diferenciación de fases cristalinas por FT-IR, no son consideradas relevantes a la hora de ver distintas fases cristalinas en un determinado sólido.

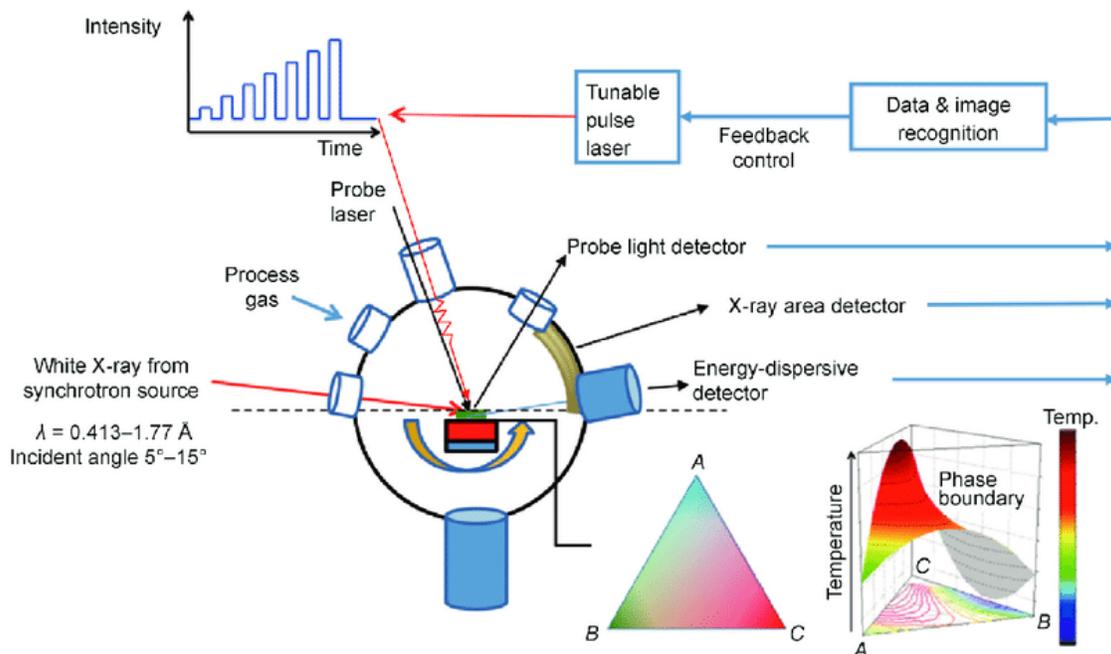
### **3. Difracción de rayos X (XRD)**

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica utilizada para determinar la estructura atómica y molecular de un cristal, en la que la estructura cristalina hace que un haz de rayos X incidentes difracten en muchas direcciones específicas. Al medir los ángulos y las intensidades de estos haces difractados, un cristalógrafo puede producir una imagen tridimensional de la densidad de los electrones dentro del cristal. A partir de esta densidad electrónica, se pueden determinar las posiciones medias de los átomos en el cristal, así como sus enlaces químicos, su desorden cristalográfico y otra información.

Dado que muchos materiales pueden formar cristales, como sales, metales, minerales, semiconductores, así como diversas moléculas inorgánicas, orgánicas y biológicas, la cristalografía de rayos X ha sido fundamental en el desarrollo de muchos campos científicos (Skoog, 2001, p. 297).

Los rayos X interactúan con la distribución espacial de los electrones en la muestra. Los electrones son partículas cargadas y, por lo tanto, interactúan con la distribución de carga total tanto de los núcleos atómicos como de los electrones de la muestra (Prince, 2006, p. 23).

**Ilustración 7 “Diagrama esquemático de XRD en una medición de reflectividad óptica.”**



Fuente: (Xiang, 2015)

## F. Refinamiento Rietveld

La técnica de refinamiento de Rietveld para datos de difracción de cristales, en esencia, es un procedimiento de ajuste de curvas multiparamétricas. La función del modelo consiste en una descripción parametrizada de una curva que se ajusta por mínimos cuadrados al conjunto de puntos de datos que comprende la exploración de difracción de polvo.

Esta función de modelo incluye tanto las contribuciones de los picos agudos de Bragg del componente cristalino de la muestra como la contribución de un fondo liso que subyace a los picos. Las magnitudes máximas se modelan a partir de parámetros de estructura cristalina (coordenadas de átomos, etc.) y sus formas a partir de funciones parametrizadas que son una convolución de efectos de ampliación instrumentales y microcristalinos.

El modelo también incluye descripciones parametrizadas de los diversos efectos sistemáticos (por ejemplo, absorción) que modifican la intensidad del perfil de la esperada de un experimento idealizado. En consecuencia, el resultado de un refinamiento de Rietveld incluye información de la estructura cristalina (parámetros de red, coordenadas atómicas, factores de desplazamiento y fracciones del sitio) e información de muestra macroscópica (tamaño de cristalito, distribución de micro esfuerzo y fracciones de fase cristalina). De particular interés es la alta precisión para los parámetros de red obtenidos del refinamiento de Rietveld; una parte en 50,000 es típica para la desviación estándar estimada en las dimensiones de la celda unitaria con datos de difracción de polvo de sincrotrón de alta resolución (Von Dreele, 2003, pág. 257).

El refinamiento Rietveld ha sido ajustado a programas computacionales escritos en lenguaje Python, los cuales son diversos en el mercado. En el presente estudio se utilizará el Programa GSAS-II, debido a ser uno de los más utilizados y actualizados hasta el momento.

## **1. GSAS-II**

GSAS-II es un proyecto basado en Python, un único y completo programa de código abierto para la determinación de estructuras cristalinas y la caracterización de materiales basados en difracción para sólidos cristalinos en todas las escalas, desde perovskitas hasta proteínas, utilizando difracción en polvos, monocristales y sondas de neutrones. Los refinamientos pueden combinar mediciones de rayos X, así como fuentes de neutrones de longitud de onda constante o de tiempo de vuelo. (Toby, 2013, p. 544)

## II. ANTECEDENTES

Thygesen, et. al. (2005) realizó un estudio comparativo de la cristalinidad de la celulosa basado en la cristalinidad de una muestra estándar y el contenido de celulosa en fibras vegetales. Realizó una hidrólisis ácida fuerte superior al análisis de fibra agrícola y al análisis integral de fibra vegetal para una determinación consistente del contenido de celulosa. Las determinaciones de cristalinidad se basaron en métodos de XDR. Realizó refinamientos de Rietveld basados en la estructura cristalina de celulosa  $I_{\beta}$  publicados recientemente, seguido de la integración de las partes cristalina y amorfa (fondo). Demostró que es fácil de usar y, en muchos sentidos, ventajoso para las determinaciones de cristalinidad tradicionales que utilizan los métodos Segal o Ruland-Vonk. Las cristalinidades de celulosa determinadas fueron 90–100g/100 g de celulosa en fibras de origen vegetal y 60–70g/100 g de celulosa en fibras de base de madera. Estos hallazgos son significativos en relación con los compuestos de fibras fuertes y la producción de bioetanol.

Popescu, et. al. (2007) analizó por espectrometría de infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) y difracción de rayos X (XRD) muestras fibrosas de *Eucaliptus g.* sin ser tratadas y previo tratamiento con NaOCl. Los espectros FT-IR mostraron claramente que después del blanqueo con hipoclorito, la estructura de los componentes de la madera se modificó o eliminó parcialmente. Junto con FT-IR, los resultados de XDR confirmaron el bajo contenido de lignina en las muestras, aumentando los valores calculados de los parámetros de índice de cristalinidad (IC). Concluye que la espectroscopía FT-IR se puede usar como un método rápido para diferenciación del proceso de mercerización de fibras de celulosa en *Eucaliptus g.*

Alves (2007) reportó estudios de celulosa mercerizada de caña de azúcar y posteriormente modificados químicamente como resinas de intercambio iónico en metales pesados, analizados por FT-IR Y XDR.

Yue, et. al. (2015) preparó fibras híbridas de celulosa I, celulosa II y celulosa I/II a partir de bagazo de caña usando tratamientos con NaOH y NaClO<sub>2</sub>. Midió el efecto de deshilar en las fibras de celulosa, así como el porcentaje de celulosa. La celulosa I disminuyó de 100% a 5%, y los valores de IC correspondientes aumentaron de 58.2% a 68.8% durante la conversión de celulosa I a II.

Después de un tratamiento adicional con NaClO<sub>2</sub>, los valores de IC disminuyeron debido a la destrucción parcial de la red de enlaces de hidrógeno. Los resultados de XRD, NMR y FTIR presentaron la misma tendencia en el grado de cristalización para todas las muestras.

Zhang, et. al. (2016) trabajó con derivados de celulosa y evaluó sus IC y propiedades termo-mecánicas. Preparó dos tipos de nanocristales de celulosa carboxilada (CCN) mediante el uso de oxidación mediada por radicales 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oxi (TEMPO) asistida por ultrasonido y oxidación por persulfato de amonio (APS) en un solo paso, que se denominó CCN con TEMPO (TO-CCN) y CCN oxidadas con APS (AO-CCN), respectivamente. Además, evaluó la estructura química, la cristalinidad y la estabilidad térmica de los TO-CCN y AO-CCN comparando mediante FT-IR, XDR y análisis termogravimétricos. Los AO-CCN exhibieron una mayor cristalinidad y una estabilidad térmica mejorada en comparación con los TO-CCN.

Caliari (2016) estimó la cristalinidad de la biomasa de la caña de azúcar (*Saccharum* spp.) usando espectroscopía infrarrojo-cercana (NIR) y regresión parcial de mínimos cuadrados (PLS) como alternativa al estándar que propone un método que emplea XRD. Los modelos PLS se construyeron usando los valores de NIR y cristalinidad. La cristalinidad de la celulosa varió del 50 al 81%. Empleó dos algoritmos de selección de variables que se aplicaron para mejorar la capacidad predictiva de los modelos, La predicción y la relación de desviación de rendimiento es igual a 0.92, 3.01 y 1.71 respectivamente. Una dispersión en la matriz entre lignina,  $\alpha$ -celulosa, hemicelulosa, cenizas y cristalinidad fue construida que demostró que no hubo correlación entre estas propiedades para las muestras estudiadas.

Borges de Oliveira, et. al. (2016) produjo nanocristales de celulosa (CN) a partir de pulpas de bagazo de caña de azúcar tratadas previo y post mercerizadas por hidrólisis con  $H_2SO_4$ . Tanto las materias primas como los productos finales se caracterizaron por FT-IR, microscopía electrónica de barrido, análisis termogravimétrico, microscopía electrónica de barrido con pistola de emisión de campo, XRD y espectroscopía de rayos-X. Los nanocristales obtenidos a partir de fibras tratadas exhibieron mayores longitudes e IC.

Ghazyet. al. (2016) caracterizó la nanocelulosa extraída de bagazo de caña de azúcar (SCB) por hidrólisis ácida al 60% (p / p) de  $H_2SO_4$  a 45 °C. Investigó el efecto del tiempo de hidrólisis (20, 30 y 40 min) sobre la estructura y las propiedades de las nanofibras. Los resultados de FT-IR y XDR indicaron que la hemicelulosa y la lignina se eliminaron ampliamente en los bloques de celulosa.

La morfología y las dimensiones de las fibras se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los resultados mostraron que SCB podría usarse como fuente para obtener bloques de celulosa y tenían estructuras en forma de aguja.

Un mayor tiempo de hidrólisis produjo un menor rendimiento de nanofibras; mientras que el IC aumentó de 38.22% a 65.37% al aumentar el tiempo de hidrólisis debido a la eliminación de la celulosa amorfa.

Nagalakshmaiah et. al. (2016) investigó la morfología y composición química de las fibras celulósicas de Chile *Capsicum annum*. Relacionó los contenidos de lignina en comparación con otras plantas de floración anual, en las cuales existía una alta relación de celulosa en ellas, preparó nanocristales de celulosa (CN) a partir de estas fibras mediante un tratamiento de hidrólisis ácida. Se caracterizaron utilizando FT-IR, AFM, TGA y XRD para conocer sus propiedades estructurales, térmicas y de cristalinidad, respectivamente. Preparó películas de nanocompuestos utilizando el látex comercial llamado Cariflex-Isopreno (IR) por colada/evaporación para investigar efectos en el refuerzo de materiales.

Wulandari et. al. (2016) preparó celulosa utilizando bagazo de caña de azúcar y luego se hidrolizó con  $H_2SO_4$  al 50% a 40 °C durante 10 minutos. La nanocelulosa se caracterizó por microscopio electrónico de transmisión (TEM), un analizador de tamaño de partículas (PSA), FT-IR y XDR. El análisis de FT-IR mostró que no hubo un nuevo enlace que se formó durante el proceso de hidrólisis. Basado en el análisis TEM, la nanocelulosa tiene una morfología esférica con un diámetro promedio de 111 nm y una distribución máxima de 95.9 nm determinada por PSA. El análisis XRD mostró que el IC de la nanocelulosa era mayor que la celulosa en la cantidad de 76.01%.

Ahvenainen et. al. (2016) evaluó de la cristalinidad de la celulosa y optimizó el rendimiento de los productos de celulosa, como el bioetanol. Comparó los cinco métodos de análisis más comunes (el método de altura de pico Segal y los basados en estándares de ajuste de pico y/o amorfos) con el refinamiento bidimensional de Rietveld. Incluyó muestras ( $n = 6$ ) con baja cristalinidad y pequeños tamaños de cristalitas. Una buena correlación lineal ( $r^2 0:90$ ) entre los cinco métodos más comunes sugiere que coinciden en las diferencias de cristalinidad a gran escala entre las muestras. Sin embargo, para las pequeñas diferencias de cristalinidad, no se observó correlación para las muestras que provenían de distintos conjuntos de muestras. El ajuste de mínimos cuadrados que utiliza un estándar amorfo muestra la menor dependencia del tamaño del cristal y este método combinado con la geometría de transmisión perpendicular también produjo valores más cercanos a los valores de cristalinidad de celulosa obtenidos independientemente.

Por otro lado, estos valores son demasiado bajos según el refinamiento de Rietveld. Todos los métodos de análisis tienen puntos débiles que deben considerarse al evaluar las diferencias en la cristalinidad de la muestra.

Aleshina, et. al. (2018) estudió celulosa de fibra de lino y madera caducifolia e hidrogeles regenerados a partir de soluciones de DMA/LiCl mediante XDR. Calculó las características estructurales, construyó modelos tridimensionales de posiciones atómicas en el orden de corto alcance de hidrogeles amorfos. Encontró que la celulosa de lino se caracterizaba por un mayor grado de cristalinidad y mayor sección transversal y longitud de monofilamento que la celulosa decidua. Los hidrogeles súper hinchados y liofilizados de las soluciones de celulosa dieron patrones difusos de difracción característicos de materiales amorfos. Los radios calculados de la esfera de coordinación para hidrogeles liofilizados correspondieron a datos análogos para celulosa II. Las diferencias en los números de coordinación se debieron a diferencias estructurales en el orden de corto alcance. La distribución de átomos en la región ordenada de corto alcance se modeló utilizando dinámica molecular y correspondió a un grupo de celulosa II desordenada con dimensiones a lo largo de los ejes cristalográficos de 2a, 2b y 5c (15, 16 y 52 Å). Un grupo consistió en 16 cadenas de celulosa de ~ 52 Å de longitud.

### III. JUSTIFICACIÓN

La producción mundial de azúcar en el 2016 fue de aproximadamente de 1.9 billones de toneladas, con 26 millones de hectáreas cultivadas que lo hace el cultivo de mayor producción a nivel mundial (FAO, 2017). Del bagazo de caña obtenido al finalizar el proceso de extracción de sacarosa, la fibra obtenida posee una composición alta en celulosa principalmente, hemicelulosa y lignina, por lo que actualmente es empleado como fuente térmica de energía dentro de la misma industria de producción azucarera, ya que se optimiza el proceso de producción de este.

Este proceso tiene un impacto en el medio ambiente debido a la combustión de la biomasa, por lo es de interés la búsqueda de usos alternativos que sean amigables con el ambiente, así como la obtención de derivados de la materia prima que sean de utilidad.

Las fibras vegetales ricas en celulosa son aprovechadas al ser mercerizadas. Ya que, al estar bajo tratamientos de calor y cambio de pH, las fibras sufren polimorfismo y mejoran sus índices de cristalinidad (Yuea, et al., 2015), al cambiar sus fases cristalinas y por consecuencia estas mejoran sus propiedades mecánicas y térmicas. Además, posee como ventaja del proceso de mercerización es que es de bajo costo y no requiere de equipo sofisticado.

Se profundiza el estudio de los cambios estructurales y morfológicos de las fases cristalinas  $I_{\beta}$  y  $I_{\alpha}$  de la celulosa en bagazo de caña de azúcar y dilucidar las bases moleculares de las diferencias encontradas entre ellas después de diferentes tratamientos, previos y post-mercerizado de la materia prima, empleando SEM, FT-IR y XRD.

En este trabajo se pretende dar una alternativa a la biomasa del bagazo de caña de azúcar cultivada en Guatemala, por medio del estudio del polimorfismo de la celulosa. Esto es de importancia, ya que no existen trabajos relacionados en Guatemala que traten sobre un estudio sobre las distintas fases cristalinas de celulosa, ni una determinación bajo el método Rietveld. Debido a esto, se genera conocimiento sobre la mercerización del bagazo de caña, cultivado en Escuintla.

#### IV. OBJETIVOS

- *Objetivo General*
- Determinar la cantidad de celulosa  $I_{\beta}$  que se transforma a tipo  $I_{\alpha}$  en muestras de bagazo de caña sometidas a un proceso de mercerización por el método Rietveld
- *Objetivos Específicos*
  - Preparar fibras mercerizadas de bagazo de caña de azúcar en soluciones de NaOH a concentraciones de 1,0%, 1,5% y 3,0%.
  - Caracterizar las fibras morfológicamente por medio de microscopía electrónica de barrido
  - Caracterizar las fibras por medio de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier FR-IR
  - Analizar a través de difracción de rayos X los cambios en el porcentaje de celulosa de  $I_{\beta}$  en una muestra sin previo tratamiento y 3 muestras mercerizadas
  - Tratar los datos experimentales de rayos X empleando el método Rietveld por medio de un programa GSAS-II

## **V. HIPÓTESIS**

El trabajo de investigación presentado es de naturaleza exploratoria, por consecuencia, no se plantea una hipótesis.

## VI. MATERIALES Y MÉTODOS

### A. Universo de trabajo y muestra

- El universo de la muestra está conformado por bagazo de caña de azúcar obtenido en Escuintla cosechado de la temporada de Zafra 2018-2019, del cual se recolectará 1.0 Kg de muestra.

### B. Material y Equipo

#### 1. Material y cristalería

**Tabla 3 “Cristalería”**

<b>Cantidad</b>	<b>Cristalería</b>	<b>Capacidad</b>	<b>Procedencia</b>
2	Balón Aforado	1 L	Depto. Química Orgánica
5	Balón Aforado	250 mL	Depto. Química Orgánica
8	Beakers	250 mL	Depto. Química Orgánica
5	Beakers	500 mL	Depto. Química Orgánica
5	Agitadores de Vidrio	-	Depto. Química Orgánica
5	Vidrios de Reloj	-	Depto. Química Orgánica
5	Kitasatos	500 mL	Depto. Química Orgánica
5	Morteros de Porcelana	-	Depto. Química Orgánica
5	Frascos con Tapadera	200 mL	Depto. Química Orgánica

Fuente: Elaboración Propia

**Tabla 4 "Materiales y Equipo de Seguridad"**

Cantidad	M/E
5	Agitadores Magnéticos
1	Bata de Laboratorio
10	Bolsas Plásticas
1	Gafas de Seguridad
1	Par de Guantes de Neopreno
1	Tijera
1	Pliego de Papel Filtro

Fuente: Elaboración Propia

**Tabla 5 "Equipo"**

Cantidad	Equipo	Especificaciones	Procedencia
1	XRD	Difractómetro Xpert Pro para Analítica, con tubo de Co en 40KeV con un r=240mM y 30mA, con una fuente de 0.1790nm	CEMPRO
1	SEM/EDS	JSM-IT500 InTouchScope™ Scanning Electron Microscope	CEMPRO
1	IR	Perkin Elmer, modelo Frontier	UVG
1	Computadora	Marca: Dell Inspiron 15 7000 Gaming Sistema operativo: Windows 10 Home 64-bit. BIOS: 1.9.0 Procesador: Intel Core i7-7700HQ CPU @ 2.80GHz (8 CPUs), ~2.8GHz Memoria: 8192MB RAM	Laboratorio de Química Computacional, edificio T-10
1	Plancha de calentamiento eléctrica con agitación magnética	-	Depto. Química Orgánica
1	Balanza Analítica	-	Depto. Química Orgánica

1	Horno Desecador	-	Depto. Química Orgánica
1	Molino Industrial	-	Depto. de Farmacia Industrial

Fuente: Elaboración Propia

## 2. Reactivos

**Tabla 6 “Reactivos”**

Cantidad	Sustancia	Grado	Procedencia
500mL	NaOCl	Industrial 5%	Comercial
0.5Kg	NaOH	Reactivo	Comercial

Fuente: Elaboración Propia

## C. Método

### 1. Diseño de Investigación

Esta investigación fue de tipo exploratoria con muestreo a conveniencia. Este se encontró formado por cuatro fases. La primera se centró en la revisión bibliográfica y recolección de muestra. La segunda por el tratamiento de mercerizado al bagazo de caña. La tercera fase fue el análisis instrumental y obtención de datos experimentales. La última fase estuvo comprendida por el tratamiento de datos experimentales bajo el método Rietveld.

### 2. Procedimiento

- **Etapa Uno: Revisión bibliográfica**
  - Revisión bibliográfica para la elaboración de protocolo de tesis.
- **Etapa Dos: Recolección de muestra**
  - La muestra se tomó en temporada de zafra 2018-2019 proveniente del área de Escuintla, obtenido en el comercio popular, específicamente del área de “La Terminal” zona 9, debido a la dificultad de divulgación de información con la materia prima que trabajan las azucareras en Guatemala. Se tomó 100 gramos de bagazo de caña de azúcar.
  - Se secó y se molió a un Mesh de 10 (i.e. 2.0mm).

- **Etapa Tres: Maceración de la muestra**

- El pretratamiento del bagazo de caña se trató por medio alcalino, colocando 10 gramos de bagazo en 200 mL de solución NaOH 1.0%; 1.5% y 3.0% p/v, para una relación final 1:20, las cuales se sometieron a un calentamiento de 70°C por 4 horas.
- Después de este proceso, la fibra de bagazo se sumergió con 200 mL de NaOCl 1.0%, para posteriormente ser calentada a 70°C por 1 hora.

- **Etapa Cuatro: Determinación de espectros por rayos X (XRD), espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) y por microscopía electrónica de barrido (SEM).**

- El análisis de rayos X de las fibras de bagazo fueron obtenidas a una temperatura de 300K, utilizando un difractómetro Xpert Pro Panalytical, empleando una lampara de cobre con una fuente de 1.5405 Å y un voltaje de 40 KeV y una intensidad de 30 mA. Dicho análisis se gestionó en el laboratorio CETEC, planta “La Pedrera”, Cementos Progreso.
- Se caracterizaron las fibras por medio de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier empleando un equipo Agilent Cary 600 FT-IR, donde se llevó a cabo en celda KBr un barrido de 4000-400cm<sup>-1</sup> en el Laboratorio de Análisis en la Universidad del Valle de Guatemala. ya que la diferenciación de fases cristalinas por FT-IR, no son consideradas relevantes a la hora de ver distintas fases cristalinas en un sólido cristalino.
- La caracterización morfológica de las fibras de bagazo de caña por un equipo Jeol JSM-IT500 SEM/EDS, donde fueron obtenidas a presión reducida y dopando las muestras con oro, para que posean mayor resolución a la hora del análisis. Dicho análisis será gestionado en el laboratorio CETEC, planta “La Pedrera”, Cementos Progreso.

- **Etapa Cinco: Tratamiento de Datos**

- La identificación cristalográfica a la celulosa I<sub>β</sub> y I<sub>α</sub>, fue realizada en base al banco de datos de Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), usando la ficha cristalográfica No. 810597 (Nishiyama, Chanzy, Forsyth, & Langan, 2002), para lo cual se empleó el programa GSAS-II, el cual utiliza el método Rietveld (Rietveld, 1969, p. 65).

### **3. Evaluación de resultados**

- Los datos obtenidos por SEM/EDS, se emplearon para observar cualitativamente la morfología y separación de las microfibrillas de SBC, conforme aumentó el proceso de mercerizado y analizó cuantitativamente partes detalladas de la imagen.

- Los datos obtenidos por FT-IR, se emplearon para observar la pérdida de lignina y hemicelulosa por el proceso de mercerizado.
- Se realizó al buscar las regiones de grupos asociados a los compuestos aromáticos, fenólicos y cetónicos.
- De los datos obtenidos por XDR, se obtuvieron los índices de cristalinidad y tamaño del cristalito de las muestras, por medio del uso de la ecuación de Scherrer.
- Se empleó el método Rietveld para diferentes patrones de línea y se escogió que este cumpla con una prueba de  $\chi^2 < 10$ , a un  $\alpha = 0.05$ . Esto último fue para garantizar la precisión del modelo propuesto.

## VII. RESULTADOS

**Tabla 7 “Parámetros Cristalográficos de Bagazo de Caña Mercerizada”**

	Mx SBC	Cristalito (nm)	Microdeformación	IC	1 0 1	1 0 - 1	2 0 0	
					2θ	2θ	2θ	
<b>RAW SBC</b>	$I_{\alpha}$	1.67	5.01	33.34	15.311	17.73	21.74	
	$I_{\beta}$	2.28	0.13		13.27	15.09	22.45	
<b>1.0% MSBC</b>	$I_{\alpha}$	21.32	2.81	62.68	14.786	19.26	21.65	
	$I_{\beta}$	23.41	4.10		15.04	16.56	23.00	
<b>1.5% MSBC</b>	$I_{\alpha}$	8.66	2.85	<b>64.62</b>	15.688	16.61	20.39	
	$I_{\beta}$	10.19	2.64		15.62	16.67	22.81	
<b>3.0% MSBC</b>	$I_{\alpha}$	4.33	0.58	<b>64.01</b>	14.56	14.74	25.01	
	$I_{\beta}$	4.29	0.34		14.29	16.33	22.93	
					$\bar{x} I_{\alpha}$	15.09	17.09	22.20
					$\bar{x} I_{\beta}$	14.55	16.11	22.80
					$\bar{x} I_{\alpha-I_{\beta}}$	14.82	16.62	22.50

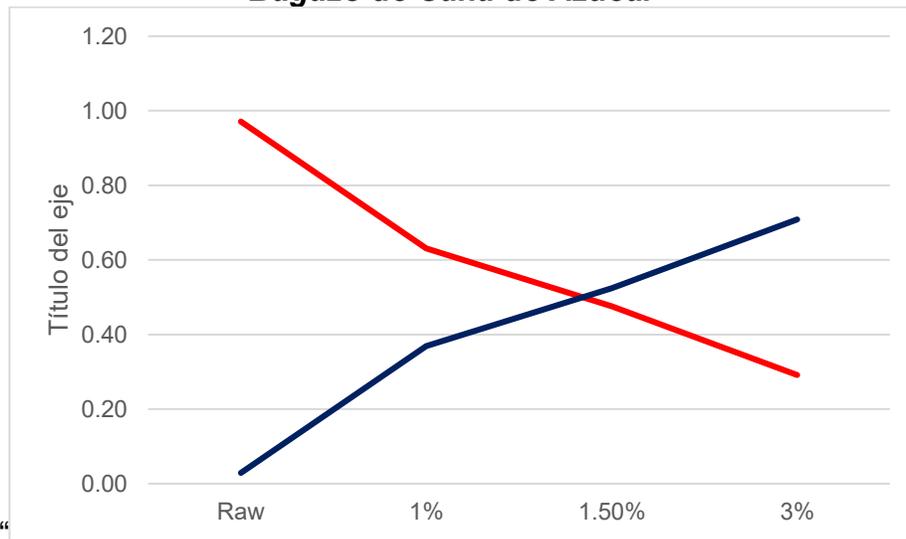
Fuente: Elaboración Propia

**Tabla 8 “Refinamiento Rietveld del Bagazo de Caña mercerizada”**

Mx SBC	$I_{\beta}$ (Wt)	$I_{\alpha}$ (Wt)	$\chi^2$	%wR
<b>Raw SBC</b>	97.11	2.89	7.55	1.06
<b>1% MSBC</b>	63.1	36.9	7.5	1.105
<b>1.50% MSBC</b>	47.6	52.4	8	0.798
<b>3% MSBC</b>	29.14	70.86	5.8	0.89
		$\bar{x}$	<b>7.21</b>	<b>0.96</b>

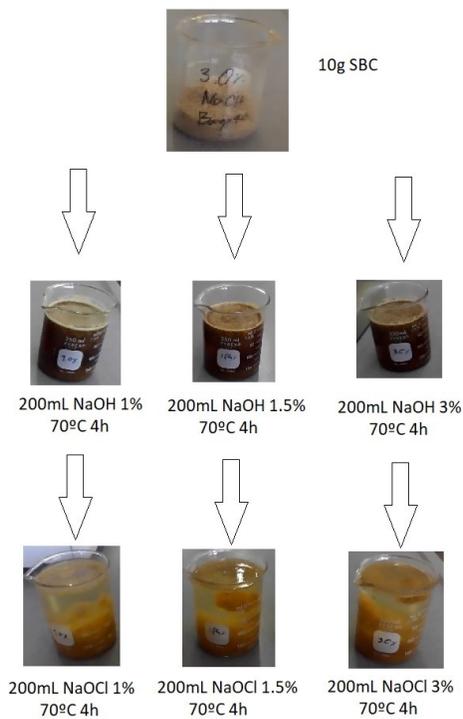
Fuente: Elaboración Propia

**Gráfica 1 “Polimorfismo de Fases cristalinas de celulosa I $\beta$  y celulosa I $\alpha$  en Bagazo de Caña de Azúcar”**



Fuente: Elaboración Propia

**Ilustración 8 “Diagrama de la mercerización de Bagazo de Caña de Azúcar”**



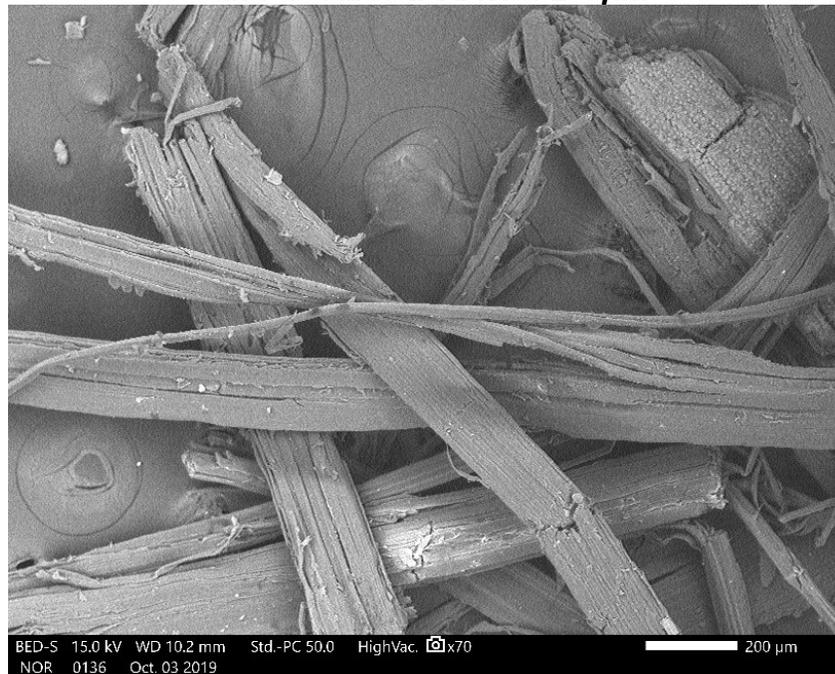
Fuente: Laboratorio No. 110  
Depto. Química Orgánica, CCQQFAR

**Ilustración 9 “Muestras de Bagazo de Caña trabajadas”**



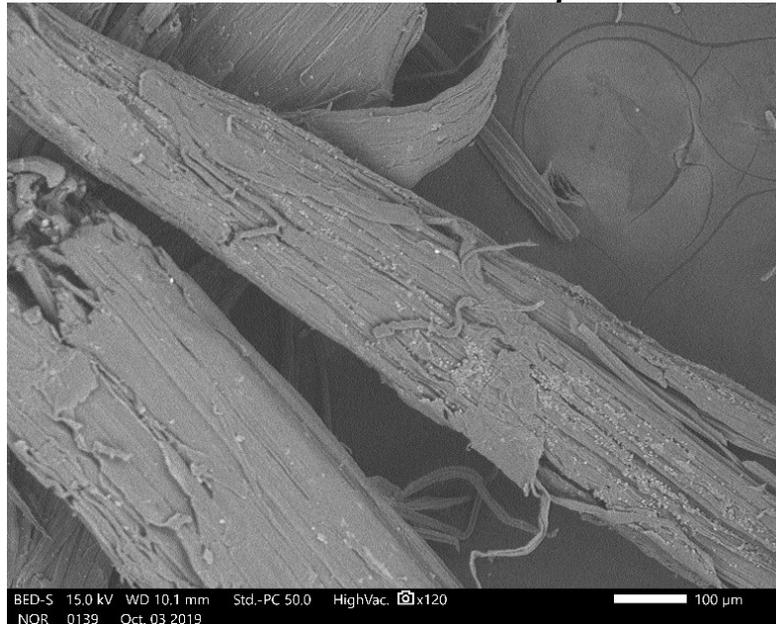
Fuente: Laboratorio No. 110  
Depto. Química Orgánica, CCQQFAR

**Ilustración 10 “Microscopía Electrónica de Barrido en Muestra de Bagazo de Caña de Azúcar RAW a 200 $\mu$ m”**



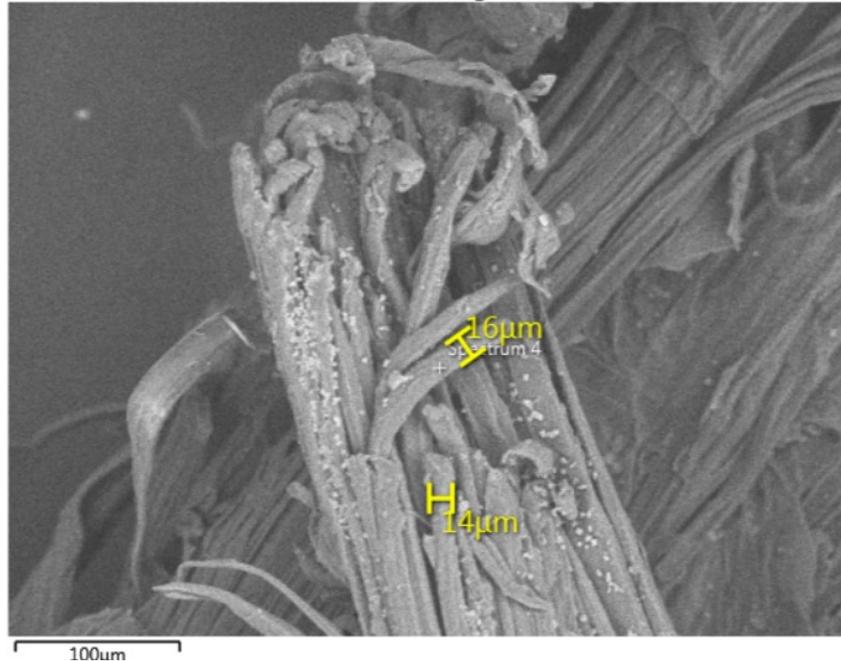
Fuente: Laboratorio de Investigación y Desarrollo, CEMPRO.

**Ilustración 11 "Microscopía Electrónica de Barrido en Muestra de Bagazo de Caña de Azúcar 1% a 100µm"**



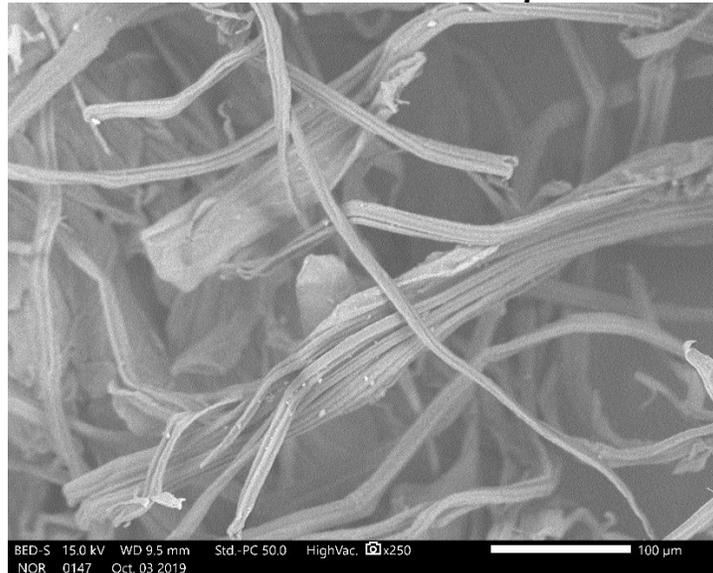
Fuente: Laboratorio de Investigación y Desarrollo, CEMPRO

**Ilustración 12 "Microscopía Electrónica de Barrido en Muestra de Bagazo de Caña de Azúcar 1.5% a 100µm"**



Fuente: Laboratorio de Investigación y Desarrollo, CEMPRO

**Ilustración 13 “Microscopía Electrónica de Barrido en Muestra de Bagazo de Caña de Azúcar 3% a 100µm”**



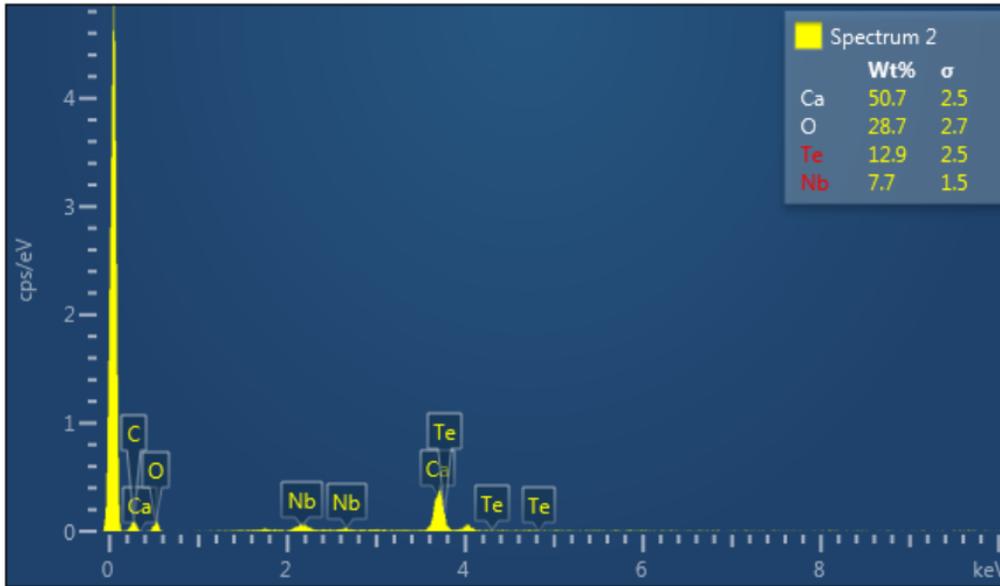
Fuente: Laboratorio de Investigación y Desarrollo, CEMPRO.

**Ilustración 14 “Microscopía Electrónica de Barrido en Muestra de bagazo de caña mercerizada a 1.5% a 50µm”**



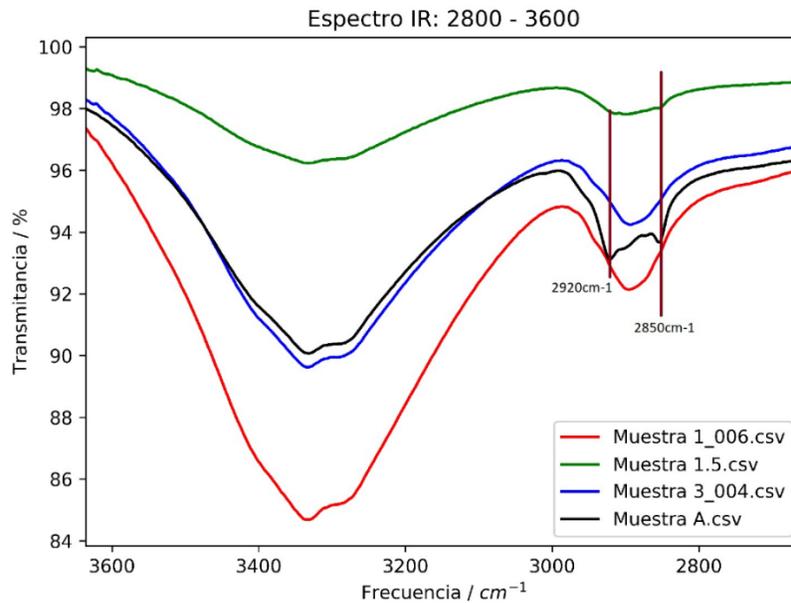
Fuente: Laboratorio de Investigación y Desarrollo, CEMPRO.

**Ilustración 15 “Espectro de Energía Dispersiva de Rayos X en muestra de Bagazo de Caña Mercerizada a 1.5%”**



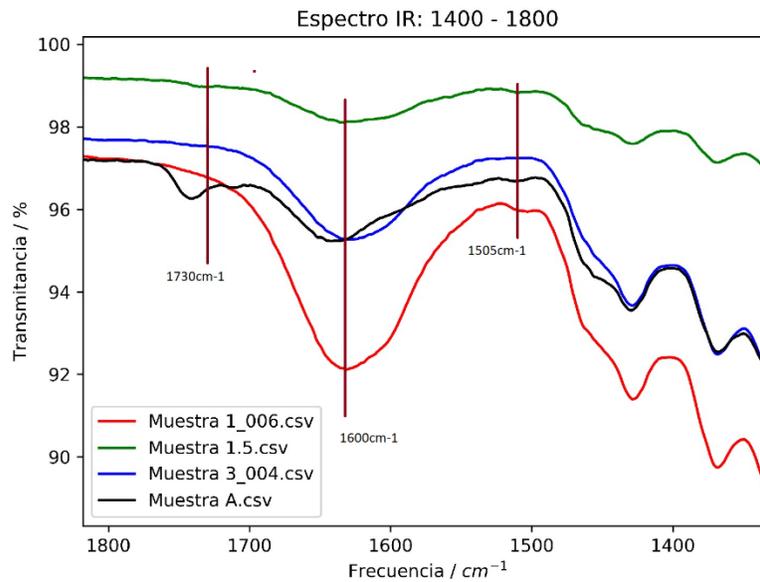
Fuente: Laboratorio de Investigación y Desarrollo, CEMPRO.

**Gráfica 2 “Espectro FT-IR de Muestras de Bagazo de Caña de Azúcar Mercerizadas en región 3600-2800cm<sup>-1</sup>”**



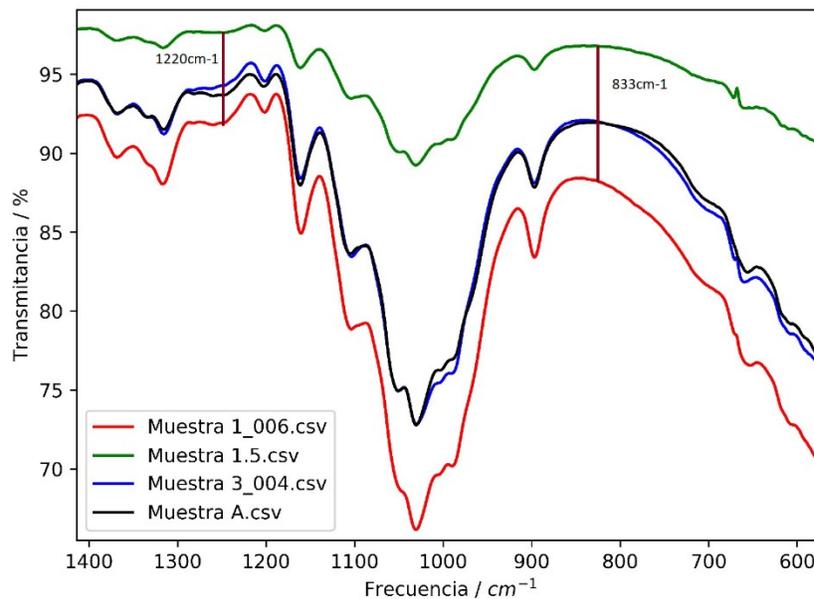
Fuente: Laboratorio de Análisis, UVG

**Gráfica 3 “Espectro FT-IR de Muestras de Bagazo de Caña de Azúcar Mercerizadas en región 1800-1400 $\text{cm}^{-1}$ ”**



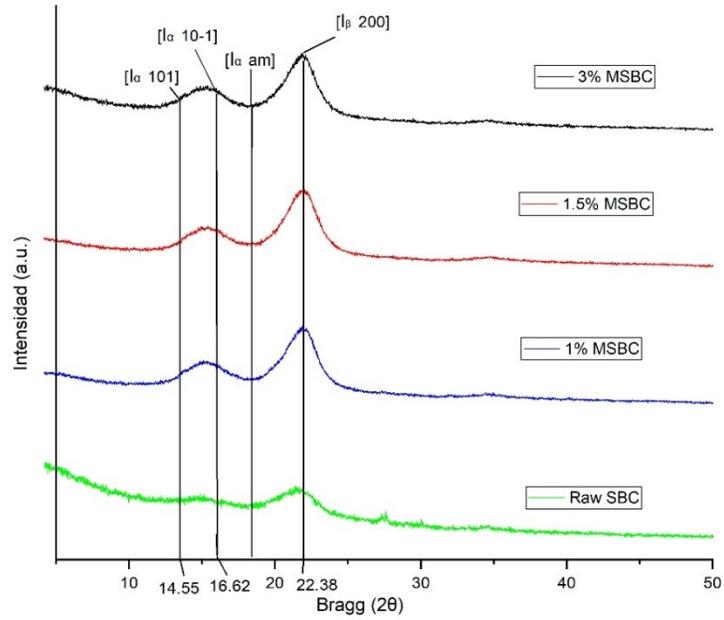
Fuente: Laboratorio de Análisis, UVG

**Gráfica 4 “Espectro FT-IR de Muestras de Bagazo de Caña de Azúcar Mercerizadas en región 1400-600 $\text{cm}^{-1}$ ”**



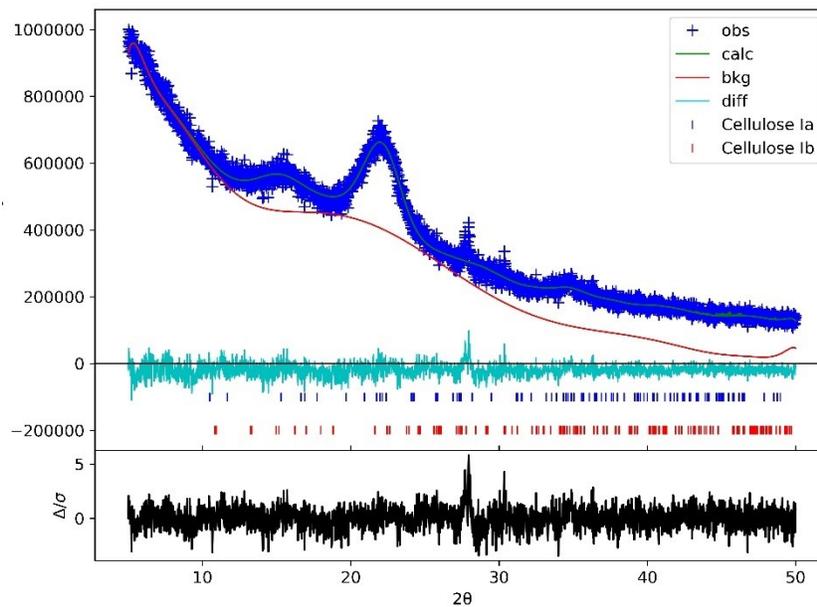
Fuente: Laboratorio de Análisis, UV

**Gráfica 5 “Planos cristalográficos de Difracción de Rayos-X en Muestras de Bagazo de Caña de Azúcar”**



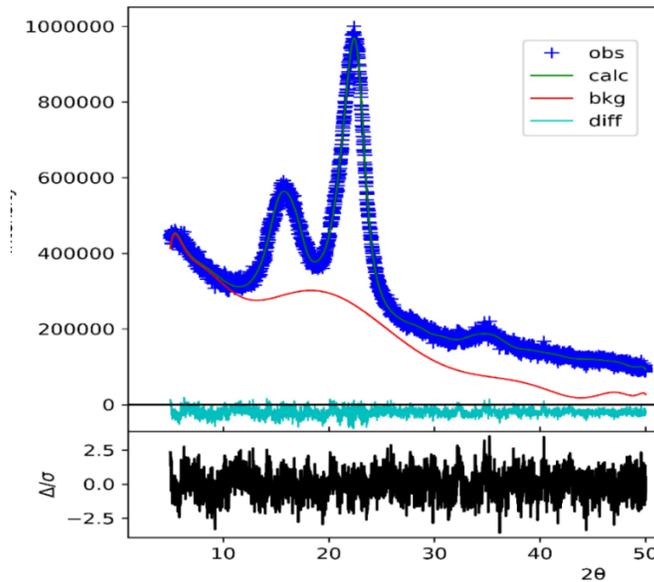
Fuente: Laboratorio de Investigación y Desarrollo, CEMPRO.

**Gráfica 6 “Difracción de Rayos X en Muestra de Bagazo de Caña de Azúcar RAW Refinados por Método Rietveld”**



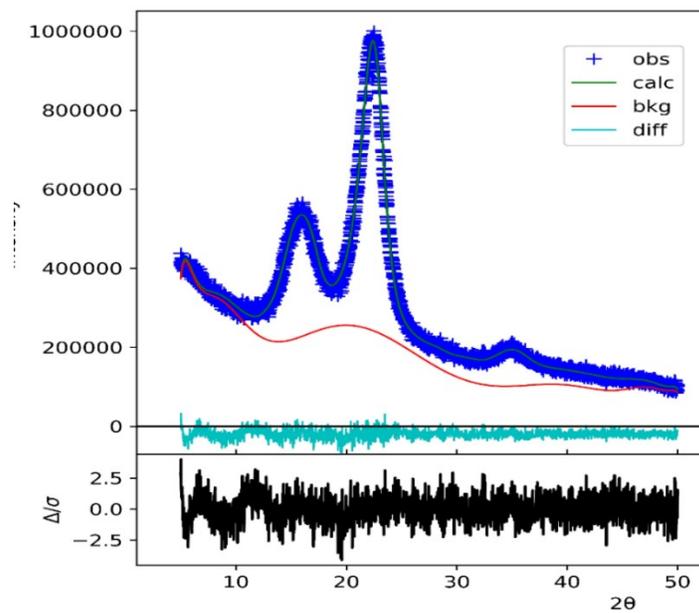
Fuente: Elaboración Propia por GSAS-II.

**Gráfica 7 “Difracción de Rayos X en Muestra de Bagazo de Caña de Azúcar 1.0% Refinados por Método Rietveld”**



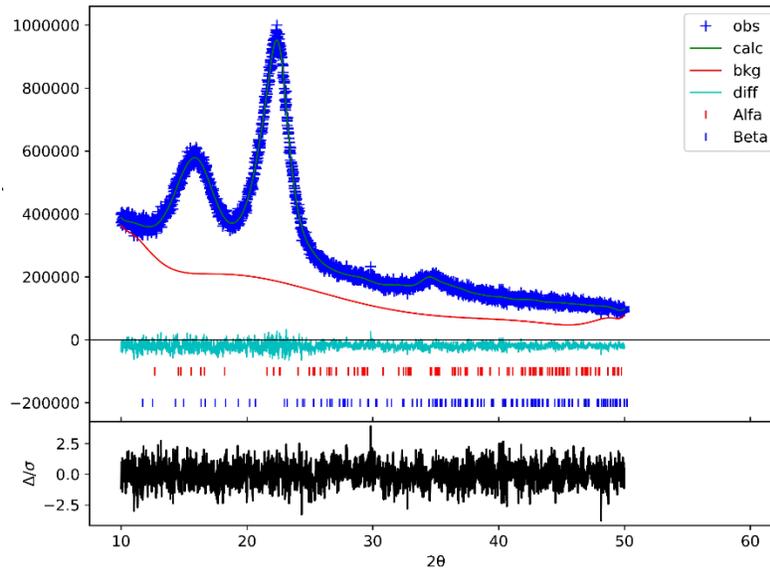
Fuente: Elaboración Propia por GSAS-II.

**Gráfica 8 “Difracción de Rayos X en Muestra de Bagazo de Caña de Azúcar 1.5% Refinados por Método Rietveld”**



Fuente: Elaboración Propia por GSAS-II.

**Gráfica 9 “Difracción de Rayos X en Muestra de Bagazo de Caña de Azúcar  
3% Refinados por Método Rietveld”**



Fuente: Elaboración Propia por GSAS-II

## VIII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se determinó el polimorfismo de celulosa de  $I_{\beta}$  y celulosa  $I_{\alpha}$  empleando el método Rietveld en 4 muestras de bagazo de caña de azúcar: cruda y mercerizada a 1.0%, 1.5% y 3.0%

En la Ilustración No. 8, se plantea la metodología que fue empleada en la mercerización de SBC a distintas concentraciones. Este tratamiento mejora las propiedades de fibras celulósicas, tales como sus propiedades mecánicas que son de interés en ciencias de materiales (Kolpak, Weih, & Blackwell, 1978, p. 123). Se llevó a cabo a una temperatura de 70°C por 4h, con 3 muestras a distintas concentraciones, 1.0%, 1.5% y 3.0%. Durante dicho proceso se eliminaron compuestos minoritarios presentes en el bagazo de caña de azúcar, tales como azúcares fermentables, cenizas (silicio, calcio, magnesio y sodio) y extractos (fitoesteroles, grasas y ácidos grasos) (Yuea, et al., 2015, p. 439). Se emplearon soluciones de NaOH, con el fin de solubilizar la hemicelulosa y soluciones de NaOCl para oxidar la lignina, permitiendo su eliminación parcial en SBC. Dichas muestras mercerizadas, se designaron de acuerdo con la concentración a la que fueron sometidas. En la Ilustración No. 9, se muestran las muestras al finalizar dicho tratamiento, donde se puede observar que, al aumentar la concentración del proceso de mercerizado, la fibra de bagazo de caña posee la tendencia de aclararse. Esto es debido al aumento de fibras celulósicas expuestas por dicho proceso y que es evidenciado por su aumento en su índice de cristalinidad en la tabla No. 7. Al permitir una mayor exposición de las cadenas de celulosa, éstas mejoran sus propiedades físicas (Okano & Sarko, 1985, p. 326).

Para caracterizar morfológicamente el bagazo de caña de azúcar, se realizaron análisis por medio de microscopía electrónica de barrido a las 4 muestras. En la Ilustración No. 10, se realizó una fotografía a 200  $\mu\text{m}$ , donde se observaron las microfibrillas compactadas y ordenadas de material lignocelulósico, con un tamaño de las microfibrillas aproximado entre 137 $\pm$ 46  $\mu\text{m}$ . En las muestras mercerizadas, pertenecientes a las Imágenes No. 11, 12 y 13, que fueron observadas a una escala de 100  $\mu\text{m}$ , se puede observar como las microfibrillas se separan, debido a la remoción parcial de compuestos extractivos (ceras y ácidos grasos), hemicelulosa y lignina. Para la muestra de mejor IC, sus microfibrillas oscilan en el tamaño de 14-16 $\mu\text{m}$ . A mayor concentración del proceso de mercerización, menor es el grado de empaquetamiento de las microfibrillas y mayor grado de exposición entre ellas, oscilando sus tamaños de microfibrillas separadas entre 15 $\pm$ 7  $\mu\text{m}$  (Yuea, et al., 2015, p. 440).

La espectroscopia FTIR es utilizada frecuentemente para caracterizar maderas y fibras vegetales para determinar el contenido de celulosa o lignina. Se ha utilizado como una técnica simple para obtener información rápida sobre la estructura de los componentes de madera y los cambios químicos que las fibras sufren bajo distintos tratamientos. El método requiere tamaños de muestra pequeños, análisis cortos de tiempo, y es una técnica instrumental no destructiva (Popescu, et al., 2007, p. 1170). Esta técnica instrumental permite dar seguimiento a la eliminación de la lignina, hemicelulosa y demás compuestos extractivos, debido a sus grupos funcionales característicos para cada uno.

Para las cuatro muestras a trabajar se realizó un barrido de  $4000-400\text{cm}^{-1}$ , pero debido a la complejidad de esta, los espectros se separaron en tres regiones de interés: la región de vibraciones y estiramientos OH y CH en  $3600-2800\text{cm}^{-1}$  en la Gráfica No. 2, la región  $1800-1400\text{cm}^{-1}$  presentada en la Gráfica No. 3 de grupos C=C y C=O y la región de "huella" que es asignado a estirar vibraciones de diferentes grupos de componentes a  $1400-600\text{cm}^{-1}$  en la Gráfica No. 4. La lignina presenta bandas características en  $1600\text{cm}^{-1}$ ,  $1510\text{cm}^{-1}$ ,  $1239\text{cm}^{-1}$  e  $893\text{cm}^{-1}$ , la hemicelulosa presenta bandas características en  $1730-1680\text{cm}^{-1}$ ,  $1453\text{cm}^{-1}$  y para los compuestos extractivos en  $2920-2850\text{cm}^{-1}$ . (Poletto, Zattera, & Santana, 2012, p. 5). Estas fueron analizadas de acuerdo a las bandas presentadas en el Anexo No. 3.

En la Gráfica No. 2, se puede observar una banda fuerte por  $3400-3200\text{cm}^{-1}$ , asignada al estiramiento de los grupos O-H de la celulosa y dos bandas entre  $2920\text{cm}^{-1}$  y  $2850\text{cm}^{-1}$ , relacionadas a los grupos asimétricos y simétricos metilos y metilenos. Estos son debido a un alto contenido de compuestos extractivos presentes en la fibra, tales como ceras y ácidos grasos, lo que pronuncia la formación de estas bandas características. En la Gráfica No. 3, se observa una banda entre  $1730-1733\text{cm}^{-1}$ , la cual es atribuida a las vibraciones C=O del grupo carboxil y acetiles presentes en hemicelulosa (Poletto, Zattera, & Santana, 2012, p. 6). Por esta razón los espectros de las muestras mercerizadas, las bandas desaparecen debido a la eliminación parcial de la hemicelulosa. En las regiones  $1600\text{cm}^{-1}$  y  $1505\text{cm}^{-1}$ , presentan disminuciones en las muestras mercerizadas, los cuales son atribuidos a las bandas de la lignina, por los enlaces C=C de anillos aromáticos. Estas disminuyen debido a la eliminación parcial de la lignina de SBC. (Popescu, et al., 2007, p. 1171) En la Gráfica No. 4, perteneciente a la "huella" del espectro, contiene la banda perteneciente a  $1239\text{cm}^{-1}$ , es atribuida al grupo metileter. En la banda  $835\text{cm}^{-1}$ , se observa una leve disminución en las fibras mercerizadas, pertenecientes a los grupos aromáticos del grupo funcional p-hidroxifenil de la lignina, los cuales disminuyen su intensidad en muestras mercerizadas (Popescu, et al., 2007, p. 1170).

Nishiyama et al, 2002, Langan et al. 2001 y Wada et al. 2004, recolectaron cientos de patrones de difracción de la celulosa, los cuales han aportado un valioso conocimiento en el estudio de las fases cristalinas de la celulosa nativa. Para la celda unitaria triclinica de celulosa  $I_{\alpha}$ , se conocieron los índices de Miller (100), (010) y (110) (que son a su vez los contrapartes de los picos (1-10) (110) y (200) del patrón de la fase cristalina monoclinica de la celulosa  $I_{\beta}$ ) (French, 2014, p. 888). Para fines del presente trabajo, se trabajará con los planos cristalinos pertenecientes a la celda unitaria de celulosa  $I_{\beta}$ , debido a que es la fase decreciente que sufre polimorfismo de las dos celulosas nativas, tanto  $I_{\beta}$  como  $I_{\alpha}$ .

Los patrones de difracción experimentales obtenidos del bagazo de caña de azúcar son presentados en la Gráfica No. 5, donde se puede apreciar el efecto de la extracción parcial de hemicelulosa, lignina y demás compuestos extractivos, así como el polimorfismo que sufre la celulosa nativa I a distintas concentraciones de mercerización. Se realizó un barrido en las muestras de  $5^{\circ}(2\theta)$  hasta  $85^{\circ}(2\theta)$ .

Las intensidades más pronunciadas y estudiadas son atribuidas a los planos cristalográficos [ $I_{\alpha}$  101], [ $I_{\alpha}$  10-1], [ $I_{\alpha}$  Am] y [ $I_{\beta}$  200]. Siendo  $14.82^{\circ}(2\theta)$ , para [101],  $16.62^{\circ}(2\theta)$  para [10-1] y  $22.50^{\circ}(2\theta)$  para [200].

Estos valores fueron calculados a través de los resultados del refinamiento Rietveld para cada plano cristalográfico, en cada fase cristalina. Los resultados son presentados en la Tabla No. 7, los cuales se posicionaron coherentemente en los difractogramas obtenidos experimentalmente. La muestra SBC sin mercerizar, presenta un comportamiento rústico, debido a la alta presencia de los compuestos mayoritarios secundarios, presentados en la Tabla No. 2, pero debido a su alto contenido de celulosa en ella, es posible observar los valles de los planos cristalinos característicos de la celulosa nativa. A diferencia de la muestra SBC sin mercerizar, las muestras 1.0%, 1.5% Y 3.0% MSBC, presentan intensidades marcadas y más limpias que las anteriores, debido a los procesos de mercerización que estas sufrieron, por lo que se evidenció polimorfismo y eliminación parcial de lignina, hemicelulosa y demás compuestos extractivos. Para obtener un parámetro con el cuál estudiarlas, se calcularon los índices de cristalinidad o IC, de acuerdo con el reportado por Segal (1959), por la ecuación presentada en el Anexo No. 1. En la tabla No. 7, se presentan los IC, para cada muestra trabajada, mostrando un aumento en las muestras mercerizadas, las cuales mejoraron aproximadamente el doble de las muestras sin tratar, aumentando levemente a distintas concentraciones. Las que mejor resultado presentaron de acuerdo con los IC, fueron las muestras 1.5% MSCB y 3.0% MSCB, pues presentan los IC más elevados, por lo cual se puede inferir que, a procesos de mercerización más fuertes, tienden a obtener mejores IC y por consecuencia mejores propiedades mecánicas. (Yuea, et al., 2015, p. 445).

Así mismo es congruente con los estudios revisados en los antecedentes pues, se presentan IC que son cercanos a los previos estudios (Ghazy, Esmaila, El-Zawawyb, Al-Maadeedc, & Owdaa, 2016).

De la información obtenida experimentalmente por difracción de rayos X en las cuatro muestras, se refinaron por el método de mínimos cuadrados o mejor conocido como refinamiento Rietveld. Fue trabajado por medio del software GSAS-II. Las cuatro muestras se trabajaron bajo los mismos controles y bajo el mismo orden. Se inició con el uso de una función Hessiana Levenberg-Marquardt 10 ciclos de trabajo con 13 variables parametrizadas. Para la función de fondo del espectro, se trabajó con una función refinada Chebyshev a 36 coeficientes y delimitado hasta  $50^\circ$  ( $2\theta$ ). Posteriormente, se refinaron 10 parámetros instrumentales:  $I(L2)/I(L1)$ , Zero, Polariz, U, V, W, X, Y, Z y SH/L. A continuación, se procedió a refinar ambas fases cristalinas al mismo tiempo, tanto celulosa  $I\beta$  como celulosa  $I\alpha$ , por lo que se refinaron 3 parámetros: celda unitaria, fase cristalina y microdeformación. Las gráficas de cada muestra son presentadas en las Gráficas No. 6-9, donde se puede apreciar que el modelo calculado (color verde), coincide con el resultado experimental (color azul). Los resultados obtenidos trabajando el método Rietveld se presentan en la Tabla No. 8. Para las 4 muestras, se obtuvieron  $\chi^2 < 10$ , teniendo un promedio de 7.21, para  $n=4$  y 3 grados de libertad, obtenemos un  $\alpha = 0.05$ , por lo que se infiere que el método Rietveld trabajado se encuentra en lo recomendado y reportado por Fisher (1915), por lo que el estudio posee un valor significativo estadístico.

Así mismo, se obtuvo un promedio de  $\%wR = 0.96$ , el cual es un valor numérico que tiende a minimizarse durante un refinamiento de Rietveld. Idealmente, el  $\%wR$  (que está graficado como la diferencia observada color celeste en las Gráficas No. 8-11) final debería acercarse al valor  $R$  estadísticamente modelado. (McCusker, Von Dreele, Cox, Louerd, & Scardi, 1999, p. 48)

Se calculó el polimorfismo de las fracciones de fases entre celulosa  $I\beta$  e  $I\alpha$  por medio de la metodología de refinamiento propuesto por Rietveld (Rietveld, 1969, p. 65) En la Tabla No. 8 y Gráfica No. 1 se presentan los resultados del refinamiento y determinación del polimorfismo. Se aprecia que existe una disminución de la fase cristalina de celulosa  $I\beta$  y un aumento en la fracción de celulosa  $I\alpha$ , a medida que aumenta la concentración de mercerizado en las muestras tratadas, por lo que se infiere que la mercerización efectivamente induce el polimorfismo en las fases cristalinas de la celulosa nativa I.

Se profundizó con los resultados obtenidos y se trabajaron las fases cristalinas por medio de la ecuación de Scherrer (Anexo No. 2), donde se calcularon los valores del tamaño aparente del cristalito y la microdeformación de las muestras.

Estos resultados están presentados en la tabla No. 7. Se puede inferir que las microdeformaciones son inversamente proporcionales a las concentraciones de mercerizado sometidas y por consecuencia a los IC. El tamaño aparente del cristalito, por el contrario, no tuvo una tendencia marcada. Para la muestra MSBC 1.5%, se trabajó la técnica EDS, debido a los resultados obtenidos para el tamaño aparente de cristalito, visible en las imágenes No. 14 y 15, observando la presencia de Calcio en 50.7%, Tecnecio en un 12.9% y Niobio en un 7.7%, por lo que se determinó la presencia de  $\text{CaCO}_3$  en un alto porcentaje. Esto nos indica que el lavado de las muestras post-mercerizado es un punto crítico en el análisis de XRD. Sin embargo, se puede inferir que a pesar de la presencia de  $\text{CaCO}_3$ , este no afectó la determinación del polimorfismo de las fases cristalinas de la celulosa nativa I ( $I_\beta$  e  $I_\alpha$ ), ni del refinamiento como tal.

## IX. CONCLUSIONES

1. Se determinó el polimorfismo de la celulosa I por medio del método Rietveld, para las muestras SBC, 1.0% MSBC, 1.5% MSBC y 3.0% MSBC, siendo para celulosa I $\beta$ : 97.11%, 63.10%, 7.60% y 29.14% y para celulosa I $\alpha$ : 2.89%, 36.90%, 52.40% y 70.86% respectivamente.
2. Se prepararon 3 muestras por mercerización 1.0% MSBC, 1.5% MSBC y 3.0% MSBC, las cuales presentaron IC de 62.68%, 64.62% y 64.01% a diferencia de la muestra no mercerizada SBC, obteniendo un IC de 33.34%, por lo que la eliminación parcial de las hemicelulosas y lignina determinan un aumento en el índice de cristalinidad, siendo la muestra 1.5% MSBC, la que posee mejores resultados.
3. Se identificaron morfológicamente las cuatro muestras por SEM, donde se observó la separación de las microfibrillas y por consecuencia, la exposición de las cadenas de celulosa, las cuales fueron directamente proporcionales a las concentraciones a las cuales fueron mercerizadas.
4. Se caracterizaron 4 muestras de SBC por FT-IR, las cuales se les dio seguimiento de la eliminación de los grupos funcionales característicos de lignina, hemicelulosa y demás compuestos extractivos.
5. Se analizaron 4 muestras de SBC por XRD, las cuales reflejaron los picos característicos para la celda unitaria triclinica de celulosa I $\alpha$  con índices de Miller (100), (010) y (110) y los picos (1-10), (110) y (200) del patrón de la fase cristalina monoclinica de la celulosa I $\beta$ . Siendo 14.82° (2 $\theta$ ) para [101], 16.62°(2 $\theta$ ) para [10-1] y 22.50°(2 $\theta$ ) para [200].
6. Se refinaron los espectros de las 4 muestras de SBC para determinar las fracciones de fase cristalinas I $\beta$  e I $\alpha$  en las que se obtuvieron  $\chi^2=7.21$ ,  $\alpha = 0.05$ , y % wR= 0.96.
7. Se observó que las microdeformaciones son inversamente proporcionales a las concentraciones de mercerizado sometidas y por consecuencia a los IC.
8. El tamaño aparente del cristalito, por el contrario, no tuvo una tendencia marcada. Sin embargo, se puede inferir que, a pesar de la presencia de CaCO<sub>3</sub> en la muestra MSCB 1.5%, este no afectó la determinación del polimorfismo de las fases cristalinas de la celulosa nativa I.

## X. RECOMENDACIONES

1. Realizar el mismo procedimiento con 5 o más muestras, realizando un análisis más entre las muestras tratadas con NaOH y NaOCl, variando los tiempos y temperaturas de mercerizado.
2. Realizar análisis, tanto de SEM, FTIR y XRD para las muestras previo a la adición de NaOCl y viceversa, para darle seguimiento a las extracciones parciales de hemicelulosa, lignina y compuestos extractivos.
3. Llevar a cabo la metodología Rietveld por medio de otro Software disponible y realizar una comparación de resultados entre ellos, aplicando el mismo orden y parámetros a trabajar.
4. Agregar un análisis extra de TGA, para evaluar sus propiedades termomecánicas en las fibras de bagazo mercerizadas.
5. Realizar lavados abundantes con agua desmineralizada para evitar la presencia de  $\text{CaCO}_3$  en las muestras.

## XI. BIBLIOGRAFÍA

- Ahvenainen, P., Kontro, I., & Svedstro, K. (2016). Comparison of sample crystallinity determination methods by X-ray diffraction for challenging cellulose I materials. *Cellulose*, 1073–1086.
- Aleshina, L. A., Prusskii, A. I., Mikhailidi, A. M., & Kotel'nikova, N. E. (2018). Aleshina, L. A., Prusskii, A. I., Mikhailidi, A. M., & Kotel'nikova, N. E. (2018). X-ray Diffraction Study of Cellulose Powders and Their Hydrogels. Computer modeling of the Atomic Structure. *Fibre Chemistry*, 166-175.
- Almazán, O. (2013). *El bagazo de la caña de azúcar. Conocimiento y potencial*. Habana: ICIDCA.
- Alves, L. (2007). Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb(II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II). *Tesis de Maestría en Ing. Ambiental*. Ouro Preto: Tesis de Maestría en Ing. Ambiental.
- ASAZGUA. (Abril de 2019). *Mercadoazucar*. Obtenido de <https://mercadoazucar.com/asazgua-zafra-2018-19-se-mantendra-estable-a-pocos-dias-para-que-concluya/>
- BANGUAT. (Enero de 2016). *Estadísticas Macroeconómicas*. Obtenido de <http://banguat.gob.gt/inc/main.asp?id=111348&aud=1&lang=1>
- Barton, D., Nakanishi, K., & Otto, M.-C. (1999). *Comprehensive natural products chemistry Vol. 3*. Amsterdam: Elsevier.
- Bashir Mir, K., & Khan, N. A. (2017). SOLID DISPERSION: OVERVIEW OF THE TECHNOLOGY. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 2378-2387.
- Borges de Oliveira, F., Brasc, J., Borges Pimentaa, M. T., da Silva Curvelo, A., & Belgacem, M. (2016). Production of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse fibersand pith. *Industrial Crops and Products*, 1-10.
- Caliaria, Í., Barbosab, M., Ferreirac, S., & Teófiloa, R. (2016). Estimation of cellulose crystallinity of sugarcane biomass using near infrared spectroscopy and multivariate analysis methods. *Carbohydrate Polymers*, 20-28.

- Cao, Y., Shibata, S., & Fukumoto, I. (2006). Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fibre before and after alkali treatments. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, V.2, N. 5, 492-500.
- FAO. (2017). *Revision of the agriculture production data domain in FAOSTAT*. USA: FAOSTAT.
- French, A. (2014). Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose*, 885–896.
- GEPLACEA, I. &. (1984). *Experiencia y Perspectivas en América Latina sobre Alcohol Carburante*. México: Editores Campodónico, M., Diaz, M.A., Veras, A.I., Cáceres, R.
- Ghazy, M., Esmaila, F., El-Zawawyb, W., Al-Maadeedc, M., & Owdaa, M. (2016). Extraction and characterization of Nanocellulose obtained from sugarcane bagasse as agro-waste. *Journal of Advances in Chemistry*, 4256-4264.
- Horii, F., Yamamoto, H., Kitamaru, R., Tanahashi, M., & Higuchi, T. (1987). Transformation of native cellulose crystals induced by saturated steam at high-temperatures. *Macromolecules Ed. 20*, 2946–2949.
- Kolpak, F. J., Weih, M., & Blackwell, J. (1978). Mercerization of cellulose: 1 Determination of structure of Mercerized cotton. *Polymer Vol. 19*, 123-131.
- Langan, P. (2005). Neutron diffraction from fibers. *Crystallogr. Rev. CRRVEN 11*, 125–147.
- Marsh, J. (1948). *An Introduction to Textile Finishing*. London: Chapman & Hall LTD.
- McCusker, L. B., Von Dreele, R. B., Cox, D. E., Louerd, D., & Scardi, P. (1999). Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography* , 36-50.
- Mohan, V. (2009). *Preparation and Characterization of (PVA +LiAsF6), (PVA+LiFePO4) Complex and Composite Polymer Electrolyte Films & Synthesis and Characterization of Polymer Surfactant and Composites of V2O5, MoO3 Nanostructure Cathodes for Lithium Rechargeable Batteries*. Ongole: ResearchGate.
- Moubarik, A., & Grimi, N. (2015). Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution. *Food Research International*, 169-175.

- Nagalakshmaiah, M., El-kissi, N., Mortha, G., & Dufresne, A. (2015). Structural investigation of cellulose nanocrystals extracted from chili leftover and their reinforcement in cariflex-IR rubber latex. *Carbohydrate Polymers*, 1-29.
- Nishiyama, Y., Chanzy, H., Forsyth, T., & Langan, P. (2002). Crystal Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose I $\beta$  from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction. *J. Am. Chem. Soc.*, 9074–9082.
- Nishiyama, Y., Sugiyama, J., Chanzy, H., & Langan, P. (2003). Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose I $\alpha$  from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction. *J. Am. Chem Soc.*, 14300–14306.
- OECD/FAO. (2016). *"Sugar" Agricultural Outlook 2016-2025*. Paris: OECD Publishing.
- Okano, T., & Sarko, A. (1985). Mercerization of Cellulose. 11. Alkali-Cellulose Intermediates and a Possible Mercerization Mechanism. *Journal of Applied Polymer Science*, 325-332.
- Poletto, M., Zattera, A., & Santana, R. M. (2012). Structural Differences Between Wood Species: Evidence from Chemical Composition, FTIR Spectroscopy, and Thermogravimetric Analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 1-8.
- Popescu, C.-M., Popescu, M. C., Singurel, G., Vasile, C., Argyropoulos, D., & Willfor, S. (2007). Spectral Characterization of Eucalyptus Wood. *Applied Spectroscopy*, 1168-1177.
- Prince, E. (2006). *International Tables for Crystallography 3rd Ed: Mathematical, Physical and Chemical Tables*. Dordrecht/Boston/London: Wiley.
- Ramírez, M. (2008). Cultivos para la producción sostenible de biocombustibles: Una alternativa para la generación de empleos e ingresos. *Servicio Holandés de Cooperación Al Desarrollo. SNV, I*, 16.
- Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, 65-71.
- Schmitz, A. (2012). Introductory Chemistry. *Saylor Academy*, 834.
- Segal, L., Creely, J. J., Martin, A., & Conrad, C. M. (1959). An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal*, 786-794.

- SENER/BID/GTZ. (2006). Potenciales y Viabilidad del Uso de Bioetanol y Biodiesel para el Transporte en México. *Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit*, 28.
- SIB, D. d. (2016). *Sector Azucarero*. Guatemala: Superintendencia de Bancos de Guatemala.
- Skoog, A. (2001). *Principios de Análisis Instrumental*. Madrid: McGraw Hill.
- Srinath, K. R. (2017). Python – The Fastest Growing Programming Language. *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)* , 354-356.
- Stokes, D. (2008). *Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*. Oxford: Wiley.
- Thygesen, A., Oddershede, J., Lilholt, H., Thomsen, A. B., & Stahl, K. (2005). On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. *Cellulose*, 563-576.
- Toby, B. H. (2013). GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *Journal of Applied Crystallography*, 544-549.
- UN-Environment. (2019). *Global Environment Outlook – GEO-6: Healthy Planet, Healthy People*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Valiño, E., Elías, A., Torres, V., & Albelo, N. (2002). Estudio de la carga microbiana en el bagazo de caña de azúcar fresco como sustrato para la alimentación. *Revista Cubana de Ciencia Agrícola, Tomo 36, No. 4*, 373-377.
- Von Dreele, R. B. (2003). Protein Crystal Structure Analysis from High-Resolution X-Ray Powder-Diffraction Data. *METHODS IN ENZYMOLOGY, VOL. 368*, 254-267.
- Wada, M., Nishiyama, Y., Chanzy, H., Forsyth, T., & Langan, P. (2008). The Structure of Celluloses. *Advances in X-ray Analysis, Volume 51*, 138-144.
- Wulandari, W., Rochliadi, A., & Arcana, I. (2016). Nanocellulose prepared by acid hydrolysis of isolated cellulose from sugarcane bagasse. *Materials Science and Engineering*, 1-7.
- Yuea, Y., Hanb, J., Hanc, G., Zhangd, Q., Frenche, A., & Wua, Q. (2015). Characterization of cellulose I/II hybrid fibers isolated from energy cane

bagasse during the delignification process: Morphology, crystallinity and percentage estimation. *Carbohydrate Polymers*, 438-447.

Zhanga, K., Suna, P., Liu, H., Shanga, S., Songc, J., & Wanga, D. (2016). Extraction and comparison of carboxylated cellulose nanocrystals from bleached sugarcane bagasse pulp using two different oxidation methods. *Carbohydrate Polymers*, 237-243.

## XII. ANEXOS

### Anexo No. 1

#### “Índice de Cristalinidad por el método Segal”

$$CI = \frac{I_t - I_a}{I_t} \times 100$$

CI = Índice de Cristalinidad

$I_t$  = Intensidad del plano [200]

$I_a$  = Intensidad de la fase Amorfa

Fuente: (Segal, Creely, Martin, & Conrad, 1959)

### Anexo No. 2

#### “Ecuación de Scherrer”

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

$t$  = Tamaño del Cristalito Aparente

$K$  = Factor de Corrección

$\Lambda$  = Longitud de Onda del Rayo-X(nm)

$\beta$  = FWHM

$\theta$  = Angulo de difracción del pico

### Anexo No.3

#### “Tabla de bandas características de FT-IR para caracterización

Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Band assignment <sup>c</sup>	
3580–3550	Free OH(6) and OH(2), weakly absorbed water <sup>35–37</sup>	3568
3460–3405	O(2)H...O(6) intramolecular hydrogen bonds <sup>11,32,34,35</sup>	3423
3375–3340	O(3)H...O(5) intramolecular hydrogen bonds in cellulose <sup>32,34,38</sup>	3342
3310–3230	O(6)H...O(3) intermolecular hydrogen bonds in cellulose <sup>4,17,12,34,35</sup>	3278
3175	–OH stretching intramolecular hydrogen bonds in cellulose II <sup>34,38</sup>	3106
2938–2920	Symmetric CH stretching in aromatic methoxyl groups and in methyl and methylene groups of side chains <sup>32,34,38</sup>	2921
2840–2835	Asymmetric CH stretching in aromatic methoxyl groups and in methyl and methylene groups of side chains <sup>32,34,38</sup>	2852
1770–1760	C=O stretching in conjugated ketones <sup>28,32–34</sup>	1757
1740–1720	C=O stretch in unconjugated ketones <sup>28,32–34</sup>	1740
1650–1640	Water associated with lignin or cellulose <sup>32,34</sup>	1647
1610–1590	C=C stretching of the aromatic ring (S) <sup>32,34</sup>	1593
1515–1505	C=C stretching of the aromatic ring (G) <sup>32–34</sup>	1508
1470–1455	C–H asymmetric deformation in –OCH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> in pyran ring symmetric scissoring <sup>32–34,38</sup>	1463
1430–1422	C–H asymmetric deformation in –OCH <sub>3</sub> <sup>32–34,38</sup>	1426
1375–1365	CH bending in cellulose I and cellulose II and hemicellulose <sup>32–34,38</sup>	1376
1335–1320	C <sub>1</sub> –O vibrations in S derivatives, CH in-plane bending in cellulose I and cellulose II <sup>28,32–34,38</sup>	1331
1315	CH <sub>2</sub> wagging in cellulose I and cellulose II <sup>34,38</sup>	1315
1282–1277	CH deformation in cellulose I and cellulose II <sup>34</sup>	—
1268	Guaiacyl ring breathing, C–O linkage in guaiacyl aromatic methoxyl groups <sup>32,34</sup>	1259
1235–1230	Syringyl ring breathing and C–O stretching in lignin and xylan <sup>32–34</sup>	1231
1205–1200	OH in-plane bending in cellulose I and cellulose II <sup>34</sup>	1205
1162–1125	C–O–C asymmetric stretching in cellulose I and cellulose II <sup>32–34,38</sup>	1162
1140	Aromatic C–H in-plane deformation; typical for G units, where G condensed > G etherified <sup>32,34</sup>	1127
1128–1110	Aromatic C–H in-plane deformation (typical for S units), C=O stretch <sup>32–34</sup>	1108
1086–1075	C–O deformation in secondary alcohols and aliphatic ethers <sup>34</sup>	1081
1060–1015	C–O valence vibration mainly from C(3)–O(3)H <sup>32,34,38</sup>	1056
1047–1004	C–O stretching in cellulose I and cellulose II <sup>32–34,38</sup>	1034
996–985	C–O valence vibration <sup>34</sup>	988
970	=CH out-of-plane deformation ( <i>trans</i> ) <sup>34</sup>	959
930–915	Aromatic C–H out-of-plane deformations, pyran ring vibration <sup>34</sup>	932

Fuente: (Popescu, et al., 2007)

AUTOR:

Br. Lester Iván Lemus Méndez

lemus.lester@gmail.com

2332-4367 / 4613-6606

ASESOR:

Licenciado Mario Manuel Rodas Morán

Escuela de Química / Depto. Química Orgánica

Asesor

Vo.Bo. Directora de Escuela:

Licda. Bessie Evelyn Oliva Hernández

Vo.Bo. DECANO:

M.A. Pablo Ernesto Oliva Soto