



Universidad del Bío-Bío
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería en Maderas
Escuela Ingeniería Civil Química



**ESTUDIO DE FENOMENOLOGÍA DE PROPIEDADES
INTERFACIALES PARA LA DISOLUCIÓN DE CELULOSA
CON DIFERENTES LÍQUIDOS IÓNICOS EN PRESENCIA DE
AGUA**

Informe de Habilitación Profesional presentado en conformidad a los requisitos para
obtener el título de Ingeniero Civil Químico

RENATO NICOLAS BEILEY CHAIMA

Profesor Tutor: PhD. Guillermo Reyes Torres

Concepción, 16 de Agosto del 2020

RESUMEN

En el marco de la *Green Chemistry* en los procesos industriales de los biopolímeros, se dio inicio a la búsqueda y generación de nuevos conocimientos en la búsqueda de la aplicabilidad de las nuevas técnicas y reactivos con el fin de sustituir los procesos convencionales y avanzar hacia la sostenibilidad e inocuidad de estos. Es por ello que se analizaron algunas propiedades termofísicas de 4 posibles alternativas de disolventes Iónicos de celulosa en presencia acuosa como: *1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride*, *1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride*, *1-Butyl-3-Methylimidazolium Acetate*, *1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride* en presencia de Argón a 1 atm y 363,15 K (temperatura de proceso).

Los resultados del ángulo de contacto para los equilibrios de fases S-L-G de las diferentes mezclas, muestran la dependencia de la capacidad de adhesión y afinidad de las fases fluidas con de nanocelulosa centrado en la energía disponible de la superficie sólida y el aumento de grupos polares OH^- y O^- suministrados tanto por la relación másica de agua o el anión seleccionado para los disolventes, esto se puede observar en el aumento del valor de los ángulos de contacto de los líquidos iónicos (ILs) con iones acetato en comparación a los de cloruro. Respecto a los resultados para la tensión interfacial de equilibrio, se logró identificar que existe una mayor cohesión de las moléculas en los sistemas con presencia de aniones cloruro y cadenas alquilo de menor tamaño, atribuible a la capacidad de empaquetamiento de las moléculas de ILs con las del agua destilada. Finalmente, para los valores de densidad se observó que existe una dependencia inversa con el peso molecular del líquido iónico estudiado, y además que los ILs con presencia de iones acetato tienden aumentar el valor de la densidad de bulto con la relación p/p de agua administrada a la solución, por el contrario de lo obtenido con iones cloruro.

AGRADECIMIENTOS

Con la finalización de esta memoria, concluye una de las etapas de mayores desafíos que he enfrentado. El camino ha sido largo y lleno de sacrificios, pero así también de alegrías y recuerdos que espero atesorar por mucho tiempo.

En primer lugar, quiero agradecer a la Universidad del Bío-Bío, por darme la oportunidad de crecer tanto personal como académicamente. Especialmente a los docentes y personal de apoyo de la escuela de ingeniería civil química, quienes valoraron, apreciaron y potenciaron lo mejor de mí durante casi 6 años.

Además, quiero agradecer al profesor Guillermo Reyes y a la Dra. Marcela Cartes de la Universidad de Concepción, por su disposición y confianza en mí persona para el desarrollo de cada etapa del trabajo e investigación. Agradezco también al profesor Jorge Saavedra, por su amistad, cariño y disponibilidad en cada momento. A Renato Vera & Lilian Delgado, por su incansable disposición, buen trato y amabilidad que siempre me expresaron.

Agradezco a Dios y especialmente a mi familia, en primer lugar, a mis padres: Renato Beiley Lagos y mi madre Gisela Chaima Bustos. Por ser siempre mi apoyo, mis guías, mis compañeros de vida y el regalo más grande que la vida me pudo otorgar. En segundo lugar, a mis abuelos, en especial a mi abuelo Renato Beiley Segura, quien me enseñó con el paso del tiempo que: "No hay peor trabajo, que el que no se hace por no atreverse".

Doy las gracias a la vida por regalarme a un hermano, Felipe Sobrevia Valenzuela, con quien si bien no compartimos la misma sangre no es impedimento para mostrarnos el cariño y lealtad que ello implica. Además de compartir a sus padres Marisol Valenzuela & Eduardo Sobrevia y hacerlos sentir como los míos, a Paula & Diego Sobrevia, quienes me aceptaron y compartieron como uno más de la familia. Le agradezco también a Elizabeth Fuentes, Scarlette Castillo, por su amistad, lealtad y una montaña de risas fusionadas con recuerdos únicos. A Nicole Rojas, Solange Rubio, María Alejandra Muñoz, Francisca Puchi, gracias por los momentos compartidos y experiencias vividas. Finalmente, a Jimena, que me demostró que a pesar del tiempo y distancia puede existir la sinceridad, apoyo incondicional y cariño desinteresado.

Muchas Gracias a todos y cada uno de los que fueron parte de este proceso.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

| | |
|--|---|
| RESUMEN | <i>i</i> |
| AGRADECIMIENTOS..... | <i>iii</i> |
| ÍNDICE DE CONTENIDOS | <i>iv</i> |
| ÍNDICE DE FIGURAS | <i>vii</i> |
| INDICE DE TABLAS | <i>ix</i> |
| NOMENCLATURA..... | <i>x</i> |
| 1. INTRODUCCIÓN | <i>1</i> |
| 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA..... | <i>3</i> |
| 3. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA..... | <i>5</i> |
| 3.1. Pulpaje y obtención de Celulosa | <i>5</i> |
| 3.1.1 Pulpaje y obtención de Celulosa en el mundo | <i>5</i> |
| 3.1.2. Pulpaje y obtención de Celulosa en Chile | <i>7</i> |
| 3.2 Que son líquidos..... | <i>¡Error! Marcador no definido.</i> |
| 3.2.1. Composición de los líquidos iónicos | <i>8</i> |
| 3.2.2 Cationes..... | <i>9</i> |
| 3.2.3 Aniones..... | <i>10</i> |
| 3.3 Alternativas para la obtención de Celulosa..... | <i>10</i> |
| 3.3.1 Obtención por solventes verdes (ILs) | <i>11</i> |
| 3.3.2. Kraft Modificado..... | <i>12</i> |
| 3.4 Determinación de propiedades para escalamiento de procesos con líquidos iónico | <i>13</i> |
| 3.4.1. Densidad y determinación del volumen molar de exceso (Ecuación R-K) | <i>13</i> |
| 3.4.2. Determinación de tensión interfacial de equilibrio (Ec. decreciente exponencial y difusividad) ... | <i>16</i> |

| | | |
|---------|---|-----------|
| 3.4.3. | Ángulo de contacto para sistemas de nanocelulosa, ILs y Ar | 20 |
| 4. | OBJETIVO(S) GENERAL(ES) Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 22 |
| 5. | METODOLOGÍA..... | 23 |
| 5.1 | Materiales | 23 |
| 5.1.1. | Reactivos | 23 |
| 5.1.2. | Superficie Utilizados | 23 |
| 5.2 | Acondicionamiento de ILs y Films de Nanocelulosa..... | 24 |
| 5.3 | Preparación Set de Muestras..... | 25 |
| 5.4 | Protocolo de medición y modelación de la densidad de ILs & ILs + Agua en presencia de Ar | 26 |
| 5.5 | Determinación de Volumen Molar de Exceso (Redlich-Kister)..... | 27 |
| 5.6 | Protocolo y medición de Tensión Interfacial y ángulo de contacto para medición ILs & ILs + Agua en presencia de Ar | 28 |
| 5.7 | Determinación y Modelación de tensión interfacial de equilibrio | 29 |
| 5.8 | Protocolo de medición de Angulo de Contacto ILs & ILs + Agua en tensiómetro óptico en presencia de Ar..... | 30 |
| 5.9 | Modelación de Angulo de contacto por ecuación de Young-Laplace | 32 |
| 5.10 | Metodología de Búsqueda y Tratamiento de datos..... | 32 |
| 5.10.1. | Patrones de búsqueda y clasificación de datos..... | 32 |
| 5.10.2. | Tratamiento de datos por estadística descriptiva..... | 34 |
| 5.10.3. | Validación de datos y estrategia comparativa para la búsqueda de efectos..... | 34 |
| 6. | RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 35 |
| 6.1 | Propiedades termofísicas de los ILs | 35 |
| 6.1.1. | Fluidos puros | 35 |
| 6.2 | Análisis de propiedades termofísicas de los ILs en presencia acuosa..... | 36 |

| | |
|--|-----------|
| 6.2.1. Estudio de la relación masica de agua con respecto a la densidad de mezcla con 4 líquidos iónicos. | 36 |
| 6.3 Estudio de la relación másica de agua con respecto al volumen molar de exceso de las soluciones. | 41 |
| 6.4 Estudio de la relación másica de agua con respecto a la Tensión interfacial de mezcla con 4 líquidos iónicos. | 42 |
| 6.5 Análisis de propiedades termofísicas en equilibrio trifásico S-L-G | 47 |
| 6.5.1. Estudio del equilibrio dinámico de fases S-L-G, de líquidos iónicos en presencia acuosa sobre films de nanocelulosa en atmosfera de Argon. | 47 |
| 7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | 50 |
| 7.1 Conclusiones..... | 50 |
| 7.2 Recomendaciones..... | 50 |
| 8. REFERENCIAS | 51 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1. PRODUCCIÓN DE MADERA PULPABLE POR PAÍS. FUENTE: FAO 2010..... | 7 |
| FIGURA 2. ESTRUCTURA MOLECULAR DE LOS 4 LIQUIDOS IONICOS, CON ESTRUCTURA CENTRAL DE IMIDAZOLIO. FUENTE: ELABORACION PROPIA. 9 | 9 |
| FIGURA 3. ESTRUCTURA MOLECULAR DEL CATION DE IMIDAZOLIO. FUENTE: SIGMA-ALDRICH 2019. | 9 |
| FIGURA 4. DIAGRAMA ENERGÍA DE EXCESO DE GIBBS, PARA MEZCLAS BINARIAS EN FUNCIÓN DE LA FRACCIÓN MOLAR. | 16 |
| FIGURA 5. MÉTODO DE GOTA COLGANTE PARA DROPIMAGE SOFTWARE. FUENTE: CUMICHEO 2014. TENSION INTERFACIAL Y DENSIDADES DE MEZCLAS DE HIDROCARBUROS CON CO ₂ | 17 |
| FIGURA 6. REPRESENTACION GEOMÉTRICA DEL MÉTODO DE GOTA COLGANTE. FUENTE: CUMICHEO 2014. TENSION INTERFACIAL Y DENSIDADES DE MEZCLAS DE HIDROCARBUROS CON CO ₂ | 18 |
| FIGURA 7. DIAGRAMA DE TENSIONES FORMADAS EN LA MEDICIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO DE UN LIQUIDO EN UNA SUPERFICIE SOLIDA EN PRESENCIA DE UN GAS (EQUILIBRIO TRIFÁSICO). FUENTE: ROBIN.H.(2017). SUPERHYDROPHOBIC AND SUPEROLEOPHOBIC NANOSTRUCTURED CELLULOSE AND CELLULOSE COMPOSITES. | 21 |
| FIGURA 8. MICROSCOPIA SEM DEL FILM DE NANOCELULOSA (ESPESOR 37 MM; 2.44K X). FUENTE: CAPTURA REALIZADA POR GUILLERMO REYES, 2018..... | 24 |
| FIGURA 9. ESQUEMA DE TRATAMIENTO PARA LÍQUIDOS IÓNICOS Y FILMS DE NANOCELULOSA FUENTE: ELABORACION PROPIA. | 25 |
| FIGURA 10. BALANZA ANALÍTICA METTLER TOLEDO-ML204. FUENTE: ELABORACION PROPIA..... | 26 |
| FIGURA 11. DENSIMETRO ANTON PAAR DMA 5000. FUENTE: MANUAL DE USUARIO DENSÍMETRO ANTON PAAR DMA 500. | 26 |
| FIGURA 12. TENSÍOMETRO DE GOTA SUSPENDIDA EMPLEADO PARA DETERMINAR LA TENSIÓN INTERFACIAL DE LAS MEZCLAS BINARIAS DE LOS ILS CON AR. (REYES,2012). | 28 |
| FIGURA 13. MEDICIÓN DE TENSIÓN SUPERFICIAL DE EMIM CL A 363,15 K Y 1 ATM DE AR, MEDIANTE MÉTODO DE GOTA SUSPENDIDA. FUENTE: ELABORACIÓN PROPIA. | 29 |
| FIGURA 14. MODELACIÓN DE FUNCIÓN EXPONENCIALMENTE DECRECIENTE EN W.M PARA EMIM AC PURO. FUENTE: ELABORACIÓN PROPIA. 30 | 30 |
| FIGURA 15. DIAGRAMA DE PROTOCOLO DE MEDICIÓN DE ÁNGULOS DE CONTACTO PARA LAS DIFERENTES MUESTRAS DE ILS PUROS Y DE MEZCLAS ACUOSA. FUENTE: ELABORACIÓN PROPIA..... | 31 |
| FIGURA 16. DIAGRAMA DE GOTA SOBRE SUPERFICIE CON PARÁMETROS DE MODELACIÓN PARA OBTENCIÓN DE ÁNGULO DE CONTACTO EMPÍRICO. FUENTE: (PITT, YOUNG & COPPER, 1987)..... | 32 |
| FIGURA 17. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROTOCOLO DE BÚSQUEDA UTILIZADO PARA LA OBTENCIÓN DE RESULTADOS Y EXISTENCIA DE ELLOS. FUENTE: ELABORACIÓN PROPIA. | 33 |
| FIGURA 18. DENSIDADES REPORTADAS DE EMIM AC, EMIM CL, BMIM AC, BMIM CL A DIFERENTES TEMPERATURAS EN DIFERENTES CONCENTRACIONES MÁXICAS P/P. FUENTE: ELABORACIÓN PROPIA. | 37 |
| FIGURA 19. DENSIDAD DE MEZCLAS A TEMPERATURA DE PROCESO (363,15K) DE EMIM CL A DIFERENTES CONCENTRACIONES MÁXICAS DE AGUA REPORTADOS EN LA BASE DE DATOS ILS THERMO-NIST VERSUS LOS VALORES OBTENIDOS. FUENTE: ELABORACIÓN PROPIA. | 39 |
| FIGURA 20. DENSIDAD DE MEZCLAS A TEMPERATURA DE PROCESO (363,15K) DE EMIM AC A DIFERENTES CONCENTRACIONES MÁXICAS DE AGUA REPORTADOS EN LA BASE DE DATOS ILS THERMO-NIST VERSUS LOS VALORES OBTENIDOS. FUENTE: ELABORACIÓN PROPIA. | 39 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 21. DENSIDAD DE MEZCLAS A TEMPERATURA DE PROCESO (363,15K) DE BMIM CL A DIFERENTES CONCENTRACIONES MÁSCAS DE AGUA REPORTADOS EN LA BASE DE DATOS ILT THERMO-NIST VERSUS LOS VALORES OBTENIDOS. FUENTE: ELABORACIÓN PROPIA. ... | 40 |
| FIGURA 22. DENSIDAD DE MEZCLAS A TEMPERATURA DE PROCESO (363,15K) DE BMIM AC A DIFERENTES CONCENTRACIONES MÁSCAS DE AGUA REPORTADOS EN LA BASE DE DATOS ILT THERMO-NIST VERSUS LOS VALORES OBTENIDOS. FUENTE: ELABORACIÓN PROPIA. ... | 40 |
| FIGURA 23. TENSIONES DE EQUILIBRIO INTERFACIALES DE EMIM AC CON DIFERENTES RELACIONES P/P % DE AGUA A 363,15 K Y UNA ATMOSFERA DE AR. FUENTE : ELABORACIÓN PROPIA. | 43 |
| FIGURA 24. TENSIONES DE EQUILIBRIO INTERFACIALES DE EMIM CL CON DIFERENTES RELACIONES P/P % DE AGUA A 363,15 K Y UNA ATMOSFERA DE AR. FUENTE: ELABORACIÓN PROPIA. | 44 |
| FIGURA 25. TENSIONES DE EQUILIBRIO INTERFACIALES DE EMIM AC CON DIFERENTES RELACIONES P/P % DE AGUA A 363,15 K Y UNA ATMOSFERA DE AR. FUENTE: ELABORACIÓN PROPIA. | 44 |
| FIGURA 26. TENSIONES DE EQUILIBRIO INTERFACIALES DE EMIM CL CON DIFERENTES RELACIONES P/P % DE AGUA A 363,15 K Y UNA ATMOSFERA DE AR. FUENTE: ELABORACIÓN PROPIA. | 45 |
| FIGURA 27. COMPARACIÓN DE LAS TENSIONES DE EQUILIBRIO INTERFACIALES DE LOS ILS USADOS A DIFERENTES RELACIONES P/P % DE AGUA A 363,15 K Y UNA ATMOSFERA DE AR. FUENTE: ELABORACIÓN PROPIA. | 45 |
| FIGURA 28. ÁNGULO DE CONTACTO DE LÍQUIDOS IÓNICOS EN NANOCELULOSA CON INFLUENCIA DE ION ACETATO CON DIFERENTES CONCENTRACIONES MÁSCAS DE AGUA 363,15K Y 1 ATM DE AR, FUENTE: ELABORACIÓN PROPIA. | 48 |
| FIGURA 29. ÁNGULO DE CONTACTO DE LÍQUIDOS IÓNICOS EN NANOCELULOSA CON INFLUENCIA DE ION CLORURO CON DIFERENTES CONCENTRACIONES MÁSCAS DE AGUA 363,15K Y 1 ATM DE AR, FUENTE: ELABORACIÓN PROPIA. | 49 |

INDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| TABLA 1. PUREZA DEL ARGÓN EMPLEADO COMO ATMOSFERA EN LAS MEDICIONES DE ESTUDIO. FUENTE: ELABORACION PROPIA. | 23 |
| TABLA 2. DENSIDAD DE LÍQUIDOS IÓNICOS PUROS A 363,15 K Y 1.013 BAR DE AR. | 36 |
| TABLA 3. VOLUMEN MOLAR DE EXCESO EN CM ³ A TEMPERATURA DE PROCESO (363,15K) DE LAS MEZCLAS BINARIAS A DIFERENTES CONCENTRACIONES MÁXICAS DE AGUA. | 41 |
| TABLA 4. PARAMETROS E AJUSTE DE REDLICH-KISTER PARA EL V. MOLAR DE EXCESO..... | 42 |
| TABLA 5. PARÁMETROS DE AJUSTE EMPÍRICO ECUACIÓN DE LAS CURVAS DE TENSIÓN DE EQUILIBRIO DE LOS SISTEMAS BINARIOS EN ESTUDIO A 1 ATM DE AR Y 363,15 K. | 46 |

NOMENCLATURA

Caracteres Alfabéticos

| | |
|---------------|--|
| B | : Parámetro de forma de gota |
| C | : Concentración |
| d_e | : Diámetro ecuatorial de la gota |
| d_s | : Diámetro horizontal de la gota |
| $f(d_e, d_s)$ | : Función dependiente de la silueta de la gota |
| g_c | : Constante local gravitacional |
| k | : Curva de la circunferencia |
| K | : Constante de oscilación |
| m | : Masa |
| M | : Masa total |
| Mm_i | : Peso molecular de la especie i |
| P | : Presión absoluta |
| R | : Radio de la gota |
| s | : Arco desde el ápice de la gota hasta el punto P |
| T | : Temperatura absoluta |
| V | : Volumen |
| v^E | : Volumen molar de exceso |
| x_i, x_j | : Fracción molar del componente i y j |
| X | : Distancia en el eje X desde $x=0$ hasta el punto P |
| Z | : Distancia en el eje Z desde $x=0$ hasta el punto P |

Símbolos Griegos

| | |
|----------|-------------------------------------|
| α | : Constante de capilaridad |
| γ | : Tensión superficial o interfacial |
| μ | : Potencial químico |
| θ | : Angulo de contacto |
| ρ | : Densidad másica |
| σ | : Desviación estándar |
| Ω | : Frecuencia de oscilación |

1. INTRODUCCIÓN

El uso sostenible de los recursos naturales e inocuidad de los procesos químicos, en la actualidad ha sido un tema de interés por la comunidad científica. Debido a que los procesos de transformaciones químicas empleados por la industria actualmente, son de altos costos energéticos, recursos naturales y de impactos negativos tanto para la salud humana como el medioambiente. Es por ello que actualmente existen investigaciones centradas en estudiar nuevas formas para la obtención de productos *commodities*, mediante los cuales sean capaces de reducir los impactos generados por su producción. En la industria química los procesos más utilizados son de transformaciones de materias primas para la fabricación de productos de valor agregado, por lo general estos están basados en reacciones orgánicas y técnicas de separación, mediante el uso de solventes tóxicos. Es por ello que algunas organizaciones internacionales se han enfocado en el estudio, desarrollo y aplicación de nuevos solventes de menor toxicidad (Castillo, 2015), como los líquidos iónicos (ILs). Los ILs generalmente están formados por un catión orgánico y un anión inorgánico poliatómico, esta cualidad hace que puedan generarse un gran número de opciones de disolventes (Ohno, 2005; Armand et al., 2009). Es por ello que existe un gran interés de los usos de los líquidos iónicos tales como, la catálisis (hidrogenación, oxidación otros), debido a sus propiedades (Welton, 2014; Wasserschied et al., 2005) (Presión de vapor despreciable a condiciones de ambiente y son potencialmente reutilizables; excelentes solventes, para compuestos orgánicos, inorgánicos; alta polaridad e inmiscibilidad por estar configurados por iones débilmente coordinados; ser alternativa polar y no-acuosa para reacciones bifásicas y estar diseñados para adecuarse a los diferentes procesos). Por otra parte, se ha demostrado una aplicación directa en procesos como: Friedel-Crafts, oxidación, reducción, polimerización, sulfonación, pulpaje de celulosa, entre otras (Tundo et al., 2007). Es en esta última donde los ILs tienen grandes posibilidades de ser sustitutos en la eliminación parcial o total del impacto ambiental generado por los procesos convencionales (Rogers & Seddon, 2003). Las propiedades fisicoquímicas de los ILs principalmente en el proceso de pulpaje de la celulosa son relevantes, debido a que es una oportunidad vigente para avanzar hacia una producción responsable y sostenible de materiales de valor agregado. Esta línea de investigación esta principalmente orientada a establecer el efecto de maximizar las propiedades de la disolución de la celulosa por algún

disolvente verde + agua. Por tanto, es necesario profundizar en la exploración de la relación entre las propiedades fisicoquímicas y la estructura molecular de los ILs (Hiroyuki et al.,2006). Además, de ser necesario comprender cómo las interacciones moleculares entre los iones de los ILs son capaces de afectar sus propiedades fisicoquímicas (Darabi et al.,2020; Plechkova & Seddon, 2008; Seddon, 1997). Por lo cual, el presente trabajo tuvo como objetivo estudiar tres propiedades termofísicas (densidad, tensión interfacial y ángulo de contacto) para los sistemas compuestos por Emim Cl, Bmim Cl, Emim Ac y Bmim Ac, en disoluciones acuosas a 363,15 K con el fin de extender el conocimiento de cómo estos disolventes pueden cambiar sus características en condiciones de equilibrio bifásico (tensión superficial de las mezclas de IL+ agua y argón) y equilibrio trifásico (ángulo de contacto de las mezclas de IL+ agua sobre films de nanocelulosa con presencia de argón). Y cómo estos pueden contribuir en un eventual escalamiento para un nuevo proceso de disolución de celulosa. Para ello, en primer lugar, se procedió a partir de los líquidos iónicos puros, a realizar mediciones de densidad para obtener una prueba de control para continuar con la evaluación del efecto agua en las soluciones de los diferentes ILs, posteriormente se procedió a analizar y modelar los comportamientos de las mezclas mediante la ecuación de Redlich -Kister. En segundo, se realizaron las mediciones de tensión superficial mediante la técnica de gota colgante, en donde se evaluó el comportamiento dinámico de los líquidos iónicos puros como también para soluciones preparadas al 5 y 10 % p/p, y cómo esta cambia en función del tiempo y puede ser modelada a una función exponencial decreciente de parámetros empíricos. En último lugar se evaluó el ángulo de contacto, con el fin de establecer la afinidad de los cationes (etil, butil) y aniones (cloruro, acetato) y efecto del agua, sobre la superficies de nanocelulosa en presencia de argón.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Mundialmente existe una gran preocupación por encontrar nuevas alternativas de sustentabilidad, eficiencia energética y consumo razonable de los recursos hídricos. Es por lo anterior, que desde la Unión Europea (EU), se han impulsado programas enfocados en proyectar economías bajas en emisiones de carbono, con ahorro energético y de sostenibilidad de recursos naturales (Comisión Europea, 2018).

En la actualidad, las industrias dedicadas a la producción a gran escala de materiales, presentan una gran fuente de oportunidades, debido al uso prolongado de procesos no sostenibles en el tiempo, en particular los que tienen como materia prima recursos forestales, como las industrias de celulosa, las cuales son una potencial fuente de posibles innovaciones radicales (Ministry of Economic Affairs and Employment of Finland Wood-Based Bioeconomy Solving Global Challenges, 2017); lo anterior debido a que para efectuar la obtención de la celulosa, se requiere de una etapa química denominada deslignificación, la cual es una actividad clave del proceso; ésta se logra mediante una combinación de presión, temperatura, adición de agua (60 m³/t), sulfuro de sodio (25% bms), alcaliactivos (20%bms), entre otros reactivos químicos (Franco, 2005) los cuales no sólo son tóxicos, además el proceso de separación de las fibras de celulosa tiene altos costos energéticos (Man *et al.*, 2011). Por otra parte, el pulpaje y el blanqueamiento de la celulosa, son uno de los procesos que utilizan mayores volúmenes de reactivos y agua, los cuales luego de ser utilizados, son retornados como efluente de alta carga contaminante que dependerá de la composición del proceso productivo. Estos efluentes (RILes) no solo causan daño al entorno natural, vida silvestre y calidad del recurso hídrico, también limita y disminuye las posibilidades de venta de los productos obtenidos al extranjero por los actuales tratados internacionales, generando grandes pérdidas referidas a la obtención de mejores precios (Esty, 2001). A pesar que las industrias mundialmente han intentado utilizar medidas paliativas como el reúso controlado de sus RILes (Veliz *et al.*, 2009) en la búsqueda de reducir sus impactos generadores esto no ha sido suficiente, debido a que las aguas vertidas son de alta carga másica de nitrógeno, fósforo y potasio, principales responsables de la eutrofización de las fuentes de agua dulces (Carrasco, 2015).

Es por lo anterior, que cobra fuerza la idea de estudiar opciones para los procesos de transformaciones químicas como la deslignificación y separación, con la clara idea de desarrollar y estudiar nuevas

sustancias/procesos que permitan preservar la eficiencia de ellos, pero de igual forma resguardando los recursos naturales disponibles. En este contexto, aparecen los ILs, los cuales forman parte de la nueva generación de solventes verdes, capaces de disolver, modificar e hidrolizar la celulosa para la producción de suspensiones, películas, nano papeles, entre otros. Estos líquidos exhiben propiedades únicas que fomentarían la eficiencia y eficacia de un eventual proceso a escala industrial (Zhang *et al.*,2017; Swatloski, Spear,Holbrey & Rogers,2002) ya que, al ser disolventes por diseño, se logran adecuar sus propiedades fisicoquímicas, según las prestaciones que sean requeridas. Especialmente se presta atención a los basados en cationes de imidazolio, debido a que ciertas configuraciones con cationes y aniones tipo H-aceptor; como acetato, cloruro y bromuro, hacen que estos presenten unas excelentes propiedades de solvatación para la disolución de la celulosa (Sheldon,2006).

En consecuencia, de lo expuesto anteriormente, una de las líneas del proyecto DIUBB 192212 2/R, se centra en el estudio del cambio de las propiedades intensivas de los ILs, en particular, las referidas a los fenómenos de interfase entre la celulosa y la presencia de agua; buscando con ello, cimentar el desarrollo de la aplicabilidad de nuevas técnicas, para la obtención de materiales celulósicos centrados en la disminución de: la energía usada en el proceso, reducción de recursos hídricos, y el desuso de ciertas sustancias tóxicas. Por lo cual, se decide evaluar la contribución de los cationes y aniones de diferentes líquidos iónicos basados en Imidazolio, con el fin de estudiar y analizar algunas propiedades relevantes en el escalamiento del proceso de obtención de celulosa como; densidad de mezclas, tensión superficial de los sistemas y ángulo de contacto entre las soluciones formadas por líquidos iónicos/agua y la celulosa a una temperatura toda vez que no se observan muchos estudios para estas condiciones y sistemas aquí propuestos.

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1. Pulpaje y obtención de Celulosa

Celulosa

La celulosa es la sustancia natural más importante producida por los organismos vivos. Se puede estimar que su masa en la biosfera alcanza las $26,5 \times 10^{10}$ toneladas (Fengel y Wegener, 1984). A su vez es el principal componente de la madera, comprende entre 40- 45% de la materia seca de plantas leñosas y se ubica predominantemente en la pared secundaria (Sjöström, 1993).

Pulpaje

El Pulpaje es el proceso por medio de cual se desarrolla la producción de pulpa de la madera, es decir, es un proceso mediante el cual se separan las fibras de la madera (celulosa y hemicelulosas) de otros componentes no deseados como la lignina y los extraíbles; el pulpaje químico comprende varias formas de procesos, desde el fuertemente alcalino o *Kraft*, hasta el fuertemente ácido. Industrialmente se usan principalmente solventes inorgánicos y reactivos en soluciones acuosas a elevadas temperaturas y presiones (Gullichsen, 2000).

3.1.1 Pulpaje y obtención de Celulosa en el mundo

En el mundo existen diferentes métodos de extracción de pulpa, siendo el más utilizado y predominante en el mercado a nivel mundial el proceso químico llamado *Kraft*. El objetivo del proceso de pulpaje químico es la liberación de la fibra desde una matriz de madera a través de la deslignificación de astillas, esta liberación se logra luego de una combinación entre presión, temperatura y reactivos químicos, sobre la madera, que varían según el método de pulpaje utilizado; lo cual es discutido y analizado en los diferentes estudios que respecto de este tema se realizan, ya que los métodos más aplicados en los vertidos de plantas de celulosa están fuertemente vinculados con concentraciones de cloro, con propiedades y toxicidad similares que presentan graves efectos sobre la salud y el ambiente.

“La producción mundial de pulpa química blanqueada ha aumentado en los últimos 15 años de 56 millones a cerca de 90 millones de toneladas. Según cifras del año 2002, aproximadamente el 20% de la producción mundial de celulosa es blanqueada químicamente con el tradicional cloro gas y alrededor del 75% es blanqueado con dióxido de cloro en el proceso ECF, mientras que apenas poco más de 5% es blanqueado por el proceso TCF”.¹

La generación de crear conciencia ecológica a nivel mundial, ha llevado a que se estudien diferentes procesos de obtención de productos de la materia prima a través de métodos más amigables con el medio ambiente, y es en este punto para el caso específico del pulpaje y celulosa en donde aparecen los líquidos iónicos. La virtud de esta tecnología, se encuentra en la capacidad de establecer reacciones específicas, ahorrar energía, entregar procesos más inocuos al medioambiente y en constituir una solución cuando la química tradicional es objetable.

En la producción de la pulpa y el papel en el mundo tenemos que países como en Asia, África y Sudamérica, cultivan las bambusáceas, al igual que en los países asiáticos, principalmente India, Bangladesh y China. En Brasil se utilizan puras o en mezclas con fibras cortas o largas provenientes de especies maderables. En Chile, sin embargo, la obtención de celulosa industrial se basa actualmente en tres especies maderables: *Pinus radiata*, *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens* (Mariani & Torres,2004).

Por lo anterior se extrae que la producción de la celulosa en el mundo principalmente se desprende el proceso de sulfato o *Kraft*, logrando delignificaciones más útiles en procesos aplicados a bambusáceas, de la India (*Bambusa arundinacea*, *Dendrocalamus strictus*, *Ochlandra travancorica*), las condiciones se mueven en rangos de álcali activo: 20-22% (ox), sulfidez: 20-25%, temperatura: 115-170°C, ciclos de cocción de 2,0 a 2,5 horas y razón licor-madera de 1:4, como lo indican Rao *et al.*, 1978 y Casey,1990.

3.1.2. Pulpaje y obtención de Celulosa en Chile

La producción de madera pulpable creció 26,8 % desde 1996 a 2006, diez países producen el 74% del total mundial. USA es el mayor productor de madera pulpable, produciendo un 28% del total mundial en el año 2009 (CORMA, 2005).

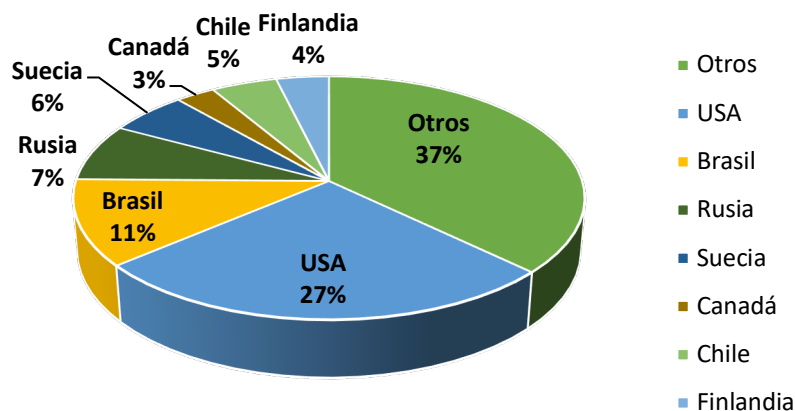


Figura 1. Producción de madera pulpable por país. Fuente: FAO 2010.

En Chile, la obtención de celulosa industrial se basa actualmente como ya se había mencionado antes en tres especies maderables: *Pinus radiata*, *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens* (Mariani & Torres, 2004); no obstante en los últimos años se ha incrementado la producción de celulosa de fibra corta, debido fundamentalmente al rápido crecimiento que presenta el eucalipto, que corresponde a la mitad del tiempo en que el pino alcanza la madurez para producir 1 tonelada de celulosa de fibra larga se requieren 5 a 6 metros cúbicos de pino radiata y para producir 1 tonelada de celulosa de fibra corta, se requieren 3 a 4 metros cúbicos de eucalipto (CORMA, 2005).

Un prolífico acceso a los mercados internacionales, pasa actualmente por cumplir exigencias medioambientales, las industrias de celulosa firman el primer acuerdo nacional de producción limpia suscrito en Chile, en mayo de 1999, donde incorporan a su gestión ambiental mejorar la calidad de los residuos, utilizando tecnologías de tratamiento para los RILes (Rivera, 2012).

3.2 Líquidos iónicos

El término "líquido iónico" (*ionic liquid*) se entiende como sinónimo de sal fundida (*molten salt*) y empezó a ser popular su término luego de empezar a ser utilizados en las sales fundidas a bajas temperaturas (*room Temperature ionic liquids, RTILs*) de manera indicativa, un compuesto suele denominarse sal fundida cuando la temperatura de fusión está por encima de 100°C mientras que un líquido iónico funde a temperaturas inferiores (Marcilla & Mecerreyes, 2009).

Se encuentra que dentro de los procesos amigables con el medio ambiente basados en el reemplazo de disolventes orgánicos en el proceso de extracción líquido- líquido. Así, los datos presentados por Rogers, R. D., & Seddon, K. (2003) reflejan que los coeficientes de distribución para diferentes tipos de solutos en el sistema líquido iónico [BMIM][PF₆]-agua siendo estos ideales en la práctica para el sistema clásico 1-octanol-agua (Rogers & Seddon, 2002). Por otro lado, cuando los líquidos iónicos son de gran relevancia en las interacciones iónicas se debe a la atracción que existe entre los solventes orgánicos y los convencionales (puentes de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo y de Van der Waals) y la repulsión de las partículas con cargas electrostáticas (Han & Row, 2010), se puede decir entonces que la densidad del líquido iónico disminuye con la longitud de la cadena de alquilo en el catión imidazolio y para un catión dado, la densidad suele aumentar con la masa molecular de los aniones. Con respecto a la estabilidad térmica del líquido iónico, esta aumenta con el tamaño del anión y en el caso de la capacidad calorífica, esta aumenta con la temperatura y con el número de átomos que componen al líquido iónico (Kong, 2009).

Muchos de los líquidos iónicos son higroscópicos y se ha observado que la presencia de agua, aún en trazas, modifica considerablemente la magnitud de la densidad, viscosidad, difusividad y conductividad electrolítica del compuesto. Un efecto contrario sucede con especies sin carga como el CO₂, CH₄, Ar, H₂ y N₂ que tienden a disminuir la viscosidad y densidad de las mezclas con líquidos iónicos (Yee *et al.*, 2013).

3.2.1. Composición de los líquidos iónicos

Como ya se ha comentado, los diferentes ILs están formados por un catión orgánico y un anión (Figura 2), este último puede ser inorgánico u orgánico. Los cuales dependiente de la su conformación que puede ser por iones muy asimétricos y de gran tamaño, las fuerzas de atracción catión-anión

puede ser más débil, a diferencia de las sales tradicionales. En los ILs tienen gran importancia las fuerzas débiles, enlaces de hidrógeno y fuerzas de van der Waals.

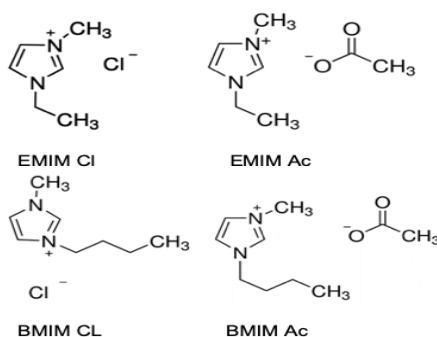


Figura 2. Estructura molecular de los 4 líquidos iónicos, con estructura central de Imidazolio. Fuente: Elaboración Propia.

Al disponer de un gran número de aniones y de cationes para diseñar los líquidos iónicos, estos pueden formar un gran número de estos compuestos, con propiedades muy distintas, los cuales pueden ser usados en aplicaciones concretas, debido a la gran cantidad que existe y a la facilidad con la que pueden ser creados, no existe una clasificación oficial de ILs.

3.2.2 Cationes

La mayor parte de los cationes tienen naturaleza aromática con átomos de nitrógeno en el anillo.

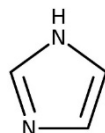


Figura 3. Estructura molecular del catión de imidazolio. Fuente: Sigma-Aldrich 2019.

Los ILs más comunes son los derivados de cationes tipo *alquilimidazolio*, *alquilamonio*, *alquilfosfonio*, *N-alquilpiridinio* o *N,N-dialquilpirrolidinio*. Los cationes de tipo *imidazolio* (Figura 3) son los más estudiados. Entre los cationes más comunes destacan: *1-butil-3-metilimidazolio*, *1-etil-3-metilimidazolio*. Este tipo de cationes tienen una estructura electrónica con propiedades únicas en su anillo aromático, podría describirse como una configuración de cuatro electrones (Chapman *et al.*, 1990), deslocalizados en 3 centros a lo largo del grupo N-C-N, un doble enlace entre los carbonos 4 y 5, en el lado opuesto del anillo.

El análisis cristalográfico sugiere que este tipo de contactos débiles son las interacciones principales en estos compuestos. En los últimos tiempos ha aumentado de forma considerable el interés en nuevos tipos de cationes, derivados de productos naturales y cationes con cadenas funcionalizadas, que pueden hacer variar significativamente las propiedades de los ILs. Así pueden ser utilizados en aplicaciones concretas.

3.2.3 Aniones

Durante años, los ILs más utilizados y estudiados fueron aquellos basados en los siguientes aniones: Hexafluorofosfato, Tetrafluoroborato, Trifluoroacetato, Trifluorosulfonato o triflato, Hexafluoroantimoniato. Dichos aniones eran los más sencillos de preparar y purificar. Sin embargo, el uso de este tipo de aniones puede ser muy problemático en ciertas condiciones, en presencia de agua pueden hidrolizarse liberando ácidos tóxicos y corrosivos como el ácido clorhídrico (HCl) o el ácido fluorhídrico (HF). Por lo cual se ha optado por usar iones más inocuos como el acetato y cloruro.

3.3 Alternativas para la obtención de Celulosa

El uso de la celulosa al ser tan amplio, proporciona una gran demanda del mismo en la sociedad, haciendo que la búsqueda de nuevas opciones de obtener celulosa a partir de residuos aumente junto con el auge de las nuevas tecnologías, donde se propende por el desarrollo con bases más ecológicas y amigables con el medio ambiente, nos encontramos con el auge actual que tiene la obtención de biocombustibles como el bioetanol a partir de biomasa lignocelulósica, alternativa que se viene desarrollando a partir del pretratamiento de los materiales con líquidos iónicos para facilitar la destrucción de la celulosa y favorecer la digestión enzimática. Es de esta forma entonces como la presencia de lignina en la estructura de la biomasa ocasiona que se requiera de un pretratamiento que logre removerla para hidrolizar la hemicelulosa a azúcares fermentables y reducir la cristalinidad de la celulosa, a modo de liberar y facilitar la hidrólisis de la glucosa (Joao *et al*, 2013). Hasta ahora, los cationes más eficaces en la disolución de lignocelulosa se basan en metilimidazolio y núcleos metilpiridinio, con alil-, etil-, butil- o cadenas laterales. En cuanto a los aniones, los más prometedores han sido el cloruro, el acetato y el formiato. Sin embargo, se han comenzado a estudiar los líquidos iónicos proticos aquellos que poseen un protón aceptor que permite hidrolizar y disolver la biomasa lignocelulósica (Joao *et al*, 2013).

Como se ha venido mencionando, la ecología industrial, la eco eficiencia y la química verde, han tomado gran relevancia en la obtención, mejoramiento y desarrollo en la obtención de materias

primas, que permitan reservar los recursos naturales, y a la vez hacerlos más eficientes en la construcción de productos que obedezcan a las necesidades actuales de la sociedad, en este caso la celulosa posee características importantes como la insolubilidad en agua al igual que en solventes orgánicos convencionales, por lo que se han buscado alternativas en tipos de solventes tales como los líquidos iónicos para disolver y manejar este polímero (Vanoye *et al.*, 2009).

No obstante, tenemos que muchos de estos procesos se basan en la selección de los líquidos iónicos de acuerdo a las diferentes condiciones de aplicación a las que se va someter la sustancia, a partir de sus propiedades químicas y físicas las cuales están acordes a la naturaleza del tipo del catión y del anión, por lo que esta característica permite generar una elección según la necesidad de aplicación. A diferencia de las sales tradicionales en los líquidos iónicos el catión y el anión presentan tamaños y simetrías muy diferentes. Debido a esto, como son sustancias formada a partir de iones de gran tamaño y asimétricos, las fuerzas de atracción catión –anión son muy débiles respecto a las fuerzas que realizan intervención en las sales iónicas convencionales llamadas también sales fundidas. Es importante aclarar que, el potencial de los materiales provenientes de la celulosa no ha sido explotados en su totalidad, debido a que no pueden ser disueltos en solventes convencionales a causa de su estructura supramolecular, es por ello que no todos los líquidos iónicos son capaces de disolver la celulosa (Ramírez *et al.*, 2013).

En procesos prácticos, la disolución de la celulosa depende de una buena agitación, así como la temperatura, tamaño de las partículas, tiempo de disolución, grado de polimerización y cristalinidad, evitando la formación de aglomerados al momento de adicionar la muestra, con el fin de no prolongar el tiempo de reacción (Rosa, 2015).

3.3.1 Solventes verdes (ILs)

Los solventes verdes en la actualidad son bastante usados gracias a su buena solubilidad (para un rango amplio de compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos y también gases), estabilidad térmica, no volatilidad y no inflamabilidad en condiciones de operación diversas, característica que los convierte en los sucesores perfectos para los solventes orgánicos comunes. Los líquidos iónicos utilizados como medio de reacción son más selectivos, convirtiendo estos últimos en los más adecuados ya que poseen un rendimiento de reacción más alto y pueden ser reutilizados, maximizando de esta forma ventajas frente a otros; tal característica los lleva a ser catalogados dentro de los solventes verdes.

Los ILs más comunes, como [bmim][BF₄] y [bmim][PF₆], muestran una biodegradabilidad mínima. Sin embargo, se ha confirmado que la presencia de un enlace éster en la cadena alquilo aumenta la biodegradabilidad, igual que el anión alquil sulfato, en especial el octilo. La degradación observada es consistente con el ataque a la parte de la molécula que proviene de un alcohol, además de que el ión octilsulfato es muy biodegradable. El anillo imidazol es resistente al ataque biológico debido a la sustitución de ambos átomos de nitrógeno del anillo (Morrissey *et al.*, 2009; Ardan *et al.*, 2009).

Lo anterior demuestra la versatilidad de estos solventes verdes, toda vez que basta solo con variar los cationes y aniones de su estructura química, generando un impacto ambiental que ha impulsado el estudio ya que aún algunos autores discuten sobre la categoría de los ILs como solventes verdes. Aunque no presentan riesgo a la calidad del aire, su impacto en agua y suelo sí es una preocupación mientras no se tengan datos de su ecotoxicidad y capacidad de biodegradación (Ranke *et al.*, 2007).

Docherty y Kulpa (2005) y Ranke *et al.* (2007) han obtenido datos sobre la degradación biótica y abiótica, la bioacumulación y la actividad biológica sin embargo, no permite aún una conclusión respecto a su toxicidad y ecotoxicidad de los solventes verdes ILs, Sin embargo, se sabe que la toxicidad aumenta con la longitud de la cadena alquilo unida a los ILs basados en anillos imidazolio y piridinio, lo que se puede explicarse por su carácter lipofílico creciente y su posibilidad de provocar la disrupción de la membrana celular (necrosis polar) por lo tanto, los ILs deben ser recuperados a partir del hidrolizado de manera eficiente mediante el uso de una tecnología de separación rentable. Los cálculos preliminares indican que al menos el 98% del IL utilizado en estos procesos debe ser recuperado para que el proceso económicamente viable (Binder, 2010).

3.3.2. Pulpaje

Este proceso combina buena calidad con bajo costo. Pueden usarse tanto maderas blandas como duras (pinos o eucaliptos). La pulpa obtenida hasta aquí es de gran resistencia debido a la calidad y longitud de sus fibras, pero aún es oscura, aunque puede usarse así para la fabricación de cartón en cuanto a la soda cáustica utilizada en el proceso se la obtiene por lo general mediante el método llamado caustificación, a partir de soda y Solvay (carbonato de sodio).

Pero también se la puede obtener por electrólisis a partir de una salmuera (solución acuosa de sal común, cloruro de sodio), este segundo método permite obtener en la misma planta el cloro, elemento controversial que se emplea en el blanqueo posterior de la pasta.

Las industrias que producen pulpa *Kraft* ocupan dos métodos de cocción: uno de digestión discontinua (*batch* o vaciado) en que se carga el digestor para realizar la deslignificación y luego se vacía para volver a repetir el proceso, y otro en que el proceso es continuo. La primera forma de trabajo es un 20% menos eficiente respecto al uso de la energía y reactivos, pero es más flexible con la materia prima (debido a que se pueden cambiar las condiciones en cada carga). Actualmente se ha mejorado el proceso de vaciado y se identifican tres subtipos: el de desplazamiento rápido de calor, el *súperbatch*, y el *enerbatch* (Uusitalo & Svedman, 1999). En el caso de los digestores continuos se observan 4 subtipos: el simple hidráulico, el simple de fase vapor/licor, el doble de fase vapor/licor y el doble hidráulico (Marcoccia *et al.*, 2000). Todos apuntan a optimizar la utilización de la energía y los reactivos y a producir pulpa de mejores calidad.

3.4 Determinación de propiedades para escalamiento de procesos con líquidos iónico

3.4.1. Densidad y determinación del volumen molar de exceso (Ecuación R-K)

Para originar nuevos procesos en base de reactivos como los líquidos iónicos, se hace necesario predecir y comprender su comportamiento. Debido a que para implementar esta tecnología en la industria, se vuelve imprescindible el conocimiento cabal de los cambios de las propiedades termofísicas a diferentes condiciones de estas sustancias (densidad, viscosidad, conductividad térmica y capacidad calorífica) (João *et al.*, 2009), esto debido a que tienen una gran influencia en el diseño de procesos fisicoquímicos según muestran los resultados obtenidos por Reyes *et al.*, 2013, donde muestran que la incertidumbre en estos datos obtenidos puede hacer que el proceso funcione incorrectamente, derivando comúnmente en sobre dimensionamiento o simplemente imposibilidad de llevar a cabo el proceso por limitaciones termodinámicas. Por esta razón, tomo relevancia la obtención de valores adecuados para las propiedades, empleando metodologías que eviten los errores e incongruencias y de estandarización para los IL (Reyes, 2012).

La densidad es una de las propiedades más determinantes en todos los estudios de propiedades de ILs. Toda vez que, comúnmente se determina por métodos gravimétricos en los cuales se emplea una balanza, un picnómetro o una pipeta graduada; estas metodologías se han demostrado inapropiadas debido a la imposibilidad de controlar múltiples parámetros como la: temperatura, humedad, presión, y demás condiciones intrínsecas de cuidado para algunos de los líquidos iónicos que muestran sensibilidad (Jiqin *et al.*, 2007; Tong *et al.*, 2007; Jacquemin *et al.*, 2006),

Un estudio realizado para densidades de líquidos iónicos mediante un densímetro Anton Paar y un reómetro con los cuales se estudió el efecto de la temperatura, impurezas, la naturaleza del anión y de la cadena alquílica sobre la densidad y viscosidad de líquidos iónicos derivados del catión imidazolio. La densidad medida por el densímetro fue obtenida mediante el método de tubo U oscilatorio, el cual varía con cierta frecuencia cuando este se llena del líquido formando una relación de a mayor masa menor frecuencia medida, con lo cual se puede relacionar y convertir en densidad la frecuencia de las oscilaciones del sistema está dado por:

$$\Omega = \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (1)$$

Donde K es una constante y m la masa del sistema asumiendo que la muestra contenida en el tubo oscilante es constante la frecuencia de oscilación puede relacionarse directamente con la densidad de la muestra partiendo por la ecuación del periodo de la oscilación, T:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{\rho V + m}{K}} \quad (2)$$

Elevando al cuadrado la ecuación anterior:

$$T^2 = \frac{4\pi^2 V}{K} \rho + \frac{4\pi^2 V}{K} \rho \quad (3)$$

$$= G\rho + H \quad (4)$$

Donde ρ es la densidad de la muestra del líquido introducido al tubo de U, Ω es la frecuencia propia de oscilación del tubo, V el volumen interior del tubo por lo tanto se puede expresar la densidad como (Cumicheo, 2014):

$$\rho = \frac{T^2 - H}{G} \quad (5)$$

Las constantes H y G, se obtienen de la calibración con dos puntos de densidad a la misma temperatura este estudio reveló un decrecimiento de la densidad con el incremento de la cadena alquílica en el catión, reducción de volumen del anión y aumento de la temperatura; aunque el efecto de esta última variable es mayor para la viscosidad con respecto a las mezclas binarias de ILs con otros fluidos, cobran relevancia debido a las múltiples aplicaciones que se han logrado establecer,

como en: celdas electroquímicas, equipos químicos (baterías) en donde se optimizan las propiedades termodinámicas y de transporte algunos fluidos en beneficio de la aplicación. No obstante, el uso de las mezclas permite modificar y controlar sus propiedades para la adaptación de una situación dada, por ejemplo, si se requiere un líquido iónico con comportamiento hidrofílico, la adición de agua sería conveniente para recrear este tipo de ambiente (Abareshi *et al.*, 2009; Ge *et al.*, 2008). No obstante, dicha situación obliga a realizar el estudio complementario de las propiedades volumétricas de mezclado de ILs, debido a que estos compuestos de manera individual no suelen mostrar simultáneamente capacidades de extracción y selectividades superiores a las de los disolventes orgánicos convencionales (Smirnova *et al.*, 2004; Ventura *et al.*, 2009). Por lo cual para evaluar el comportamiento puede ser modelado por las ecuaciones de Redlich-Kister (Figura 4), las que proporcionan un método conveniente de representación de los coeficientes de actividad de la fase líquida, y adicionalmente una clasificación de los diferentes tipos de disoluciones líquidas. Las ecuaciones 7, 8 y 9) se aplican a datos isotérmicos, pero con frecuencia se aplican a datos isobáricos, siempre y cuando la temperatura no cambie mucho con la composición.

$$G^E = x_1x_2[A + B(x_1 - x_2) + (x_1 - x_2)^2 + \dots]$$

$$RT \ln \gamma_1 = a^{(1)}x_2^2 + b^{(1)}x_2^3 + c^{(1)}x_2^4 + d^{(1)}x_2^5 \dots$$

$$RT \ln \gamma_2 = a^{(2)}x_2^2 + b^{(2)}x_2^3 + c^{(2)}x_2^4 + d^{(2)}x_2^5 \dots$$

$$a^{(1)} = A + 3B + 5C + 7D ; b^{(1)} = -4(B + 4C + 9D) ; c^{(1)} = 12(C + 5D) ; d^{(1)} = 32D$$

$$a^{(2)} = A - 3B - 5C - 7D ; b^{(2)} = 4(B - 4C + 9D) ; c^{(2)} = 12(C - 5D) ; d^{(2)} = 32D$$

A partir de las ecuaciones (2) y (3) podemos obtener:

$$RT \frac{\ln \gamma_1}{\ln \gamma_2} = A(x_2 - x_1) + B(6x_1x_2 - 1) + C(8x_1x_2 - 1) + D(x_1 - x_2)^2(10x_1x_2 - 1) + \dots \quad (9)$$

El número de parámetros requeridos en la ecuación (9) para representar los coeficientes de actividad de una mezcla binaria es una indicación de la complejidad aparente de la mezcla el desarrollo de Redlich-Kister proporciona una expresión algebraica flexible para representar la energía libre de Gibbs en exceso de una mezcla líquida. El término Ax_1x_2 genera una parábola; los términos impares (B,D, etc.) son asimétricos en x y ocasionan ondulación de la curva; los términos pares(C,E, etc.) son simétricos en x aplanando o afilando a la parábola, como se observa en la figura siguiente.

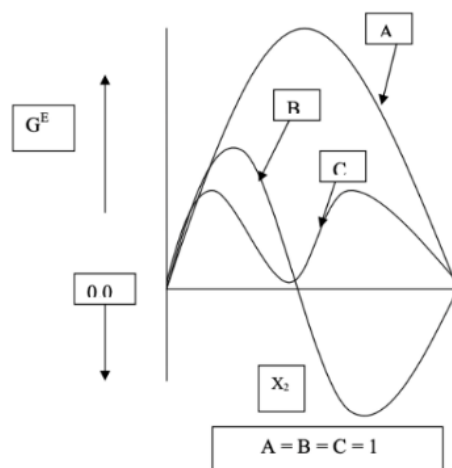


Figura 4. Diagrama energía de exceso de Gibbs, para mezclas binarias en función de la fracción molar.

3.4.2. Determinación de tensión interfacial de equilibrio (Ec. decreciente exponencial y difusividad)

Para medir la tensión interfacial de los sistemas de equilibrio L-G, generalmente son usados los tensiómetros. Los cuales dependiendo del principio físico que ocupen se pueden clasificar en: desprendimiento de objetos (Anillo de Du Noüy y placa de Wilhelmy), presión capilar (presión máxima de burbuja y crecimiento de gotas), fuerzas capilares y reconstrucción de imágenes de gotas o burbujas deformadas (gota Sésil, gota suspendida) (Drelich *et al.*, 2002). La selección de un tipo de tensiómetro, dependerá de la solubilidad, densidad de las fases participantes y condiciones de medición (temperatura y presión sometida). Para el caso de los líquidos iónicos y agua en presencia de argón, se escoge el método de la gota suspendida, debido a que el factor de solubilidad de líquido iónico en argón, es despreciable debido a la nula o baja presión de vapor que poseen (Leal *et al.*, 2007), lo cual permite aislar de mejor manera la propiedad de equilibrio medida. Sin embargo se sabe que, para los valores de tensión superficial, estos varían con la temperatura, dependiendo usualmente de la longitud de la cadena alquílica y de la naturaleza del anión principalmente. Para un catión fijo el líquido iónico con una cadena alquílica menor o con un anión de mayor tamaño presentará mayor tensión superficial, por lo que contra iones de los ILs pueden influenciar drásticamente el equilibrio binario al punto tal de eliminar puntos azeotrópicos y de modificar completamente la naturaleza del equilibrio (Orchillés *et al.*, 2007; Döker *et al.*, 2005; Jork *et al.*, 2004). Para modelar y obtener los valores de tensión superficial (Worthington, 1881; Worthington, 1885; Ferguson, 1992) describen

procedimientos centrados en la medición de longitudes en base al contorno de la gota colgante (Figura 5). En sus trabajos evaluaron la presión a lo largo de la interfase curva de una gota de colgando de un tubo de vidrio, en un ambiente controlado y cerrado. Esta metodología toma el nombre de pendant drop, la cual se centra en el análisis de la forma de la gota y se explica a través de las ecuaciones de Young Laplace (Ecuación 10). Los valores de la tensión interfacial γ , son obtenidas mediante la medición de la silueta de la gota y de las densidades de las fases líquidas y vapor con la siguiente ecuación:

$$\gamma = (\rho_L - \rho_V)g_c d_e^2 f(d_s, d_e)$$

Donde ρ_L es la densidad masica de la mezcla del liquido saturado en el gas, y ρ_V es la densidad másica del gas que satura al líquido (ambas densidades deben estar a las mismas condiciones de temperatura y presión) g_c es la constante de aceleración gravitacional, d_s , el diámetro horizontal, el cual se encuentra a una distancia d_e del ápice de la gota y finalmente $f(d_s, d_e)$, es una función de dependencia de la forma de la silueta de la gota cuyo valor es usado según valores indicadores en tablas como las propuestas en el trabajo de Andreas et al.,1937. Es importante destacar que si las densidades de ambas fases difieren en 0.01 gcm^{-3} , el método de gota colgante no sería apto para medir la tensión a las condiciones de ocurrencia de esta diferencia (McCaffery & Mungan,1970).

La ecuación 10, proviene de la aplicación de la ecuación de Laplace a una gota suspendida (Georgiadis,(2011); Georgiadis *et al.*, 2013):

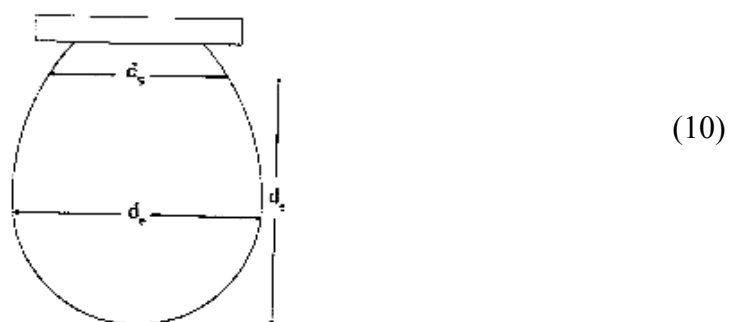


Figura 5. Método de gota colgante para DROPImage Software. Fuente: Cumicheo 2014. Tensión interfacial y densidades de mezclas de hidrocarburos con CO₂.

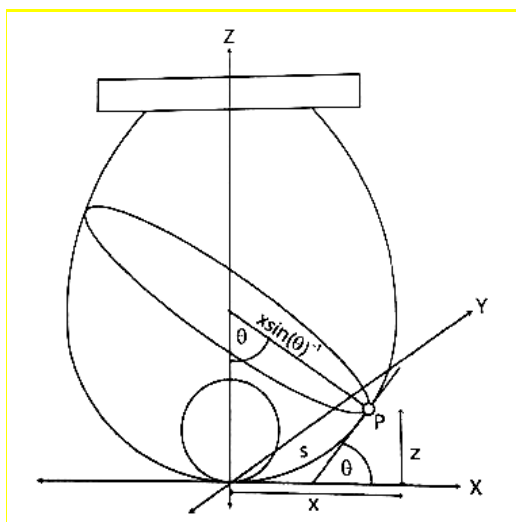


Figura 6. Representación geométrica del método de gota colgante. Fuente: Cumicheo 2014. Tensión interfacial y densidades de mezclas de hidrocarburos con CO₂.

El perfil de la gota, se relaciona con la tensión interfacial mediante la ecuación propuesta por Young-Laplace:

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (11)$$

Considerando la Figura 6, se tiene que a cualquier punto P en la superficie de la gota que se encuentra en solución con otro fluido, el cambio de presión en el ápice de ella se puede describir como:

$$\Delta p_{apice} = \Delta p_p + z g \Delta \rho \quad (12)$$

en donde Δp_p es el cambio de presión de las fases en el punto P, $\Delta \rho$ es la diferencia de densidades entre las dos fases y g la aceleración de gravedad. Para cada punto distribuido sobre la superficie de la gota se representa por el punto P, donde se trazan 2 circunferencias perpendiculares entre sí, y son tangentes al punto P. Lo mismo se aplica para el ápice, en donde también la curvatura es la misma en todas las direcciones producto de la simetría. Así sabiendo que la curvatura de una esfera de radio r es $1/r$, la curvatura total del ápice estaría dado por $2/r$ ($K = 1/r$). En el caso del punto P, la curvatura está dada por la suma de las curvaturas de las 2 circunferencias, siendo esta tangente con el punto P y el plano XZ, es decir k_{1P} estará dado por $\frac{d\theta}{ds}$ y la otra se conoce sabiendo previamente que el radio de dicha circunferencia es $x \sin^{-1} \theta$ (Cumicheo, 2014). En consideración de lo anterior, se tiene que el punto P la curvatura es:

$$k_{1P} + k_{2P} = \frac{d\theta}{ds} + \frac{\sin \theta}{x} \quad (13)$$

donde k_{1p} , es la curvatura de la circunferencia paralela al eje ZX mientras que k_{2p} es la curvatura de la de circunferencia perpendicular a la anterior. Según lo indicado anteriormente, es posible trabajar la ecuación 12, incluyendo los términos de curvatura y la ecuación de Laplace, obteniendo la siguiente ecuación:

$$2k_{apice}\gamma = \left(\frac{d\theta}{dS} + \frac{\sin \theta}{x}\right)\gamma + gz\Delta p \quad (14)$$

Dividiendo por la tensión superficial, se tiene que:

$$2k_{apice} = \left(\frac{d\theta}{dS} + \frac{\sin \theta}{x}\right) + \frac{gz\Delta p}{\gamma} \quad (15)$$

donde k_{apice} , es la curvatura de una circunferencia del ápice. Esta última relación es normalizada utilizando dos parámetros, α y β , conocidos y definidos como: constante de capilaridad y parámetro de forma de la gota respectivamente. Ambos parámetros están dados por:

$$\alpha = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta p g}} \quad \beta = \frac{1}{\alpha k_{apex}} \quad (16)$$

Al reemplazar y multiplicar por α se tiene que:

$$\frac{2}{B} = \alpha \frac{d\theta}{dS} + \alpha \frac{\sin \theta}{x} + \frac{z}{\alpha} \quad (17)$$

Introduciendo variables reducidas

$$X = \frac{x}{\alpha}, Z = \frac{z}{\alpha}, S = \frac{s}{\alpha} \quad (18)$$

Así, la ecuación 17 queda:

$$\frac{2}{B} = \frac{d\theta}{dS} + \frac{\sin \theta}{X} + Z \quad (19)$$

Cuyas condiciones de frontera son:

- Primera condición de frontera: Ubicación del ápice de la gota (20)
 $X=Z=S=\theta=0$

- Segunda condición de frontera: Curvatura del ápice de la gota igual en todas direcciones.

$$\frac{d\theta}{dS} = \frac{\sin \theta}{X} = \frac{1}{B} \quad (21)$$

Resolviendo el sistema y configurando los términos, la tensión interfacial tiene relación lineal con la variación de la densidad de las fases presentes según describe la siguiente expresión.

$$\gamma = \frac{\Delta\rho g}{(Bk_{apex})^2} \quad (22)$$

3.4.3. Ángulo de contacto para sistemas de nanocelulosa, ILs y Ar

El ángulo de contacto es una medición que comúnmente es utilizada para evaluar propiedades de superficies sólidas y su afinidad con algún fluido de interés. Generalmente se evalúa la mojabilidad o humectabilidad de las superficies, el cual es un fenómeno que proviene de la disposición de un líquido en un sólido a causa del contacto en la cual estos formarán una interfase con interacciones moleculares que se extenderá por la superficie del sólido (Zhao & Jiang, 2018). Esta propiedad es evaluada de diversas formas, como por ejemplo por batería de líquidos polares y apolares (Shi & Gardner, 2001) en donde se estudia la compatibilidad de la superficie y el tipo de fluidos usados, puesto que ellos generan diversos tipos de interacciones intermoleculares (sólido-líquido), lo que se verá reflejado en cambios de la humectabilidad con respecto a la superficie (De Meijer *et al.*, 2000).

Para el estudio del equilibrio trifásico S-L-G, mediante ángulo de contacto para líquidos iónicos como Emim Cl, Bmim Ac, Emim Ac, Bmim Cl y films de nanocelulosa, por ahora es bastante acotado. Los principales avances en esta área son los datos reportados por Nypelö en 2018, quien determinó que el ángulo de contacto para las fibras de nanocelulosa con agua era cero y además que el valor para la celulosa pura es 14°, cuyo valor es bastante inferior a los reportados en fibras celulósicas más complejas (23-65°) (Hodgson & Berg 1988). Este fenómeno de cambio de ángulo de contacto de las fibras con el agua, fue atribuido al incremento de la concentración de lignina en las fibras estudiadas, la cual provocaría una menor polaridad para aceptar iones debido al esqueleto aromático y a los grupos hidroxilo fenólicos (Yang & Pan 2015), mientras que la celulosa es abundante con grupos hidroxilo primarios y secundarios en el esqueleto del azúcar.

El ángulo de contacto puede ser medido mediante diversas técnicas, pero principalmente la que se utilizará será: la por gota sésil, la cual es regularmente usada por sobre la medición del ángulo de contacto dinámico, ya que facilita los cálculos de la energía superficial de un sólido (Zhao & Jiang,

2017). Cuando se deposita una gota de agua sobre la superficie de celulosa, esta forma un ángulo de contacto con la superficie, al mismo tiempo, el agua comienza a penetrar en el sólido, debido a la capilaridad, por lo que comienza a reducir el volumen total de la gota (Shi & Gardner, 2017). Estas variaciones son las que principalmente se estudian o modelan mediante la ecuación de Young (De Meijer *et al.*, 2000), que principalmente evalúa la influencia del líquido sobre una superficie sólida ideal, plana y homogénea.

Esta ecuación, caracteriza la interacción de afinidad competitiva de la superficie sólida, el líquido y el gas. Esta afinidad, se manifestará mediante el cambio de las tensiones interfasiales del sistema trifásico (Ecuación 23).

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (23)$$

Donde: θ_Y es el ángulo de contacto de Young sobre la superficie sólida y: γ_{sg} , γ_{sl} y γ_{lg} , son las tensiones interfaciales entre sólido-gas, sólido-líquido y líquido-gas, respectivamente (Figura 7). Cuando una superficie muestra un ángulo de contacto menor de 90° con agua o aceite, se considera hidrófila u oleófila, mientras que cuando el ángulo de contacto es mayor de 90° , se considera hidrófobo u oleófobo (Feng *et al.*, 2002; Tuteja *et al.*, 2008).

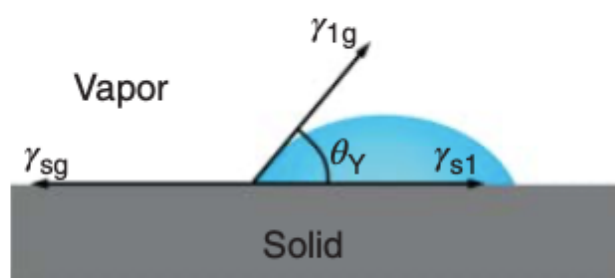


Figura 7. Diagrama de tensiones formadas en la medición del ángulo de contacto de un líquido en una superficie sólida en presencia de un gas (equilibrio trifásico). Fuente: Robin.H.(2017). Superhydrophobic and Superoleophobic Nanostructured Cellulose and Cellulose Composites.

Las mediciones de ángulo de contacto estático de mezclas, comúnmente están afectas a fenómenos como la difusión y de contra-difusión (Reyes *et al.*, 2013), estas ocurren cuando las dos fases fluidas

entran en contacto y estas comienzan el proceso difusivo que se acompaña con un decaimiento en la tensión superficial. Para el caso de las contra-difusión, esta comúnmente ocurrirá cuando uno de los fluidos sea parcial o totalmente insalubre en la fase gaseosa y la otra se encuentre cerca de su temperatura de ebullición. Se presume entonces que cuando la fase de gas satura la fase fluida, la tensión superficial se estabiliza correspondiendo dicho valor al valor de la tensión superficial en el equilibrio entre ambas fases (Reyes, 2013).

4. OBJETIVO(S) GENERAL(ES) Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS

4.1 Objetivo general

Estudiar la fenomenología de equilibrio interfásial de celulosa en diferentes líquidos iónicos en presencia de agua.

4.2 Objetivos específicos

- Evaluar el efecto de la contribución de los cationes y aniones anclados al Imidazolio en el equilibrio de fases formado por una superficie de nanocelulosa y las disoluciones de 4 líquidos iónicos en presencia de agua a 365,15 K.
- Analizar el comportamiento del equilibrio dinámico de fases formado a 363,15 K en una atmósfera de Ar, respecto a las diferentes mezclas de líquidos iónicos en presencia de agua.
- Estudiar la influencia del porcentaje p/p de agua en las soluciones de los 4 líquidos iónicos, en la densidad de bulto a la temperatura de proceso de disolución de celulosa con ILs de base de Imidazolio 365,15 K.

5. METODOLOGÍA

5.1 Materiales

5.1.1. Reactivos

Los líquidos iónicos (ILs) utilizados para las mediciones de densidad, tensión superficial y ángulo de contacto, fueron fabricados por el fabricante Sigma–Aldrich y adquiridos en MERCK. Los ILs que utilizamos fueron: Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio [EMIM]Cl (CAS 65039-09-0) , Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM]Cl (CAS 79917-90-1), Acetato de 1-etil-3-metilimidazolio [EMIM]Ac (CAS 143314-17-4), acetato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM]Ac (CAS 284049-75-8). En tanto al agua y el gas Argón con los cuales se realizaron las muestras y mediciones ,estos fueron obtenidos en MERK(Agua ultra purificada CAS 7732-18-5) y la empresa LINDE Chile (CAS 7440-37-1) que certifica una pureza de un 0,99995 fracción molar.

Tabla 1. Pureza del Argón empleado como atmosfera en las mediciones de estudio. Fuente: Elaboración propia.

| Impureza | Argón |
|-----------------------|----------------|
| | Impurezas /ppm |
| O₂ | < 2 |
| N₂ | < 5 |
| H₂O | < 3 |
| CH₄ | < 0.2 |
| CO₂ | < 0.3 |

5.1.2. Superficies utilizadas

Para el estudio del ángulo de contacto de esta memoria se utilizaron secciones de films de nanocelulosa provenientes de una muestra de CNF al 1,67% previamente pasada por microfluidización (6 pasadas a 2000 bar, Microfluidics M-110P™, USA). Cuya disolución fue doblemente filtrada con una primera capa de PVD hidrófilo, diámetro 142 mm, tamaño de poro 0.22 μm (Ref. GVWP14250) comprado en Merck Millipore © Finlandia y la segunda capa un filtro de Whatman ©, Schleicher & Schuell Rundfilter de 150 mm de diámetro (Ref.312612). Este film fue analizado mediante FTIR, donde se observaron picos de banda ancha alrededor de

3300cm^{-1} correspondientes a grupos $(OH)^{-1}$ que estiran vibraciones. Después del pico de banda ancha, es posible observar el pico a 2883cm^{-1} asignado a las vibraciones de enlace CH_2 . Todos los picos revelaron que la muestra exhibía espectros FTIR idénticos, en comparación con los espectros FTIR reportados en la literatura para muestras no tratadas (Wojdyr, F., 2010; Du, C et al., 2016).

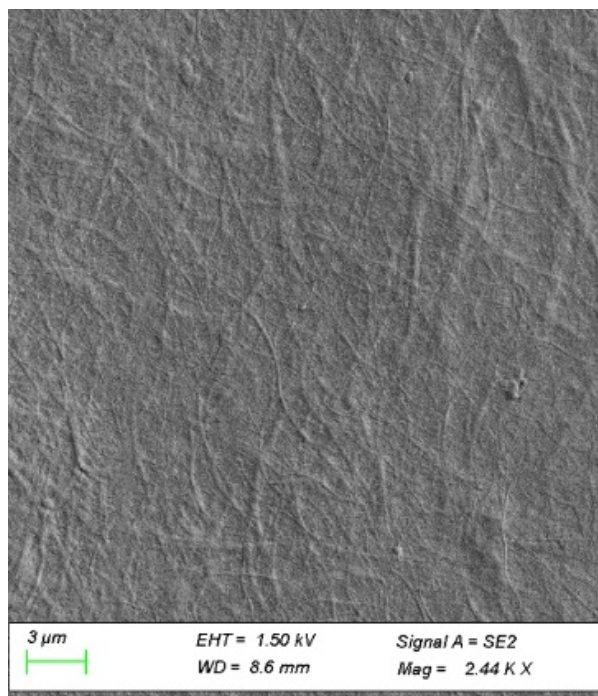


Figura 8. Microscopia SEM del Film de nanocelulosa (Espesor $37\ \mu\text{m}$; 2.44K X). Fuente: Captura realizada por Guillermo Reyes, 2018.

5.2 Acondicionamiento de ILs y Films de nanocelulosa

Los líquidos iónicos y los films de nanocelulosa son materiales higroscópicos lo cual hace necesario eliminar la humedad absorbida por ellos para evitar errores sistemáticos en las mediciones (Natagaima, 2018; Carreño, 2005; Huddleston, 2001). Por lo cual, se realizó el tratamiento dispuesto en la figura 1, el cual en primer lugar procede con realizar el secado de los 4 líquidos iónicos en estudio y las superficies de nanocelulosa fijadas en los porta muestras en un horno de secado al vacío MMM-Vacucell-VACC22 COMFORT a $363,15\text{ K}$ durante un periodo de 20 Hrs (Zavrel *et al.*, 2009; Da Costa *et al.*, 2013) con una presión de vacío de 1 Bar.



Figura 9. Esquema de tratamiento para Líquidos iónicos y Films de nanocelulosa Fuente: Elaboracion propia.

Posteriormente, se procedió con el almacenamiento de los líquidos iónicos en frascos de vidrio herméticos los cuales fueron dispuestos junto a las superficies de nanocelulosa en un desecador de vidrio en presencia de silica Gel, el cual fue sometido a un vacío parcial de 15 minutos para su conservación hasta realizar la toma de muestras para las mediciones (Figura 9).

5.3 Preparación Set de Muestras

Para la elaboración de las baterías de muestras, se realizó el cálculo en base a la contribución másica de cada liquido iónico y el agua para la obtención del 5 y 10% p/p de agua en mezcla total (Ecuación 24). Para ello se dispuso de una balanza analítica Mettler Toledo-ML204(Figura 10) y matraces aforados de 25ml en donde se llevó acabo el ajuste de masas pertinentes para las diferentes muestras (Tabla 1).

$$\% \frac{P}{P} = \frac{\text{Peso de soluto}}{\text{Peso de solucion}} * 100 \quad (24)$$

Tabla 1 Ajuste de % p/p, para los diferentes sistemas en matraces aforados de 25 ml

| Liquido 1 | Masa (g) | Liquido 2 (g) | Masa (g) | % p/p |
|-----------|----------|---------------|----------|-------|
| EMIM [Cl] | 19,2089 | Agua | 1,0694 | 5,3 |
| EMIM [Cl] | 17,4308 | Agua | 2,0222 | 10,4 |
| BMIM [Cl] | 23,1952 | Agua | 1,3236 | 5,4 |
| BMIM [Cl] | 21,7623 | Agua | 2,5403 | 10,4 |
| EMIM [Ac] | 25,4825 | Agua | 1,3140 | 4,9 |
| EMIM [Ac] | 22,4287 | Agua | 2,5835 | 10,3 |
| BMIM [Ac] | 26,1657 | Agua | 1,3013 | 4,7 |
| BMIM [Ac] | 22,6078 | Agua | 2,4729 | 10,9 |

Fuente: Elaboración propia.



Figura 10. Balanza analítica Mettler Toledo-ML204. Fuente: Elaboracion propia.

5.4 Protocolo de medición y modelación de la densidad de ILs & ILs + Agua en presencia de Ar

Para realizar las mediciones correspondientes a cada liquido iónico y sus correspondientes mezclas a 363,15 K y 1 Atm de Ar, se utilizo un densímetro DMA 5000 Anton Para(Figura 11) con una precisión de $0,005 \text{ kg m}^{-3}$. El densímetro utiliza el método de tubo vibrante, el cual para realizar la medicion registra el periodo de las oscilaciones de la sustancia al interior del tubo de U mientras dure la vibración sometida, para posteriormente convertir los valores de los periodos en los resultados de la densidad.



Figura 11. Densímetro Anton Paar DMA 5000. Fuente: Manual de usuario densímetro Anton Paar DMA 500.

Para realizar la experimentación se procedió a fijar la temperatura y fue calibrado utilizando agua destilada y aire, hasta lograr que la densidad de cada uno de estos fluidos coincida con los valores reportados con los datos de referencia manejados. Una vez calibrado el equipo, se realizó una limpieza del tubo en forma de U con acetona y luego este fue secado por aire. Al tener el equipo en condiciones de operar, se hace ingreso de cada set de muestras correspondientes a solo 1 tipo de líquido iónico y realizando las mediciones de forma ascendente respecto a la concentración de agua de las muestras, repitiendo la medición de la densidad 4 veces asegurando la repetibilidad de los valores obtenidos.

5.5 Determinación de Volumen Molar de Exceso (Redlich-Kister)

Para obtener información del tipo de fuerzas intermoleculares predominantes (físicas, químicas o ambas) entre soluto-solventes, y estudiar como estas dan lugar a variaciones en las magnitudes termodinámicas de los fluidos, se procedió a realizar el cálculo del volumen molar en exceso, el cual está directamente relacionado con la densidad de la mezcla y las densidades de los componentes puros que forman la solución (Paez *et al.*,2013). A continuación se presenta la ecuación necesaria para el calcular cada sistema correspondiente a un líquido iónico y su respectiva razón másica de agua. Donde x_i , M_{mi} y ρ_i , son la fracción molar, la masa molecular y la densidad de cada uno de los componentes puros, respectivamente. La densidad de la mezcla se representa en la fórmula como ρ , y N ($N=2$) corresponde al número de componentes que forman la mezcla (Ecuación 25) (Chunt *et al.*,1999).

$$V^E = \sum_{i=1}^N \frac{x_i M_{mi}}{\rho - \rho_i} \quad (25)$$

Por otra parte, para lograr identificar el comportamiento de esta propiedad se modeló mediante la ecuación de Redlich-Kister (Torres & Marchiore,2006). Donde ΔQ_{ij} corresponde a la magnitud de exceso que se quiere ajustar, donde x_i y x_j son las fracciones

$$\Delta Q_{ij} = x_i x_j \sum_{p=0}^M B_p (x_i x_j)^p \quad (26)$$

molares de cada componente puro, B_p es un coeficiente adimensional de ajuste que es obtenido luego de realizar el método de reducción mediante mínimos cuadrados y p el número de coeficientes de la expresión polinómica (Ecuación 26) (Segade *et al.*,2003). Por lo cual, para calcular el volumen molar de exceso con la función ajustada se debió representar de la siguiente manera (Ecuación 27 y 28) (Pura,2008; Yang *et al* 2008):

$$V^E = x_1(1 - x_1) \sum_{p=0}^{p=N} B_p (2x_1 - 1)^p \quad (27)$$

$$V^E = x_1(1 - x_1) \cdot [B_0 + B_1 \cdot (2x_1 - 1)^1 + B_2(2x_1 - 1)^2] \quad (28)$$

Para realizar la optimización de los parámetros de ajuste en la reducción de mínimos cuadrados se aplicó una minimización como función objetivo, centrada en la desviación estándar según la siguiente ecuación:

$$\sigma = \sqrt{\frac{(V_{Exp}^E - V_{R-K}^E)^2}{N-n}} \quad (29)$$

donde V_{Exp}^E y V_{R-K}^E , son los volúmenes molares de exceso experimentales y el obtenido mediante Redlich-Kister (Ecuación 29) (Scharlin, & Steinby, 2002). Siendo N el número de puntos experimentales y n el grado del polinomio.

5.6 Protocolo y medición de Tensión Interfacial y ángulo de contacto para medición ILs & ILs + Agua en presencia de Ar

Para estudiar el equilibrio de fases G-L, se realizó mediante la técnica de gota suspendida en un sistema de tensiómetro óptico marca TEMCO IFT-10, USA (Figura 12). Esta técnica consiste en la introducción de los líquidos iónicos en estudio mediante una jeringuilla con una aguja de diámetro 1.5 mm, la cual se mantiene a temperatura de medición por una banda calefactora eléctrica Walton TC-211-K-989, USA a 363,15 K, la cual es controlada por una termocupla tipo-K que se encuentra al interior del cilindro horizontal de acero inoxidable inundado de gas Argón hasta una presión de 1 Atm.

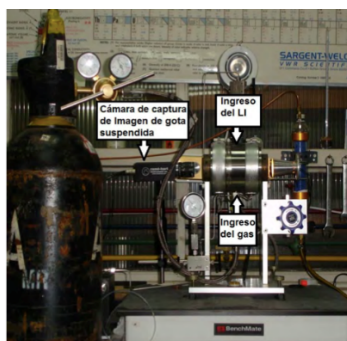


Figura 12. Tensiómetro de gota suspendida empleado para determinar la tensión interfacial de las mezclas binarias de los ILs con Ar. (Reyes,2012).

Para realizar las mediciones de tensión mediante el método de gota colgante el equipo debe estar completamente limpio, debido a que la medición de la tensión es sensible a errores por impurezas. Por lo cual una vez limpio el equipo, este debe calibrarse para la medición de cada nuevo líquido iónico puro sometido a estudio, por lo cual se deben comparar los valores obtenidos en las mediciones con los reportados en literatura. En primer lugar, para comenzar las mediciones, se introdujo un objeto (esfera de tungsteno) de dimensiones conocidas el cual fue usado como referencia para ajustar la relación entre pixeles y dimensión dado que posee dimensiones ya conocidas e informadas por el fabricante del equipo. Seguido de ello se utilizó un fluido de referencia (densidad y tensión conocida)

para realizar la búsqueda el ajuste indicado del zoom del medio óptico (cámara de video) hasta coincidir con los valores reportados por la referencia (valores a 1 atm de Ar y 363,15K). Al comenzar cada experimento, el sistema formado por la gota de líquido iónico + su % (0-10%) de referencia acuosa de estudio, se saturó con gas argón hasta cumplir con la presión y temperatura de estudio, recabando mediciones constantes y periódicas para así lograr el análisis dinámico de la tensión de equilibrio hasta observar valores de cambio decimales respecto a su tensión. Para ello, se utilizó una cámara de video conectada a una tarjeta de adquisición de datos y un software analizador de imágenes (DROPIimage Avancé versión 1.5 Rame-Hart instruments, co USA) (Hansen, 2005), con lo cual se utiliza la formación de la silueta de las gotas al interior de los ILs en estudio y sus mezclas para obtener los valores de tensión (Figura 13). Mediante la adquisición de fotografías centradas en coordenadas x e y para obtener información como diámetro ecuatorial, altura de la gota y diámetro horizontal entre otras mediciones. El sistema de medición se mantuvo fuera de los efectos de vibración mediante una mesa anti vibración tipo vibraplane 2210, (Lemmon, Huber & McLinden, 2013) debido a la influencia del movimiento en el equilibrio de la tensión.



Figura 13. Medición de tensión superficial de Emim Cl a 363,15 K y 1 Atm de Ar, mediante método de gota suspendida. Fuente: Elaboración propia.

5.7 Determinación y Modelación de tensión interfacial de equilibrio

Para evaluar el efecto dinámico de la tensión en los sistemas esto se debe realizar visualizando el comportamiento de fases G-L de las mezclas cuando estas entran en contacto. Debido a que existen procesos de difusión y contra difusión que se manifiestan cambiando radicalmente el comportamiento de la tensión interfacial con respecto al tiempo. Por lo cual, se hace necesario que para determinar el valor de equilibrio y lograr explicar su comportamiento en el tiempo se aplique una modelación matemática conocida en la búsqueda de un dominio de estabilización del equilibrio dinámico de las fases estudiadas (saturación de la fase líquida). Esta modelación es variable dependiendo de naturaleza química y composición de las sustancias. Por lo cual se tomó una aplicada previamente

por investigadores del área de líquidos iónicos (Reyes *et al.*, 2013). Para modelar el comportamiento de cada muestra en estudio se procedió a utilizar las siguientes funciones que modelan un comportamiento exponencial decreciente centrado en un punto (valor de tensión de superficial γ_{∞}).

En donde a y b son dos parámetros empíricos de ajuste que fueron determinados por reducción de mínimos cuadrados no lineales. Siendo γ_{∞} el valor de la tensión superficial en estado estacionario (Ecuación 31) (Rogers & Seddon, 2003).

$$\gamma(t) = \gamma_{\infty} + (ae^{-bt}) \tag{30}$$

$$\gamma = \lim_{t \rightarrow \infty} \gamma(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} (\gamma_{\infty} + ae^{-bt}) = \gamma_{\infty} \tag{31}$$

Para realizar, el proceso de modelación matemática programó códigos en el software Wolfram Mathematica, para tratamiento de set de datos, de ajuste no lineal centrado en la ecuación 30 (Wilkes, 2002) y determinación de parámetros óptimos a y b (Figura 14).

```
In[ ]:= EminAC0 = {{0, 44.28}, {25, 43.78}, {30, 43.81}, {70, 43.33},
                {100, 42.99}, {340, 40.64}, {380, 40.58}, {383, 40.39},
                {385, 40.38}, {396, 40.39}, {400, 40.42}};

In[ ]:= Ajuste = NonlinearModelFit[EminAC0, b (Exp[-c * x]) + 40.39, {b, c}, x]
           |ajusta a modelo no lineal          |exponencial

Out[ ]:= FittedModel[40.39 + 4.17393 e^{-<<21>> x}]

In[ ]:= Ajuste["AdjustedRSquared"]

Out[ ]:= 0.999948

In[ ]:= Ajuste["BestFitParameters"]

Out[ ]:= {b -> 4.17393, c -> 0.00686192}
```

Figura 14. Modelación de función exponencialmente decreciente en W.M para Emim Ac puro. Fuente: Elaboración propia.

5.8 Protocolo de medición de Angulo de Contacto ILs & ILs + Agua en tensiómetro óptico en presencia de Ar

Para realizar las mediciones de ángulo de contacto se utiliza el mismo tensiómetro óptico marca TEMCO IFT-10, USA. Esta técnica consiste en la introducción de los líquidos iónicos en estudio mediante una jeringuilla con una aguja de diámetro 1.5 mm, la cual se mantiene a temperatura de

medición por una banda calefactora eléctrica Walton TC-211-K-989, USA a 363,15 K, la cual es controlada por una termocupla tipo-K que se encuentra al interior del cilindro horizontal de acero inoxidable inundado de gas Argón hasta una presión de 1 Atm y se deposita la gota suspendida sobre un film de nanocelulosa según se muestra en el diagrama de la Figura 15. Respecto a la calibración del equipo, esta se realiza de forma análoga que para las mediciones de tensión, por otra parte la recolección de datos se realiza mediante el mismo software y tarjeta de recolección de datos (DROPIimage Advance versión 1.5 Rame-Hart instruments, co USA. En las mediciones se busca cuantificar la influencia de las fases G-L-S de los sistema conformado por cada muestra de los diferentes líquidos iónicos y su respectivo % p/p de agua, que se traducirán como fuerzas interfaciales modificando el valor del ángulo de contacto formado entre la superficie sólida y la muestra de ILs (Adamson *et al.*,1997;Huh & Mason,1975).El sistema de medición se mantuvo fuera de los efectos de vibración mediante una mesa anti vibración tipo vibraplane 2210, (Lemmon, Huber & McLinden, 2013) debido a la influencia del movimiento en el equilibrio de fuerzas sobre los sistema trifásico en estudio.

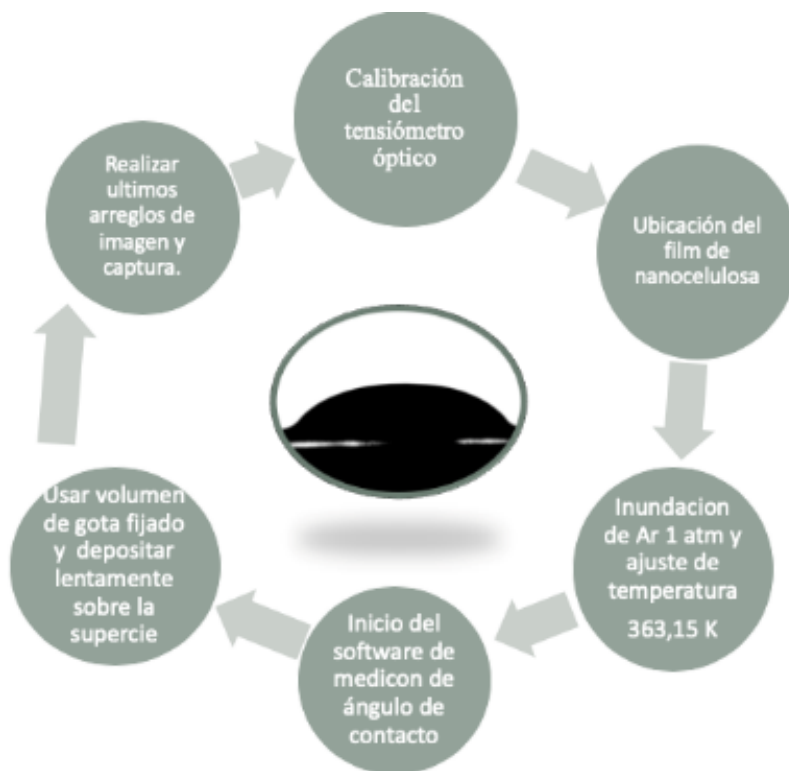


Figura 15. Diagrama de protocolo de medición de ángulos de contacto para las diferentes muestras de ILs puros y de mezclas acuosa. Fuente: Elaboración propia.

5.9 Modelación de Angulo de contacto por ecuación de Young-Laplace

Para comparar y evaluar la tendencia del comportamiento de los ángulos de contacto de los sistemas de ILs y sus diferentes soluciones acuosas, se utilizó la ecuación 32 (Yildirim,2014). Mediante la cual fue posible calcular de forma empírica el ángulo formado por el equilibrio de fases de los diferentes sistemas en estudio, para ello se utilizaron los promedios de todas las mediciones recolectadas de diámetro y altura de las gotas estudiadas (Figura 16). Estos fueron obtenidos mediante el software de análisis y tarjeta de recolección de datos (DROPImage Advance version 1.5 Rame-Hart instruments, co USA).

$$\text{Contact angle } (\theta) = \text{Sin}^{-1} \left[\frac{2rh}{r^2+h^2} \right] \quad (32)$$

Posteriormente a ello, se debió graficar los valores de ángulo obtenidos vs los calculados mediante las dimensiones promedio (Pitt,Young & Copper,1987), para realizar la búsqueda de una función que lograse predecir o ajustar el comportamiento de los ILs y las soluciones acuosas.

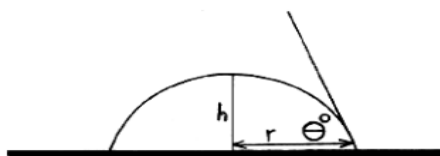


Figura 16. Diagrama de gota sobre superficie con parámetros de modelación para obtención de ángulo de contacto empírico. Fuente: (Pitt,Young & Copper,1987).

5.10 Metodología de Búsqueda y Tratamiento de datos

5.10.1. Patrones de búsqueda y clasificación de datos

Para comenzar la revisión y búsqueda de información reportada, se procedió realizando un acercamiento a los fenómenos en estudio investigando y su significancia respecto a la variación de los valores de densidad de bulto y ángulo de contacto sobre las superficies y como se ven afectadas en relación a estructura química, composición y temperatura sometida. En base a lo anterior, se procedió a construir una estrategia de búsqueda (Figura 17) en la cual se utilizaron palabras o conceptos claves como: Green Chemistry, ángulo de contacto, densidad de bulto, líquidos iónicos y el uso particular del CAS o denominación IUPAC de cada IL (Bmim Cl, Bmim Ac, Emim Cl, Emim Ac), nanocelulosa o celulosa. Posteriormente se procedió con seleccionar las fuentes de información

aceptables para la recopilación de datos como: Science Direct, Web of Science e ILTHERMO – NIST, con el fin de generar un conjunto de datos ordenados por cada los liquido iónico y su % p/p de agua en solución.

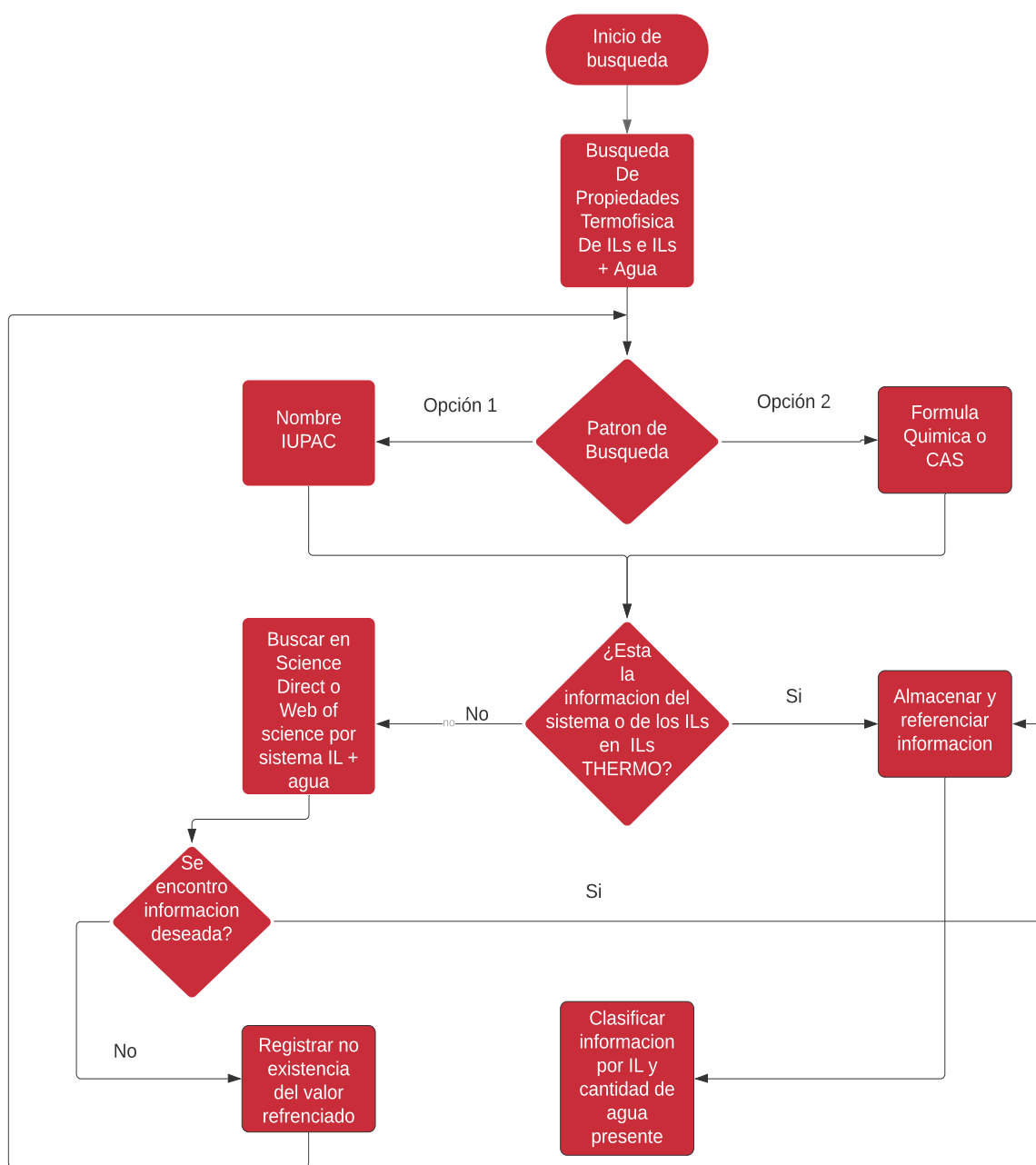


Figura 17. Diagrama de flujo del protocolo de búsqueda utilizado para la obtención de resultados y existencia de ellos. Fuente: Elaboración propia.

5.10.2. Tratamiento de datos por estadística descriptiva

Para realizar el tratamiento de los datos estos fueron clasificados por concepto de líquido iónico, en donde una vez agrupados se realizó la conversión de unidades necesarias con el fin de homogeneizar la información recabada y centrarse principalmente en la sub-clasificación de %p/p de agua al transformar molaridad, molaridad y normalidad hacia una sola unidad de concentración (% p/p). Para proceder a posteriormente a re-agrupar y clasificar los valores y aplicar herramientas de la estadística descriptiva como: Promedio, desviación estándar e intervalos de confianza de límite superior e inferior para descartar valores atípicos de los datos provenientes de experimentación según corresponda. Una vez distribuido y ordenada la información, se procedió con la reestructuración de los valores por concepto de líquido iónico, en donde una vez agrupados se procedió con la conversión de unidades pertinentes para homogeneizar la información recabada y centrarse principalmente en la sub-clasificación de %p/p de agua al transformar molaridad, molaridad y normalidad hacia una sola unidad de concentración (% p/p). Para proceder a posteriormente a re-agrupar y clasificar los valores y aplicar herramientas de la estadística descriptiva como: Promedio, desviación estándar e intervalos de confianza de límite superior e inferior para descartar valores atípicos de los datos provenientes de experimentación según correspondiese.

5.10.3. Validación de datos y estrategia comparativa para la búsqueda de efectos

Para realizar las validaciones y contraste de los datos, estos fueron tomados y agrupados por propiedad en estudio: Densidad se agrupo en una sola gráfica, en donde se pueda evidenciar las tendencias de cada líquido iónico y su comportamiento al aumentar % p/p de agua en cada solución, además de proceder a ordenar los datos en 4 nuevas graficas comparativas (densidad vs % p/p) para observar la contribución de los nuevos datos experimentales en la construcción de nuevo conocimiento de las propiedades de mezcla de estos disolventes verdes y poder evidenciar la contribución de los cationes y aniones anclados a la molécula central de imidazolio de estos. Respecto a los datos de ángulo de contacto, se procedió con la construcción de 2 graficas comparativas con el fin de evaluar la contribución de los cationes y aniones respecto a la mojabilidad de la superficie (film de nanocelulosa) y el efecto del aumento de la concentración másica de agua en las diferentes mezclas utilizadas para el estudio. En tanto para la validación de los valores de tensión de equilibrio de cada sistema con líquido iónico, se aisló individualmente según estructura química y variación de % acuoso presente. Para así comprender el efecto del agua individualmente de los sistemas, y además con la posibilidad de comparar por anión o cation en las 4 graficas según sea de interés.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se detallan los procedimientos que se realizaron para obtener los datos experimentales tanto para densidad, tensión interfacial y ángulo de contacto.

Para ello este capítulo se divide en 4 secciones: La primera contiene las propiedades de los componentes puros que conformaron los sistemas de estudio, como la densidad y tensión reportadas en literatura y las experimentales. En la segunda parte, se encuentran los datos experimentales disponibles hasta el momento para los sistemas en estudio, los resultados de las densidades de bulto de las diferentes mezclas y una modelación empírica para comportamiento de la densidad con respecto a la variación de la concentración de agua en los sistemas. Adicionalmente, se ilustran graficas que muestran el comportamiento de la densidad y del volumen molar de exceso, que además permiten observar y comprar las contribuciones de los iones y cadenas alquilo. En la tercera parte se exhibe la tensión y el comportamiento interfacial, donde se muestran los resultados de la tensión interfacial a partir del tensiómetro descrito en las secciones previas. Adicionalmente, se encuentran las ilustraciones de la dinámica para alcanzar las tensiones de equilibrio y modelaciones de dichos comportamientos para las distintas mezclas propuestas. Además, se encontrarán las gráficas de la influencia del %p/p de agua respecto en la tensión de equilibrio de los diferentes líquidos iónicos. En la cuarta parte y final se muestra la influencia de los aniones anclados a las moléculas de imidazolio y como estos afectan la mojabilidad sobre las superficies de nanocelulosa mediante los valores de los ángulos de contacto reportados, además de las gráficas comparativas por aniones Cl^- y Ac^- y por largo de cadenas alquilo.

6.1 Propiedades termofísicas de los ILs

6.1.1. Fluidos puros

Los reactivos utilizados en este trabajo fueron 5: 1-Ethyl-3-Methylimidazolium, Chloride, 1-Butyl-3-Methylimidazolium, Chloride, 1-Butyl-3-Methylimidazolium Acetate, 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride y gas Argón. Este último fue adquirido en la empresa Linde (Chile) con pureza certificada del 99,99%, los demás reactivos fueron comprados en MERCK de los laboratorios Sigma-Aldrich. Estos fueron sometidos a un tratamiento de purificación previo de secado al vacío (-1Atm) por 20 horas a 363,15K (Abareshi *et al.*, 2009). En la tabla 1 se presentan densidades, tensión superficial a 363,15 K y 1.013 Bar de Ar. Los datos de literatura corresponden a la base de datos ILL THERMO

– NIST y estos fueron usados para validar la concordancia de los valores obtenidos experimentalmente.

Tabla 2. Densidad de Líquidos iónicos puros a 363,15 K y 1.013 Bar de Ar.

| Componentes | Pureza | $\rho(k\text{ gm}^{-3})$ | | $\gamma(mN\text{ m}^{-1})$ | |
|----------------------|----------------|--------------------------|--------|----------------------------|--------|
| | | Exp | Lit | Exp** | Lit |
| Emim (C6H11ClN2) | Cl $\geq 98\%$ | 1106,98 | 1107,4 | 0,04683 | 0,0602 |
| Emim (C8H14N2O2) | Ac $\geq 98\%$ | 1059,53 | 1060,6 | 0,04039 | * |
| Bmim (C8H15ClN2) | Cl $\geq 97\%$ | 1047,18 | 1047,7 | 0,04519 | 0,0439 |
| Bmim (C10H18N2O2) | Ac $\geq 95\%$ | 1000,35 | 1012,8 | 0,03005 | * |

Obs: Los valores extraídos de literatura, fueron obtenidos a presión atmosférica.

* No se encontraron datos reportados.

** Tensión de equilibrio.

Elaboración propia 2020

6.2 Análisis de propiedades termofísicas de los ILs en presencia acuosa

6.2.1. Estudio de la relación masica de agua con respecto a la densidad de mezcla con 4 líquidos iónicos.

Para determinar la influencia de la cantidad de agua presente en las mezclas binarias agua (x) + IL, es necesario individualizar el comportamiento de cada líquido iónico a distintas concentraciones máxicas entre 0 a 10 % p/p de agua, para lo cual se dispone la Figura 18 donde se muestran dichos comportamientos mediante la gráfica de los datos provistos por ILT THERMO-NIST de las densidades a diferentes temperaturas. Generalmente las propiedades como densidad, viscosidad de los líquidos iónicos basados en estructura catiónica de anillo de imidazolio según Fredlake *et al.*, 2004, tienden a verse afectadas por la dependencia proporcional de la longitud de la cadena alquilo (cantidad de carbonos) unida al catión imidazolio con la disminución de estas propiedades. Es decir, a menor cantidad de carbonos de los grupos alquilo debería verse reflejado en disminución de la densidad de los líquidos iónicos en estudio. Dicha tendencia se ve reflejada en este estudio y se ve corroborado al

observar los comportamientos de los 4 líquidos iónicos puros (0% p/p de agua), en los cuales claramente los ILs compuestos por grupos etilo unidos al imidazolio tienden a ser más densos que los compuestos por butilos. Dicha tendencia concuerda con lo reportado por Jacquemin *et al.*,2008, en donde se obtiene un decrecimiento de la densidad con el incremento de la cadena alquímica en el catión, reducción de volumen del anión y aumento de la temperatura.

Por otra parte, Fredlake *et al.*,2004; Kong ,2009, señalan además que para un catión dado los valores de densidad deberían o suelen aumentar directamente con la masa molecular del anión adherido a la molécula, relación que de igual forma se evidencia que no concuerda con los comportamientos seguidos por estos líquidos iónicos, en donde se observa que los grupos unidos a aniones de cloruro a pesar de tener menor masa molecular que compuestos por los aniones acetatos, registran una mayor densidad en ambos casos comparativos, dando razón una vez más a lo publicado por (Jacquemin *et al.*,2006).

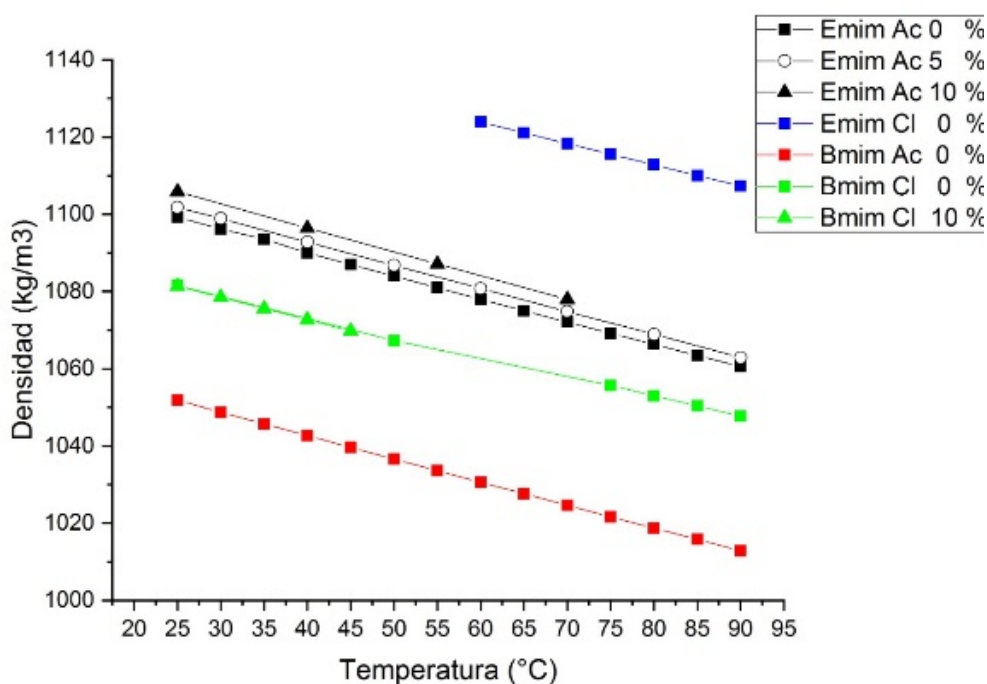


Figura 18. Densidades reportadas de Emim Ac, Emim Cl, Bmim Ac, Bmim Cl a diferentes temperaturas en diferentes concentraciones másicas p/p. Fuente: Elaboración propia.

Para diferenciar la contribución directa del % p/p de agua hacia los valores de densidad de los diferentes líquidos iónicos a temperaturas de proceso, es necesario entender que las propiedades de

los ILs están afectos a cambiar su magnitud con pequeñas intervenciones debido a que generalmente los ILs están compuestos por iones muy asimétricos y aniones muy voluminosos lo que origina bajas contribuciones de las fuerzas atractivas cation-anion y no se logren empaquetamientos ordenados (Castillo,2015). Por lo cual, toman relevancia las interacciones causadas por puentes de hidrogeno, dipolo-dipolo y Van der Waals en las cuales juega un papel dominante las cargas electrostáticas presentes en las mezclas (Han,2010). Lo anterior indica que la presencia de agua será un factor determinante en la forma tanto de empaquetar u ordenar las moléculas presentes en las soluciones y por ende en la capacidad de ocupar un volumen.

En las figuras 19 y 20, se muestran los datos obtenidos y reportados en literatura mediante los cuales se aporta información no disponible del comportamiento de la densidad ante la unión de la molécula Emin con los diferentes aniones (Ac^- y Cl^-) en presencia de agua. En estas figuras se evidencia que los datos reportados concuerdan con los obtenidos, por lo cual es viable indicar que existe una tendencia dependiente del tipo de anión con el porcentaje másico de agua suministrado a los sistemas entre el intervalo de 0-10% p/p. En donde el ion acetato a medida que aumenta la cantidad de agua presente en la disolución incrementa el volumen ocupado por unidad de masa al contrario de lo relacionado con el ion cloruro que decrece su densidad con el aumento de la concentración de agua, esto puede ser atribuible a que existe un mejor empaquetamiento con las moléculas de agua por la disminución del tamaño del anión como lo describió Fredlake *et al*,2004; Kong, 2009, con la limitante que esto ocurre en presencia de agua.

En las figuras 21 y 22, se evidencia que existe una misma tendencia dependiente de la contribución del tamaño de los aniones unidos a las estructuras Bmim. Por otra parte, se exhibe una notoria diferencia del comportamiento del pendiente de las rectas que describen el comportamiento de los ILs, en las gráficas 19-22, lo cual indicaría que existe en 5% un comportamiento diferente en el cambio de la densidad que no sería aportado solamente por los cationes y aniones sino que también estarían relacionado con el tamaño de las cadenas alquilo presentes en la estructura de los ILs.

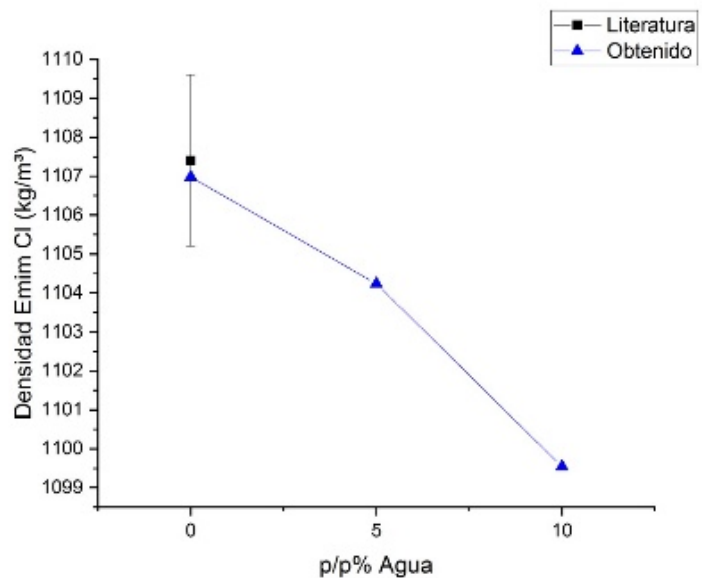


Figura 19. Densidad de mezclas a temperatura de proceso (363,15K) de Emim Cl a diferentes concentraciones másicas de agua reportados en la base de datos ILT THERMO-NIST versus los valores obtenidos. Fuente: Elaboración propia.

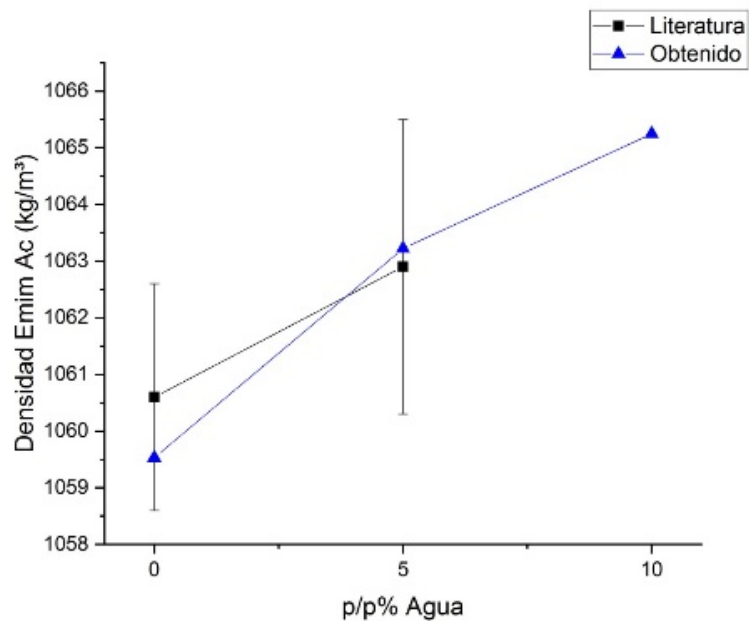


Figura 20. Densidad de mezclas a temperatura de proceso (363,15K) de Emim Ac a diferentes concentraciones másicas de agua reportados en la base de datos ILT THERMO-NIST versus los valores obtenidos. Fuente: Elaboración propia.

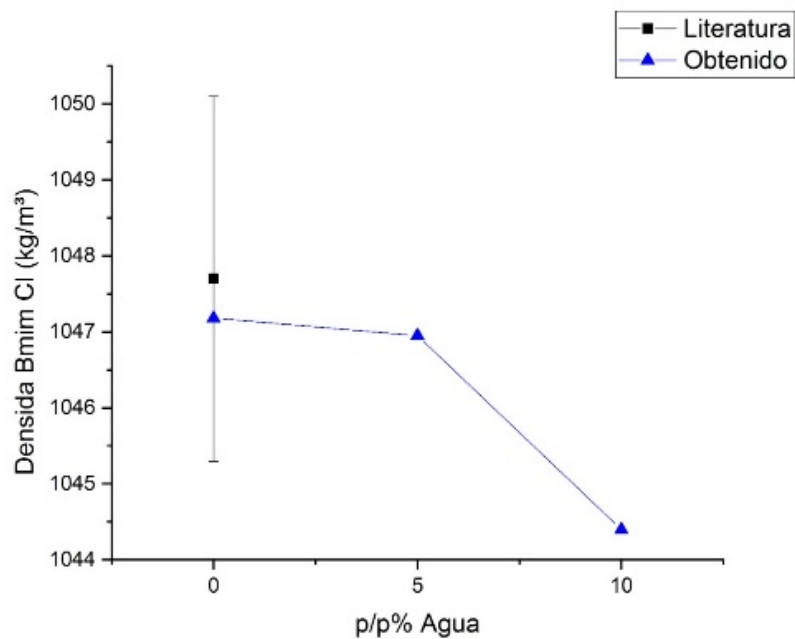


Figura 21. Densidad de mezclas a temperatura de proceso (363,15K) de Bmim Cl a diferentes concentraciones másicas de agua reportados en la base de datos ILT THERMO-NIST versus los valores obtenidos. Fuente: Elaboración propia.

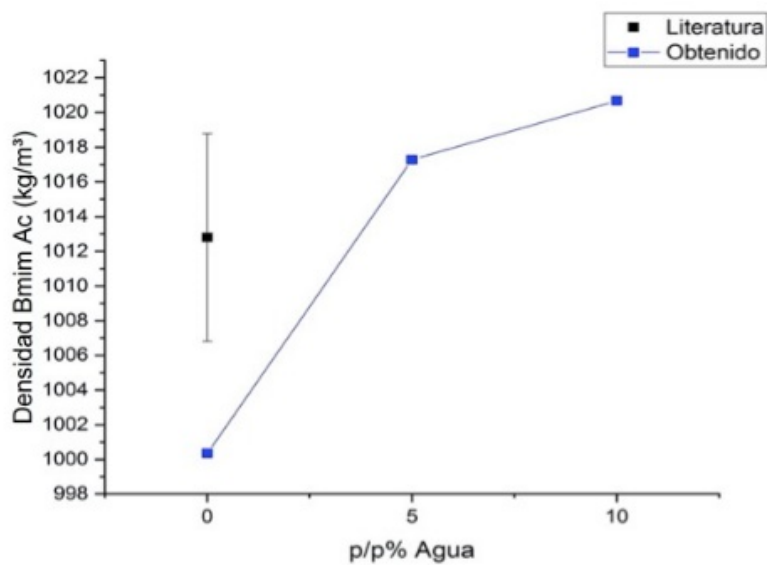


Figura 22. Densidad de mezclas a temperatura de proceso (363,15K) de Bmim Ac a diferentes concentraciones másicas de agua reportados en la base de datos ILT THERMO-NIST versus los valores obtenidos. Fuente: Elaboración propia.

Lo cual es explicado por Yee et al, 2013 y Bowers et al, 2004, quienes validan la existencia de un comportamiento micelar de los líquidos iónicos en donde se produce un cambio de la estructura continua de las moléculas a un arreglo molecular de los ILs frecuentemente encontrado en cationes de imidazolio de cadenas largas.

6.3 Estudio de la relación másica de agua con respecto al volumen molar de exceso de las soluciones

El volumen molar de exceso de las mezclas binarias tienen claramente un punto de inflexión el cual ocurre a los 5% p/p de agua según lo reportado en la tabla 3, esto se atribuye a la capacidad de cada líquido iónico de organizar una misma cantidad másica de agua, estas capacidades estarán limitadas por las cargas parciales presentes en las micelas la cual variara con la fracción molar de agua, traduciéndose en transiciones estructurales desde una fase continua hacia dominios a pares de iones y finalmente en muy altas concentraciones de agua a iones individuales (Feng & Voth,2010;Zhang *et al.*, 2008).Esto también responde a lo reportado por Kong, 2009, quien asevera que la presencia de agua o trazas de ella en mezclas de con líquidos iónicos ejercen una gran influencia sobre la magnitud de la densidad y viscosidad.

Tabla 3. Volumen molar de exceso en cm^3 a temperatura de proceso (363,15K) de las mezclas binarias a diferentes concentraciones másicas de agua.

| Líquido Iónico | 0 % p/p de agua | 5 % p/p de agua | 10 % p/p de agua |
|----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| EMIM Cl | 0 | -5541,9 | -931,29 |
| EMIM Ac | 0 | 4734,9 | 1567,4 |
| BMIM Cl | 0 | -66839,0 | -2622,7 |
| BMIM Ac | 0 | 1358,2 | 725,85 |

Fuente: Elaboración propia.

Como se mencionó anteriormente el comportamiento de los ILs en mezclas ocurre por dominios, por lo cual se usó el dominio entre 0-10% p/p, para ajustar un modelo que describa el comportamiento del volumen molar parcial de estos. Por lo cual se usó la ecuación de Redlich-Kister a condiciones isotérmicas e isobáricas, para generar el arreglo de los polinomios reportados en la Tabla 4.

Tabla 4. Parametros e ajuste de Redlich-Kister para el V. Molar de exceso

| Sistema | B_0 | B_1 | B_2 | σ |
|----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------|
| Emim Cl + Agua [0-10] % | $-1,22 \times 10^5$ | $-1,91 \times 10^5$ | $3,44 \times 10^5$ | 0,0667 |
| Emim Ac + Agua [0-10] % | $9,44 \times 10^3$ | $2,55 \times 10^5$ | $-2,50 \times 10^5$ | 0,0143 |
| Bmim Cl + Agua [0-10] % | $-7,90 \times 10^6$ | $8,26 \times 10^6$ | $3,87 \times 10^5$ | 0,658 |
| Bmim Ac + Agua [0-10] % | $8,22 \times 10^3$ | $9,33 \times 10^3$ | $1,24 \times 10^3$ | 0,0155 |

Fuente: Elaboracion propia 2020

6.4 Estudio de la relación másica de agua con respecto a la Tensión interfacial de mezcla con 4 líquidos iónicos.

En las figuras 23-26, se presenta el efecto dinámico de la tensión superficial en las concentraciones de agua señaladas, hasta alcanzar un estado estacionario en la tensión de equilibrio de los sistemas puros y binarios correspondientes a cada liquido Iónico y con presencia de agua. Dichos valores reportados no están disponibles en bases de datos para los 4 líquidos iónicos y sus condiciones en estudio 1 Atm de Ar y 363 K.

Las figuras 23 y 24, corresponden a los comportamientos de los sistemas de Emim Cl y Emim Ac en presencia acuosa. Ambos líquidos iónicos poseen la misma longitud de la cadena alquilo, esto permite analizar el efecto del anión anclado a la molécula principal, en donde se puede observar que a mayor tamaño de Ion anclado mayor será el valor de la tensión superficial del sistema. Dicho comportamiento se puede observar en valor de la tensión del Emim Cl, donde al compararlo con el Emin Ac se observa claramente que es superior su tensión, dicho comportamiento se repite en las figuras 25 y 26, que a pesar de tener un contener una diferente cadena alquilo no presenta una variación del efecto del anión. El efecto observado es congruente con lo reportado por Huddleston et

al., 2001 quien reporta la directa relación de aumento o disminución de la tensión interfacial con el tamaño del ion. Por otra parte, también el autor también reporta un aumento de la tensión contra la disminución de la cadena alquílica que acompaña a la molécula, comportamiento que se ve reflejado en los pares de figura 23 - 25 y 24 - 26.

Respecto a el efecto dinámico de la tensión en los sistemas estudiados, es posible visualizarlo cuando las fases de las mezclas entran en contacto, y comienza a ocurrir un proceso de difusión que se manifiesta directamente con la disminución exponencial de la tensión superficial. Para el caso de las mezclas estudiadas, se observa un comportamiento decreciente en el valor de la tensión hasta un dominio de estabilización del equilibrio dinámico de fases, el que ocurre cuando la fase gaseosa satura la fase liquida de la mezcla (Reyes *et al*,2013).

Los datos dinámicos obtenidos experimentalmente, presentan un comportamiento que pueden ser modelado por la siguiente función de decrecimiento exponencial. Donde a y b son dos parámetros empíricos de ajuste que fueron determinados por reducción de mínimos cuadrados no lineales. Siendo γ_{∞} el valor de la tensión superficial en estado estacionario.

$$\gamma = \lim_{t \rightarrow \infty} \gamma(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} (\gamma_{\infty} + ae^{-bt}) = \gamma_{\infty}$$

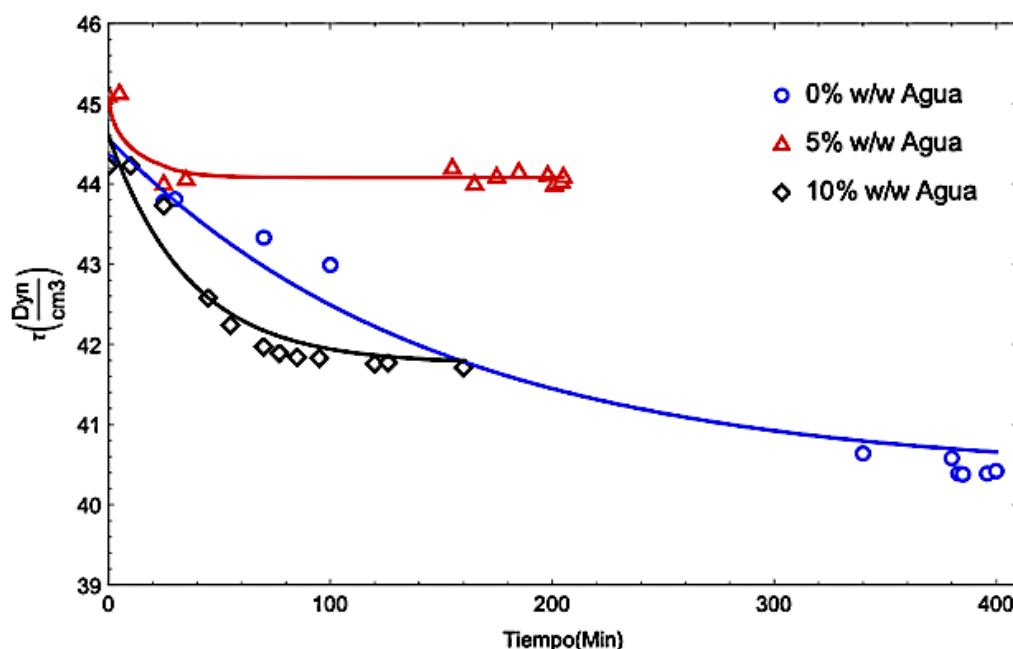


Figura 23. Tensiones de equilibrio interfaciales de Emim Ac con diferentes relaciones p/p % de agua a 363,15 K y una atmosfera de Ar. Fuente : Elaboración propia.

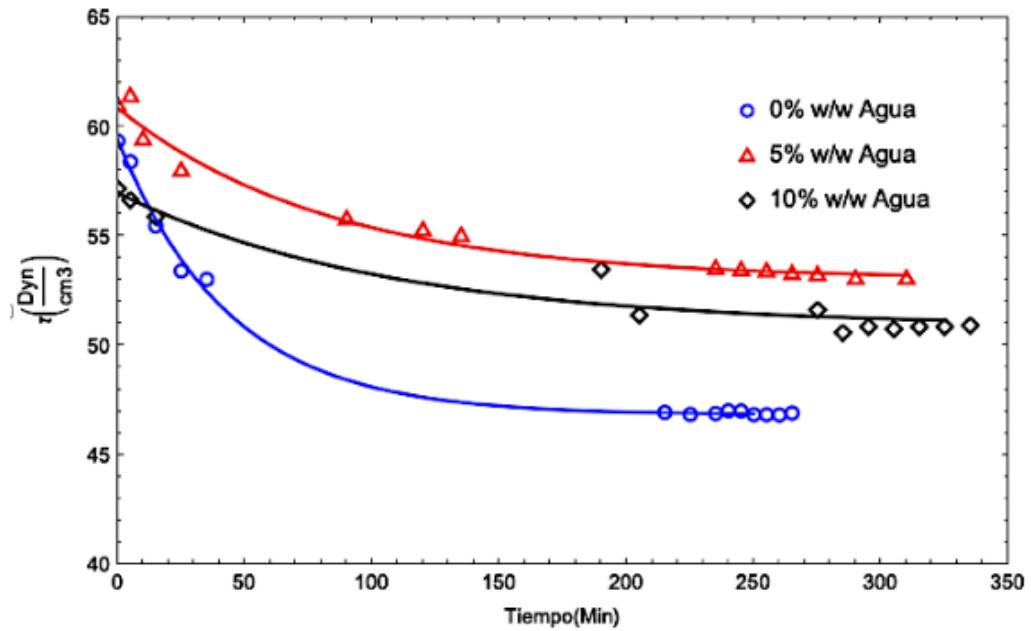


Figura 24. Tensiones de equilibrio interfaciales de Emim Cl con diferentes relaciones p/p % de agua a 363,15 K y una atmosfera de Ar. Fuente: Elaboración propia.

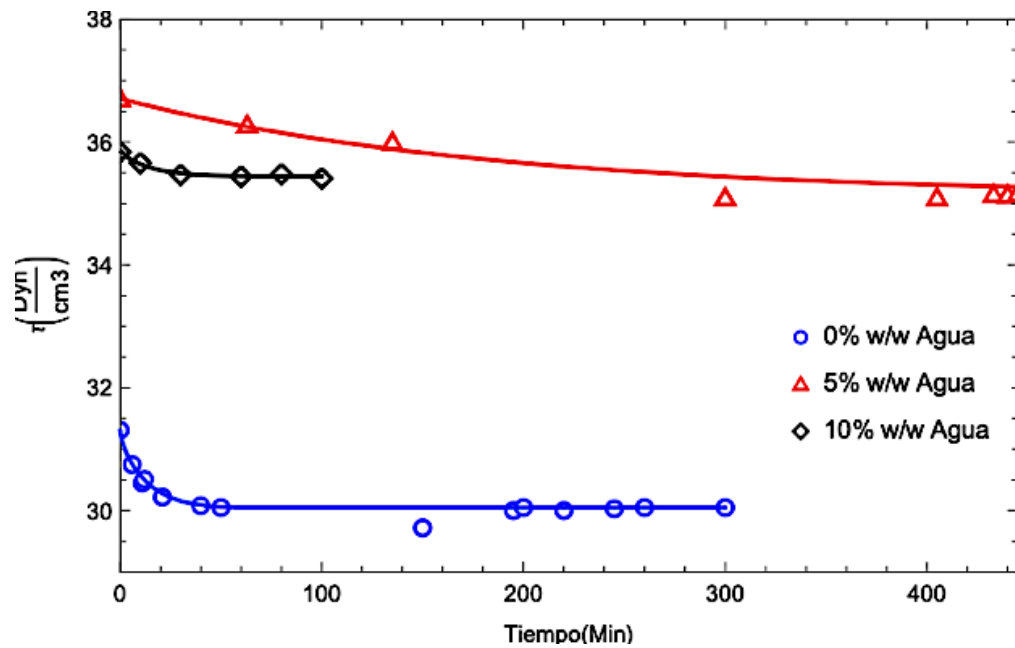


Figura 25. Tensiones de equilibrio interfaciales de Emim Ac con diferentes relaciones p/p % de agua a 363,15 K y una atmosfera de Ar. Fuente: Elaboración propia.

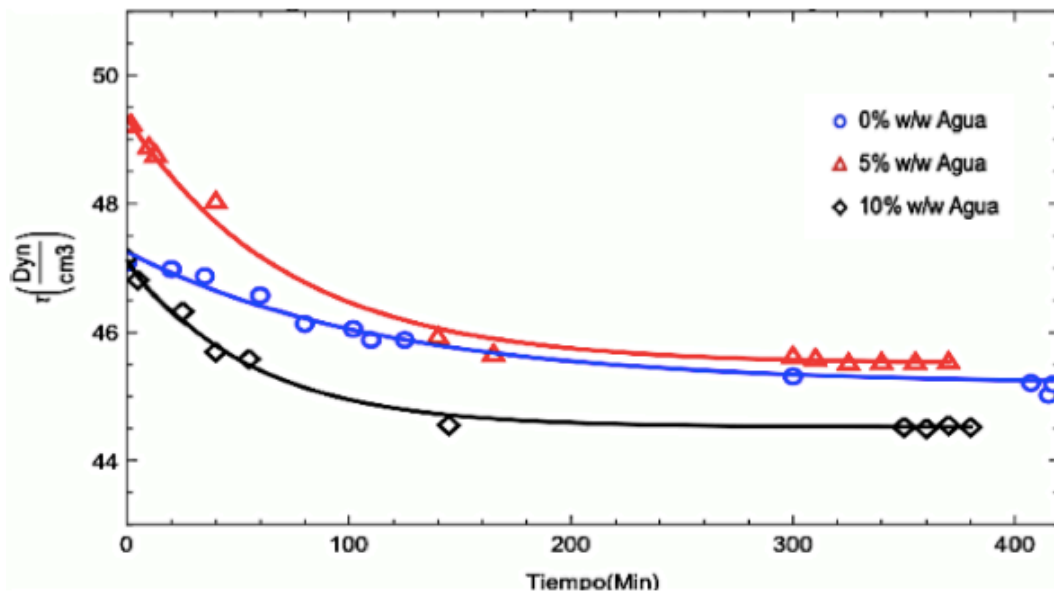


Figura 26. Tensiones de equilibrio interfaciales de Emim Cl con diferentes relaciones p/p % de agua a 363,15 K y una atmosfera de Ar. Fuente: Elaboración propia.

Al analizar y comparar los datos obtenidos para las tensiones de equilibrio reportados en la figura 27, es posible notar que existe una directa relación con el tipo de ion con el cual se une a la molécula de imidazolio y el largo del catión o cadena alquilo añadida. Esto debido a que es posible notar que los

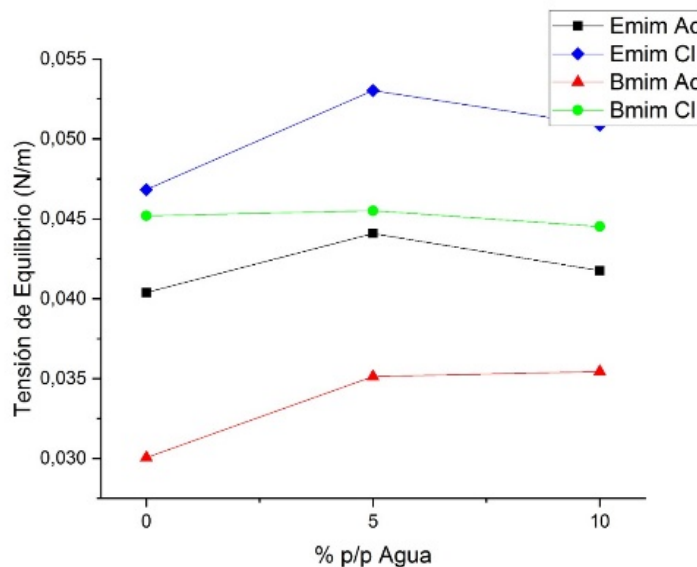


Figura 27. Comparación de las tensiones de equilibrio interfaciales de los ILs usados a diferentes relaciones p/p % de agua a 363,15 K y una atmosfera de Ar. Fuente: Elaboración propia.

ILs usados y comparados con sus contras iones correspondientes muestran que se cumple que a menor longitud de cadena es mayor el grado de compactación de las moléculas y por ello es mayor la tensión de equilibrio generada. Por otra parte, se puede apreciar que los aniones afectan directamente el valor de la tensión ubicando siempre por encima de los valores de tensión a los con iones cloruro por sobre los acetatos. Cumpliéndose también así las tendencias reportadas por Fredlake *et al.*,2004 y Kong, 2009, para la densidad.

En la tabla 5, se encuentran los modelos matemáticos obtenidos por reducción de error de mínimos cuadrados los cuales describen el comportamiento exponencial decreciente del comportamiento dinámico de la tensión de equilibrio de cada liquido iónico, y sus mezclas binarias con agua a diferentes concentraciones.

Tabla 5. Parámetros de ajuste empírico ecuación de las curvas de tensión de equilibrio de los sistemas binarios en estudio a 1 atm de Ar y 363,15 K.

| Sistema | Parámetro empírico a | Parámetro empírico b | Tensión de equilibrio [mN/m] |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| Emim Ac | 4.17393 | 0.00686192 | 40.39 |
| Emim Ac + Agua 5% p/p | 1.15777 | 0.08316910 | 44.08 |
| Emim Ac + Agua 10% p/p | 2.84593 | 0.02760280 | 41.76 |
| Emim Cl | 12.5839 | 0.02291320 | 46.83 |
| Emim Cl + Agua 5% p/p | 7.84137 | 0.01197660 | 53.02 |
| Emim Cl + Agua 10% p/p | 6.11894 | 0.00935834 | 50.86 |
| Bmim Ac | 1.25584 | 0.09463950 | 30.05 |
| Bmim Ac + Agua 5% p/p | 1.57810 | 0.00545672 | 35.13 |
| Bmim Ac + Agua 10% p/p | 0.405267 | 0.06861100 | 35.44 |
| Bmin Cl | 2.06158 | 0.00875193 | 45.19 |
| Bmim Cl + Agua 5% p/p | 3.83728 | 0.01388860 | 45.51 |
| Bmim Cl + Agua 10% p/p | 2.61284 | 0.01806310 | 44.52 |

Nota: Los ajustes de correlación no lineal fueron realizados mediante programación Wólfram Mathematica reportando valores superiores a 99,99%.

Fuente: Elaboración propia.

6.5 Análisis de propiedades termofísicas en equilibrio trifásico S-L-G

6.5.1. Estudio del equilibrio dinámico de fases S-L-G, de líquidos iónicos en presencia acuosa sobre films de nanocelulosa en atmosfera de Argon.

De acuerdo con los datos experimentales de los ángulos de contacto obtenidos a la misma presión y temperatura por triplicado para cada sistema presentado anteriormente. Los datos reportados en las figuras 28 y 29 corresponden a los sistemas más completos que existen disponibles para evaluar los efectos de los líquidos iónicos en estudio y agua sobre films de nanocelulosa.

En la figura 28, se puede observar que existen zonas de tendencia con respecto a los valores de ángulo de contacto para los líquidos iónicos Emim Ac y Bmim Ac en presencia acuosa. Estas zonas son: crecientes entre 0 - 5 % p/p y decrecientes 5 - 10% p/p de agua, este comportamiento puede ser explicado por la adhesión de la gota puesta sobre la nanocelulosa y la variación de las fuerzas cohesivas de líquido. Debido a lo anterior es que las moléculas de la fase líquida (líquido iónico y de agua) toman relevancia, por la generación de regiones de cargas temporales de signo opuesto + y -, (fuerzas de Van Der Waals), las cuales influyen directamente en la afinidad con la fase sólida. Estas regiones principalmente se verán fortalecidas o no por las cargas aplicadas por los aniones seleccionados para las moléculas de los ILs y la presencia polar de las moléculas de agua (Medronho & Lindman,2014). Para el caso de la figura en estudio estos poseen iones acetato, los que principalmente están conformados por átomos de hidrógeno y oxígeno, siendo este último el de mayor relevancia por tener una alta electronegatividad que genera que los pares de electrones asociados a las uniones covalentes de hidrógeno pasen una mayor cantidad de tiempo cercanas con estos átomos, dando origen a una pseudo carga neta positiva, que genera dipolos eléctricos y grandes fuerzas repulsivas (fuerzas de Keesom) (Rosenholm,2010). Es por esta razón que, además, se debe tener en cuenta que estas interacciones se verán limitadas por la disponibilidad de grupos polares ($(OH)^-$, $(O)^-$), (Biermann *et al.*,2001), dichos grupos aparecen fuertemente en los sistemas estudiados tanto por el tipo de anión del líquido iónico usado, el % de agua agregada o en tipo de la superficie usada. Es en esta última y el agua en los que podremos prestar especial atención debido a que en la superficie existe una estrecha dependencia de estos grupos con su: Composición, espacio y estructura cristalina lo cual se traducirá una clara influencia sobre la energía superficial disponible. Es por ello que esta jugará un rol determinante tanto para los fenómenos de humectabilidad y adhesión, especialmente por sus interacciones con el porcentaje de agua agregada y otras moléculas con enlace de hidrógeno Yamane *et al.*,2006, debido a que, dentro de los cristales de celulosa, los

enlaces de hidrogeno actúan uniendo estructuras de iones hidroxilos), y oxígenos, tanto dentro, entre las cadenas y moléculas adyacentes (Pönni *et al.*,2012; Yuan *et al.*, 2013).

Al comparar las figuras 28 y 29 se puede observar que existe un cambio en comportamiento de las mezclas al usar un anión diferente, manifestándose en claramente en las tendencias opuestas entre el los intervalos de 0-5 % y 5 a 10%. Esto se explica principalmente a que el ion cloruro logra una mayor afinidad con la superficie de nanocelulosa reflejado en la disminución del ángulo de contacto indicado así la tendencia aumentar la afinidad de la superficie con la fase fluida. En contraposición a lo ocurrido en el sistema con ion acetato que tiende a bajar la mojabilidad la fase fluida con la presencia de agua.

Respecto a la presencia del agua es posible señalar que existe una codependencia o relación con % de la cantidad másica de las mezclas, más allá de solo la participación o el efecto de los distintos aniones anclados

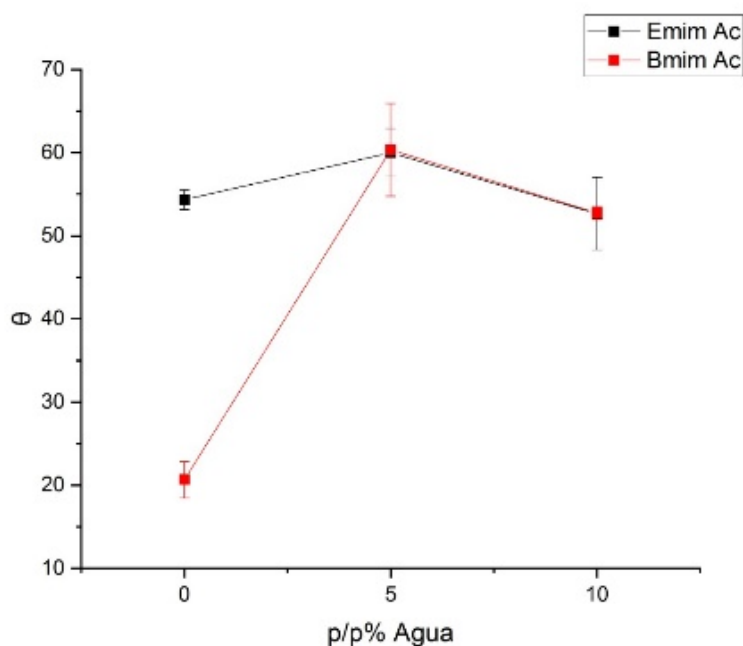


Figura 28. Ángulo de contacto de líquidos iónicos en nanocelulosa con influencia de Ion acetato con diferentes concentraciones másicas de agua 363,15K y 1 Atm de Ar, Fuente: Elaboración propia.

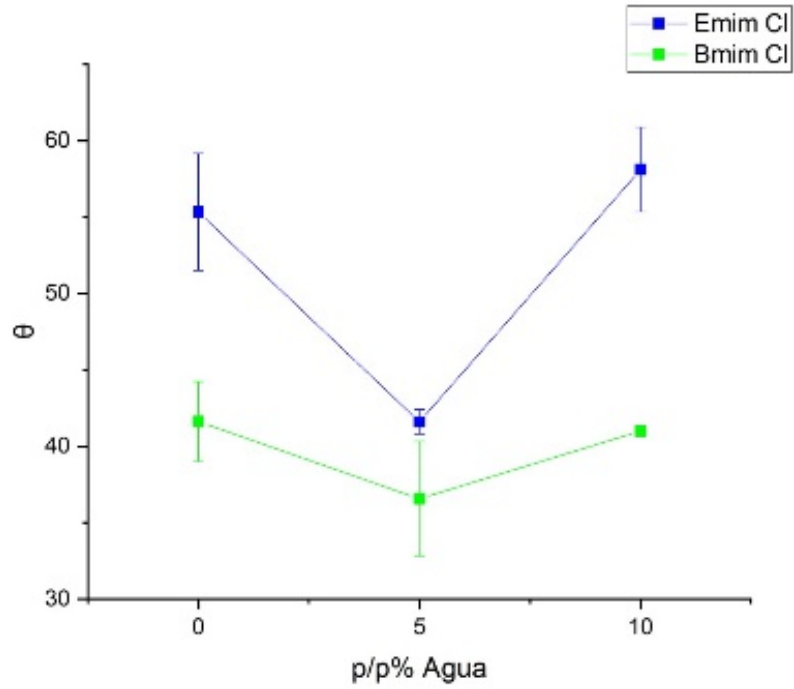


Figura 29. Ángulo de contacto de líquidos iónicos en nanocelulosa con influencia de Ion cloruro con diferentes concentraciones máscas de agua 363,15K y 1 Atm de Ar, Fuente: Elaboración propia.

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1 Conclusiones

Existe una dependencia entre la capacidad de adhesión y afinidad de las fases fluidas con la superficie de nanocelulosa centrada en la energía superficial de la superficie sólida y el aumento de grupos polares OH^- y O^- suministrados tanto por la relación másica de agua o el anión seleccionado para los disolventes.

Los ILs que están unidos a aniones de cloruro tienen una mayor tendencia a aumentar la mojabilidad de las fases fluidas (IL+agua) al contrario de la tendencia a aumentar con la presencia de iones acetato.

Existe una dependencia inversa del peso molecular del líquido iónico, con la densidad de bulto y además evidencio que los líquidos iónicos con presencia de Iones acetato tienden aumentar el valor de la densidad de bulto con el aumento de la relación p/p de agua, por el contrario de lo obtenido con iones cloruro.

7.2 Recomendaciones

Estudiar los coeficientes de difusión entre los ILs, agua y celulosa entre el rango de 0-15%. Efectuar análisis de líquidos iónicos recuperados de procesos de disolución de celulosa en las distintas concentraciones.

8. REFERENCIAS

Abareshi, M., Goharshadi, E.K., Zebarjad, S.M., (2009). Thermodynamic properties of the mixtures of some ionic liquids with alcohols using a simple equation of state, doi: 10.1016/j.molliq.2009.08.004, J. Mol. Liq. 149, 66-73.

Adamson A. W., Gast A. P., (1997). Physical Chemistry of Surfaces; 6th Ed.; Wiley- Interscience, New York.

Andreas. J.M,Hauser.E.A,Tucker.W.B. (1937).Boundary tension by pendant drops. Journal of Physical Chemistry.42(8).1001-1019.

Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D., Ohno, H., Scrosati, B. (2009). ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. Nature Materials.8, 621-629.

Biermann, O., Hädicke, E., Koltzenburg, S., and Müller-Plathe, F. (2001). Hydrophilicity and lipophilicity of cellulose crystal surfaces, Angew. Chemie-Intl. Ed. 40(20), 3822-3825. DOI: 10.1002/1521- 3773(20011015)40:20<3822::AID-ANIE3822>3.0.CO;2-V.

Binder, J., Raines, R. (2010). Fermentable sugars by chemical hydrolysis of biomass, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 107,4516-4521.

Bowers, J., Butts, C.P., Martin, P.J., Vergara- Gutierrez, M.C. (2004).Aggregation behavior of aqueous solutions of ionic liquids, Langmuir, volumen 20, No. 6, p.2191-2198.

C. Huh, C. & Mason, S.(1975). A rigorous theory of ring tensiometry”, Colloid and polymer science 253, 566.

Carrasco,G.(2015). Reúso de efluente de celulosa kraft en la producción aeropónica de liliun asiático como planta ornamental.

Carreño, S., & Murcia, L. D. (2005). Obtención de acetato de celulosa a partir de residuos celulósicos postconsumo. Bucaramanga, Santander, Colombia.

Casey J. (1990). Pulpa y Papel. Química y Tecnología Química. VI. 1ª ed. Editorial LIMUSA. México. 950 p.

Castillo,F.(2015). Líquidos iónicos: métodos de síntesis y aplicaciones, Concienc. Tecnológica.52–56.0hno 2005a.

Castillo,F.(2015).Líquidos iónicos: métodos de síntesis y aplicaciones, Concienc. Tecnológica.52–56.

Chapman,W., Gubbins,K., Jackson, G.; Radosz.(1990). M. Ind. Eng. Chem. Res.29, 1709

Chun, T., Yao, J., Han, S.(1999).Excess Molar Volumes for the Ternary Mixture N,N-Dimethylformamide + Methanol + Water at the Temperature, J. Chem. Eng., 44, pp. 491- 496.

Ciaramello D., Azzini,A.(1971).Bambu como matéria prima para papel. O Papel. Nº 32, p. 33-40.

Comision Europea.(2018). COMUNICACIÓN DE LA COMISIÓN AL PARLAMENTO EUROPEO, AL CONSEJO EUROPEO, AL CONSEJO, AL COMITÉ ECONÓMICO Y SOCIAL EUROPEO, AL COMITÉ DE LAS REGIONES Y AL BANCO EUROPEO DE INVERSIONES (N.o 773).

CORMA.(2005). Relevancia de la industria de la celulosa en Chile. Adquirido desde:<http://www.cormabiobio.cl/informes/documentos/Plan%20Comunicacional/Industria%20Celulosa%20en%20Chile.pdf>. 8 pp.

Cumicheo.M. (2014).Tension interfacial y densidades de mezclas de hidrocarburos con CO2.

Esty, D.C.(2001).Bridging the trade-environment divide, J. Econ. Perspect. 15, 113–130.

Da Costa Lopes, A. M., João, K. G., Morais, A. R. C., Bogel-Lukasik, E., & Bogel-Lukasik, R. (2013). Ionic liquids as a tool for lignocellulosic biomass fractionation. Sustainable Chemical Processes, 1(1), 3. <https://doi.org/10.1186/2043-7129-1-3>

da Costa Lopes, A.M., Joao, K.G., Bogel-Lukasik E., Roseiro, L. B., Bogel-Lukasik, R., (2013).Pretreatment and fractionation of wheat Straw using various ionic liquids, J. Agric. Food Chem., volumen 61, No. 33, p.7874-7882.

Darabi, L., & Zare, M. (2020). Theoretical Study on the Structure and Electronic Properties of Alkylimidazolium Iodide Ionic Liquids: The Effect of Alkyl Chain Length. New Journal of Chemistry.

de Azevedo, A.,de Lima, F. (1994). O bambu do Estado do Acre, uma nova aproximação. O Papel. N° 10, p. 20-30.

Docherty, K.M. and Kulpa, C.F.Jr.(2005). Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids, *Green Chem.*, 7, 185-189.

Dopico,D.,Hernández,León,V., Bordallo,E.(2013). Líquidos iónicos para la transformación de biomasa ignocelulósica ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar). Quivicán, Mayabeque, Cuba.

Drelich.J. Fang.Ch. White.C.L.(2002). Measurements Of interfacial Tension in Fluid-Fluid Systems. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*.by Marcel Dekker.Inc.

Du, C., Li, H., Li, B., Liu, M. & Zhan, H.(2016).Characteristics and properties of cellulose nanofibers prepared by TEMPO oxidation of corn husk. *BioResources* 11, 5276–5284.

Eichhorn S.J. (2011). Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications. *Soft Matter*, 7: 303–315.

Feng, L., Li, S., Li, Y., Li, H., Zhang, L., Zhai, J., Song, Y., Liu, B., Jiang, L., and Zhu, D. (2002) Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial. *Adv. Mater.*, 14 (24), 1857–1860.

Feng, S.; Voth, G. A. (2010). Molecular Dynamics Simulations of Imidazolium-Based Ionic Liquid/Water Mixtures: Alkyl Side Chain Length and Anion Effects. *Fluid Phase Equil.*294, 148–156.

Fengel, D. y G. Wegener. (1984).*Wood - Chemistry, ultrastructure - reactions*, ISBN 3 11 008481 3, 1, 76-78 Editorial Walter de Gruyters. New York.

Ferguson, A. (1912). Xxxviii. photographic measurements of pendent drops. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 23(135):417– 430, 1912.

Franco,H.(2005).Biopulpaje Kraft de Drimys winteri (Canelo) por Ganoderma australe.

Fredlake, C., Crosthwaite, J., Hert, D., Aki, S.,Brennecke, J.(2004).Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids. /. Chem. Eng. Data (2004)49,954-964.

Fundacion Chile.(2017).Desafios del agua para la region latinoamericana.

Georgiadis, A., Maitland, C., Trusker, J.and Bismarck, A. (2013). Interfacial Tension Measurements from Drop Shapes: The Role of Image Analysis. Advances Colloid and Interface Science.199-200.15-22.

Georgiadis.A.(2011). A Interfacial tension of Aqueous and Hydrocarbon Systems in the Presence of Carbon Dioxide at Elevated Pressures and Temperatures.Ph.D. Thesis, Imperial College London.

Gericke, M.; Fardim, P.; Heinze, T. (2012). Ionic liquids - Promising but challenging solvents for homogeneous derivatization of cellulose. Molecules 17, 7458–7502. hidrolisis

Gomide J., Colodette,J.,de Oliveria, R.(1994). Estudos das potencialidades do bambusa vulgaris para produçao de papéis tipo kraft. O Papel. Nº 7, p. 38-42. 1982.

Gullichsen, J. (2000). Fiber line operations. En: GULLICHSEN, J. y FOGELHOLM, C. (Eds.). Chemical pulping. Helsinki University of Technology. Helsinki. Finland. pp. 17- 243.

Habibi Y., Lucia L.A., Rojas, O.J. (2010). "Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications". Chemical Reviews, 110: 3479–3500.

Han, D., Row, K., (2010). Recent Applications of Ionic Liquids in Separation Technology Molecules, volumen 15, No. 4, p. 2405-2426.

Hansen, F. (2005). A Program System for Interfacial Tension and Contact Angle Measurement by Image Analysis, Advanced Edition, Rame-hart instrument Co. USA.

Hodgson KT, Berg JC (1988) Dynamic wettability properties of single wood pulp fibers and their relationship to absorbency. Wood Fiber Sci 20:3–17.

Holbrey JD, Seddon KR. (1999). Ionic liquids. Clean Products and Processes.1:223-26.

Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Willauer, H. D.; Broker, G. A.; Rogers, R. D. (2001). Characterization and Comparison of Hydrophilic and Hydrophobic Room Temperature Ionic Liquids Incorporating the Imidazolium Cation. Green Chem. 3, 156– 164.

Isik, M., Sardon, H., & Mecerreyes, D. (2014). Ionic Liquids and Cellulose: Dissolution, Chemical Modification and Preparation of New Cellulosic Materials. 7. (I. J. Sciences, Ed.) España. doi:10.3390/ijms150711922

Jacquemin J, Costa Gomes MF, Husson P, Majer V. (2006). Solubility of carbon dioxide, ethane, methane, oxygen, nitrogen, hydrogen, argon, and carbon monoxide in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate between temperatures 283 K and 343 K and at pressures close to atmospheric. *J Chem Thermodyn* 38:490e502. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2005.07.002>

Jacquemin,J., Husson,P., Majer,V.,Gomes MFC. (2006) Low-pressure solubilities and thermodynamics of solvation of eight gases in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Fluid Phase Equil* 240:87e95. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.12.003>.

Jacquemin, J., Husson, P., Padua, AAH., Majer, V. (2006). Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids. *Green Chem* 2006; 8:172e80. <https://doi.org/10.1039/B513231B>.

Jacquemin, J.; Husson, P.; Majer, V.; Padua, A. A. H.; Gomes, M. F. C. Thermophysical properties, low pressure solubilities and thermodynamics of solvation of carbon dioxide and hydrogen in two ionic liquids based on the alkylsulfate anion. *Green Chem.* 2008, 10, 944–950.

Jiqin.Z, Jian.C, Chengyue.L, Weiyang.F.(2007). Viscosities and Interfacial Properties of 1-Methyl-3-butylimidazolium-Hexafluorophosphate and 1-Isobutenyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data* 2007, 52 (3), 812-816. <https://doi.org/10.1021/jc0604277>

João M. P. França, Nieto de Castro.C, Matos.M,Nunes.V. *Journal of Chemical & Engineering Data* 2009 54 (9), 2569-2575. DOI: 10.1021/jc900107t69.

Jork C, Seiler M, Beste Y-A, Arlt W, Jork C (2004) Influence of ionic liquids on the phase behavior of aqueous azeotropic systems. *J Chem Eng Data* 49:852–857.

Kong, M.J.(2009).Los líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTILs): Propiedades, aplicaciones y perspectivas futuras, Revista de Química, volumen 23, No. 1-2, p. 31-38.

Leal, J.; Esperança, J.; Minas da Piedade, M.; Canongia Lopes, José.; Rebelo, L.; Seddon, K. J. Phys. Chem. A., 2007, 111, 6176

Lemmon, E., Huber, M., McLinden, M. (2013). NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPRO, Version 9.1.

M. De Meijer, S. Haemers, W. Cobben, H. Militz.(2000). Surface Energy Determinations of Wood: Comparison of Methods and Wood Species, 44.

M. Döker, J. Gmehling.(2005). Measurement and prediction of vapor–liquid equilibria of ternary systems containing ionic liquids, Fluid Phase Equilib. 227.255–266.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.11.010>

Man, Z.; Muhammad, N.; Sarwono, A.; Bustam, M.A.; Kumar, M.V.; Rafiq, S. (2011). Preparation of Cellulose Nanocrystals Using an Ionic Liquid. J. Polym. Environ.19, 726–731.

Marcilla.R,Mecerreyes.D.(2009).Líquidos Iónicos: Fascinantes Compuestos Para la Química del Siglo XXI, Departamento de Nuevos Materiales CIDETEC, Centro de Tecnologías Electroquímicas (www.cidetec.es) Paseo Miramon 196, Donostia San Sebastian.

Marcoccia, B., Prough, J., Engstrom, J., Gullichsen, J. (2000). Continuous cooking applications. En: GULLICHSEN, J. y FOGELHOLM, C. (Eds.). Chemical pulping. Helsinki University of

Technology. Helsinki. Finland. pp. 512-570. Colección Papermaking Science and Technology. Vol. 6A.

Mariani, S., Torres, M.(2004).Análisis químico cuantitativo y condiciones de pulpaje kraft de colihue: Parte I Bosque, Vol. 25 N° 1, pp. 117-122. Instituto de Tecnología de Productos Forestales, Universidad Austral de Chile, Casilla 567, Isla Teja, Valdivia, Chile. E-mail: smariani@uach.cl

McCaffery. G, Mungan.N.(1970). Contact angle and Interfacial Tension Studies of Some Hydrocarbon-Water-Solid Systems. Journal of Canadian Petroleum Technology,24,185-196.

Medronho, B., and Lindman, B. (2014). Competing forces during cellulose dissolution: From solvents to mechanisms, Current Opin. Colloid Interface Sci. 19(1), 32-40. DOI: 10.1016/j.cocis.2013.12.001.

Ming-Lan Ge, Ru-Song Zhao, Yu-Feng Yi, Qi Zhang and Li-Sheng Wang.(2008). Densities and Viscosities of 1-Butyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate + H₂O Binary Mixtures at T = (303.15 to 343.15) K. Journal of Chemical & Engineering,53 (10), 2408-2411. <https://doi.org/10.1021/je8003832>

Ministry of Economic Affairs and Employment of Finland Wood-Based Bioeconomy Solving Global Challenges; 2017; ISBN 9789523272149.

Morrissey, S., Pegot, B., Coleman, D., García, M.T., Ferguson, D., Quilty, B. and Gathergood, N. (2009). Biodegradable, non-bactericidal oxygen-functionalized imidazolium esters: A step towards 'greener' ionic liquids, Green Chem., 11, 475-483.

Natagaima, C. (2018). Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio).

Nypelö, T., Asaadi, S., Kneidinger, G. et al. (2018). Conversion of wood-biopolymers into macrofibers with tunable surface energy via dry-jet wet spinning. *Cellulose* 25, 5297–5307. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1902-4>

Ohno, H. (2005). Importance and possibility of ionic liquids. En Ohno, H. (Ed.). *E/astrochemical/ aspects of ionic liquids*. John Wiley & Sons, Hoboken, 1-4.

Olivier-Bourbigou H, Magna L. (2002). Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002;182-183:419-37.

Orchillés, V., Miguel, P., Vercher, E., Martínez-Andreu, A. (2007). Isobaric Vapor–Liquid Equilibria for Methyl Acetate + Methanol + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate at 100 kPa. *Journal of Chemical & Engineering Data* 2007, 52 (3), 915-920. <https://doi.org/10.1021/jc600518s>

Paez, M. et al. 2013. Densities and volumetric properties of the mixture N,N-Dimethylformamide (DMF) + 1-Butanol at several temperatures.

Peng B.L., Dhar N., Liu H.L., Tam K.C. (2011). Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: a nanotechnology perspective". *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 9999: 1-16.

Pitt, W. G., Young, B. R., & Copper, S. L. (1987). Measurement of advancing and receding contact angles inside polymer tubing. *Colloids and Surfaces*, 27(4), 345–355. doi:10.1016/0166-6622(87)80156-7

Plechkova, N. V., & Seddon, K. (2007). Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews* (RSC Publishing).

Pönni, R., Vuorinen, T., and Kontturi, E. (2012). Proposed nano-scale coalescence of cellulose in chemical pulp fibers during technical treatments, *BioResources* 7(4), 6077-6108. doi: 10.15376/biores.7.4.6077-6108

Pura, S. (2008). The Effect of Temperature on the Equivalent Conductivities and Ion-Association Constants of Some Tris-(ethylenediamine) chromium(III) Complexes in N,N-dimethylformamide and N,N dimethylacetamiden, *J. Solution Chem.*, 37, pp. 351–364.

R. Sheldon, Catalytic reactions in ionic liquids, *Chem. Commun.*, (2001) 2399–2407.

Ranke, J., Stolte, S., Störmann, R., Arning, J. and Jastorff, B. (2007). Design of sustainable chemical products. The example of ionic liquids, *Green Chem.*, 107(6), 2183-2206.

Rao, A., Varadhan, R., Rao, N., Murthy, N. (1978). Polysulfide pulping of bamboo. *Tappi*. Vol. 61, N° 5, p. 81- 83.

Reyes, G.(2012).Propiedades Termofísicas de Líquidos Iónicos y sus Mezclas con CO2 y Ar.

Reyes,G.,Cartes, M.,Rey-Castro, C.,Segura, H.,Mejía, A.(2013). Surface tension of 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate or 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate with argon and carbon dioxide, *J. Chem. Eng. Data.* 58 (2013) 1203–1211. <https://doi.org/10.1021/je3013414>.

Rivera,M.(2012). Implementación de nuevas secuencias de blanqueo en pulpa de Eucalipto para maximizar el desarrollo de la fibra y minimizar la materia orgánica en el efluente.

Rodriguez S.,Torres, M. (1995). Utilización de coligüe (*Chusquea culeou*) en la fabricación de pulpa química. *Ciencia e Investigación Forestal.* Vol. 9, N° 2, p. 165- 175.

Rogers, R. D., & Seddon, K. (2003). *Ionic Liquids--Solvents of the Future?* *Science.* <https://science.sciencemag.org/content/302/5646/792/tab-article-info>

Rogers, R., Seddon, K. (2002). *Ionic Liquids: Industrial Applications to Green Chemistry,* American Chemical Society, Washington, DC.

Rosenholm, J. B. (2010). Critical comparison of molecular mixing and interaction models for liquids, solutions and mixtures, *Advan. Colloid Interface Sci.* 156, 14-34. doi: 10.1016/j.cis.2010.02.005.

S.Q. Shi, D.J. Gardner. (2001). Dynamic Adhesive Wettability of Wood, *Wood Fiber Sci.* 33, 58–68.

Scharlin, P., Steinby, U. (2002). Volumetric properties of binary mixtures of N,N-dimethylformamide with water or water-d₂ at temperatures from 277.13 K to 318.15K, *Journal. Chem. Thermodynamics.*, 34, pp. 927–957.

Seddon, K:R. (1997). Ionic liquids for clean technology, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 68, 351–356.

Segade, L., Domínguez, M., Cabeza, O., Cabanas, M., Jiménez, E. (2003). Density, Surface Tension, and Refractive Index of Octane + 1-Alkanol Mixtures at T = 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data.*, 48, pp. 1251-1255.

Sjöström, E. (1993). *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*. 2nd Edition. Academic Press Inc. San Diego, CA USA. .pp. 51 - 70.

Smirnova, et al., Solvent extraction of amino acids into a room temperature ionic liquid with dicyclohexano-18-crown-6, doi: 10.1007/s00216-003-2398-8, *Anal. Bioanal. Chem.* 378, 1369-1375 (2004)

Soheilmoghaddam, M., Wahit, M. U., Tuck Whye, W., Ibrahim Akos, N., Heidar Pour, R., & Ali Yussuf, A. (2014). Bionanocomposites of regenerated cellulose/zeolite prepared using environmentally benign ionic liquid solvent. *Carbohydrate Polymers*, 106(1), 326–334.

Swatloski, R.P.; Spear, S.K.; Holbrey, J.D.; Rogers, R.D.(2002). Dissolution of cellulose with ionic liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 4974–4975. Hidroliss.

T. Zhao, L. Jiang. (2018). Contact angle measurement of natural materials, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 161 324–330.

Tokuda, H., Tsuzuki, S., Hasan, A., Hayamizu, K., and Watanabe, M. (2006). *The Journal of Physical Chemistry B* 2006 110 (39), 19593-19600. doi: 10.1021/jp064159v.

Tong, Zheng. X., Jian Tong, Qu. Y., Liu. L., Li. H. (2017). Molar surface Gibbs energy of the aqueous solution of ionic liquid [C4mim][OAc]. *Chemical Research in Chinese Universities* 2017, 33 (5), 828-832. <https://doi.org/10.1007/s40242-017-6386-5>

Tórres, R.B., Marchiore, A.C.M., Volpe, P.L.O. (2006). Volumetric properties of binary mixtures of (water + organic solvents) at temperatures between $T = 288.15$ K and $T = 303.15$ K at $p = 0.1$ MPa, doi: 10.1016/j.jct.2005.07. 012, *J. Chem. Thermodyn*, 38, 526-541.

Tundo, P.; Perosa, A.; Zecchini, F. (2007). *Methods and Reagents for Green Chemistry: An introduction.*, John Wiley & Sons: Venice, Italy.

Tuteja, A., Choi, W., McKinley, G.H., Cohen, R.E., and Rubner, M.F. (2008). Design parameters for superhydrophobicity and superoleophobicity. *MRS Bull.*, 33 (08), 752–758.

Uusitalo, P. & Svedman, M. (1999). Batch cooking applications. En: GULLICHSEN, J. y FOGELHOLM, C. (Eds.). *Chemical pulping*. Helsinki University of Technology. Helsinki. Finland. pp. 492-511. Colección Papermaking Science and Technology. Vol. 6A.

Vanoye, L., Fanselow, M., D, H. J., Atkins, M. P., & Seddon, K. R. (21 de Enero de 2009). Kinetic model for the hydrolysis of lignocellulosic biomass in the ionic liquid, 1-ethyl-3- methylimidazolium chloride. *Green Chemistry* . doi:10.1039/B817882H

Veliz, L., Eliet, Llanes, Ocaña, Fernández A., Lidia, Bataller y Mayra. (2009). Reúso de aguas residuales domesticas para riego agrícola. Valoración crítica. *Revista CENIC. Ciencias Biológicas*

Ventura, et al. (2009). Evaluation of Anion Influence on the Formation and Extraction Capacity of Ionic-Liquid-based Aqueous biphasic Systems, Doi: 10.1021/jp903286d, *J. Phys. Chem B.* 113, 9304-9310.

Wasserschied P, Welton T. (2002). *Ionic liquids in synthesis*. Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA.

Welton T. (2004). *Ionic liquids in catalysis*. *Coord. Chem. Rew* 248:2459-77.

Wilkes, J. (2002). A Short History of Ionic Liquids-From Molten Salts to Neoteric Solvents. *Green Chem.*4, 73–80.

Wojdyr, F.(2010). A general-purpose peak fitting program. *J. Appl. Crystallogr.* 43, 1126–1128.

Worthington, M. (1881). On pendent drops. *Proceedings of the Royal Society of London*, 32(212-215):362–377.

Worthington, M. (1885). Iv. note on a point in the theory of pendent drops. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 19(116):46–48.

Yamane, C., Aoyagi, T., Ago, M., Sato, K., Okajima, K., and Takahashi, T. (2006). Two different surface properties of regenerated cellulose due to structural anisotropy, "Polymer J. 38(8), 819-826. DOI: 10.1295/polymj.PJ2005187

Yang Q, Pan X (2015) Correlation between lignin physicochemical properties and inhibition to enzymatic hydrolysis of cellulose. *Biotechnol Bioeng* 113:1213–1224.

Yang, C., Sun, Y., He, Y., Ma, P. (2008). Volumetric Properties and Viscosities of Binary Mixtures of N,N-Dimethylformamide with Methanol and Ethanol in the Temperature Range (293.15 to 333.15) K, *J. Chem. Eng. Data.*, 53, pp. 293–297.

Yee, P., Shah, J.K., Maginn E.J., (2013), State of hydrophobic and hydrophilic ionic liquids in aqueous solutions: are the ions fully dissociated?, *J. Phys. Chem. B.*, volumen 117, No. 41, p.12556- 12566.

Yee, P., Shah, J.K., Maginn E.J., (2013), State of hydrophobic and hydrophilic ionic liquids in aqueous solutions: are the ions fully dissociated?, *J. Phys. Chem. B.*, volumen 117, No. 41, p.12556- 12566.

Yildirim, H. (2014). The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review.

Yuan, L. T., Wan, J. Q., Ma, Y. W., Wang, Y., Huang, M. Z., and Chen, Y. M. (2013). The content of different hydrogen bond models and crystal structure of eucalyptus fibers during beating, *BioResources* 8(1), 717-734.

Zavrel, M., Bross, Daniela, Funke, Matthias, Buechs, Jochen, Spiess; Antje C. (2009). High-throughput screening for ionic liquids dissolving (ligno-) cellulose. *Bioresource Technology*, 100(9): p. 2580-2587.

Zhang, J.; Wu, J.; Yu, J.; Zhang, X.; He, J.; Zhang, J. (2017). Application of ionic liquids for dissolving cellulose and fabricating cellulose-based materials: State of the art and future trends. *Mater. Chem. Front.*1, 1273–1290.

Zhang, L.; Xu, Z.; Wang, Y.; Li, H. (2008). Prediction of the Solvation and Structural Properties of Ionic Liquids in Water by Two-Dimensional Correlation Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B.*112, 6411–6419.