

**OBTENCIÓN DE OXALATO DE CELULOSA A PARTIR DE POLVILLO,  
DESECHO INDUSTRIAL DEL FIQUE**



**OMAR ALBERTO SALINAS CRUEL**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
POPAYÁN  
2019**

**OBTENCIÓN DE OXALATO DE CELULOSA A PARTIR DE POLVILLO,  
DESECHO INDUSTRIAL DEL FIQUE**

**OMAR ALBERTO SALINAS CRUEL**

**Trabajo de grado presentado como  
requisito para optar al título de Químico**

**Director:**

**Ricardo Benítez Benítez, Ph.D.**

**Grupo de Investigación Química de Productos Naturales (QPN)  
Universidad del Cauca**

**Asesor:**

**Jeyson Andrés Cortes Mitte, M. Sc**

**Grupo de Investigación Química de Productos Naturales (QPN)  
Universidad del Cauca**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA**

**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**POPAYÁN**

**2019**

## DEDICATORIA

*A mi madre, Martha Helen Cruel Angulo, por ser la base de todo lo que hoy soy, por su apoyo incondicional, su paciencia y sobre todo por ser un ejemplo de perseverancia y constancia.*

*A Angie Julieth Bellaizac Riascos, porque sin ella probablemente no habría llegado hasta este punto.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi madre, Martha Helen Cruel Angulo y a mi familia por tener la paciencia que tuvieron todos estos años para que yo me graduara.

Al Doctor Ricardo Benítez Benítez, por creer en mí, sus enseñanzas, consejos y brindarme su apoyo durante la realización de este proyecto.

Al Magister Jeyson Andrés Cortés Mitte, por la ayuda brindada durante la realización de este proyecto.

A los docentes del Departamento de Química de la Universidad del Cauca, por su colaboración y sus enseñanzas durante mi formación académica.

A los integrantes del grupo QPN, por hacerme sentir parte de una familia, en especial a Harold Bermúdez y Andrés Fernández por colaborarme en todo lo que necesité durante mi estancia en el grupo.

A mis compañeros de carrera, por su risas, sus buenos momentos, sus consejos y sus irreverencias.

A Evelyn Alegría, por su gran aporte al momento de realizar el análisis térmico de las muestras.

Al laboratorio de Khemeia Green S.A.S por permitirme medir la viscosidad de mis muestras y el DSC de las películas plásticas.

A la Universidad del Valle por realizar el RMN de mi muestra.

Al café, negro y sin azúcar, por mantenerme despierto cuando más lo necesitaba.

## Contenido

ÍNDICE DE FIGURAS .....	4
ÍNDICE DE TABLAS .....	5
ÍNDICE DE ECUACIONES.....	5
INDICE DE GRÁFICAS.....	5
INDICE DE ANEXOS .....	6
RESUMEN .....	7
ABSTRACT .....	8
INTRODUCCIÓN .....	9
1. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA .....	9
2. MARCO TEÓRICO.....	12
2.1. Aprovechamiento de residuos agroindustriales.....	12
2.2. Residuos agroindustriales .....	12
2.2.2. Materia lignocelulósica .....	13
2.2.2.1. Composición de la materia lignocelulósica.....	13
2.2.2.1.1. Celulosa .....	13
2.2.2.1.2. Hemicelulosa.....	16
2.2.2.1.3. Lignina.....	18
2.2.2.1.4. Extractos .....	19
2.2.2.1.5. Cenizas .....	19
2.3. Fique .....	19
2.3.1. Generalidades del fique.....	20
2.3.2. Usos del fique.....	20
2.3.3. Residuos de la industria fiquera .....	21
3. ESTADO DEL ARTE .....	23
3.1. Aprovechamiento y separación de celulosa a partir de residuos.....	23
3.2. Modificación de celulosa. ....	23
4. OBJETIVOS .....	25
5. METODOLOGÍA.....	26

5.1. MATERIALES Y REACTIVOS.....	26
5.2. ANÁLISIS PROXIMAL PARA FIBRAS .....	26
5.2. PRETRATAMIENTO DEL POLVILLO DE FIQUE .....	27
5.3. OBTENCIÓN DE OXALATO DE CELULOSA .....	27
5.4. CARACTERIZACIÓN DEL OXALATO DE CELULOSA .....	28
5.4.1. Caracterización por FTIR-ATR.....	28
5.4.2. Análisis térmicos del oxalato de celulosa .....	29
5.4.2.1. Caracterización por TGA .....	29
5.4.2.2. Caracterización por DSC.....	29
5.4.3. Análisis físicos del oxalato de celulosa.....	29
5.4.3.1. Determinación del tamaño de partícula del PST, PTA y OXC 5.....	29
5.4.3.2. Apariencia de los OXC´s .....	30
5.4.3.3. Solubilidad de los OXC´S .....	30
5.4.3.4. Viscosidad de los OXC´s.....	30
5.4.4. Caracterización por espectroscopía RMN <sup>1</sup> H.....	30
5.5. FORMACIÓN DE PELÍCULAS PLÁSTICAS .....	31
5.6. OPTIMIZACIÓN DEL RENDIMIENTO DE OXC .....	31
5.6.1 Determinación del rendimiento.....	32
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	33
6.1. ANÁLISIS PROXIMAL DE FIBRAS .....	33
6.2. PRETRATAMIENTO DEL PST .....	34
6.3. CARACTERIZACIÓN DEL OXALATO DE CELULOSA .....	35
6.3.1. Caracterización por FTIR-ATR.....	35
6.3.2. Caracterización térmica.....	38
6.4. OPTIMIZACIÓN DE LA OBTENCIÓN DEL OXC .....	41
6.4.1. Optimización del rendimiento de los OXC´s .....	41
6.4.2. Optimización simultánea de múltiples respuestas .....	48
6.5. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS OXC´S .....	51
6.5.1. Determinación del tamaño de partícula de los OXC´s.....	52
6.5.2. Solubilidad y apariencia de los OXC´s .....	53

6.6. CARACTERIZACIÓN POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN <sup>1</sup> H)	56
6.7. POSIBLES APLICACIONES	58
6.8. OTROS ENSAYOS	60
7. CONCLUSIONES	63
8. RECOMENDACIONES	64
9. AGRADECIMIENTOS	64
10. DIVULGACIONES	65
BIBLIOGRAFÍA	66

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura lineal de la celulosa.....	14
Figura 2. Puentes de hidrógeno en la celulosa .....	15
Figura 3. Representación de zonas amorfas y cristalinas en microfibrillas. (a) 2D, (b) 3D .....	16
Figura 4. Efecto del pH en el tratamiento de material lignoceluloso.....	17
Figura 5. Estructura de hemicelulosa en madera y fibras (Horst H. 2005). .....	17
Figura 6. Estructura de la lignina.....	18
Figura 7. Usos de la fibra de fique.....	21
Figura 8. Proceso industrial del fique .....	22
Figura 9. Cambio de color de PST (a) y PTA (b).....	35
Figura 10. Espectro FTIR-ATR del PST. ....	35
Figura 11. Espectro FTIR-ATR del PTA .....	36
Figura 12. Comparación de los espectros FTIR-ATR del PST (a) y PTA (b).....	37
Figura 13. Espectros FTIR-ATR de los ensayos 1-4 para obtener OXC .....	38
Figura 14. Análisis térmico del PST y PTA.....	39
Figura 15. Curvas TGA y DTA del ensayo #1 .....	40
Figura 16. Apariencia de los OXC´s 9 (a) y 21 (b).....	42
Figura 17. Diagrama de Pareto estandarizado para rendimiento .....	43
Figura 18. Gráfico de efectos principales del rendimiento de los OXC´s .....	44
Figura 19. Gráfico de interacciones para el rendimiento de los OXC´s.....	45
Figura 20. Superficie de respuesta del rendimiento de los OXC´s .....	46
Figura 21. Espectro FTIR-ATR de OXC #4 (a) y OXC #22 (b).....	48
Figura 22. Diferencia en el tamaño y patrón de luz de PST, PTA y OXC 5.....	53
Figura 23. Escala cromática de Von Luschan .....	54
Figura 24. Apariencia de los OXC´s .....	55
Figura 25. Obtención de OXC 21 .....	55
Figura 26. Espectros FTIR-ATR del D-limoneno antes de reacción (a) y después de reacción (b) .....	56
Figura 27. Espectro RMN <sup>1</sup> H DE OXC 4 .....	57
Figura 28. Espectro RMN <sup>1</sup> H DE OXC 4 magnificado.....	57
Figura 29. Análisis térmico de películas plásticas (DSC de PEL).....	59
Figura 30. Análisis térmico de películas plásticas (DSC de PEL/OXC).....	59
Figura 31. Espectro FTIR-ATR de CIC.....	60
Figura 32. Estructura de cellosize .....	61
Figura 33. Espectro FTIR-ATR de cellosize PCG-10 (a) y OXC 5 (b).....	61

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación taxonómica del fique .....	19
Tabla 2. Reactivos utilizados .....	26
Tabla 3. Análisis composicional del polvillo de fique .....	27
Tabla 4. Ensayos realizados en PTA y ácido oxálico en D-limoneno.....	28
Tabla 5. Parámetros del diseño experimental .....	31
Tabla 6. Experimentos realizados a partir del diseño experimental .....	32
Tabla 7. Análisis proximal del PST.....	33
Tabla 8. Rendimiento de los OXC's .....	41
Tabla 9. Análisis de varianza (ANOVA) para el rendimiento de los OXC's .....	43
Tabla 10. Optimización de rendimiento de los OXC's .....	46
Tabla 11. Comparación de la caracterización de los OXC's .....	46
Tabla 12. Valores mínimos y máximos de las variables respuesta .....	49
Tabla 13. Deseabilidad y predicción de las variables respuesta .....	49
Tabla 14. Condiciones de optimización de los OXC's.....	50
Tabla 15. Deseabilidad observada de los OXC's.....	50
Tabla 16. Escala de deseabilidad en base al rendimiento de un proceso. (Lazíc, 2014).....	51
Tabla 17. Determinación del color de los OXC's mediante escala de Von Luschan .....	54

## ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. % Extractos .....	26
Ecuación 2. % Hemicelulosa .....	26
Ecuación 3. % Celulosa .....	26
Ecuación 4. Determinación del grado de esterificación de los OXC's.....	28
Ecuación 5. Rendimiento (%).....	32
Ecuación 6. Ecuación del modelo ajustado para el porcentaje de rendimiento.....	44

## INDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Área de partícula promedio de PTA, PST y OXC 5 .....	52
---	----

## INDICE DE ANEXOS

Anexo 1. Espectros FTIR-ATR de los OXC's (CD) .....	72
Anexo 2. TGA y DTA de los OXC's (CD) .....	72

## INDICE DE ABREVIATURAS

ATR	Reflectancia atenuada
CIC	Citrato de celulosa
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DTA	Derivada de análisis termogravimétrico
FDA	Fibra detergente neutra
FDN	Fibra detergente ácida
FTIR	Espectroscopía Infrarrojo con transformada de Fourier
NCC	Nanocristales de celulosa
OXAS	Oxalato de almidón semiesterificado
OXC	Oxalato de celulosa
OXCS	Oxalato de Cellosize
PST	Polvillo sin tratamiento
PTA	Polvillo con tratamiento alcalino
RMN	Espectroscopía de resonancia magnética
TGA	Análisis termogravimétrico
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X
AOAC	Asociación oficial de química agrícola

## RESUMEN

Las modificaciones superficiales y la derivatización de la celulosa se han estudiado como una alternativa que permita obtener materias primas de bajo costo mediante el aprovechamiento de residuos vegetales. Este trabajo describe un método para obtener oxalato de celulosa a partir de polvillo de fique y ácido oxálico.

Al polvillo de fique se le realizó un pretratamiento que consistió en la remoción de ciertas especies, principalmente hemicelulosa y otros interferentes presentes en fibras tales como pectinas, proteínas, grasas y azúcares. Posterior al pretratamiento, el polvillo de fique fue llevado a reacción en un matraz de fondo redondo con ácido oxálico y D-limoneno con agitación magnética acoplado a un condensador.

El oxalato de celulosa obtenido se caracterizó mediante espectroscopía IR y análisis termogravimétrico. El producto presentó señales de absorción infrarroja a  $1732\text{ cm}^{-1}$ , y una termoestabilidad superior a la materia prima. Su obtención se estudió mediante un diseño experimental  $2^3$  compuesto central con puntos estrella, donde se evaluó la temperatura de reacción, el tiempo y la relación de ácido adicionado a la muestra. Se optimizó el rendimiento del producto desequilibrando otras propiedades del oxalato de celulosa, razón por la cual se optimizaron cinco variables respuesta de manera simultánea (viscosidad, grado de esterificación, rendimiento, masa máxima de estabilidad y máxima temperatura de estabilidad) obteniendo un producto de muy alta calidad.

Se estudiaron las posibles aplicaciones del oxalato de celulosa en plásticos mediante la elaboración de películas plásticas a base de almidón soluble y glicerol; se elaboró una de las películas utilizando el oxalato de celulosa al 1% en relación al peso del almidón, se caracterizó por DSC encontrándose una mayor termoestabilidad y un entrecruzamiento entre glicerol y oxalato de celulosa.

Se estudió la esterificación de la celulosa mediante 2 ensayos reemplazando el polvillo de fique por cellosize PCG-10 y reemplazando ácido oxálico por ácido cítrico, evidenciando la esterificación por espectroscopía FTIR-ATR.

## ABSTRACT

Surface modification and derivation of cellulose have been studied as an alternative for obtaining low-cost raw materials through the use of plant waste. This work describes a method to obtain cellulose oxalate from fique powder and oxalic acid.

A pretreatment was performed to the fique powder, which consisted of the removal of certain mainly hemicellulose and other interfering species present in fibers such as pectins, proteins, fats and sugars. After pretreatment, the fique powder was reacted in a round bottom flask with oxalic acid and D-limonene with magnetic stirring coupled to a condenser.

The cellulose oxalate obtained was characterized by IR spectroscopy and thermogravimetric analysis. The product showed infrared absorption signals at  $1732\text{ cm}^{-1}$ , and a superior thermal stability to the raw material. Its obtaining was studied through an experimental design  $2^3$  central compound with star points, where the reaction temperature, time and the ratio of acid added to the sample were evaluated. Product performance was optimized by unbalancing other properties of cellulose oxalate, which is why five response variables were optimized simultaneously (viscosity, degree of esterification, yield, maximum stability mass and maximum stability temperature) obtaining a product of very high quality.

The possible applications of cellulose oxalate in plastics were studied by making plastic films based on soluble starch and glycerol; one of the films was made using 1% cellulose oxalate in relation to the weight of starch, it was characterized by DSC, finding greater thermostability and cross-linking between glycerol and cellulose oxalate.

Cellulose esterification was studied by 2 trials replacing the fique powder with cellosize PCG-10 and replacing oxalic acid with citric acid, evidencing esterification by FTIR-ATR spectroscopy.

## **INTRODUCCIÓN**

El gran avance de la industria ha creado un aumento en las necesidades de los consumidores en el mercado mundial, generando una mayor búsqueda y desarrollo de nuevas materias primas. En los últimos años se ha dado gran importancia al uso de fibras vegetales, buscando materiales biodegradables, con el fin de reemplazar polímeros sintéticos como una alternativa para disminuir la contaminación global.

Estas fibras vegetales están presentes en las plantas y residuos de estas, y principalmente se componen de lignina, hemicelulosa y celulosa en diferentes proporciones, siendo la celulosa el componente más importante debido a sus propiedades físicas; razón por la cual las investigaciones recientes se han enfocado en su aislamiento, modificación y derivatización.

Colombia es un país rico en fibras vegetales tales como la caña de azúcar, el algodón y el fique, las cuales se han utilizado principalmente para la industria textil, papelera y artesanal. Como resultado de estos procesos agroindustriales, se generan toneladas de desechos, entre los que se encuentran el bagazo de la caña y el polvillo del fique, los cuales poseen un alto contenido de celulosa.

El presente estudio tuvo como objetivo la obtención y caracterización del oxalato de celulosa a partir de polvillo, desecho de la industria fiquera, uno de los desechos más abundantes en la agroindustria colombiana.

### **1. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA**

El desarrollo industrial conlleva al incremento en generación de residuos los cuales se han convertido en una problemática tanto ambiental como económica para las empresas ya que éstas se deben responsabilizar de los altos costos que genera su disposición final. (Yepes, S., Montoya, L. & Orozco, F, 2008a) Actualmente, la industria busca nuevos procesos de producción que sean más eficientes y que generen bajo impacto en el medio ambiente. Dentro de estos nuevos procesos se ha encontrado la necesidad de disminuir la explotación de los recursos naturales aprovechando los residuos generados en la industria. (Salamanca, 2012) Del mismo modo, el aprovechamiento de estos residuos o subproductos, no solo contribuye a disminuir la explotación de recursos sino también la contaminación y degradación del ecosistema, evitando una disposición final inadecuada como es el caso de las quemas, el uso en rellenos sanitarios o el vertimiento a fuentes hídricas. (Motato *et al.*, 2006)

La agroindustria en la etapa de procesamiento, además de obtener el producto requerido, genera subproductos o residuos que presentan un impacto relevante en el ambiente por su alto contenido de materia orgánica. Colombia por su gran biodiversidad cuenta con un importante potencial para generar productos con valor agregado que permitan registrar nuevos ingresos y alcanzar desarrollos biotecnológicos significativos para el país. (Melgarejo; 2003; Castro, 2014) Por esto, se han realizado diversas investigaciones a nivel nacional con base en el aprovechamiento y la recuperación de los residuos agroindustriales. Estos residuos, dependiendo de su procedencia y de su composición pueden ser reutilizados para generar productos para el consumo humano y animal, producción de energías renovables, obtención de biocombustibles y algunos productos químicos, así como recuperadores de la tierra o abonos. (Yepes, S., Montoya, L. & Orozco, F, 2008b) En general, estos residuos agroindustriales se componen principalmente por celulosa (40–80%), lignina (5–25%) y hemicelulosa (10%); que confiere rigidez y dureza los tejidos vegetales. (Macia M, 2006)

De acuerdo a las estadísticas reportadas en el Anuario Estadístico, 2011, la superficie cosechada, producción y rendimientos de los cultivos típicos en el departamento del Cauca son: Cultivo de caña, 34.937 ha, 40.338 ton y 1.151 kg/ha; cultivo de fique, 7.755 ha, 8.976 ton y 9.226 kg/ha; y cultivo de yuca: 3.412 ha, 31.419 ton, 9.226 kg/ha. (MINISTERIO DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL, 2012) Lo anterior evidencia un volumen considerable de residuos que pueden ser aprovechados. Específicamente, en la industria fiquera, se generan dos tipos de residuos, polvillo y fibra, estos residuos resultantes de la etapa del peinado de la fibra larga de fique en las rallanderías son desaprovechados en el

departamento del Cauca y se convierten en inconvenientes para la sostenibilidad de las cadenas productivas de estos cultivos.

Actualmente, EMPAQUES DEL CAUCA S.A, una de las empresas dedicadas a la producción de fibra de fique en la ciudad de Popayán genera aproximadamente 16 toneladas al mes de polvillo que impactan seriamente al medio ambiente. Este trabajo pretende dar valor agregado al polvillo de fique, estudiando su modificación por vía química obteniendo un producto con posibles aplicaciones industriales. Durante la realización de este trabajo se busca obtener resultados promisorios y contribuir a la solución de la problemática ambiental mediante la obtención de nuevos materiales a partir de estos residuos, para ello es importante contar con la caracterización de los materiales obtenidos en términos estructurales.

## **2. MARCO TEÓRICO**

### **2.1. Aprovechamiento de residuos agroindustriales**

Como lo manifiestan Vargas & Pérez (2018) la disposición inadecuada de los residuos de producción agroindustrial es una constante en este sector, y ocasiona alteraciones en los diferentes medios abióticos, bióticos y socioeconómicos, e incluso puede llegar a generar pérdidas económicas para las empresas. De esta manera, se identifica que la eliminación de tales residuos supone un problema de gestión para los diferentes establecimientos productores (Ramírez S, 2012). El aprovechamiento de los residuos agroindustriales permite dar solución a diferentes problemáticas ambientales originadas tanto por la generación y disposición de estos residuos como por otros factores producto del desarrollo de otros sectores productivos. De igual manera, ayuda a disminuir el uso de recursos naturales renovables y no renovables como materia prima de ciertos productos, y genera empleo y recursos económicos.

### **2.2. Residuos agroindustriales**

Los residuos agroindustriales son aquellos residuos de origen agrícola (generados por cosechas) e industrial (generados por procesamiento de alimentos) que están disponibles en una amplia diversidad alrededor del mundo. (Sarkar et al., 2012) Aunque estos materiales suelen agruparse para diferenciarlos de otros residuos vegetales, las cantidades de los principales componentes estructurales (lignina, celulosa y hemicelulosas) pueden variar considerablemente de un residuo a otro. (Cabrera et al., 2014) Se conoce que la composición química de un determinado residuo depende de factores como la variedad, las características del terreno y los métodos de cultivo, cosecha y procesamiento industrial que sean empleados. (Binod et al., 2010)

En los países subdesarrollados y en vías de desarrollo estos residuos son comúnmente abandonados en vertederos o reducidos a cenizas, provocando la contaminación del entorno. (León et al, 2013) Por eso puede afirmarse que son muy poco explotadas las amplias posibilidades de aplicación de estos materiales y es pobre el desarrollo de la agroindustria en este sentido, siendo insuficiente la

revalorización de la biomasa. Estos residuos son ricos en materia lignocelulósica, su alto contenido es lo que permite que tengan un amplio interés industrial.

## **2.2.2. Materia lignocelulósica**

De manera sencilla, la materia lignocelulósica corresponde a la materia proveniente de fuentes orgánicas generada en bosques, proveniente de desechos agrícolas e industriales, o de origen urbano (papeles, cartón). La materia lignocelulósica se caracteriza por la presencia de paredes celulares, constituidas principalmente por una serie de capas coaxiales de microfibrillas de celulosa (esqueleto) dispersas en una matriz amorfa de hemicelulosas y lignina, que en su conjunto representan el 80-90 % del peso total. El siguiente apartado hace énfasis sobre la composición de la materia lignocelulosa.

### **2.2.2.1. Composición de la materia lignocelulósica**

La lignina, hemicelulosa y celulosa son los componentes principales de la materia lignocelulósica. Su composición varía de acuerdo al origen de las fibras, pero de manera general se presenta en mayor parte a la celulosa con porcentajes entre 40%-70%, 20%-30% hemicelulosa y 10%-30% de lignina, sin embargo, estos no son los únicos componentes de las fibras. Además de estos constituyentes mayoritarios, los materiales lignocelulósicos contienen pequeñas cantidades de otros constituyentes poliméricos (pectinas, almidón y proteínas) junto a otros compuestos de bajo peso molecular (extractos y cenizas), que forman parte del lumen y, por tanto, no afectan a la estructura de la pared celular. (García, 2007a). A continuación se describen cada uno de los componentes de la materia lignocelulósica.

#### **2.2.2.1.1. Celulosa**

La celulosa es el componente principal de la materia lignocelulósica y es la biomolécula orgánica más abundante ya que forma la mayor parte de la biomasa terrestre.

Estructuralmente, la celulosa es un polímero lineal, no ramificado, de residuos de  $\beta$ -D- glucosa, unidos mediante enlaces  $\beta$ -1,4-glucosídicos. El grado de polimerización varía con su fuente de origen y es usualmente expresado como un promedio, debido a que se ha encontrado una amplia distribución en la mayoría de las muestras. Como se observa en la Figura 1, cada segundo residuo de glucosa está rotado  $180^\circ$  respecto a su predecesor. Es así que el monómero o unidad repetidora de la celulosa es en realidad un residuo de celobiosa en lugar de un residuo de glucosa. Esta rotación ocasiona que la celulosa sea altamente simétrica, ya que cada lado de la cadena tiene un número igual de grupos hidroxilo. (Hon D., 2001)

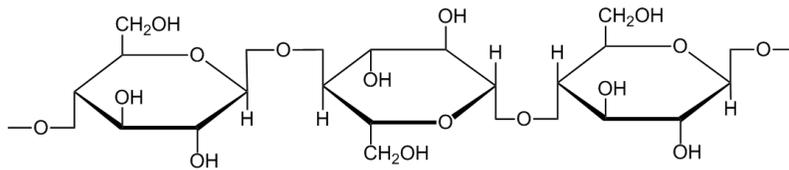


Figura 1. Estructura lineal de la celulosa

Por la formación de enlaces de puentes de hidrógeno intermoleculares y extramoleculares entre los grupos OH de una misma cadena y cadenas adyacentes, las cadenas de celulosa tienden a ordenarse en planos paralelos y formar una estructura cristalina supramolecular como se observa en la figura 2. De esta forma, conjuntos de cadenas lineales en la dirección longitudinal, tienden a formar microfibrillas, que se orientan en la estructura de la pared celular. (Dey y Brinson, 1984) La estereoquímica de las unidades de glucosa en las cadenas de celulosa, con cada unidad de glucosa formando un ángulo de  $180^\circ$  con su vecino, permite la formación de tres enlaces de hidrógeno por residuo entre cada cadena adyacente.

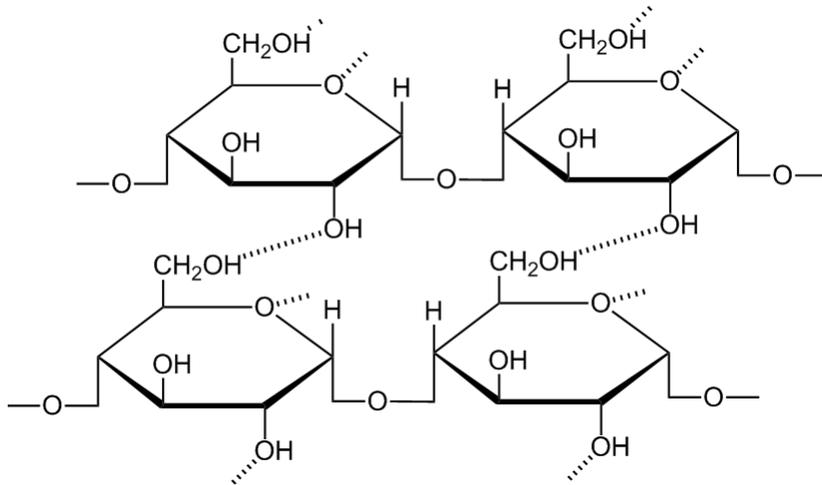


Figura 2. Puentes de hidrógeno en la celulosa

La celulosa es insoluble en la mayoría de los disolventes, incluyendo soluciones álcalis fuertes; es difícil aislarla de los materiales lignocelulósicos en forma pura, debido a que se encuentra fuertemente ligada con la lignina y las hemicelulosas. (Pettersen, R, 1984a) En la estructura de la celulosa se alternan zonas ordenadas, (cristalinas), con zonas más desordenadas (amorfos) como se observa en la figura 3. Las zonas que presentan cristalinidad elevada, son más estables, difíciles de penetrar por disolventes y reactivos, comunican rigidez y presentan estabilidad dimensional y elevada resistencia a la solvatación, a la tracción y al alargamiento. Por el contrario, las zonas amorfas son más accesibles y más susceptibles a todas las reacciones químicas, debido a la ruptura de puentes de hidrógeno se favorece el hinchamiento, el alargamiento y la flexibilidad de la fibra facilitando el ataque de ciertas enzimas favoreciendo su degradación. Las dimensiones de las microfibrillas no son uniformes, sino que varían según su origen y su posición dentro de la pared celular; las microfibrillas, en combinación con los restantes materiales de la matriz, suministran la rigidez y la resistencia necesarias para que los vegetales crezcan erguidos. (García, 2007b)

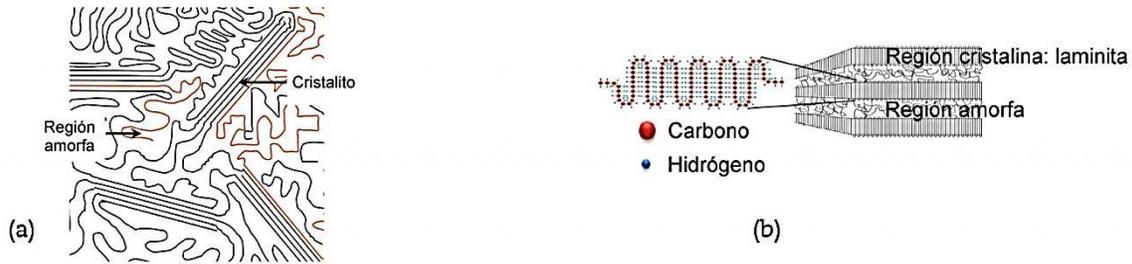


Figura 3. Representación de zonas amorfas y cristalinas en microfibrillas. (a) 2D, (b) 3D

**Fuente:** Coreño-Alonso J. Méndez-Bautista M.T. (2010). Relación estructura-propiedades de polímeros. [Figura]. Recuperado de [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0187-893X2010000400006](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0187-893X2010000400006)

### 2.2.2.1.2. Hemicelulosa

Las hemicelulosas son un grupo de heteropolisacáridos constituidos por cadenas cortas y ramificadas de azúcares, entre los que destacan pentosas (generalmente D-xilosa y L-arabinosa), hexosas (como D-galactosa, D-glucosa y D-manosa), así como ácidos urónicos (ácidos glucurónicos, 4-O-metilgalacturónico y galacturónico) y desoxihexosas. (Pérez et al., 2002; Girio et al., 2010) Los grupos hidroxilo de los azúcares constituyentes pueden estar parcialmente sustituidos por grupos acetilo (Kenne et al., 1975). La naturaleza ramificada de las hemicelulosas determina su carácter amorfo, y la facilidad con que transcurren las reacciones de hidrólisis de los polímeros para dar lugar a sus azúcares constituyentes, principalmente xilano (ver figura 5). Las hemicelulosas son más fáciles de solubilizar e hidrolizar que la celulosa. (Ebringerová et al., 2005) Uno de los factores que más afecta la hidrólisis de la hemicelulosa es el pH, en la figura 4 puede observarse el efecto causado por el tratamiento de material lignocelulósico a distintos valores de pH.

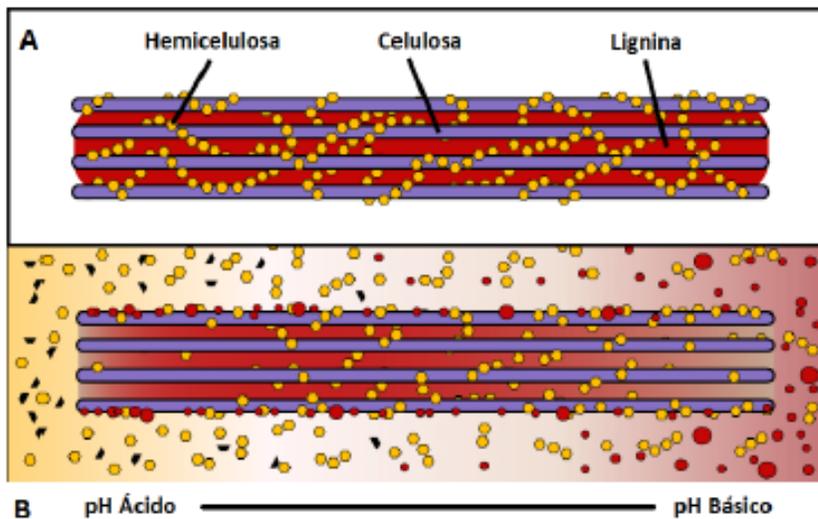


Figura 4. Efecto del pH en el tratamiento de material lignoceluloso

**Fuente:** Castillo-Saldarriaga, C. & Velásquez-Lozano, M. (2014). Obtención de un hidrolizado detoxificado a partir de biomasa lignocelulósica de *Panicum maximum* para su uso como sustrato en la fermentación alcohólica. [Figura] doi: 10.13140/RG.2.2.12174.20801.

Dependiendo del pH al cual se realice este tratamiento, el efecto en el material lignocelulósico será distinto. Al emplear sustancias básicas se logra disminuir el grado de polimerización y la cristalinidad de la celulosa, además de aumentar el área superficial de la biomasa. Durante el tratamiento básico se destruye la estructura de la lignina y hemicelulosa degradando los complejos lignina-carbohidrato, mejorando la accesibilidad a la celulosa para así llevar a cabo las reacciones que le competen. (Castillo-Saldarriaga, C. y Velásquez-Lozano, M, 2014)

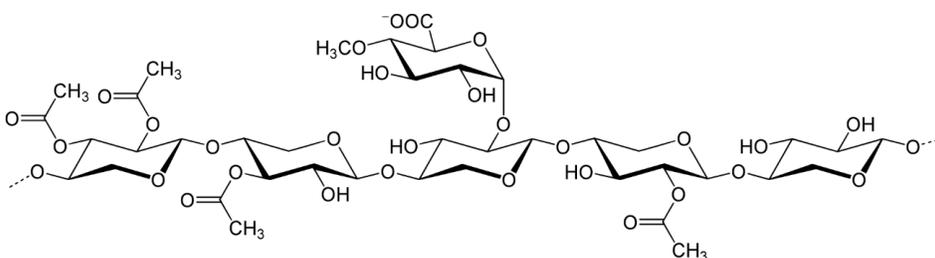


Figura 5. Estructura de hemicelulosa en madera y fibras (Horst H. 2005).

**Fuente:** Horst H. et al. (2005) "Wood" in *Ullmann's, Encyclopedia of Industrial Chemistry*. doi:10.1002/14356007.a28\_305

### 2.2.2.1.3. Lignina

La lignina es uno de los constituyentes básicos de la madera y otras materias vegetales. El contenido de lignina en las plantas es variable según la especie; y dentro de una misma especie varía según la porción de árbol que se tome, no obstante, se puede considerar que los materiales lignocelulósicos están constituidos por aproximadamente, un 25 % de lignina. Su misión fundamental es cementar las fibras de celulosa de la madera y proporcionar rigidez a las mismas. (Bedia, J, 2009)

La definición estructural de la lignina nunca ha sido tan clara como la de otros polímeros naturales tales como celulosa y proteínas, debido a la complejidad que afecta su aislamiento, análisis de la composición, y la caracterización estructural. El problema de una definición precisa para la lignina se asocia con la naturaleza de sus múltiples unidades estructurales, las cuales no suelen repetirse de forma regular, dado que la composición y estructura de la lignina varían dependiendo de su origen y el método de extracción o aislamiento utilizado. (Lu & John, 2010) Sin embargo, en la figura 6 se observa la estructura de la lignina de acuerdo a Chávez-Sifontes y Domine (2013).

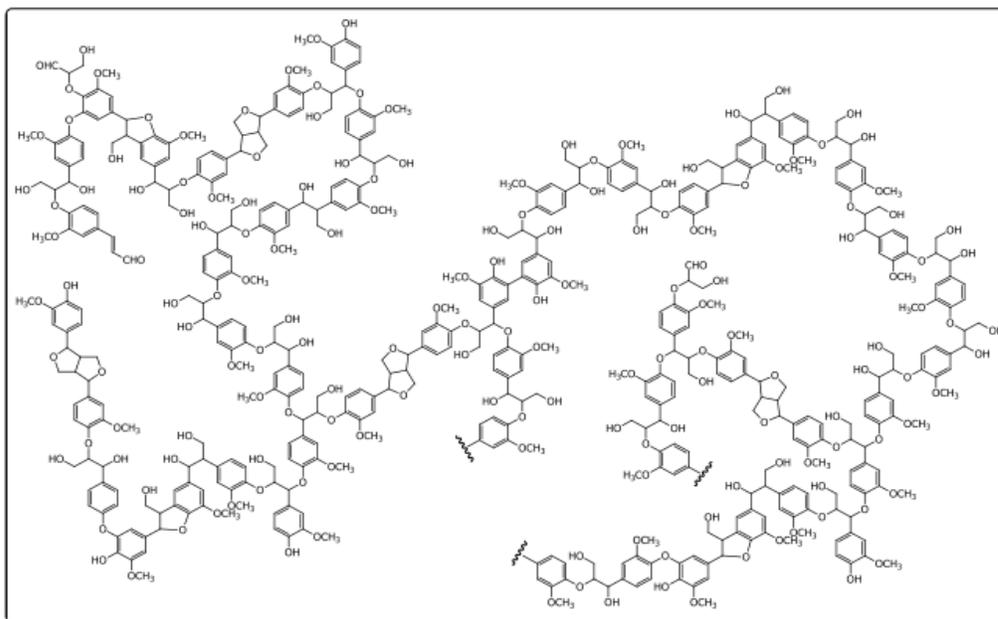


Figura 6. Estructura de la lignina.

Fuente: Chávez-Sifontes & Domine, 2013, p.17

#### **2.2.2.1.4. Extractos**

Se puede definir a los extractos como la porción del material lignocelulósico que se pueden extraer por medio de solventes apolares. Esto significa que el solvente y el procedimiento de extracción deben ser especificados. Los materiales que corresponden a la definición anterior constituyen entre el 4 y 10% del peso en base seca de especies madereras que crecen en climas templados y hasta el 20% de especies de clima tropical. Se incluyen dentro de este grupo carbohidratos de bajo peso molecular como terpenos, ácidos alifáticos y aromáticos, alcoholes, flavonoides, proteínas, mucílagos, gomas, resinas, taninos, alcaloides, ceras, aceites esenciales. (Pettersen R, 1984b)

#### **2.2.2.1.5. Cenizas**

Las cenizas son las sustancias inorgánicas que se pueden determinar por incineración del material lignocelulósico a temperaturas entre 525 y 900 °C. Suelen ser sales inorgánicas como cloruros, sulfatos, silicatos, compuestos de calcio, potasio y magnesio, y en menor medida de fósforo, manganeso, hierro, cobre, zinc, sodio o cloro. Representan en torno a 0-1,5 % del peso seco de los materiales lignocelulósicos. (Ferrer A, 2013)

### **2.3. Fique**

En el siguiente apartado se describe uno de los principales productos agrícolas de Colombia, su naturaleza, usos y los principales residuos agroindustriales que este genera.

El fique (*furcraea* sp) es una planta originaria de Colombia de la cual se extrae fibra natural (cabuya) para la fabricación de diferentes productos. En la mayoría de los casos, su uso se enfoca a la fabricación de productos artesanales y empaques de alimentos. (Echeverri, R, Franco, L & González, M, 2015a)

Su taxonomía puede observarse en la Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación taxonómica del fique

<b>Reino</b>	Vegetal
<b>Subclase</b>	Monocotiledónea
<b>Orden</b>	Liliforales
<b>División</b>	Spermatophyta
<b>Familia</b>	Agaracea
<b>Clase</b>	Angrospermae
<b>Género</b>	Furcraea
<b>Nombre común</b>	Fique, Cabuya

### 2.3.1. Generalidades del fique

El fique es una planta tan rústica como pocas, esta se adapta a diferentes condiciones ecológicas. En algunas regiones se cultiva en los linderos o en los bordes para evitar la erosión del suelo y el movimiento de la tierra. Las condiciones óptimas para lograr una buena producción se encuentra en clima medio, en temperaturas entre los 17°C y 24°C, en un rango altitudinal entre 1.200 y 2000 metros sobre el nivel de mar, además, requiere preferiblemente de suelos sueltos, bien drenados y fértiles con un pH de 5.5 a 7. La planta tiene buena capacidad para el almacenamiento de agua en sus hojas, por lo que no resiste condiciones de inundación ya que corre el riesgo de pudrirse, por otra parte, no es recomendable establecer el cultivo de fique bajo condiciones de sombrero, debido a que la fibra pierde resistencia, además su volumen de crecimiento se vería afectado, por estas razones es recomendable garantizar que la planta esté expuesta a la luz solar durante un periodo de 5 a 6 horas diarias. (Echeverri, R, Franco, L & González, M, 2015b)

### 2.3.2. Usos del fique

Los usos más habituales en Colombia para la fibra de fique se enfocan a la fabricación de empaques para alimentos (costales de papa, café) y productos textiles y artesanales (Figura 8). Colombia es uno de los principales productores de fibra de fique cubriendo una demanda de 30000 ton/año, sin embargo, en el proceso de obtención de fibras a partir del fique, solo es aprovechado el 4% de la planta, el 96% restante es desechado. Este residuo corresponde a los jugos (bagazo) del fique, los cuales no son de interés para la industria de empaque, por lo cual, recientes investigaciones se han enfocado a darle utilidad a estos residuos. Hoy en día, los jugos provenientes del fique son usados para producir etanol gracias a una levadura que se obtiene de este desecho; también se han descubierto compuestos

químicos esteroidales que sirven para ser la base de antibióticos. Igualmente, se pueden hacer bioplaguicidas, fungicidas e insecticidas, que se producen a partir de la purificación del jugo. El estudio se está realizando con tomates en invernadero, mora y cebolla al aire libre y los resultados han sido positivos, ya que se están controlando las plagas. (J. F. Imbachí, S. Morales, N. Alban. 2012)

En cuanto al bagazo, se está empleando como mejorador de suelos, puesto que si se expone al sol se absorben los químicos, los degrada y puede actuar como fertilizador. Los agricultores lo emplean para mezclarlo con gallinaza en la tierra del mismo cultivo o en otros sembrados. (Osorio M, 2010)



Figura 7. Usos de la fibra de fique

**Fuente:** <http://ecodisenouandina2.blogspot.com/2014/08/los-mil-usos-del-fique.html>

### 2.3.3. Residuos de la industria fiquera

Para llevar a cabo el proceso de elaboración de las artesanías y empaques, el fique es cultivado y al tercer o cuarto año la planta está lista para el corte, desfibrado, lavado y empaclado de las fibras. Luego comienza el proceso del peinado de la fibra seca donde se añaden aceites para suavizarla, obteniéndose la hebra adecuada

para el proceso de hilado. Posteriormente viene el proceso de hilado donde la fibra es atada, se introduce en una máquina que a través de su torsión se produce rollos de diferentes calibres que servirán para la venta y para comenzar a elaborar los productos. A partir del proceso del peinado, comienza a aparecer el principal residuo de las industrias figueras el cual corresponde al polvillo; al realizar el peinado de la fibra, esta desprende un residuo similar a la pelusa de la lana, residuo que termina siendo recolectado del suelo y desechado. Este residuo llega a generar aproximadamente 16 toneladas al mes en EMPAQUES DEL CAUCA.

En la figura 9 puede observarse el proceso industrial del fique para empaques y artesanías.

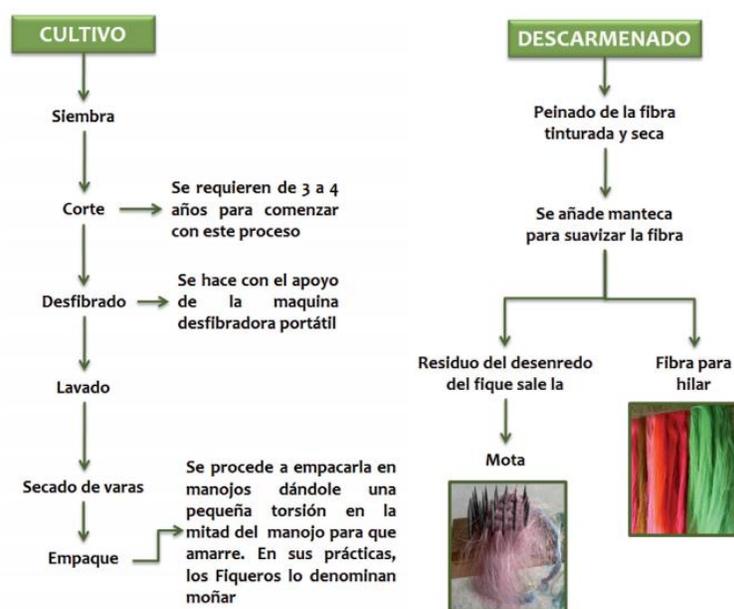


Figura 8. Proceso industrial del fique

Fuente: <http://digitk.areandina.edu.co/repositorio/handle/123456789/486>

### **3. ESTADO DEL ARTE**

#### **3.1. Aprovechamiento y separación de celulosa a partir de residuos.**

En esta sección se describen las razones por las cuales la celulosa es aprovechada de los residuos agroindustriales.

Debido a la alta producción de celulosa en el mundo, se ha optado por aprovechar este recurso de diferentes formas, entre estas se encuentran la obtención de derivados de celulosa y su aprovechamiento como materia prima para producción de etanol. Dada la gran cantidad de celulosa en residuos agroindustriales, las recientes investigaciones se han enfocado en aislar celulosa a partir de estos residuos, como es el caso de residuos de cascara de naranjas, cáscaras de soja, cáscara de guisante, salvado de maíz, pulpa de remolacha seca y cáscara de trigo con el fin de estudiar sus propiedades térmicas, además del uso de diferentes técnicas de separación y reacciones en los grupos alcoholes pertenecientes a las moléculas de celulosa. (Antony, A. & Vasudevan, R. 2018a)

Se ha reportado la extracción de nanocristales de celulosa (NCC) a partir de bagazo de caña de azúcar utilizando hidrólisis ácida con ácido sulfúrico con el fin eliminar lignina y hemicelulosa, determinando la ausencia de estos grupos mediante la pérdida de señales a  $1729\text{ cm}^{-1}$  y  $1604\text{ cm}^{-1}$  en el espectro FTIR del bagazo para grupos éster de hemicelulosa y grupos aromáticos de lignina respectivamente. Se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) donde se encontró que las fibras de bagazo son más estables térmicamente que los NCC. (M. R. Kord, R. J. Brown, T. Tsuzuki, T. J. Rainey, 2016)

#### **3.2. Modificación de celulosa.**

El siguiente apartado se mencionan algunos de los trabajos realizados en donde se ha modificado la celulosa con fines industriales.

Investigaciones recientes han mostrado mejoras en las propiedades físicas de matrices poliméricas al utilizar la celulosa proveniente de residuos agroindustriales, además de la obtención de derivados de celulosa de gran interés industrial tales como acetato de celulosa a partir de desechos de la industria papelera y carboximetilcelulosa a partir de cascara de naranja. (Antony, A. & Vasudevan, R. 2018b)

Entre las modificaciones realizadas a la celulosa proveniente de residuos, se encuentran la hidrólisis tanto enzimática como química por parte de enzimas y ácidos orgánicos para obtener NCC y derivados. Hasta el momento se encuentra muy poca información sobre oxalato de celulosa y el aprovechamiento de fique por esta vía.

Shui-Dong ,Z. Et al (2010) han reportado la obtención de oxalato de almidón semiesterificado (OXAS) mediante reacción con ácido oxálico y almidón de maíz gelatinizado determinando su estructura por FTIR, RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  encontrando que se presentan hidrógenos ácidos a campo bajo en el espectro RMN  $^1\text{H}$  y señales características de grupos éster a  $1733\text{ cm}^{-1}$  acompañadas de señales a  $1751\text{ cm}^{-1}$  pertenecientes al grupo del ácido oxálico no enlazado en el espectro FTIR.

Se ha reportado el uso de ácido oxálico fundido como ácido usado para la hidrólisis de pulpa de celulosa con el fin de obtener NCC en una reacción libre de solvente y obteniendo durante el proceso, oxalato de celulosa el cual presentó señales a  $1739\text{ cm}^{-1}$  en el espectro FTIR pertenecientes a grupos carbonilo de ésteres indicando que se llevó a cabo la esterificación, además se presentan dos señales en el espectro RMN  $^{13}\text{C}$  A 174 Y 157 ppm evidenciando que la esterificación se lleva a cabo por los dos extremos del ácido oxálico. (Li, D., Henschen, J., & Ek, M. 2017)

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1. Objetivos generales**

- Obtener oxalato de celulosa a partir de polvillo de fique en D-Limoneno como medio de reacción

### **4.2. Objetivos específicos**

- Estudiar las condiciones de la reacción entre polvillo de fique y ácido oxálico
- Determinar las características moleculares del producto obtenido mediante técnicas térmicas (DSC, TGA) y espectroscópicas (IR, RMN).

## 5. METODOLOGÍA

### 5.1. MATERIALES Y REACTIVOS

En la tabla 2 se muestran los reactivos utilizados para la realización de este trabajo.

Tabla 2. Reactivos utilizados

<b>Reactivo</b>	<b>Marca</b>	<b>Pureza</b>
Ácido cítrico anhidro	Fischer	99,60%
Ácido oxálico dihidratado	Carlo Erba	99,80%
D-Limoneno	G & M	Industrial
Ácido acético glacial	Fischer	97%
Laurilsulfato de sodio	Carlo Erba	98%
Hidróxido de sodio (NaOH)	Merck	99,80%
Glicerina	Quimpo	Industrial
Almidón soluble	Mallincrodt	99%

### 5.2. ANÁLISIS PROXIMAL PARA FIBRAS

El análisis proximal se realizó en polvillo de fique (PST) de acuerdo a la metodología utilizada por Pantoja-Matta (2014). Se determinó el contenido de humedad, cenizas, fibra detergente ácida (FDA), fibra detergente neutra (FDN) de acuerdo a los métodos mostrados en la tabla 3. El porcentaje de hemicelulosa, extractos y celulosa se calcularon mediante las siguientes ecuaciones.

Ecuación 1. % Extractos

$$\% \text{ Extractos} = 100 \% - \% \text{ FDN}$$

Ecuación 2. % Hemicelulosa

$$\% \text{ Hemicelulosa} = \% \text{ FDN} - \% \text{ FDA}$$

Ecuación 3. % Celulosa

$$\% \text{ Celulosa} = \% \text{ FDA} - \% \text{ Lignina}$$

Tabla 3. Análisis composicional del polvillo de fique

<b>ANÁLISIS</b>	<b>DESCRIPCIÓN</b>	<b>MÉTODO</b>
<b>Humedad</b>	Determinación por gravimetría	AOAC 925.10
<b>Cenizas</b>	Determinación por gravimetría	AOAC 923.03
<b>Lignina</b>	Determinación del contenido de lignina	Parra A. (2017) *
<b>Hemicelulosa</b>	Determinación por diferencia entre %FDN y %FDA	Ec 2. **
<b>Celulosa</b>	Determinación por diferencia entre %FDA y %lignina	Ec 3. **
<b>Extractos</b>	Determinación por diferencia entre masa total y %FDN	Ec 1. **
<b>FDN</b>	Determinación de FDN usando laurilsulfato de sodio	Modificación AOAC 2002.04
<b>FDA</b>	Determinación de FDA usando ácido acético	Modificación AOAC 973.18

\*Parra A. (2017).

\*\*Pantoja-Matta, A., Cuatin-Inguilán, M., & Muñoz-Muñoz, D. (2015).

## 5.2. PRETRATAMIENTO DEL POLVILLO DE FIQUE

100 g de polvillo de fique (PST) fueron llevados a un tamaño de partícula de 1 mm, posteriormente fue lavado con agua destilada y sumergida en esta durante 24 h. Finalizado el tiempo, la muestra fue filtrada y secada en horno a 80 °C durante 24 horas para luego ser sumergida en solución de NaOH 2M durante 96 h. Finalizado el tiempo, la muestra fue filtrada y lavada repetidas veces con agua destilada hasta eliminar el exceso de NaOH de acuerdo a la metodología planteada por Mesfin K. (2015). Finalmente, la muestra fue secada en horno a 80 °C durante 48 h y la totalidad de la muestra seca fue llevada a tamiz de tamaño de partícula de 1 mm.

## 5.3. OBTENCIÓN DE OXALATO DE CELULOSA

Para la obtención del oxalato de celulosa, se realizaron múltiples ensayos en donde se colocó a reflujo polvillo de fique con tratamiento alcalino (PTA) y ácido oxálico en D-limoneno variando la relación masa (polvillo: ácido oxálico), el tiempo y la

temperatura. Finalizado el tiempo de reacción, el producto fue filtrado al vacío hasta eliminar el D-limoneno, se secó a 80 °C durante 24 h de acuerdo a la metodología planteada por Villavicencio D. (2018) modificada, posteriormente se lavó con una mezcla de agua: etanol 70:30 v/v y se filtró al vacío 3 veces, finalmente la muestra fue llevada al horno a 80 °C por 24 h. Para determinar que no hubiera ácido oxálico en exceso, se verificó tomando un espectro FTIR-ATR.

En la tabla 4 se muestran algunos de los ensayos realizados.

Tabla 4. Ensayos realizados en PTA y ácido oxálico en D-limoneno.

Ensayo	Temperatura (°C)	Tiempo (Horas)	Relación (Ácido/Polvillo)
1	120	2	2:1
2	120	6	1:1
3	140	3	3:1
4	160	3	3:1

## 5.4. CARACTERIZACIÓN DEL OXALATO DE CELULOSA

En este apartado se muestran las caracterizaciones realizadas al oxalato de celulosa.

### 5.4.1. Caracterización por FTIR-ATR

Los espectros IR de los productos obtenidos se obtuvieron en un equipo Thermo electron Nicolet iS10 FT-IR provisto de un dispositivo ATR (Reflectancia total atenuada). Las muestras se colocaron directamente sobre la punta de diamante asegurándose de cubrirlo totalmente para garantizar la reflectancia total de la muestra. Para la determinación del grado de esterificación se determinó la absorbancia máxima de la señal entre 1620-1600  $\text{cm}^{-1}$  (a) y la absorbancia máxima de la señal entre 1735-1725  $\text{cm}^{-1}$  (b), luego se calculó la relación entre estas señales de acuerdo a la ecuación 4.

Ecuación 4. Determinación del grado de esterificación de los OXC's

$$\text{Grado de esterificación} = \frac{\text{máxima absorbancia entre } 1735 \text{ cm}^{-1} - 1725 \text{ cm}^{-1}}{\text{máxima absorbancia entre } 1600 \text{ cm}^{-1} - 1620 \text{ cm}^{-1}}$$

$$\text{Grado de esterificación} = \frac{a}{b}$$

## **5.4.2. Análisis térmicos del oxalato de celulosa**

En este apartado se muestran los análisis térmicos realizados al oxalato de celulosa.

### **5.4.2.1. Caracterización por TGA**

Las muestras se analizaron en el laboratorio de reología de la Facultad de Ciencias Agropecuarias, en la Universidad del Cauca con un equipo TGA Q50 V20.10 Build 36 de TA Instruments usando un barrido de 20 °C a 600 °C con una rampa de temperatura de 10 °C/min.

### **5.4.2.2. Caracterización por DSC**

Las muestras se analizaron en el laboratorio de reología de la Facultad de Ciencias Agropecuarias, en la Universidad del Cauca con un equipo DSC Q20 de TA instruments usando un barrido de 25 °C a 500 °C con una rampa de temperatura de 10 °C/min. Para la medición en películas plásticas, las muestras fueron analizadas en el laboratorio de Khemeia Green S.A.S. usando un equipo DSC 25 de TA instruments con un barrido de temperatura de 25 °C a 400 °C y una rampa de temperatura de 20 °C/min.

## **5.4.3. Análisis físicos del oxalato de celulosa**

En este apartado se muestran los análisis físicos del oxalato de celulosa.

### **5.4.3.1. Determinación del tamaño de partícula del PST, PTA y OXC 5**

Se determinó el tamaño de partícula del PST, PTA y OXC 5 utilizando un microscopio óptico de alta resolución de imagen digital Nikon Eclipse 80i. Las muestras fueron colocadas en un portaobjetos y llevadas al microscopio donde se tomaron fotografías de un mínimo de 30 partículas por cada muestra utilizando un

lente de 4x. Se determinó el área promedio de partícula utilizando el software Image Pro Analyzer 6.3.

#### **5.4.3.2. Apariencia de los OXC's**

Se estableció el color de los OXC's de acuerdo a la escala cromática de Von Luschan como lo establece Dlugos. F. (2012) asignando un valor de la escala entre 1-36 respecto al color observado de la muestra siendo 36 el color más oscuro y 1 el más claro.

#### **5.4.3.3. Solubilidad de los OXC'S**

Se realizaron pruebas para determinar en cuales solventes convencionales pueden solubilizarse los OXC's utilizando aproximadamente 7 mg de muestra en 5 mL de solvente a temperatura ambiente y a 80°C como lo establece Villavicencio. D. (2018)

#### **5.4.3.4. Viscosidad de los OXC's**

Se determinó la viscosidad de los OXC's disolviendo igual cantidad de muestra en cantidades iguales de DMSO usando la metodología de N. Mangesana modificada (2008), la viscosidad fue medida en un reómetro híbrido Discovery HR-1 de TA Instruments a una temperatura de 18 °C.

#### **5.4.4. Caracterización por espectroscopía RMN <sup>1</sup>H**

El espectro de resonancia magnética nuclear, se tomó en un espectrómetro Bruker 400 MHz Ultrashield Advance II de la Universidad del Valle, la medida se realizó a temperatura ambiente y los datos obtenidos por el equipo fueron desarrollados con

el software Mestrenova LITE versión 5.2.5- 4119. En el análisis se utilizó como disolvente deuterado Dimetilsulfoxido (C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>OS).

## 5.5. FORMACIÓN DE PELÍCULAS PLÁSTICAS

Se formaron películas plásticas usando 8 g de almidón soluble y 64 mL de agua, se llevaron a calentamiento a 90 °C hasta obtener formación de un gel, luego se adicionaron 1,6 mL de glicerina y 0,8 mL de ácido acético concentrado, la mezcla se llevó a calentamiento a 90 °C durante 10 minutos con agitación constante, posteriormente el contenido de la mezcla se transfirió a una caja Petri y se dejó secar a temperatura ambiente hasta obtener una película plástica (PEL) de acuerdo al método planteado por Basiak, E. Lenart, A. & Debeaufort, F. (2018) modificado. Se repitió el proceso, pero esta vez reemplazando un 10% de masa de almidón por masa de OXC 5 disuelto en 5 mL de DMSO (PEL/OXC).

## 5.6. OPTIMIZACIÓN DEL RENDIMIENTO DE OXC

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos preliminares, se determinaron las variables del proceso y se estableció un diseño experimental con el fin de optimizar el rendimiento en la obtención de oxalato de celulosa. Los parámetros se reportan en la tabla 5.

Tabla 5. Parámetros del diseño experimental

CLASE DE DISEÑO	TIPO	CARACTERÍSTICAS	FACTORES	NIVELES	CORRIDAS
Superficie de respuesta	Compuesto central 2 <sup>2</sup> + estrella	Rotable y ortogonal	3	2	23

Los experimentos realizados se observan en la tabla 6.

Tabla 6. Experimentos realizados a partir del diseño experimental

# Experimento (OXC)	Temperatura (°C)	g ácido/g muestra	Tiempo (h)
1	106	3,00	3,00
2	173	3,00	3,00
3	140	3,00	3,00
4	140	4,68	3,00
5	140	3,00	4,68
6	140	3,00	3,00
7	140	1,32	3,00
8	140	3,00	1,32
9	120	2,00	2,00
10	140	3,00	3,00
11	140	3,00	3,00
12	140	3,00	3,00
13	140	3,00	3,00
14	140	3,00	3,00
15	140	3,00	3,00
16	120	4,00	2,00
17	160	4,00	2,00
18	140	3,00	3,00
19	120	4,00	4,00
20	160	2,00	2,00
21	160	4,00	4,00
22	160	2,00	4,00
23	120	2,00	4,00

### 5.6.1 Determinación del rendimiento

El rendimiento se determinó midiendo la masa total de producto posterior al lavado sobre la masa total de ácido y PTA en el balón. La ecuación que se usó para determinar el rendimiento fue la ecuación 5.

Ecuación 5. Rendimiento (%)

$$\frac{g \text{ de masa posterior al lavado}}{g \text{ de masa al inicio de reacción}} \times 100$$

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la elaboración de este trabajo.

### 6.1. ANÁLISIS PROXIMAL DE FIBRAS

Los resultados del análisis proximal del PST y PTA se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Análisis proximal del PST.

<b>ANÁLISIS</b>	<b>RESULTADO PST (%)</b>
<b>Humedad</b>	16,20
<b>Cenizas</b>	8,83
<b>Lignina</b>	10,50*
<b>Hemicelulosa</b>	10,86
<b>Celulosa</b>	62,37
<b>Extractos</b>	16,27
<b>FDN</b>	83,73
<b>FDA</b>	72,87

\*Parra A. (2017).

Los resultados en la tabla 7 muestran un alto contenido de celulosa y bajos contenidos de hemicelulosa y lignina en el PST comparado a lo reportado por Valdez-Vazquez, I. Et al. (2015) y Imman, S. Et al (2015) para pajas de trigo y arroz donde sus contenidos de celulosa son del 38,7% y 35,8% respectivamente. Este contenido de celulosa es característico de plantas del género *Furcraea*, tales como el yute y el sisal donde sus contenidos son de celulosa son de 61-71% para yute y 60-73% para sisal. (Gupta, M. & Srivastava, R. 2015)

El alto contenido de celulosa en este residuo, lo convierte en una materia prima de interés industrial debido a las posibles aplicaciones que pueden darse si se aísla la celulosa.

En cuanto al contenido de cenizas, las plantas de este género suelen tener bajos porcentajes de cenizas, generalmente sus valores oscilan entre 0,5 y 2%, lo anterior se evidencia en la investigación realizada por Rodríguez, I. (2006). Sin embargo, el alto contenido presente en el polvillo de fique se debe a que este residuo es recolectado del suelo sin ningún tratamiento de limpieza, por lo que puede haber cantidades considerables de SiO<sub>2</sub> provenientes de la arena presente en el suelo ocasionando un aumento en el contenido de cenizas.

## **6.2. PRETRATAMIENTO DEL PST**

El tratamiento realizado en el PST consistió en un lavado de la muestra con agua destilada y posteriormente sumergir la muestra con una solución de NaOH, esto con el fin de eliminar interferentes y sustancias que disminuyan la máxima disponibilidad de la celulosa presente en la fibra como la hemicelulosa y partes de lignina.

El procedimiento realizado se ha reportado como un método eficiente para tener una máxima disponibilidad de los grupos OH presentes en la celulosa, además de remover la mayor cantidad posible, pectinas, hemicelulosa y otros compuestos, en este tratamiento ocurre una modificación polimórfica en la estructura cristalina de las fibras de celulosa tipo I, convirtiéndolas a celulosa tipo II. Esa modificación se debe a un cambio en la orientación de las cadenas cristalinas de celulosa, que en el tipo I son paralelas entre sí, mientras que en el tipo II, las cadenas están alineadas en forma antiparalelo, lo que hace que la estructura de la fibra sea más voluminosa, en comparación con celulosa tipo I. (Santos, E. et al, 2018)

El tratamiento alcalino cambió notablemente el color de la muestra, se observa que el PST pasa a ser más opaco en comparación a su color inicial, esto se debe a que con el tratamiento se retira la hemicelulosa la cual presenta un mayor patrón de luz que la celulosa y lignina tal como lo establecen Zeng, Y. et al (2017). A continuación, en la figura 9, se evidencia el cambio de color.

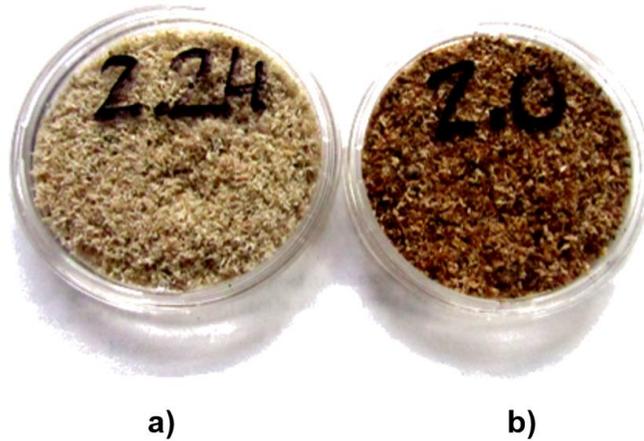


Figura 9. Cambio de color de PST (a) y PTA (b).

### 6.3. CARACTERIZACIÓN DEL OXALATO DE CELULOSA

En el siguiente apartado se muestra el análisis de la caracterización del OXC realizado mediante espectroscopía FTIR-ATR y análisis termogravimétrico.

#### 6.3.1. Caracterización por FTIR-ATR

En la figura 10 se muestra el espectro FTIR-ATR del PST.

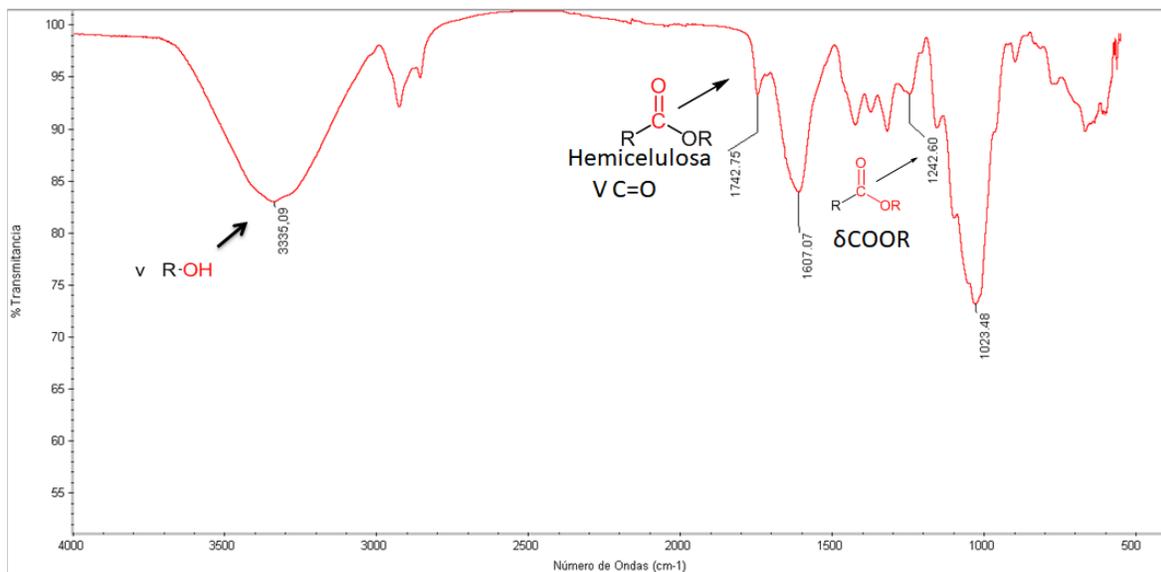


Figura 10. Espectro FTIR-ATR del PST.

En la figura 11 puede observarse la banda característica de alcoholes debido a la elongación O-H entre 3400-3000  $\text{cm}^{-1}$ , además de esto las tensiones simétricas y asimétricas del grupo  $-\text{CH}_2$  entre 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$ , una banda intensa a 1607  $\text{cm}^{-1}$  perteneciente a la formación de puentes de hidrógeno en la glucosa por absorción de agua, bandas pertenecientes a la elongación C-O a 1242 y 1023  $\text{cm}^{-1}$ , bandas de cabeceo de grupos C-H a 1422 y 1316  $\text{cm}^{-1}$ , y una pequeña banda a 1742  $\text{cm}^{-1}$  perteneciente al estiramiento C=O en ésteres. La presencia de grupos ésteres se debe a que en el PST se encuentra la hemicelulosa y lignina, moléculas que tienen grupos ésteres en pequeñas cantidades con respecto a su tamaño, dada la baja proporción de estos grupos en el polvillo, la intensidad de estas señales se ve disminuida, mientras que en el caso de los grupos OH de alcoholes, tanto su elongación como movimiento axial, ambos se encuentra durante todo el polímero de celulosa, el cual se encuentra en mayor porcentaje en el PST de acuerdo al análisis proximal.

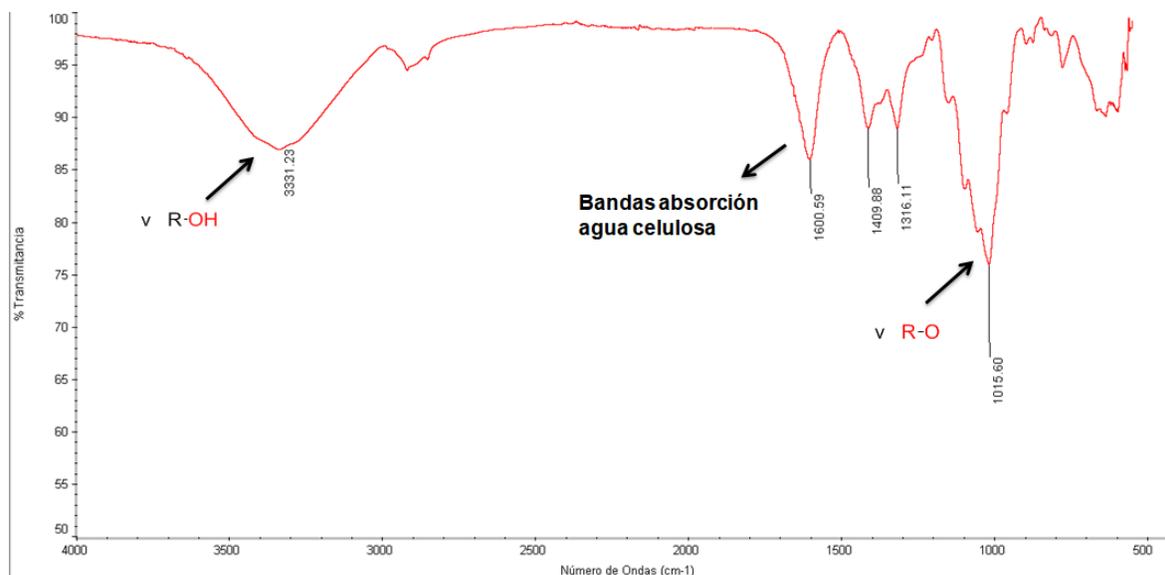


Figura 11. Espectro FTIR-ATR del PTA

En la figura 11 se observa la desaparición de las señales a  $1242$  y  $1742\text{ cm}^{-1}$  pertenecientes a los grupos ésteres presentes en la hemicelulosa demostrando la efectividad del tratamiento alcalino al remover éstas moléculas.

En la figura 12 se superponen los espectros de PST y PTA donde se observa con mayor claridad la ausencia de señales características de grupos carbonilos, se observa además que se conservan las señales de grupos OH y  $\text{CH}_2$  característicos de la celulosa.

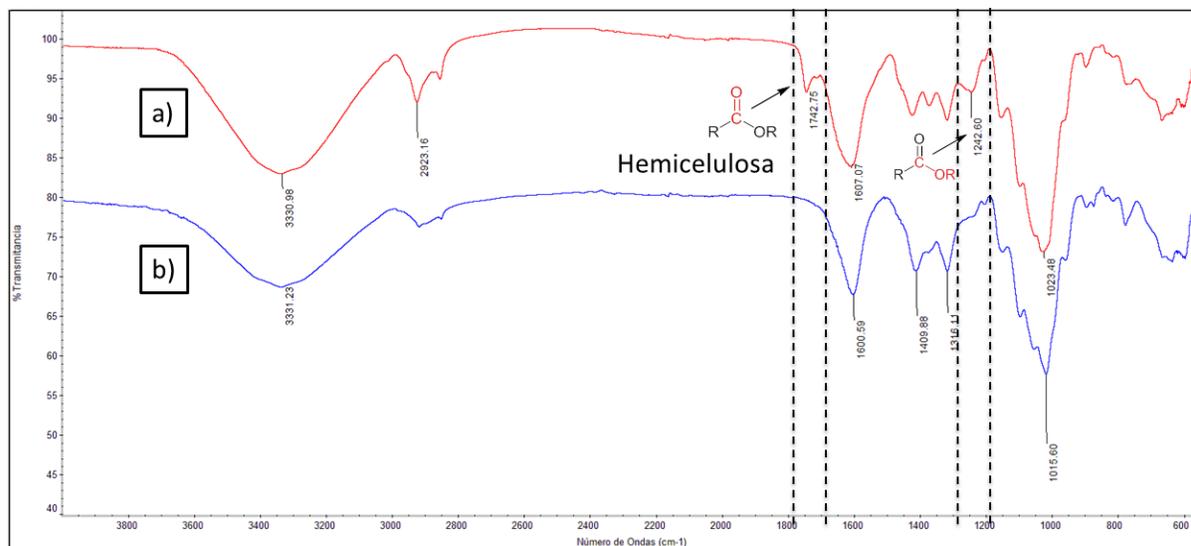


Figura 12. Comparación de los espectros FTIR-ATR del PST (a) y PTA (b)

Se tomaron los espectros FTIR-ATR de los ensayos realizados con el fin de estudiar la presencia nuevas señales de grupos carbonilos características de ésteres, estos espectros se observan en la figura 13.

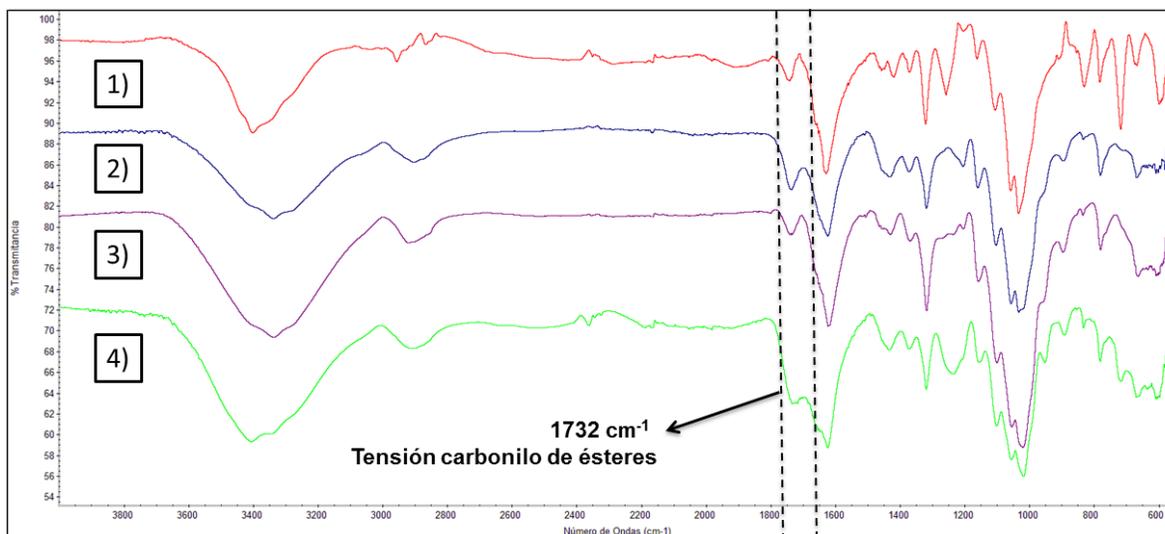


Figura 13. Espectros FTIR-ATR de los ensayos 1-4 para obtener OXC

En la figura 13 se observa la aparición de una señal a  $1732\text{ cm}^{-1}$  en cada uno de los ensayos realizados en PTA, se observa que en el primer ensayo, donde las condiciones son las más bajas, la señal del grupo carbonilo es la más débil, mientras que en los ensayos 2 y 4, donde las condiciones de los parámetros son mayores, se observa una mayor intensidad en la señal  $1732\text{ cm}^{-1}$  que de acuerdo lo establecido por Shui-Dong ,Z. Et al (2010) y Li, D., Henschen, J., & Ek, M. (2017) es una señal característica de grupos oxalato en celulosa, también se observa que las anteriores señales características de la celulosa se conservan esto implica que se lleva a cabo una esterificación sobre los alcoholes de la celulosa y que al tener condiciones fuertes como tiempos de 6 h o temperaturas de  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  se presenta una mayor intensidad de la banda a  $1732\text{ cm}^{-1}$

### 6.3.2. Caracterización térmica

Se realizó el análisis térmico del PST y PTA, los resultados se muestran en la figura 14.

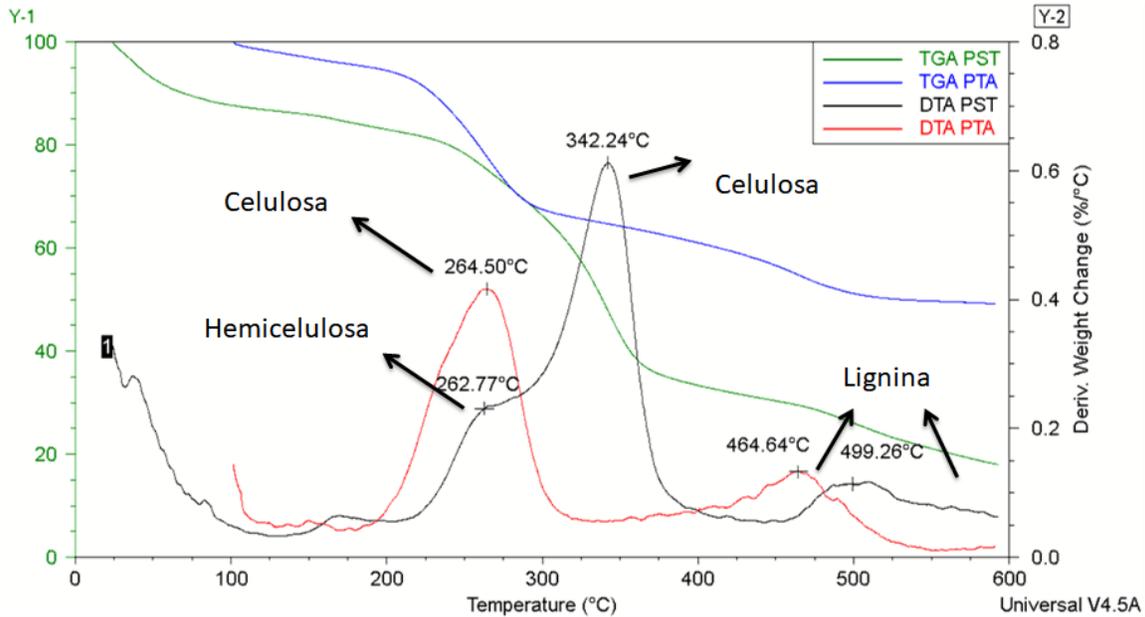


Figura 14. Análisis térmico del PST y PTA.

En la figura 14 se observan las curvas para el análisis termogravimétrico (TGA) y sus respectivas derivadas (DTA) realizados en PST y PTA. Las curvas de DTA muestran un total de 3 señales para el PST que debido a las temperaturas de descomposición de los principales componentes del PST, se establece que pertenecen a lignina a 499,26 °C, celulosa a 342,24 °C y hemicelulosa a 262,77 °C. En el PTA, se muestran solo dos señales a 264,50 °C y 464,64 °C, siendo celulosa y lignina respectivamente, con esto se demuestra la efectividad del tratamiento alcalino al remover interferentes y liberar celulosa. La disminución en la temperatura de la celulosa en PTA puede deberse a que, con el tratamiento alcalino, las unidades de celulosa cambian su estructura tridimensional además de perder las unidades de hemicelulosa unidas a esta, que de cierta forma le confieren estabilidad térmica como lo mencionan Vijay K., Anil K. y Susheel K. (2012) quienes evalúan el efecto del tratamiento alcalino en la estabilidad térmica de fibras de sisal. De la misma manera, la lignina al no estar unida a la hemicelulosa pierde estabilidad térmica. La pérdida de hemicelulosa se estableció anteriormente debido a la remoción de señales de grupos ésteres y carboxílicos en el espectro IR del PTA característicos de la hemicelulosa.

Para determinar la estabilidad del OXC se realizó el análisis térmico en el ensayo #1, las curvas TGA y DTA se muestran en la figura 15.

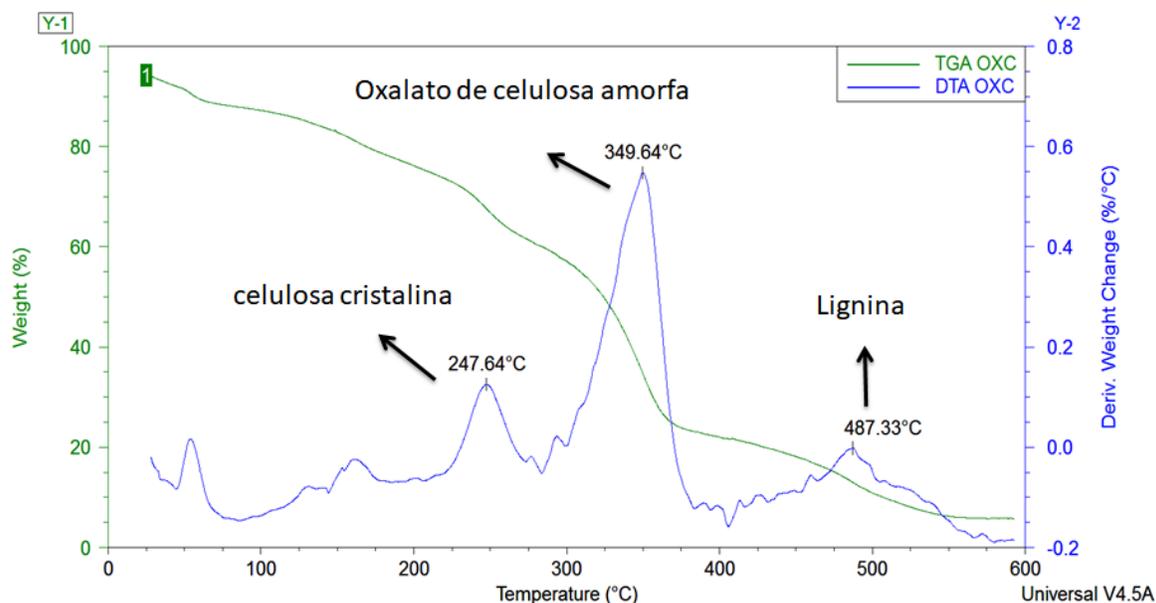


Figura 15. Curvas TGA y DTA del ensayo #1

En la figura 15 se observa una señal de máxima pérdida de masa en 349,64 °C correspondiente al oxalato de celulosa, se observa además un notable aumento en la temperatura de descomposición del compuesto obtenido, teniendo en cuenta que la celulosa en el material de partida se descompone 264,50 °C, esto representa un aumento de 85,14°C en la estabilidad térmica del oxalato de celulosa, esto puede deberse a la formación de enlaces ésteres en los grupos ácidos del ácido oxálico; al llevarse a cabo la esterificación, las cadenas de celulosa pueden unirse a ambos grupos carboxílicos del ácido oxálico formando redes entrecruzadas que debido a la complejidad de su estructura hacen que su estabilidad térmica aumente.

Se observa además una señal de pérdida de masa a 247,64 °C que puede corresponder a la porción de celulosa cristalina, producto de la hidrólisis de la celulosa en presencia de ácido oxálico como lo establece. Rahimi, K. et al. (2016) quien encontró que partículas de celulosa nanocristalina extraídas de fibras de bagazo se descomponen a una menor temperatura que la fibra del bagazo, los autores manifiestan que la razón es debida a que al hidrolizarse la celulosa se obtienen porciones del polímero más pequeñas y que por su tamaño se descomponen más fácilmente.

## 6.4. OPTIMIZACIÓN DE LA OBTENCIÓN DEL OXC

Adicional a los objetivos planteados en la realización de este trabajo, se realizó la optimización de la obtención del OXC, donde se determinó el rendimiento como variable respuesta. A continuación se detallan los resultados obtenidos.

### 6.4.1. Optimización del rendimiento de los OXC's

Los resultados del rendimiento para cada experimento se presentan en la tabla 8. La influencia de cada factor se presenta en el diagrama de Pareto (Ver figura 16).

Tabla 8. Rendimiento de los OXC's

# Experimento (OXC'S)	Rendimiento (%)
1	68,3
2	39,7
3	72,2
4	65,3
5	86,1
6	81,5
7	57,7
8	80,0
9	86,1
10	58,1
11	64,9
12	63,8
13	55,9
14	69,0
15	69,0
16	76,1
17	56,0
18	69,4
19	76,9
20	62,9
21	46,5
22	49,3
23	59,5

En la tabla 8 se observa que los mayores rendimientos se obtuvieron con OXC's 9 y 5 (86,1%), en el OXC 9 las condiciones de reacción fueron las más bajas (120 °C, 2 g ácido por gramo de muestra y 2 h). Por otra parte, los rendimientos más bajos se obtuvieron con los OXC's 2 (39,65 %) y 21 (46,45 %); en estos las condiciones de temperatura fueron las más altas, para el caso del experimento 2: 173 °C, 3 g de ácido por gramo de muestra y 3 h, y en el experimento 21: 160 °C, 4 g de ácido por gramo de muestra y 4 h. La disminución del rendimiento al aumento de temperatura puede interpretarse como una influencia negativa de esta, lo cual puede corroborarse con el diagrama de Pareto (ver figura 17). Estos resultados pueden deberse a que en condiciones de baja temperatura no se alcanza la fusión completa del ácido oxálico presente, por lo que las cadenas de celulosa pueden seguir fuertemente unidas y con un bajo grado de esterificación. A temperaturas más altas puede promoverse la hidrólisis de la celulosa por parte del ácido disminuyendo el rendimiento. Como evidencia de este resultado se muestra la figura 16 donde se observa la apariencia de los OXC's 9 y 21.

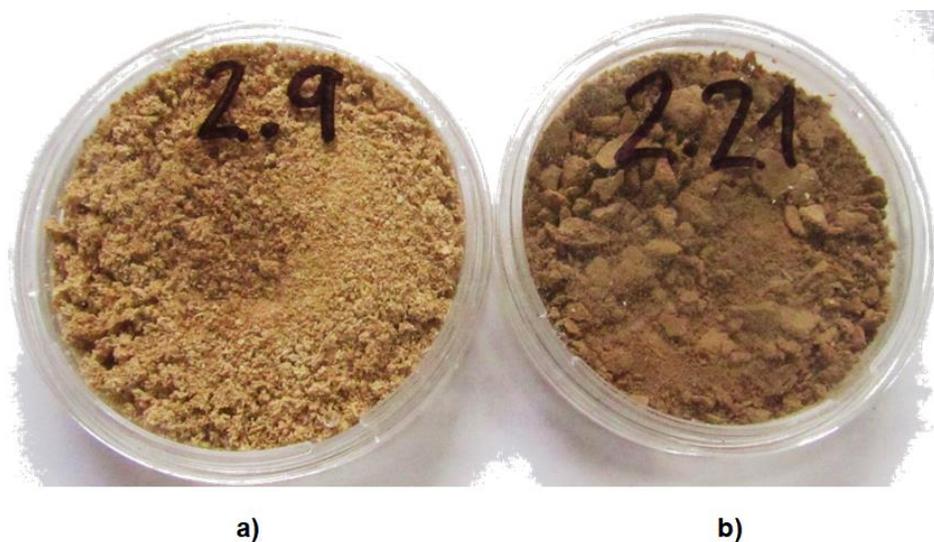


Figura 16. Apariencia de los OXC's 9 (a) y 21 (b)

En la figura 16 se observa una apariencia más fibrosa en el OXC 9 mientras que para el OXC 21 se observa que su apariencia es similar a la de un polvo fino.

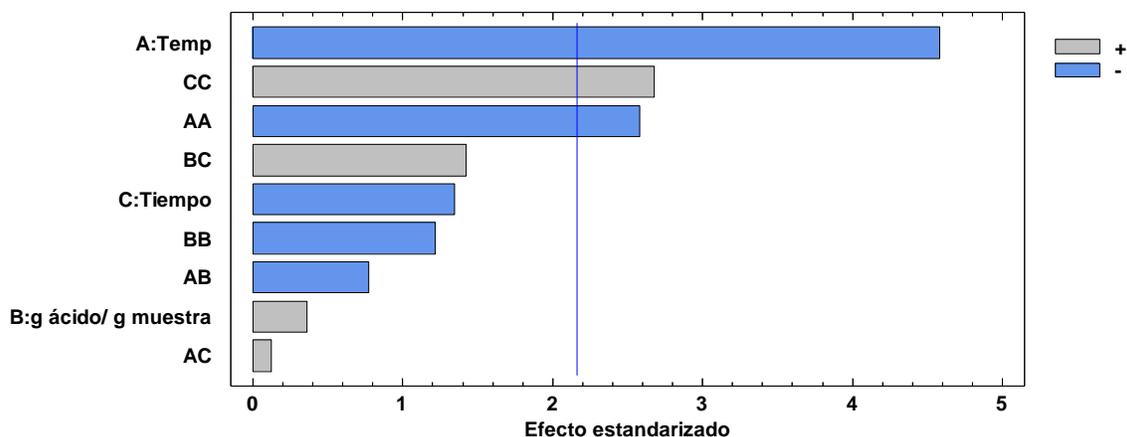


Figura 17. Diagrama de Pareto estandarizado para rendimiento

De la figura 17 puede interpretarse que la temperatura (A) y las interacciones CC (Tiempo.Tiempo) y AA (Temperatura.Temperatura) tienen un efecto significativo en el rendimiento, sin embargo, este efecto influye de manera negativa en el rendimiento, a valores de temperatura más bajas se obtiene un mayor rendimiento, demostrando lo descrito en la tabla 8. Esto se corrobora con el análisis de varianza (ANOVA) en la tabla 9.

Tabla 9. Análisis de varianza (ANOVA) para el rendimiento de los OXC's

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
<b>A: Temperatura</b>	1276,390	1,000	1276,390	20,990	<b>0,001</b>
<b>B: g ácido/ g muestra</b>	7,833	1,000	7,833	0,130	0,725
<b>C: Tiempo</b>	110,365	1,000	110,365	1,810	0,201
<b>AA</b>	404,078	1,000	404,078	6,640	<b>0,023</b>
<b>AB</b>	36,423	1,000	36,423	0,600	0,453
<b>AC</b>	0,891	1,000	0,891	0,010	0,906
<b>BB</b>	89,685	1,000	89,685	1,470	0,246
<b>BC</b>	123,010	1,000	123,010	2,020	0,179
<b>CC</b>	435,927	1,000	435,927	7,170	<b>0,019</b>
<b>Error total</b>		13,00			
	790,541	0	60,811		
<b>Total (corr.)</b>		22,00			
	3280,560	0			

**R-cuadrada = 75,90 %**

Como se observa en la tabla 9, el factor Temperatura (A) tiene un valor P menor al 0,05, (0,001) con un nivel de confianza del 95%, este factor tiene una mayor significancia respecto a los demás factores. Las interacciones de los factores AA y CC también afectan significativamente el rendimiento, sin embargo, su valor P es mucho mayor que en el caso del factor A (Temperatura). El estadístico R-Cuadrada es el porcentaje de variación en la respuesta y para este diseño, explica el 75,90% de la variabilidad del rendimiento.

También se realizó un análisis independiente cualitativo de los factores de estudio sobre la variable de respuesta, este se muestra en las gráficas de efectos principales e interacciones (ver figuras 18 y 19) y describe los efectos principales sobre el rendimiento.

En la figura 20 se muestra la superficie de respuesta obtenida con la cual se busca maximizar el rendimiento, este gráfico se rige por la ecuación 6.

Ecuación 6. Ecuación del modelo ajustado para el porcentaje de rendimiento

$$\begin{aligned}
 \text{Rendimiento}(\%) &= -82,72 + 3,31596 * \text{Temp} + 18,2089 * \text{g ácido/ g muestra} - 48,4242 \\
 &* \text{Tiempo} - 0,0126047 * \text{Temp}^2 - 0,106687 * \text{Temp} * \text{g ácido/ g muestra} \\
 &+ 0,0166875 * \text{Temp} * \text{Tiempo} - 2,37979 * \text{g ácido/ g muestra}^2 + 3,92125 \\
 &* \text{g ácido/ g muestra} * \text{Tiempo} + 5,2467 * \text{Tiempo}^2
 \end{aligned}$$

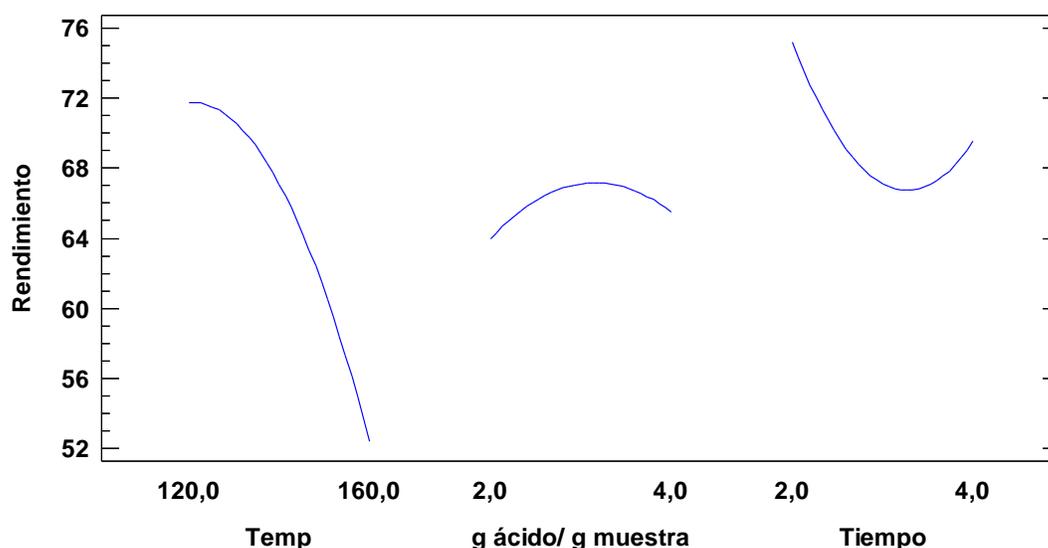


Figura 18. Gráfico de efectos principales del rendimiento de los OXC's

En la figura 18 se observa que la relación de ácido tiene un punto óptimo en el cual se consigue el máximo rendimiento, mientras que para el tiempo no hay un punto óptimo para obtener el más alto rendimiento, pero si un punto para obtener el mínimo rendimiento, de acuerdo a la figura 18, se conseguirán rendimientos más altos a tiempos más bajos dada la tendencia de su efecto. En cuanto a la temperatura, su tendencia implica que a temperaturas más bajas se conseguirán un mayor rendimiento.

En la figura 19 pueden observarse las interacciones entre los factores, se observa que no hay una interacción entre la temperatura y el tiempo, pero si la hay entre la temperatura y la relación de ácido, y la relación de ácido y tiempo. Se observa que, a menores relaciones de ácido, si el tiempo de reacción es bajo se obtendrá un mayor rendimiento, mientras que si el tiempo de reacción es mayor se obtienen rendimientos más bajos.

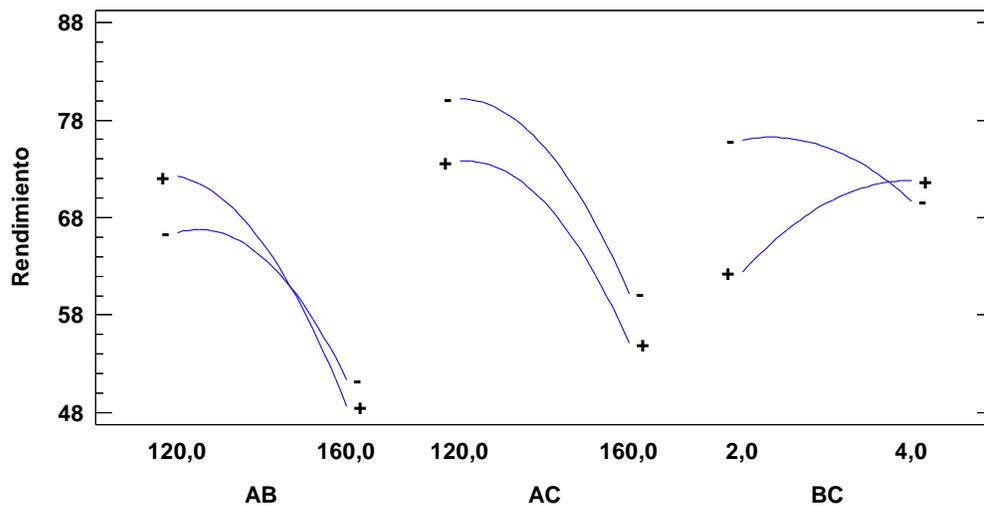


Figura 19. Gráfico de interacciones para el rendimiento de los OXC's

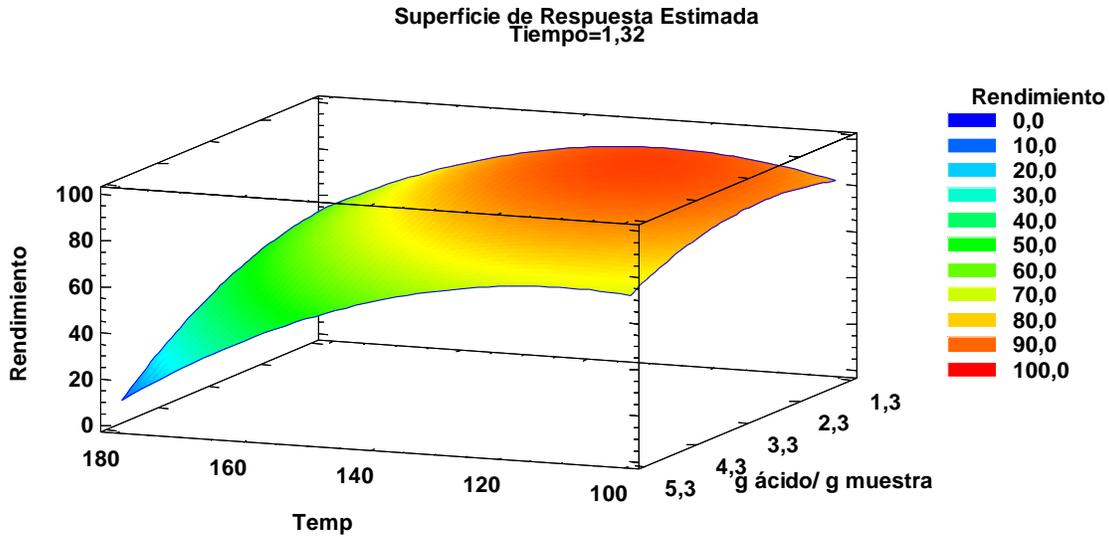


Figura 20. Superficie de respuesta del rendimiento de los OXC's

Para maximizar el rendimiento, se usa la herramienta de optimización de respuesta del software STATGRAPHICS donde se obtienen las condiciones con las cuales se tendrá el mayor rendimiento, estas condiciones se observan en la tabla 10.

Tabla 10. Optimización de rendimiento de los OXC's

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
<b>Temperatura</b>	106,36	173,64	123,84
<b>g ácido/ g muestra</b>	1,32	4,68	2,09
<b>Tiempo</b>	1,32	4,68	1,32

**Valor óptimo = 93,43 %**

Se compararon los resultados de la caracterización de los OXC's con el rendimiento obtenido, los resultados se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Comparación de la caracterización de los OXC's

# Exp (OXC's)	Rendimiento (%)	Grado de esterificación	Temp. máxima de estabilidad (°C)	Masa de máxima estabilizada (%)	Viscosidad (cP)
1	68,3	0,792	348,99	53,97	2,11
*2	39,7	0,686	348,25	46,28	2,11
3	72,2	0,779	339,41	56,26	2,14
4	65,3	1,000	355,62	58,05	1,99
5	86,1	0,939	360,77	65,37	1,89
6	81,5	0,867	360,03	55,61	1,72
7	57,7	0,824	359,30	61,13	1,94
8	80,0	0,917	351,23	56,56	1,82
**9	86,1	0,695	350,46	60,01	1,60
10	58,1	0,667	365,19	57,76	1,99
11	64,9	0,809	343,83	54,90	2,05
12	63,8	0,773	348,99	59,38	2,10
13	55,9	0,647	349,69	50,62	2,09
14	69,0	0,766	358,56	56,47	1,89
15	69,0	0,847	364,45	60,18	2,03
16	76,1	0,767	355,14	54,14	2,16
17	56,0	0,702	362,98	58,06	1,99
18	69,4	0,766	351,93	59,08	1,93
19	76,9	0,719	347,51	55,08	2,23
20	62,9	0,604	346,78	54,20	1,65
***21	46,5	0,714	348,71	47,19	1,35
22	49,3	0,478	339,53	45,88	1,85
23	59,5	0,492	356,07	51,87	2,04

\*173 °C, 3 g ácido por gramo de muestra y 3 h, \*\*120 °C, 2 g ácido por gramo de muestra y 2 h, \*\*\*160°C, 4 g ácido por gramo de muestra y 4 h.

En la tabla 11 se observa que el OXC 9 a pesar de presentar uno de los mayor rendimientos, no presenta la mayor estabilidad térmica, ni el mayor grado de esterificación ni la mayor viscosidad, por lo tanto, al optimizar el rendimiento no podría garantizarse un producto con un alto grado de esterificación, una alta estabilidad térmica y alta viscosidad. Al analizar el grado de esterificación del OXC 9 se observa que se encuentra entre los más bajos (0,695), esto puede deberse a la cantidad de ácido adicionada, al igual que en los OXC's 22 y 23, la relación de gramos de ácido/ gramos de muestra es de 2 y sus grados de esterificación son los más bajos, sus valores son 0,478 y 0,492 respectivamente. El experimento con el mayor grado de esterificación es el OXC 4 donde se usó la mayor relación de ácido, (4,68 g de ácido/gramo de muestra) la diferencia en sus espectros se observa en la figura 21. La máxima masa de estabilidad, la viscosidad y la temperatura máxima

de estabilidad tampoco se ven influenciados por el rendimiento, sus valores no corresponden al incremento o disminución del mismo.

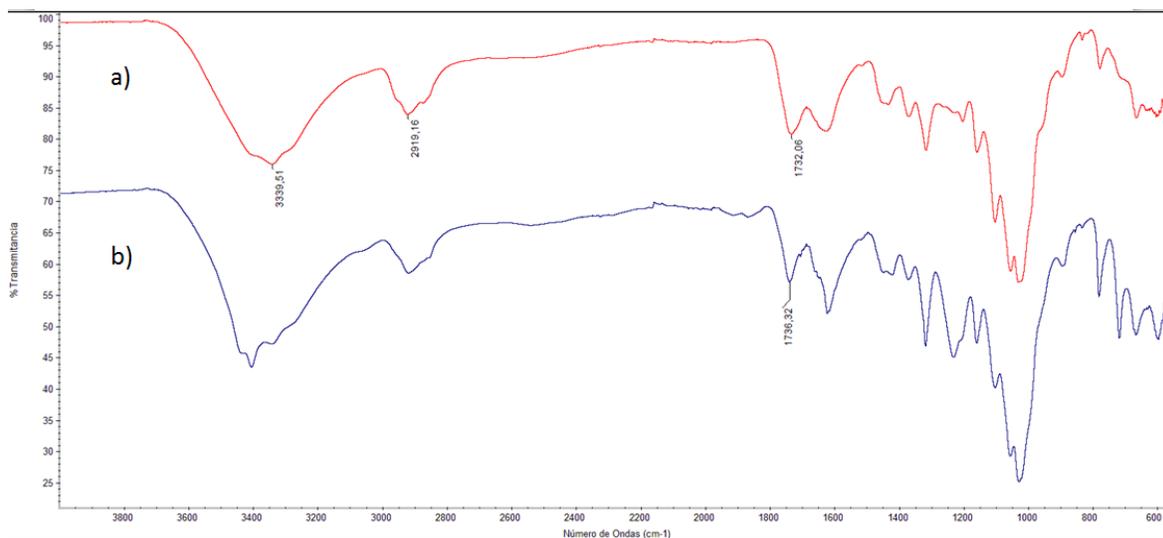


Figura 21. Espectro FTIR-ATR de OXC #4 (a) y OXC #22 (b).

En la mayoría de los procesos industriales, optimizar una sola de las características, provoca que las demás propiedades se vean afectadas y el resultado sea un producto de mala calidad global. De aquí se deriva la importancia de contar con técnicas que permitan optimizar de manera simultánea todas las variables de respuesta de interés, o encontrar un punto de operación del proceso donde todas las variables tengan un valor deseado. (Cabrera, J. 2014) Debido a esto se optó por una optimización simultánea de múltiples respuestas buscando obtener un producto con una mayor cercanía a los valores ideales de cada variable respuesta.

#### 6.4.2. Optimización simultánea de múltiples respuestas

En la tabla 12 se observan los valores mínimos y máximos obtenidos para cada variable respuesta, para cada una de las cuales se tiene como objetivo maximizar su respuesta. Al tener múltiples variables respuesta, estas se pueden unificar hallando la Deseabilidad. La Deseabilidad es una función que reúne todas las variables respuesta y cuantifica la posibilidad de obtener el máximo de todas las variables simultáneamente, esta función toma valores entre 0 y 1, siendo 1 los experimentos en donde se tengan los valores máximos de cada respuesta

Tabla 12. Valores mínimos y máximos de las variables respuesta

Respuesta	Observado		Objetivo
	Mínimo	Máximo	
Rendimiento (%)	39,65	86,10	Maximizar
Grado de esterificación	0,478	1,000	Maximizar
Temp. Máxima de estabilidad (°C)	339,41	365,19	Maximizar
Masa de máxima estabilidad (%)	45,88	65,37	Maximizar
Viscosidad (cP)	1,35	2,23	Maximizar

Se optimizaron las respuestas utilizando el software STATGRAPHICS, los resultados se observan en la tabla 13.

Tabla 13. Deseabilidad y predicción de las variables respuesta

Respuesta	Predicción	Deseabilidad
Rendimiento (%)	71,598	0,698
Grado de esterificación	0,874	0,759
Temp. Máxima de estabilidad (°C)	365,189	0,999
Masa de máxima estabilidad (%)	58,242	0,657
Viscosidad (cP)	2,187	0,951

**Deseabilidad global=0,8021**

En la tabla 14 se muestra la deseabilidad predicha al optimizar las variables respuesta, Se observa que al optimizar se pueden obtener valores de deseabilidad de cada variable superiores a 0,65 y una deseabilidad global del 0,8021, las condiciones a las cuales se obtendrá esta deseabilidad se encuentran en la tabla 14.

Tabla 14. Condiciones de optimización de los OXC's

<b>Factor</b>	<b>Óptimo</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	137,87
<b>g de ácido/g de muestra</b>	4,68
<b>Tiempo (Horas)</b>	1,32

Se calculó la deseabilidad para cada uno de los OXC's , estos resultados pueden observarse en la Tabla 15. La tabla 15 muestra que el OXC 5 tiene la mayor deseabilidad calculada con un valor de 0,8498, valor que de acuerdo a la escala de deseabilidad propuesta por Lazíc (2004) se encuentra clasificado como aceptable y excelente. (Ver tabla 16)

Tabla 15. Deseabilidad observada de los OXC's

<b># Exp (OXC's)</b>	<b>Deseabilidad observada</b>
1	0,560206
2	0,226622
3	0
4	0,701505
5	0,849816
6	0,65362
7	0,648888
8	0,634577
9	0,517563
10	0,590101
11	0,475407
12	0,586217
13	0,414197
14	0,622023
15	0,762188

16	0,646457
17	0,590379
18	0,604281
19	0,567641
20	0,356073
21	0
22	0
23	0,293734

Tabla 16. Escala de deseabilidad en base al rendimiento de un proceso. (Lazíc, 2014)

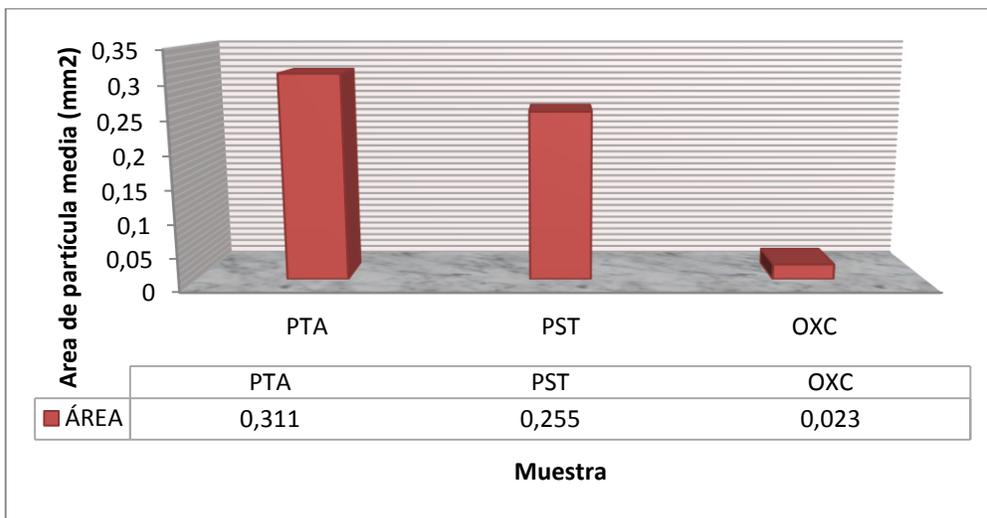
Valor	Escala	Calidad del producto
1	Excelente	Lo esencial en satisfacción o calidad. La mejora más allá de este punto no tendría ningún valor apreciable.
<b>0,80-0,99</b>	Muy bueno	Aceptable y excelente, calidad o desempeño inusual, es mejor que lo disponible comercialmente.
<b>0,63-0,79</b>	Bueno	Aceptable y bueno, representa una mejora sobre la mejor calidad comercial.
<b>0,37-0,62</b>	Satisfactorio	Aceptable pero pobre. La calidad es aceptable para los límites de especificación, pero se desea que mejore.
<b>0,20-0,36</b>	Malo	Inaceptable. Los materiales con esta calidad conducirían a la falla del proceso
<b>0,00-0,19</b>	Muy malo	Completamente inaceptable

## 6.5. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS OXC'S

A continuación se describen los resultados de las pruebas realizadas para la determinación de las propiedades físicas de los OXC's, estas corresponden al tamaño, la solubilidad y la apariencia. Dichas pruebas se realizaron como adicionales a los objetivos propuestos para el presente trabajo.

### 6.5.1. Determinación del tamaño de partícula de los OXC's

En la gráfica 1 se muestra el área promedio determinada para las muestras de PST, PTA y OXC 5.



Gráfica 1. Área de partícula promedio de PTA, PST y OXC 5

La gráfica muestra una notable disminución del tamaño de partícula en el producto final, el OXC tiene un tamaño de partícula promedio 13 veces menor que el material de partida, esto puede deberse a que se produce una hidrólisis de la celulosa, al hidrolizarse su tamaño de partícula disminuye.

En la figura 22 puede observarse la diferencia en el tamaño y patrón la luz de cada una de las muestras analizadas.

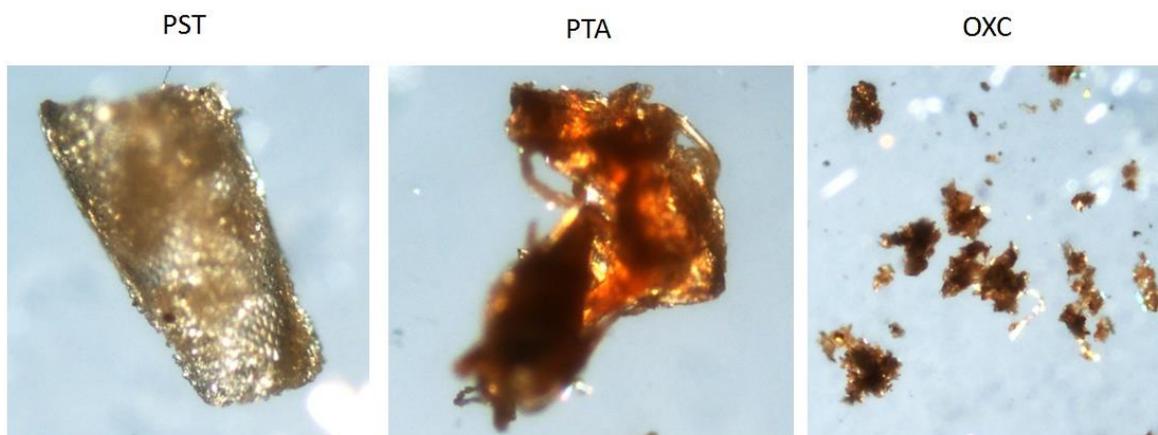


Figura 22. Diferencia en el tamaño y patrón de luz de PST, PTA y OXC 5.

Las figuras de microscopía óptica de alta resolución permiten evidenciar los cambios en los contenidos de hemicelulosa en las muestras, la disminución en el patrón de luz entre PST y PTA evidencia que existe una diferencia entre el contenido de hemicelulosa posterior al tratamiento alcalino. (Valdez-Vazquez, I. 2016)

### 6.5.2. Solubilidad y apariencia de los OXC's

Las pruebas de solubilidad realizadas indican que los OXC's no son solubles a temperatura ambiente en solventes convencionales, el solvente que funcionó mejor para los productos fue el DMSO, a temperaturas sobre 80°C, las únicas muestras que resultan insolubles son los OXC's 1, 6, 15,16 y 19. Al comparar las condiciones de reacción de estos OXC's, se puede observar que la solubilidad en DMSO aumenta a medida que aumenta el tiempo de reacción y la temperatura, lo cual es evidente al observar el punto de fusión del ácido oxálico el cual se encuentra entre 106-113 °C. A temperaturas bajas el ácido no llega a fundirse totalmente haciendo que la reacción no se lleve a cabo totalmente.

De acuerdo a lo reportado en la literatura, el oxalato de almidón obtenido por Zhang y Huang en 2010 también es soluble en DMSO. (Zhang S, Huang H, 2010)

En cuanto a la apariencia de los OXC's, todos tienen similitud, son sólidos y de color marrón, sin embargo, varían en la intensidad del color, de acuerdo a la escala de Von Luschan (Figura 23). En la tabla 17 se muestran los valores dados para cada muestra según la escala de Von Luschan. Los que presentan mayor intensidad en su color son los OXC's # 2, 21 y 22, (ver figura 24) los cuales de acuerdo a las condiciones en el diseño experimental son los que llevan las mayores temperaturas

de reacción y los tiempos de reacción más prolongados, este efecto observado en el color del producto final se debe al cambio de color que presenta el D-limoneno de grado industrial cuando es llevado a altas temperaturas, este efecto se muestra en la figura 25, donde se observa que después de acabada la reacción para la obtención del OXC 21, el medio se torna de color café oscuro, sin embargo la estructura del D-limoneno no cambia durante la reacción, esto puede evidenciarse con el espectro FTIR-ATR tomado antes y después de la reacción (Ver figura 26).

	1	10			19	28	
	2	11			20	29	
	3	12			21	30	
	4	13			22	31	
	5	14			23	32	
	6	15			24	33	
	7	16			25	34	
	8	17			26	35	
	9	18			27	36	

Figura 23. Escala cromática de Von Luschan

Tabla 17. Determinación del color de los OXC's mediante escala de Von Luschan

# OXC's	Estado físico	Color (Von Luschan)
1	Sólido	26
2	Sólido	27
3	Sólido	23
4	Sólido	24
5	Sólido	23
6	Sólido	26
7	Sólido	27
8	Sólido	26
9	Sólido	26
10	Sólido	19
11	Sólido	19
12	Sólido	19
13	Sólido	19
14	Sólido	19
15	Sólido	26

16	Sólido	26
17	Sólido	17
18	Sólido	19
19	Sólido	26
20	Sólido	27
21	Sólido	29
22	Sólido	34
23	Sólido	27

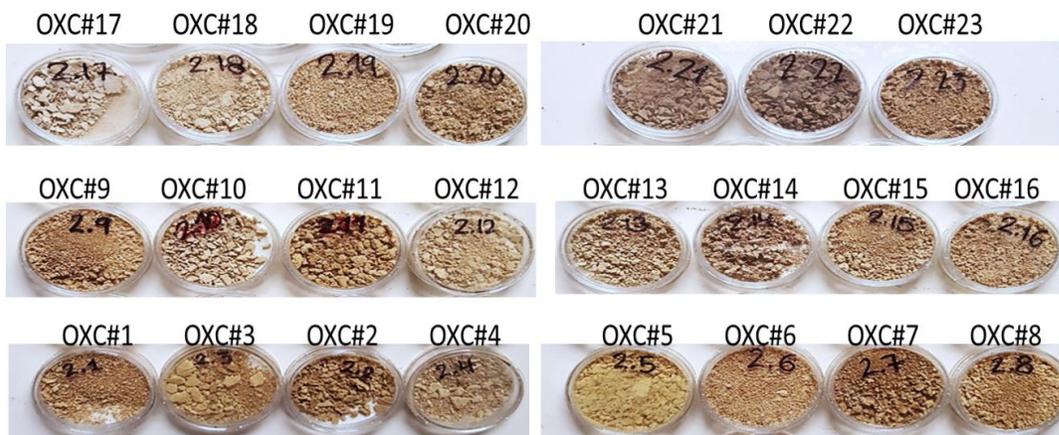


Figura 24. Apariencia de los OXC's



Figura 25. Obtención de OXC 21

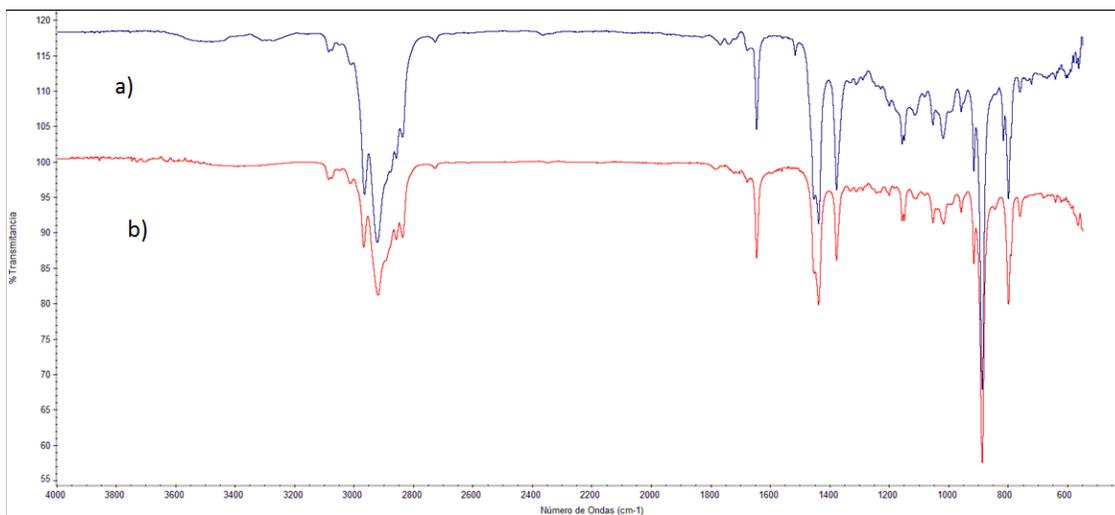


Figura 26. Espectros FTIR-ATR del D-limoneno antes de reacción (a) y después de reacción (b)

## 6.6. CARACTERIZACIÓN POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN $^1\text{H}$ )

La caracterización por RMN  $^1\text{H}$  permitió evidenciar la posible estructura del OXC 4, el cual presentó la mayor esterificación, en la figura 27 y 28 se muestra el espectro obtenido para el OXC 4 en DMSO deuterado.

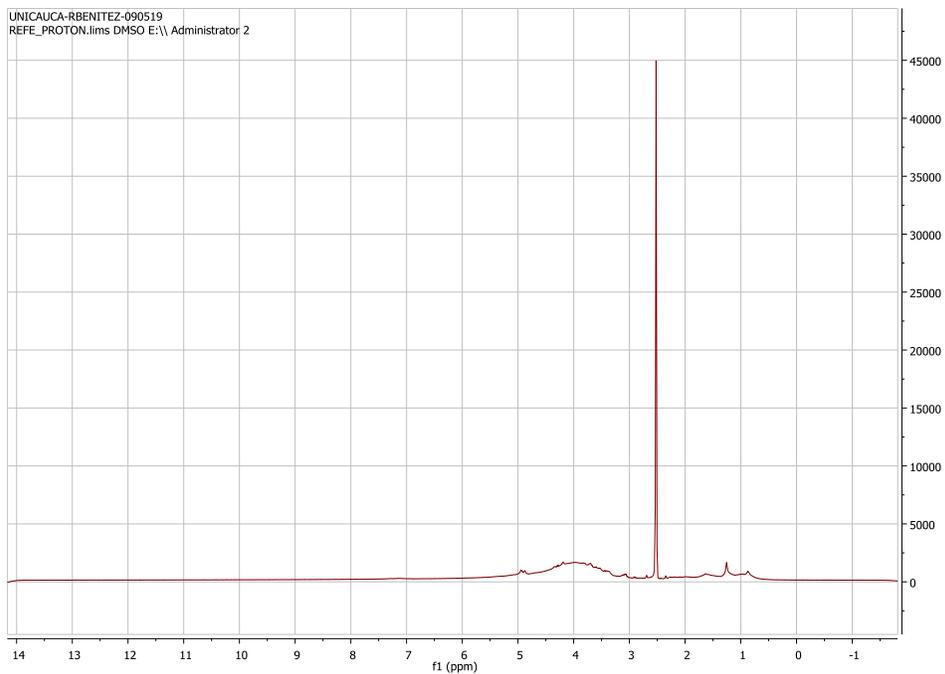


Figura 27. Espectro RMN  $^1\text{H}$  DE OXC 4

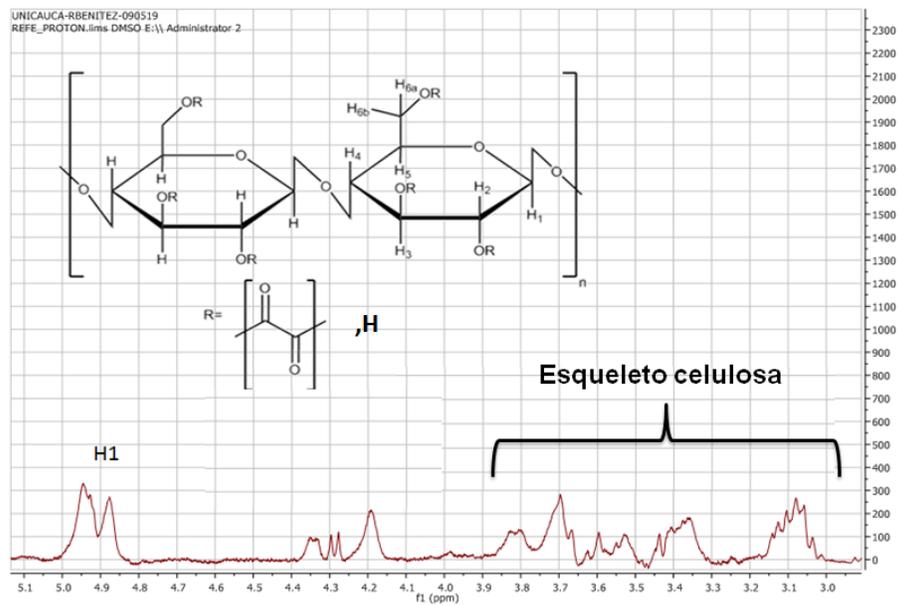


Figura 28. Espectro RMN  $^1\text{H}$  DE OXC 4 magnificado.

La ausencia de señales a campo bajo indican que no hay presencia de protones ácidos pertenecientes al ácido oxálico por lo que se asume que ambos grupos ácidos se encuentran formando enlaces éster, además de no haber grupos carbonilo del ácido oxálico en el espectro FTIR-ATR. Como lo reporta Shui-Dong, Z. et al (2010), las señales del ácido oxálico unido a glucosa aparecen entre 11 y 13 ppm. En la figura 28 se observan las señales de los protones típicos del esqueleto de celulosa, de acuerdo a lo reportado en la literatura para celulosa tratada con hidróxido de sodio deuterado. (Isogai, A. 1997). La desplazamiento hacia campo bajo entre 4.1 y 4.4 ppm puede deberse a la cercanía de protones al grupo oxalato el cual provoca una desprotección en estos protones aumentando el desplazamiento.

## **6.7. POSIBLES APLICACIONES**

En el siguiente apartado, que se hace adicional a los objetivos propuestos, se muestran las pruebas realizadas en películas plásticas para la determinación de posibles aplicaciones.

En las figuras 29 y 30 se muestran los DSC tomados para PEL y PEL/OXC respectivamente, en la figura 30 puede observarse el comportamiento típico de un entrecruzamiento cerca de la temperatura de descomposición del glicerol (290°C), esto puede indicar que el OXC se está uniendo a la matriz, lo que puede ser útil al momento de realizar refuerzos de matrices poliméricas con fines de refuerzo y/o reducción de costos debido a que el OXC se obtiene a partir de materias primas de bajo costo. Además de esto se observa un aumento en la temperatura de transición vítrea en el PEL/OXC desde 176,84°C hasta 189,02°C indicando que se puede obtener una mayor estabilidad térmica al usar un refuerzo con OXC.

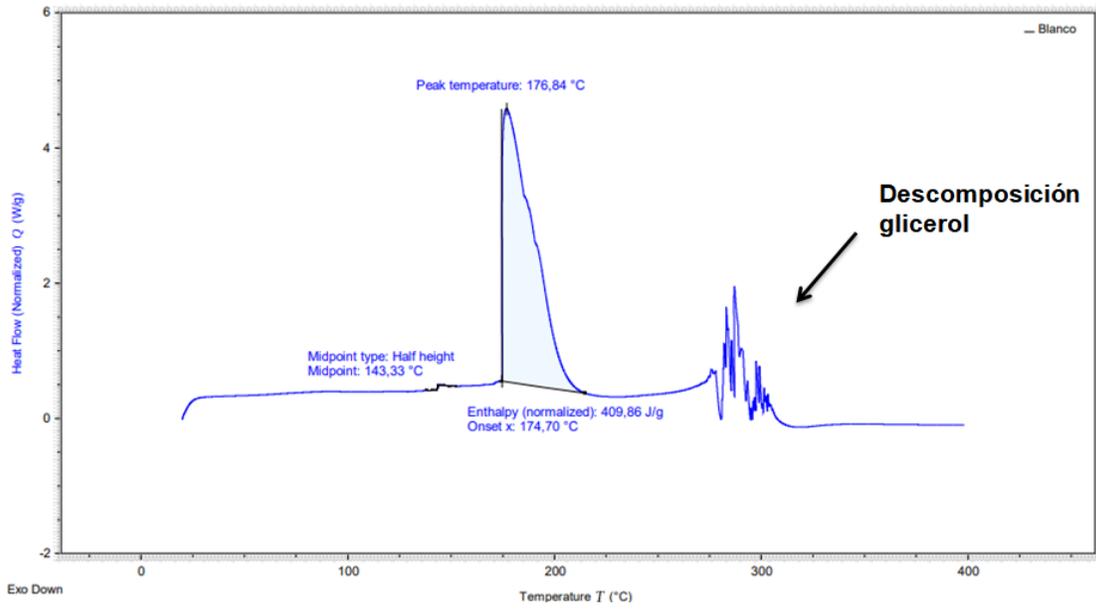


Figura 29. Análisis térmico de películas plásticas (DSC de PEL)

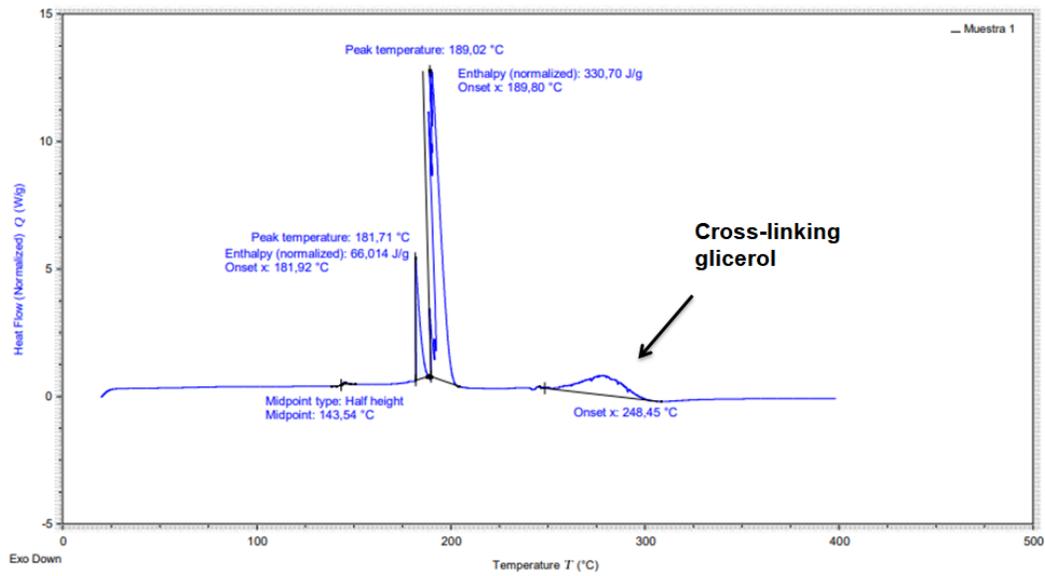


Figura 30. Análisis térmico de películas plásticas (DSC de PEL/OXC)

Este comportamiento puede hacer que sea usado en diferentes campos a nivel industrial, en ingeniería como refuerzo de materiales poliméricos de tuberías brindando estabilidad térmica. (Martinelli, M., Froimowicz, P., & Calderón, M. 2003)

Además de esto, dado el aumento de su solubilidad en DMSO, pueden ser usados como materiales que permitan la liberación de drogas. (Natarajan, J. et al. 2017)

## 6.8. OTROS ENSAYOS

Los ensayos que se presentan a continuación se hacen de forma adicional a lo establecido en los objetivos de este trabajo y muestran los resultados que se obtienen al utilizar ácido cítrico en reemplazo de ácido oxálico, y cellosize reemplazando PTA.

Se realizó un ensayo utilizando PTA y ácido cítrico en una relación 1:3 durante 3 h a 140 °C el cual fue el punto medio del diseño experimental. Se realizaron los lavados correspondientes y se tomó el espectro FTIR-ATR del producto (CIC), el espectro se observa en la figura 31.

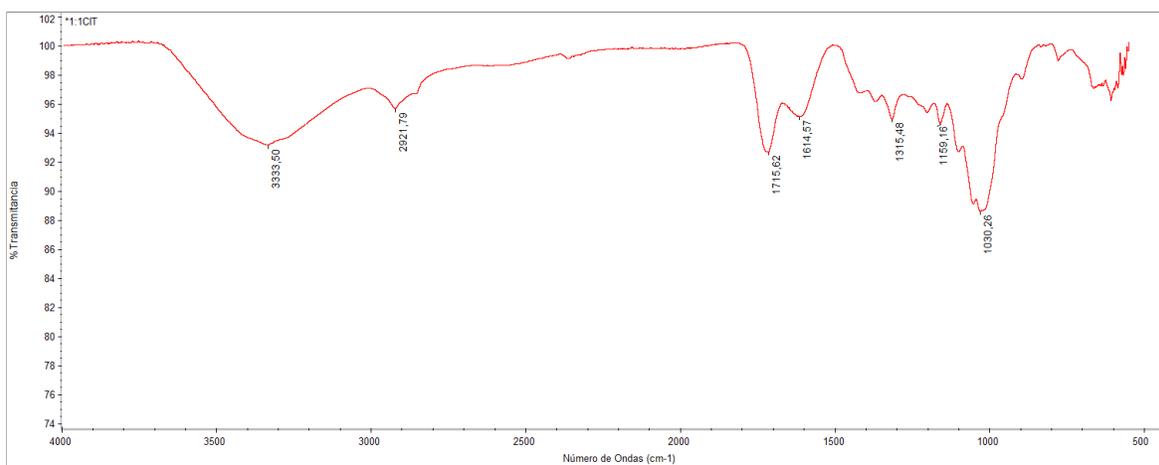


Figura 31. Espectro FTIR-ATR de CIC

En el espectro se observa una señal a  $1715\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a señales de ésteres indicando la formación de estos grupos por parte de los grupos ácidos del ácido cítrico en los grupos OH de la celulosa.

Se realizó un ensayo utilizando cellosize PCG-10 suministrado por Khemeia Green S.A.S. y ácido oxálico, el cellosize es un derivado de la celulosa que posee grupos hidroxietilos unidos a los grupos OH de la celulosa (ver figura 32) y debido a sus propiedades es usado como un gelificante, para llevar a cabo la reacción se añadieron los componentes en una relación 1:3 y se llevaron a reacción con D-limoneno durante 3 h a 140 °C, se realizaron los lavados correspondientes y se tomó el espectro FTIR-ATR del producto (OXCS) y del cellosize PCG-10, el espectro se observa en la figura 33.

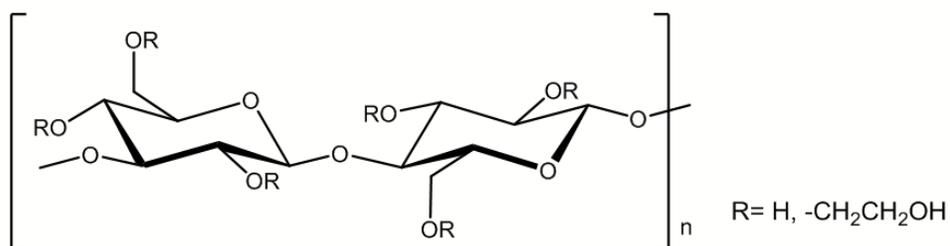


Figura 32. Estructura de cellosize

**Fuente:** [https://dowservice.custhelp.com/app/answers/detail/a\\_id/17790/~/-cellosize-chemistry-and-manufacturing-process](https://dowservice.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/17790/~/-cellosize-chemistry-and-manufacturing-process)

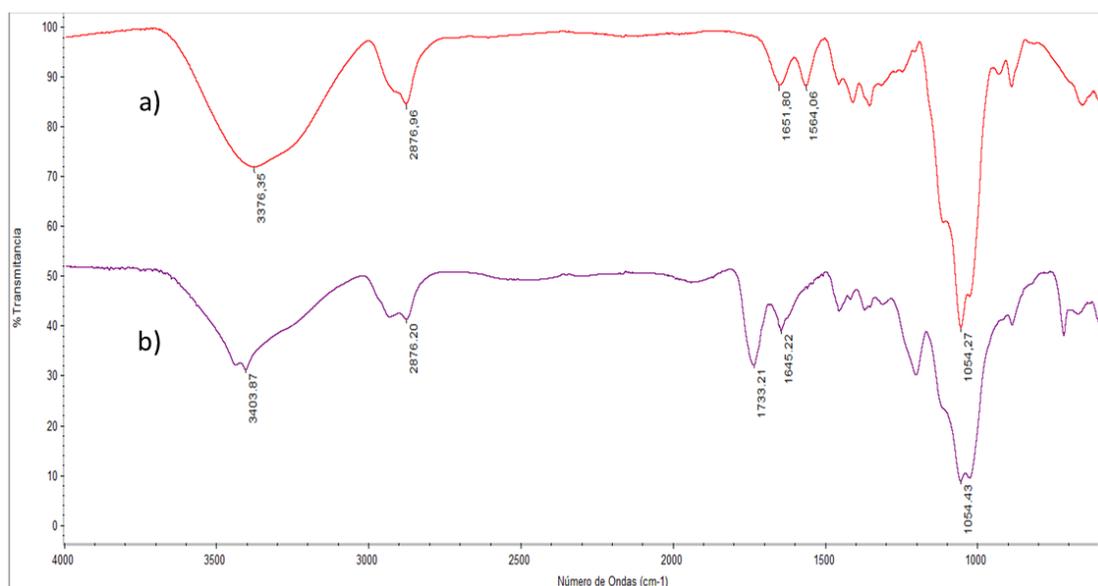


Figura 33. Espectro FTIR-ATR de cellosize PCG-10 (a) y OXC 5 (b)

Se observa la aparición de una señal a  $1732\text{ cm}^{-1}$  indicando la esterificación de los grupos OH libres de la estructura del cellosize.

Estos ensayos permiten corroborar el uso de un solvente orgánico verde como el D-limoneno como un medio de reacción que permite la esterificación de grupos OH con ácidos de bajo costo.

## 7. CONCLUSIONES

Las condiciones de reacción usadas se adaptan a la tendencia actual de investigación en cuanto al uso de materias primas de fuentes renovables y económicas, la utilización de medios de reacción amigables con el ambiente y tiempos cortos de reacción.

Los productos obtenidos, dadas sus características se consideran como térmicamente estables, 15 de los OXC's son solubles en DMSO a 80 °C y presentan variabilidad en el grado de esterificación, esto evidencia la versatilidad del método debido que al cambiar las condiciones de reacción se obtienen productos con diferentes propiedades físicas.

La optimización del rendimiento permitió evidenciar que los OXC's con el mejor rendimiento no son los que presentan las mejores propiedades físicas por lo que se comprobó la necesidad de realizar una optimización simultánea de múltiples variables la cual permitió determinar la deseabilidad de los productos.

La deseabilidad del OXC 5 se considera alta frente a las escalas de deseabilidad para procesos industriales calificándose como un producto de alta calidad y excelente.

Los experimentos en los que se obtuvo CIC y OXCS permitieron evidenciar que la esterificación en D-limoneno sucede utilizando diferentes ácidos carboxílicos y derivados de celulosa.

## **8. RECOMENDACIONES**

Realizar el análisis composicional del polvillo de fique sometido a tratamiento alcalino (PTA).

Utilizar otras técnicas que permitan evidenciar de mejor manera la estructura de los OXC's tales como RMN  $^{13}\text{C}$  en estado sólido.

Ampliar el estudio sobre las propiedades físicas y químicas de los OXC's con el fin de determinar sus aplicaciones.

## **9. AGRADECIMIENTOS**

Al grupo de investigación en Química de productos naturales (QPN) de la Universidad del Cauca por el apoyo brindado durante la realización de este trabajo.

## 10. DIVULGACIONES

Los resultados del presente trabajo de grado han permitido la realización de un artículo, titulado “**Producción de oxalato de celulosa a partir de polvillo de fique, residuo de la industria fiquera, usando D-limoneno como mediador de reacción**”, sometido en la **Revista Biotecnología en el sector agropecuario y agroindustrial**.

Parte de la investigación realizada fue presentada bajo la modalidad de presentación oral en el **32° Congreso nacional de la sociedad polimérica de México, A.C.** Veracruz, México, Octubre 13-17.

Parte de los resultados se presentan en un artículo, titulado “**Preparación de citrato de celulosa en D-limoneno a partir de polvillo de fique**” que será sometido a la **Revista Universitas Scientiarum**.

Este trabajo fue aceptado en el **V Simposio de materiales poliméricos** que se llevó a cabo en la ciudad de Cali entre el 28 y 29 de Octubre y en el **XVII congreso Colombiano de Química** en Popayán entre el 6-8 de Noviembre

## BIBLIOGRAFÍA

Antony, A. & Vasudevan, R. (2018). Comprehensive review on cellulose and microcrystalline cellulose from agro-industrial wastes. *Drug Invention Today*. doi: 10.2783-2788.

Ávila, A. (2017). *Métodos de Caracterización de Polímeros*. Recuperado de <http://www.fcn.unp.edu.ar/sitio/fisicoquimica/wp-content/uploads/2017/07/metodos-de-caracterizacion.pdf>

Basiak, E. et al. (2018). How Glycerol and Water Contents Affect the Structural and Functional Properties of Starch-Based Edible Films. *Polymers*. 10. 412. doi: 10.3390/polym10040412.

Bedia, J. et al. (2009). Materiales de Carbono a partir de Lignina. *Boletín del grupo español del carbon*. 12. 2.

Binod, P. et al. (2010). Bioethanol production from rice straw: an overview., *Bioresource Technology*, 101. (13). 4767-4774.

Cabrera, E. et al. (2014). Alkaline and alkaline peroxide pretreatments at mild temperature to enhance enzymatic hydrolysis of rice hulls and straw., *Bioresource Technology*. 167. 1-7.

Cabrera, J. (2014). Optimización de variables de proceso para la reducción del tiempo de reproceso en el reactor tipo Batch, en la manufactura de adhesivos PU por medio de diseño experimental MSR. (Tesis de Maestría). Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas. México.

Castillo-Saldarriaga, C. & Velásquez-Lozano, M. (2014). Obtención de un hidrolizado detoxificado a partir de biomasa lignocelulósica de *Panicum maximum* para su uso como sustrato en la fermentación alcohólica. doi: 10.13140/RG.2.2.12174.20801.

Castro, Y. P. (2014). Aprovechamiento de biomasa lignocelulósica, algunas experiencias de investigación en Colombia. UTADCO.

Chávez-Sifontes & Domine, (2013) Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en Ciencias e Ingeniería*. 4. (4). 15-46 Recuperado de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=323629266003>

Coreño-Alonso, J, & Méndez-Bautista, M. T. (2010). Relación estructura-propiedades de polímeros. *Educación química*, 21(4), 291-299. Recuperado en 19

de junio de 2019, de  
[http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0187-893X2010000400006&lng=es&tlng=es](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0187-893X2010000400006&lng=es&tlng=es).

Dey P.M. and Brinson, K. (1984). Plant cell walls. *Adv. Carb. Chem. Biochem.* 42, 265-282.

Dluogos F. et al. (2012). Visible Reflectance Spectroscopy of Human Skin: the use of CIE L\*a\*b\* Color Analysis for *In Vivo* Ethnic Skin Characterization. *Materials Characterization: UV/Vis/NIR Spectroscopy*. Recuperado de: [https://labsense.fi/uploads/7/1/9/5/71957143/010237\\_01\\_far\\_uvvis.pdf](https://labsense.fi/uploads/7/1/9/5/71957143/010237_01_far_uvvis.pdf)

Ebringerová, A.; et al. (2008). Norway spruce galactoglucomannans exhibiting immunomodulating and radical-scavenging activities. *International Journal of Biological Macromolecules*, 42 (1). 1-5.

Echeverri, R, Franco, L & González, M. (2015) El fique y la cabuya en Colombia. En Echeverri, R, Franco, L & González, M. (2015), *Fique en Colombia* (9-45), Medellín, Colombia.

Ferrer A. (2013). *Aprovechamiento integral del residuo de la industria del aceite de palma (efb). Obtención de derivados de las hemicelulosas, pastas celulósicas y celulosa nanofibrilar. (Tesis doctoral)*. Universidad de Córdoba, Córdoba, España.

García Mendoza, A. J. 2007. Distribution of the genus *Agave* (Agavaceae) and its endemic species in Mexico. *Cactus and Succulent Journal* 74. 177-187.

Gírio, F. M. et al. (2010). Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. *Bioresource Technology*, 101. 4775-4800.

González, D. (2013). Aprovechamiento de residuos agroindustriales para la producción de alimentos funcionales: una aproximación desde la nutrición animal, (tesis de Maestría) Corporación Universitaria Lasallista. Colombia.

Gupta, M. & Srivastava, R. (2015). Effect of Sisal Fibre Loading on Wear and Friction Properties of Jute Fibre Reinforced Epoxy Composite. *American Journal of Polymer Science & Engineering*. 3. 198-207.

Hon D. y N. Shiraishi (eds.) (2001) *Wood and Cellulosic Chemistry*. Second Ed. New York, Marcel Dekker Inc.

Horst H. et al. (2005) "Wood" in *Ullmann's, Encyclopedia of Industrial Chemistry*. doi:10.1002/14356007.a28\_305

Isogai, A. (1997). NMR analysis of cellulose dissolved in aqueous NaOH solutions. *Cellulose* 4: 99. doi: 10.1023/A:1018471419692

Imman, S. (2015). Fractionation of rice straw by a single-step solvothermal process: Effects of solvents, acid promoters, and microwave treatment,” *Renewable Energy* 83, 663-673. doi: 10.1016/j.renene.2015.04.06

J. F. Imbachí, S. Morales, N. Alban. (2012). Utilización del subproducto de fique: licor verde, como controlador de plagas en el cultivo de repollo. *Biotechnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*. 10 (1). 109 – 115.

Keattch C, Dollimore D. (1993), Studies in the history and development of thermogravimetry. *J Therm Anal Calorim*. 39 (1). 97-118.

Kenne, L.; Rosell, K. G.; Svensson, S. (1975). Studies on the distribution of the O-acetyl groups in pine glucomannan. *Carbohydrate Research*, 44. 69–76

Kimet Y.W. et al. (2013). *J. Toxicol. Environ. Health B Crit. Rev.* 16. 17–38.

Kord, M. R, Brown, R. J , Tsuzuki, T, Rainey, T.J. (2016). A comparison of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibres extracted from bagasse using acid and ball milling methods. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 7. doi: doi:10.1088/2043-6262/7/3/035004

Lazić, Z. R. (2004). *Design of Experiments in Chemical Engineering*. WILEY-VCH. Germany.

León, T. S., Dopico, D., Triana, O., Medina, M. (2013). Paja de la caña de azúcar. Sus usos en la actualidad., *ICIDCA sobre los derivados de la caña de azúcar*, 47 (2) 13-22.

Li, D., Henschen, J., & Ek, M. (2017). Esterification and hydrolysis of cellulose using oxalic acid dihydrate in a solvent-free reaction suitable for preparation of surface-functionalised cellulose nanocrystals with high yield. *Green Chemistry*, 19 (23). 5564–5567. doi:10.1039/c7gc02489d

Lu, F. & John, R. (2010). Lignin. In S. Run-Cang, *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biochemicals and Biofuels*. 169-207.

Macia M. (2006). Las plantas de fibra. En: *Revista Botánica Económica de los Andes Centrales*. 370-384.

Mangesana N. et al. (2008). The effect of particle sizes and solids concentration on the rheology of silica sand based suspensions. *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 108. Recuperado de:

[http://www.scielo.org.za/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S2225-62532008000400005](http://www.scielo.org.za/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2225-62532008000400005)

Martinelli, M., Froimowicz, P., & Calderón, M. (2003). Materiales Poliméricos Funcionalizados. Parte I: Síntesis y Polimerización de monómeros funcionalizados. *Revista iberoamericana de polímeros*, 18. Recuperado de: <http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/DIC03/Strumia1.pdf>

Melgarejo, L. (2003). Bioprospección: Plan nacional y aproximación al estado actual en Colombia. *Acta Biológica Colombiana*, 8 (2), 73-86. Recuperado de <https://revistas.unal.edu.co/index.php/actabiol/article/view/26672>

MINISTERIO DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL (MADR). (2012) Anuario Estadístico Agropecuario y Pesquero. Resultados y Evaluaciones Agropecuarias Municipales. Bogotá Colombia

Motato, K., Mejia, A. & Leon, Á. (2006). Evaluación de los residuos agroindustriales de plátano (*musa paradisíaca*) y aserrín de abarco (*cariniana piriformes*) como sustratos para el cultivo del hongo pleurotus djamor. *Revista de la facultad de química farmacéutica* 13 (1), 24-29.

Natarajan, J. et al. (2017). Biodegradable galactitol based crosslinked polyesters for controlled release and bone tissue engineering. *Materials Science and Engineering: C*, 77, 534-547.

Osorio M, (2010). *Fique, un recurso subutilizado*. Recuperado de <https://www.elmundo.com/portal/resultados/detalles/?idx=161864>

Pantoja-Matta, A., Cuatin-Inguilán, M., & Muñoz-Muñoz, D. (2015). Efecto del pretratamiento químico y enzimático en la deslignificación de biomasa agroindustrial típica del cauca. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 13 (1), 45-53. Recuperado de [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1692-35612015000100006&lng=en&tlng=es](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1692-35612015000100006&lng=en&tlng=es).

Parra, A. (2017). Adsorción de cromo y plomo en materiales lignocelulosos. (Tesis de pregrado). Universidad del cauca. Colombia.

Pérez, J.; Muñoz-Dorado, J.; De la Rubia, T.; Martínez, J. (2002). Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: An overview. *International Microbiology*, 5 (2). 53-63.

Pettersen R. (1984) "The chemical composition of wood". En Roger M. (ed.), *The chemistry of solid wood*. Washington, American Chemical Society.

Rahimi, K. et al. (2016) A comparison of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibers extracted from bagasse using acid and ball milling methods. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 7 (3).

Ramírez S. (2012). Aprovechamiento de residuos agroindustriales, cascarilla de arroz (*Oriza sativa*) y residuos de papa (*Solanun tuberosun*) para la producción de *Trichoderma* spp. Trabajo de grado, Universidad Técnica de Ambato, Ecuador

Ramos, C., et al. (2015). Histopathological and biochemical assessment of d-limonene-induced liver injury in rats. *Toxicology reports*, 2, 482–488. doi: 10.1016/j.toxrep.2015.01.001

Rowell. R, et al. (2012). 3 Cell Wall Chemistry. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, Second Edition. 10.1201/b12487-5.

Salamanca, S. (2012) Compostaje de residuos industriales en Colombia, *Tecnicaña* (28), 13-18.

Santos, E. et al, (2018). Effect of Alkaline and Hot Water Treatments on the Structure and Morphology of Piassava Fibers. *Materials Research*, 21 (2), doi: 10.1590/1980-5373-mr-2017-0365.

Sarkar, N., Ghosh, S. K., Bannerjee, S., Aikat, K. (2012). Bioethanol production from agricultural wastes: an overview., *Renewable Energy*, 37 (1), 19-27.

Shui-Dong, Z. et al (2010) Preparation and properties of starch oxalate half-ester with different degrees of substitution. *J Polym Res*. 17. 43–51. doi: 10.1007/s10965-009-9288-5

Vargas, Y.A. Pérez, L. I. (2018). Aprovechamiento de residuos agroindustriales para el mejoramiento de la calidad del ambiente. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*. 14. (1). 59-72. doi: 10.18359/rfcb.xxxx

Valdez-Vazquez, I. (2015). Hydrogen and butanol production from native wheat straw by synthetic microbial consortia integrated by species of *Enterococcus* and *Clostridium*,” *Fuel* 159, 214-222. doi: 10.1016/j.fuel.2015.06.052

Valdez-Vazquez, I. et al. (2016). *Microscopy Applied in Biomass Characterization. Analytical Techniques and Methods for Biomass*, 173–196. doi: 10.1007/978-3-319-41414-0\_7

Velandia, J. (2018). Identificación de polímeros por espectroscopía infrarroja. *Revista Ontare*. 5. doi: 10.21158/23823399.v5.n0.2017.2005.

Vijay K., Anil K. y Susheel K. (2012). Effect of Mercerization and Benzoyl Peroxide Treatment on Morphology, Thermal Stability and Crystallinity of Sisal Fibers. *International Journal of Textile Science*, 1 (6), 101-105. doi: 10.5923/j.textile.20120106.07

Villavicencio. D. (2018). Síntesis de polímeros de xilitol y ácido succínico por condensación enzimática con novozym® 435. (Tesis de pregrado). Universidad del Cauca. Colombia.

Yepes, S., Montoya, L. & Orozco, F. (2008) Valorización de residuos agroindustriales, frutas – en Medellín y el sur del valle del Aburrá Colombia. *Facultad nacional de agronomía* 61 (1). 4422-4431.

Zambrano, A. (2014). *Aproximación conceptual al análisis térmico y sus principales aplicaciones* (Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia). Recuperado de <http://bdigital.unal.edu.co/50615/1/alejandramariazambranoarevalo.2014.pdf>

Zeng, Y., Himmel, M. E., & Ding, S.-Y. (2017). Visualizing chemical functionality in plant cell walls. *Biotechnology for Biofuels*, 10 (1). doi:10.1186/s13068-017-0953-3

Zhu, Y., et al. (2015). Using d -limonene as the non-aromatic and non-chlorinated solvent for the fabrications of high performance polymer light-emitting diodes and field-effect transistors. *Organic Electronics*, 23, 193–198. doi: 10.1016/j.orgel.2015.05.004

## **ANEXOS**

Anexo 1. Espectros FTIR-ATR de los OXC's (CD)

Anexo 2. TGA y DTA de los OXC's (CD)