

**OBTENCIÓN POR HIDRÓLISIS ÁCIDA Y CARACTERIZACIÓN DE  
NANOFIBRAS DE CELULOSA A PARTIR DEL BAGAZO Y LA ESTOPA DE  
FIQUE**

**CLAUDIA PATRICIA GARCÍA VILLAMIZAR**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2015**

**OBTENCIÓN POR HIDRÓLISIS ÁCIDA Y CARACTERIZACIÓN DE  
NANOFIBRAS DE CELULOSA A PARTIR DEL BAGAZO Y LA ESTOPA DE  
FIQUE**

**CLAUDIA PATRICIA GARCÍA VILLAMIZAR**

**Trabajo de grado para optar por el título de  
Químico**

**Director  
MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA  
Química, PhD.  
Codirector  
SERGIO ANDRÉS OVALLE  
Químico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2015**

*A Dios, a la Virgen, a mis padres, a mi esposo y a mi hijo que son el principal  
motivo para sobresalir*

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a mis papás Eduardo García y María Patricia Villamizar a mi hijo Andrés Felipe Espíndola a mi esposo Diego Felipe Espíndola por su apoyo durante toda una vida.

A la Directora la Dr. Marianny Yajaira Combariza y al codirector Sergio Andrés por la dirección de este trabajo y por todo el apoyo científico y personal.

A los grupos CEIAM y GIFTEX, al profesor Cristian Blanco y a todos los miembros por ayudarme durante el desarrollo de esta investigación.

A la Universidad Industrial de Santander y a sus profesores, especialmente quienes hicieron parte de mi proceso de formación.

Al Parque Tecnológico Guatiguará por el apoyo técnico.

A todos mis compañeros y amigos Jefferson, Andrea, Lina, Natalie, Diego, Susan, Mauricio, Katherin, Eliza, entre otros quienes me colaboraron y me orientaron durante este proceso.

A todos los que hicieron parte de esta etapa de mi vida.

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	17
1 MARCO TEÓRICO .....	19
1.1 MARCO CONCEPTUAL .....	19
1.1.1 Fique.....	19
1.1.2 Bagazo y Estopa.....	21
1.1.3 Celulosa.....	22
1.1.4 Hemicelulosa .....	23
1.1.5 Lignina .....	24
1.1.6 Nanofibras (NFC) y Nanocristales (NCC) de Celulosa .....	25
1.1.7 Métodos espectroscópicos y microscópicos para la caracterización del bagazo y la estopa.....	26
1.2 ANTECEDENTES.....	29
2 METODOLOGÍA .....	33
2.1 MATERIALES Y REACTIVOS .....	34
2.2 TRATAMIENTO DE LA ESTOPA Y BAGAZO DEL FIQUE .....	34
2.3 TRATAMIENTO DE DESLIGNIFICACIÓN O BLANQUEO DE LA ESTOPA Y EL BAGAZO.....	34
2.4 HIDRÓLISIS ÁCIDA PARA LA EXTRACCIÓN DE NANOFIBRAS DE CELULOSA (NFC) A PARTIR DE LA ESTOPA BLANQUEADA .....	36
2.5 CARACTERIZACIÓN DEL BAGAZO Y LA ESTOPA DEL FIQUE .....	37

2.5.1	Espectroscopia de Infrarrojo Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR).....	37
2.5.2	Difracción de Rayos X (DRX) .....	38
2.5.3	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	38
2.5.4	Dispersión Dinámica de Luz (DLS).....	38
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
3.1	LIMPIEZA Y CARACTERIZACIÓN DEL BAGAZO Y LA ESTOPA CRUDA	39
3.2	DESLIGNIFICACIÓN O BLANQUEO DE LA ESTOPA Y EL BAGAZO .....	50
3.2.1	DESLIGNIFICACIÓN O BLANQUEO DE LA ESTOPA.....	50
3.2.2	DESLIGNIFICACIÓN DEL BAGAZO .....	61
3.3	HIDRÓLISIS ÁCIDA PARA LA EXTRACCIÓN DE NFCs A PARTIR DE ESTOPA DESLIGNIFICADA.....	65
4	CONCLUSIONES .....	77
5	RECOMENDACIONES .....	78
	BIBLIOGRAFÍA.....	79
	ANEXOS.....	84

## LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Fotografía de la planta de fique (Mogotes - Santander).....	19
Figura 2. Izq. Fotografía del bagazo extraído a partir del residuo sólido generado durante el beneficio de la hoja de fique; Der. Fotografía de la estopa extraída a partir del residuo sólido generado durante el beneficio de la hoja de fique. ....	21
Figura 3. Estructura de la celulosa.....	22
Figura 4. Estructura de la hemicelulosa en general. ....	24
Figura 5. Estructura de la lignina. ....	25
Figura 6. Descripción geométrica de la ley de Bragg.....	27
Figura 7. Imágenes SEM de nanofibras de telas producidas por electrospinning. ....	31
Figura 8. Difractogramas de rayos X para las muestras analizadas en el artículo de NC.....	32
Figura 9. Esquema general de la metodología empleada del proyecto. ....	33
Figura 10. Imágenes de la limpieza del bagazo y la estopa. ....	39
Figura 11. Espectro IR-ATR de la muestra de bagazo y de estopa. ....	42
Figura 12. Imágenes de FE-SEM del bagazo y la estopa cruda.....	45
Figura 13. a) y c) Espectros de EDX del bagazo y la estopa limpia. b) y d) Tablas de los porcentajes de los elementos encontrados en el bagazo y la estopa limpia. ....	46
Figura 14. a) Difractograma de rayos X de la muestra de estopa y b) Difractograma de rayos X de la muestra de bagazo. ....	48
Figura 15. a) Difractograma de la estopa limpia con la identificación de los índices de Miller sobre cada pico. b) Indexado de la celulosa. ....	49
Figura 16. Imágenes del proceso de blanqueo de la estopa. ....	51
Figura 17. Reacción química del proceso de blanqueamiento de la estopa. ....	52
Figura 18. Espectro IR-ATR de la estopa limpia y la celulosa obtenida de la estopa blanqueada de los experimentos 2, 8, 16. ....	53

Figura 19. a) Espectro IR-ATR ampliado de la banda C=O en 1731 cm <sup>-1</sup> b) Espectro IR-ATR ampliado de la banda C=O en 1240 cm <sup>-1</sup> de la estopa limpia y la celulosa obtenida de la estopa de los experimentos 2, 8 y 16.....	55
Figura 20. a) Imagen de FE-SEM de la muestra de estopa limpia. b) Imagen de FE-SEM de la muestra de estopa blanqueada del Exp N°16 a pH 5.5. c) Imagen de FE-SEM de la muestra de estopa blanqueada del Exp N°2 a pH 8.5. d) Imagen de FE-SEM de la muestra de estopa blanqueada del Exp N°8 a pH 11.5.....	58
Figura 21. a) Difractograma de la estopa limpia y blanqueada bajo condiciones experimentales 2, 8 y 16 con la Identificación de las fases cristalinas de la celulosa tipo I. b) Indexado de la celulosa.....	59
Figura 22. Imágenes del proceso de deslignificación del bagazo Exp 4.....	62
Figura 23. Espectro IR-ATR del bagazo limpio y con blanqueo de los experimentos 4 y 8.....	63
Figura 24. Imágenes del proceso de hidrólisis de la estopa blanqueada hasta obtener NFC en solución. ....	66
Figura 25. Reacción química hidrólisis ácida de la celulosa utilizando mecanismo de la esterificación de Fisher. ....	67
Figura 26. Espectro IR-ATR del residuo del experimento 8 de la hidrólisis ácida de la estopa blanqueada.....	68
Figura 27. Espectro IR-ATR de los sobrenadantes producto de los Experimentos 4, y 8 de la hidrólisis ácida de la estopa blanqueada.....	69
Figura 28. a) y b) Imágenes del FE-SEM del sobrenadante diluido agua del Exp N°7, Exp N°4. c) y d) Imágenes del FE-SEM del sobrenadante en acetona Exp N°1, Exp N°8.....	71
Figura 29. a) y b) Espectros de EDX de muestra de estopa hidrolizada del Exp N°4 y Exp N°7 respectivamente. c) y d) Tabla de los porcentajes de los elementos encontrados en la muestra de estopa hidrolizada del Exp N°4 y Exp N°7.....	73
Figura 30. a) Imagen del FE-SEM del sobrenadante de la hidrólisis ácida del Exp N°1. b) Espectro de EDX de la muestra del sobrenadante de la hidrólisis ácida del	

Exp N°1 tomado por fuera de la muestra. c) Tabla de los porcentajes de los  
elementos encontrados por fuera de la muestra.....74  
Figura 31. Gráfica del Tamaño [nm] Vs Número del Experimento.....75  
Figura 32. Gráfica de Distribución de Intensidad [%] Vs Número del Experimento  
.....76

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Composición de la Fibra de Fique. ....	20
Tabla 2. Composición de la hoja de Fique.....	20
Tabla 3. Factores empleados para el blanqueo de la estopa. ....	35
Tabla 4. Factores empleados para la blanqueo del bagazo. ....	35
Tabla 5. Factores empleados en la hidrólisis ácida de la estopa blanca. ....	36
Tabla 6. Cantidad del bagazo obtenido de la limpieza de los subproductos del fique. ....	40
Tabla 7. Cantidad de estopa obtenida de la limpieza de los subproductos del fique. ....	40
Tabla 8. Composición química de fibras, bagazo y estopa de fique tomadas en laboratorio del CEIAM.....	41
Tabla 9. Composición química de las diferentes muestras celulósicas de la literatura. ....	41
Tabla 10. Señales características en los espectros IR (Figura 11) de muestras limpias de bagazo y estopa de fique.(Fan et al. 2012).....	43
Tabla 11. Análisis de IR-ATR de las diferentes muestras celulósicas reportados en la literatura. ....	44
Tabla 12. Análisis de las señales observados de la Figura 18 correspondientes a la estopa de fique blanqueada.....	54
Tabla 13. Análisis de IR-ATR de las diferentes muestras celulósicas blanqueadas reportados en la literatura. ....	56
Tabla 14. Porcentaje del índice de cristalinidad de la estopa limpia y blanqueada de acuerdo con las condiciones de los experimentos 2, 8, 16.....	60
Tabla 15. Porcentaje del índice de cristalinidad de diferentes fibras celulósicas reportadas en la literatura. ....	61

Tabla 16. Análisis de los picos observados de la Figura 23 bagazo deslignificado .....	64
Tabla 17. Análisis de los picos observados del sobrenadante de la hidrólisis ácida de la estopa blanqueada.....	70
Tabla 18. Análisis SEM de diferentes muestras nanocelulósicos reportados en la literatura.....	72

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
ANEXO A. Reactivos, equipos.....	83
ANEXO B. Diseño experimentales.....	84
ANEXO C. Cálculos de los porcentajes.....	86
ANEXO D. Espectros IR-ATR, Difractograma de DRX teóricos.....	87
ANEXO E. Difractograma sin tratamiento de línea base.....	92

## RESUMEN

**TÍTULO:** OBTENCIÓN POR HIDRÓLISIS ÁCIDA Y CARACTERIZACIÓN DE NANOFIBRAS DE CELULOSA A PARTIR DEL BAGAZO Y LA ESTOPA DE FIQUE\*

**AUTOR:** CLAUDIA PATRICIA GARCÍA VILLAMIZAR\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Nanofibras de celulosa, deslignificación, estopa blanqueada, hidrólisis ácida.

### DESCRIPCIÓN:

Las nanofibras de celulosa (NFC) se pueden extraer a partir de diferentes fuentes biológicas como algodón y pulpa de madera blanqueada, entre otros. A través de diferentes procedimientos de blanqueo son removidas la lignina y la hemicelulosa para purificar la celulosa y así facilitar la extracción de las NFC. Sin embargo, los procedimientos de blanqueo y extracción de NFC nunca han sido reportados para los subproductos del proceso de beneficio del fique como el bagazo y la estopa.

Considerando lo anterior, en esta investigación se presenta la obtención de NFC a partir de estos subproductos. Inicialmente se realizó la extracción y lavado de la estopa y el bagazo, a partir del material recolectado. Luego, se obtuvo la estopa blanqueada por tratamiento de deslignificación utilizando peróxido de hidrógeno e hidróxido de sodio bajo condiciones definidas de concentración, temperatura, tiempo, carga, pH y uso de ultrasonido. Una vez obtenida la estopa blanqueada se realizó la hidrólisis con ácido sulfúrico, donde se neutralizó con una solución de amoníaco y se precipitaron las sales con acetona logrando obtener un residuo sólido de sulfato de amonio y un sobrenadante de NFC en solución.

La estopa blanqueada fue caracterizada por espectroscopia infrarroja (IR-ATR) donde se comprobó la eliminación de la lignina y la hemicelulosa. Por el método de difracción de rayos X (DRX) se observaron las señales características de la celulosa tipo I y se calculó el índice de cristalinidad. Las muestras con mayor índice de cristalinidad fueron las obtenidas a pH 11,5. Por microscopía FE-SEM se observaron los cambios de la morfología de la estructura de la estopa blanqueada. Finalmente en la caracterización de las NFC en solución por microscopía FE-SEM se encontraron nanofibras de ancho de 42-100 nm.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: PhD. Marianny Yajaira Combariza.  
Codirector: Sergio Andrés Ovalle, Químico.

## ABSTRACT

**TITLE:** OBTAINING BY ACID HYDROLYSIS AND CHARACTERIZATION OF CELLULOSE NANOFIBERS FROM FIQUE BAGASSE AND TOW \*

**AUTHOR:** CLAUDIA PATRICIA GARCÍA VILLAMIZAR \*\*

**KEY WORDS:** Cellulose nanofibers, delignification, bleached tow, acid hydrolysis.

### DESCRIPTION:

Cellulose nanofibers (CNF) can be extracted from different biological sources such as cotton and bleached wood pulp, among others. There are a lot of bleaching processes for the removal of lignin and hemicellulose to purify the cellulose and facilitate the extraction of the CNF. However, bleaching processes and extraction of CNF have never been reported for the byproducts of the beneficiation process of fique plants, such as bagasse and tow.

Therefore, in this investigation we extracted CNF from fique bagasse and tow. First, the tow and bagasse were extracted from the collected samples and were washed thoroughly with distilled water. Then, the bleached tow was obtained by delignification treatment using hydrogen peroxide and sodium hydroxide under defined conditions of concentration, temperature, time, charge, pH and use of ultrasound. Once the bleached tow hydrolysis with sulfuric acid was finished, the mixture was neutralized with ammonia solution and the formed salt was precipitated with acetone to obtain a solid residue (ammonium sulfate) and a CNF supernatant solution.

The bleached tow was characterized by infrared spectroscopy (IR-ATR) which showed removal of lignin and hemicellulose. By X-ray diffraction (XRD) there were observed signals characteristic to cellulose I and the crystallinity index was calculated. Samples with higher crystallinity index were obtained at pH 11.5. FE-SEM microscopy showed changes in the morphology of bleached tow. Finally, by FE-SEM, CNF with width of 42-100 nm were found.

---

\* Bachelor thesis

\*\* Sciences Faculty. Chemistry School. Director PhD. Marianny Yajaira Combariza. Co-director Sergio Andrés Ovalle, Chemist.

## INTRODUCCIÓN

En Colombia se cultiva el fique de manera tradicional para producir fibras empleadas en la fabricación de artesanías, cuerdas y material de empaque de productos agrícolas como el café. Sin embargo, el uso de la fibra de fique ha disminuido significativamente en nuestro país porque ha sido reemplazada por materiales sintéticos más económicos (GUÍA AMBIENTAL, 2006). El sector fiquero en Colombia utiliza procesos artesanales, poco tecnificados, que dan poco valor agregado a los productos derivados del fique y que limitan su aprovechamiento (CASTELLANOS et al. 2009). De la planta de fique únicamente se aprovecha del 4 al 6% del peso de la hoja para la producción de fibra; de los subproductos restantes generalmente el jugo se desecha, mientras que el bagazo y la estopa se usan muy marginalmente para la fabricación de material de construcción, abonos y en la obtención de pulpa de papel gracias a su significativo contenido de celulosa (GUÍA AMBIENTAL 2006).

Las fibras vegetales se componen principalmente de celulosa, hemicelulosa, y lignina. La celulosa, el polímero renovable más abundante en la naturaleza que constituye alrededor de un tercio de los tejidos de las plantas, es el principal componente de fibras naturales como el fique, el algodón, el lino, el cáñamo, el yute, el sisal, el bambú, y la remolacha (CHEN et al. 2011),(MORÁN et al. 2008). Por más de 150 años la celulosa se ha utilizado como materia prima, en forma de fibras o derivados, para la producción de un amplio espectro de productos y materiales. La celulosa es un polisacárido estructural que forma parte de los tejidos de sostén de la pared celular en las plantas (HABIBI et al. 2010). Existe gran cantidad de investigaciones acerca de la celulosa y sus derivados pero últimamente sobresale su aplicación como nanomaterial, en forma de nanofibras, nanocristales y nanowhiskers, entre otros (HABIBI et al. 2010).

Las nanofibras de celulosa se encuentran como componentes estructurales de las paredes celulares vegetales, en combinación con hemicelulosas y lignina. Existen numerosos procedimientos para la remoción de estos dos componentes (blanqueo) con el fin de purificar la celulosa y facilitar la extracción de nanofibras y nanocristales. Sin embargo, los procedimientos de blanqueo y extracción de nanocelulosa nunca han sido reportados para fibras o subproductos del beneficio del fique. Considerando esto último, este proyecto de investigación se enfoca en la obtención, por hidrólisis ácida, de nanofibras de celulosa a partir de la estopa de fique y su caracterización por métodos espectroscópicos y microscópicos. Una vez caracterizadas, las nanofibras de celulosa (NFC) se compararon con NFC de otras fuentes vegetales, en términos de forma, tamaño, cristalinidad, de acuerdo con la información disponible en la literatura.

# 1 MARCO TEÓRICO

## 1.1 MARCO CONCEPTUAL

### 1.1.1 Fique

El fique (*Furcraea spp*) es una planta grande, de tallo erguido, con altura variable entre 2 y 7 m, hojas largas (1 a 3 m) de color verde que crecen en forma radial, angostas (10 y 20 cm), carnosas, puntiagudas, acanaladas y algunas con dentados espinosos. El fique (Véase, **Figura 1**) es por naturaleza una planta tropical y su cultivo sólo es posible en regiones donde prevalecen las condiciones de trópico durante la mayor parte del año (GUÍA AMBIENTAL, 2006).

**Figura 1.** Fotografía de la planta de fique (Mogotes - Santander).



Fuente: GIFTEX.

El fique tiene su origen en América tropical, en la región andina de Colombia, Ecuador y Perú, de donde al resto de América tropical (RAVELO N 2013). Sus características físicas y composición química varían según la planta y el cultivo (Véase **Tabla 1**).

**Tabla 1.** Composición de la Fibra de Fique.

COMPONENTE	PORCENTAJE (%p/p)
Celulosa	73.8
Lignina	11.3
Cenizas	0.7
Pentosanos	10.5
Resinas, ceras y grasas	1.9

El proceso productivo del fique se divide en tres partes principales que son: el cultivo, el beneficio y la manufactura e industria. Al cultivo corresponden todos los factores que deben tenerse presentes para sembrar la planta, mientras que el beneficio incluye las etapas necesarias para la producción de las fibras (5%). En esta etapa adicionalmente se generan jugo, bagazo y estopa (95%). Durante el proceso de extracción de la planta de fique se producen de 4 a 6% de fibras útiles (Véase **Tabla 2**) para la industria textil y empaques (GUÍA AMBIENTAL, 2006).

**Tabla 2.** Composición de la hoja de Fique

COMPONENTE	PORCENTAJE EN LA HOJA	PORCENTAJE ÚTIL
Fibra	5	4
Jugo	70	40
Estopa	8	3
Bagazo	17	10

Por otra parte, los jugos son una mezcla compleja que constituye un problema ambiental porque al no existir un método eficiente para su aprovechamiento o disposición se arrojan de manera descontrolada a las fuentes hídricas (OVALLE SERRANO, 2012).

### 1.1.2 Bagazo y Estopa

Después del proceso de desfibrado se genera un residuo sólido con una composición aproximada del 70% de pulpa vegetal (bagazo), que se utiliza como fertilizante orgánico en los cultivos de fique, y un 30% que corresponde a fibras cortas (estopa) que pueden extraerse por tratamientos fisicoquímicos del residuo para ser utilizados en la fabricación de pulpa para papel (GUÍA AMBIENTAL, 2006) (**Figura 2**).

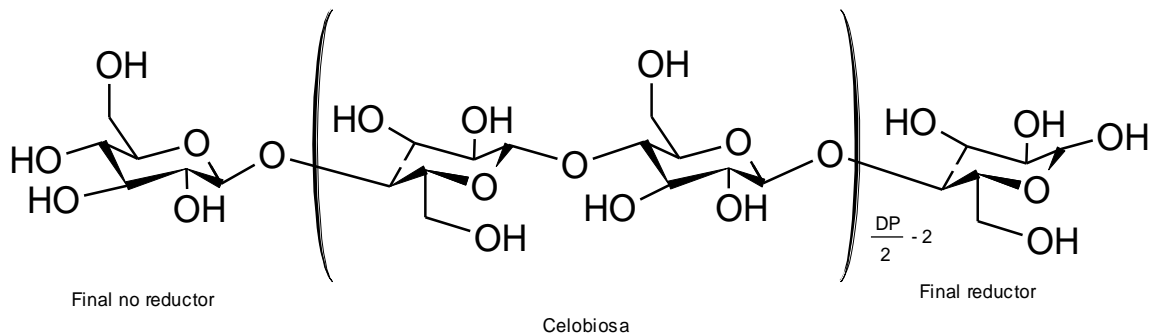
**Figura 2. Izq.** Fotografía del bagazo extraído a partir del residuo sólido generado durante el beneficio de la hoja de fique; **Der.** Fotografía de la estopa extraída a partir del residuo sólido generado durante el beneficio de la hoja de fique.



### 1.1.3 Celulosa

La celulosa es un polímero de peso molecular variable, con fórmula empírica  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , normalmente con un valor mínimo de  $n=200$ . Se compone por unidades de glucosa con enlaces  $\beta$ -1,4-glucosídico en el que cada unidad se localiza a  $180^\circ$  con respecto a sus vecinos. La unidad repetitiva del polímero es un dímero de glucosa, conocido como celobiososa (Véase **Figura 3**) (HABIBI et al. 2010).

**Figura 3.** Estructura de la celulosa.



Fuente: (HABIBI et al. 2010).

En la celulosa los anillos de  $\beta$ -D-glucopiranososa pueden adoptar una conformación de silla  $4C_1$ , y por tanto los grupos hidroxilo ( $OH^-$ ) están en posición en el plano del anillo (ecuatorial), mientras que los átomos de hidrógeno están en la posición vertical (axial). En la naturaleza, la celulosa no se produce como una molécula aislada, sino que se encuentra como conjuntos de moléculas de celulosa individuales formando fibras. Estas fibras se forman como resultado de un proceso de hilatura de las moléculas individuales de celulosa a medida que se forman en el sitio de la biosíntesis (HABIBI et al. 2010).

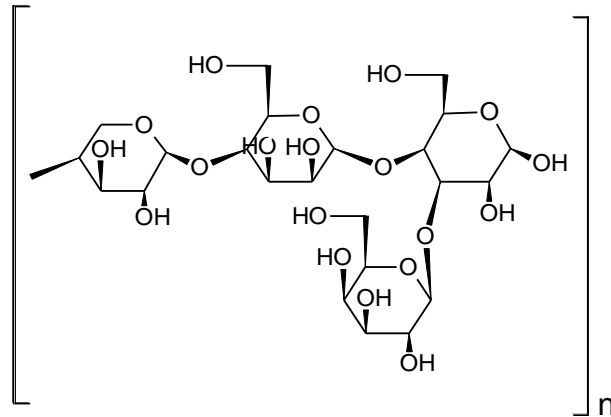
La celulosa es un material estructural en tejidos vegetales que confiere a las plantas resistencia mecánica, alta relación resistencia-peso, y tenacidad. El impacto de este material en la humanidad es evidente por el hecho de que los recursos naturales basados en celulosa (madera, cáñamo, algodón y lino, etc.) se

han utilizado desde hace miles de años como materiales de partida para producir textiles, cuerdas, empaques y papel, entre otros. (LAHIJI et al. 2010) En fibras naturales la celulosa está ordenada en microfibrillas unidas por hemicelulosa y lignina; la posibilidad de una variada la orientación de las cadenas poliméricas y de la red de puentes de hidrógeno que se forman entre ellas permiten la existencia de diferentes polimorfos (I-IV) dentro de los que se destaca el tipo I por sus propiedades mecánicas (SÉBE et al. 2012).

#### **1.1.4 Hemicelulosa**

La hemicelulosa (Véase **Figura 4**) es un polisacárido compuesto principalmente de xilosa, manosa y glucosa, entre otros azúcares, los cuales se acomodan en una estructura aleatoria altamente ramificada y principalmente amorfa. (MORÁN et al. 2008) Son más abundantes en maderas duras que en las maderas blandas, tienen grupos laterales y cadenas más cortas y están en algunos casos ramificadas. Los azúcares de la hemicelulosa se mantienen unidos por enlaces glucosídicos y son más accesibles a ataques químicos y físicos que la celulosa (BUSSEMAKER and ZHANG 2013).

**Figura 4.** Estructura de la hemicelulosa en general.

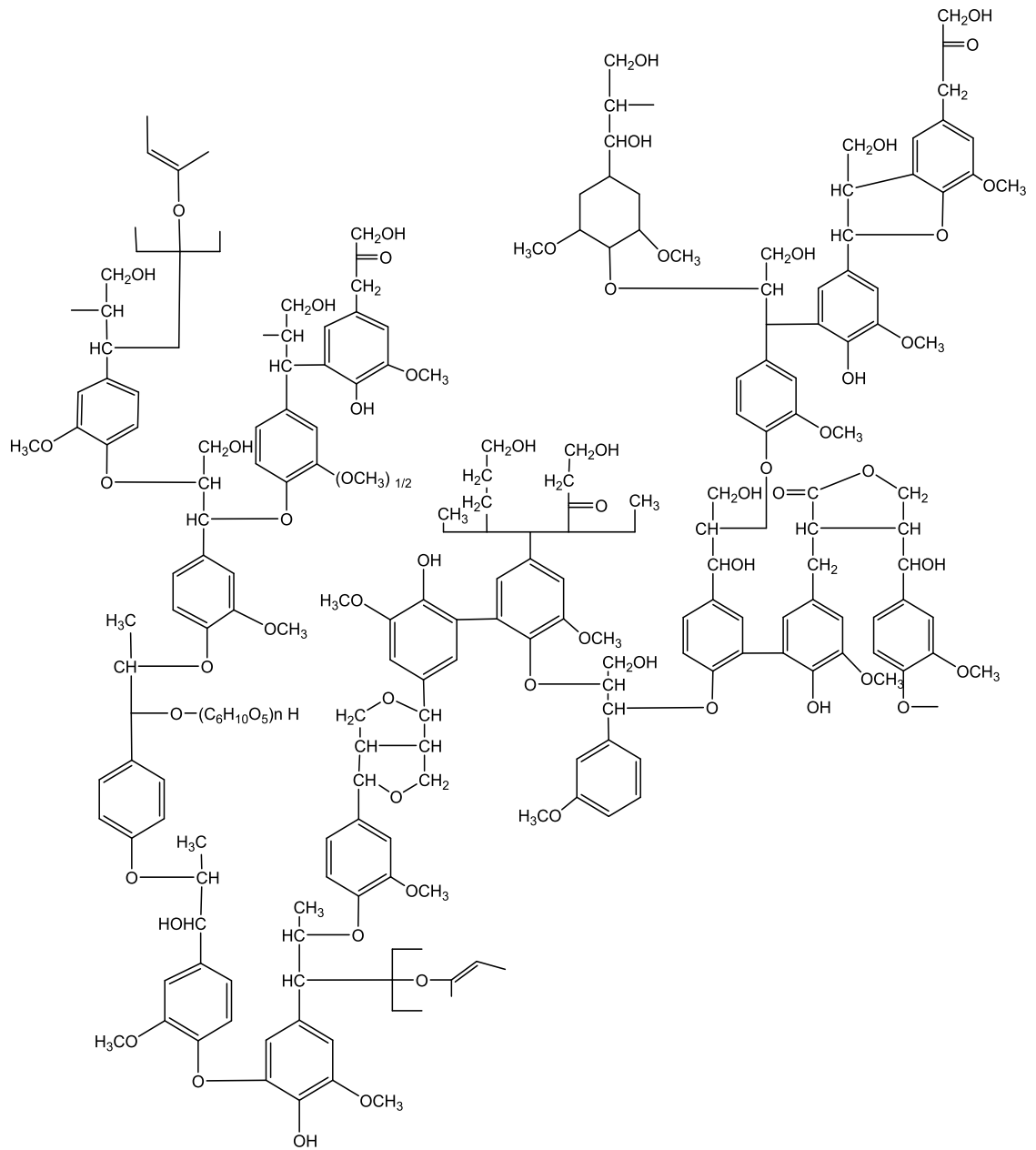


Fuente: (MORÁN et al. 2008).

### 1.1.5 Lignina

Las ligninas (Véase **Figura 5**) son polímeros amorfos formados por unidades de fenil-propano, principalmente en unidades de aromáticos como guayacilo, siringil y fenil-propano. (MORÁN et al. 2008) Es más abundante en las maderas duras que las maderas blandas y constituye parte de los componentes de la pared celular. (BUSSEMAKER and ZHANG 2013) La función de la lignina en las fibras naturales es actuar como un agente incrustante en la matriz de la celulosa/hemicelulosa, razón por la cual a menudo se refiere a la lignina como el adhesivo de la pared celular vegetal (ACUÑA R and CALDERÓN A 2012).

**Figura 5.** Estructura de la lignina.



Fuente: (ACUÑA R and CALDERÓN A 2012).

### 1.1.6 Nanofibras (NFC) y Nanocristales (NCC) de Celulosa

Una nanofibra o un nanocristal se define como un aglomerado de átomos o moléculas en donde una de sus dimensiones se encuentra en el rango de la

nanoescala, es decir, entre 1 y 100 nanómetros (ADAMS and ARBANTE 2013). Estas nanoestructuras debido a su tamaño reducido, presentan propiedades que difieren del material a macroescala. La relación longitud a diámetro de estos nanomateriales abarca una amplia variedad de dimensiones, morfologías y grado de cristalinidad; depende de la fuente de material celulósico y las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo la extracción, así como la técnica experimental utilizada (BRINCHI et al. 2013).

Los NCC son cristales de celulosa tipo aguja con diámetros de 10-20 nm y varios cientos nanómetros de longitud. Las NFC forman redes de fibras largas, flexibles con un diámetro de fibrillas similares o mayor que los NCC, de aproximadamente 60-100 nm. Estos materiales se producen a partir de diversas fuentes biológicas (e.g. pulpa de madera blanqueada, algodón, papel, tunicado, bacterias, etc.) a menudo por hidrólisis con un ácido fuerte. Usando tratamientos ácidos se eliminan componentes como la lignina y la hemicelulosa y se producen nanocristales o nanofibrillas de celulosa de alta pureza (XU et al. 2013).

### **1.1.7 Métodos espectroscópicos y microscópicos para la caracterización del bagazo y la estopa**

#### **1.1.7.1 Espectroscopia de Infrarrojo Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)**

Los espectros de vibración en el infrarrojo de especies moleculares, están relacionados a los distintos cambios energéticos producidos por las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracional y rotacional a otros. Aunque el espectro IR es característico de cada compuesto, se encuentra que ciertas agrupaciones atómicas dan lugar a bandas de absorción en un determinado intervalo de frecuencias. Dichas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y al acoplamiento vibracional. La región de absorción en el

infrarrojo medio abarca desde 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  donde se observan las vibraciones fundamentales o grupos funcionales del compuesto (SKOOG et al. 2001).

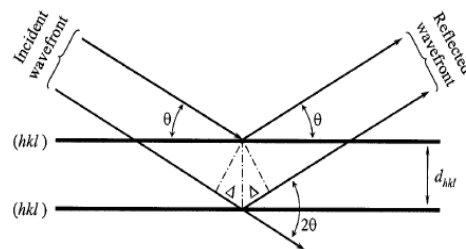
El accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) se basa en la medida de los cambios que ocurren en un haz infrarrojo cuando interactúa con el material de interés. Al incidir un haz IR al interior de un cristal de alto índice de refracción, a un ángulo dado, la reflectancia interna crea una onda evanescente que se proyecta ortogonalmente al interior de la muestra en contacto con el cristal; del cristal al detector del equipo IR y de esta manera genera un espectro IR-ATR (MELENDEZ C and GARCÍA 2010).

Los espectros de reflexión en el infrarrojo medio se usan para encontrar información estructural de muestras difíciles de manipular, por ejemplo productos agrícolas. (SKOOG et al. 2001) En el análisis del IR se pueden observar los diferentes enlaces C-O-C, C-H ó C=C y esto permite comprobar la eliminación de lignina y hemicelulosa para obtener finalmente la de celulosa.

#### 1.1.7.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La red ordenada de un cristal le permite obtener información estructural mediante la observación de los patrones de difracción causados por la interferencia constructiva y destructiva de los rayos X dispersados por los planos reticulados de un cristal (RAVELO N 2013).

**Figura 6.** Descripción geométrica de la ley de Bragg.



Fuente: (PEACHARSKY and ZAVALIJ 2005).

La diferencia de camino de dos rayos que golpean una superficie del cristal en la **Figura 6** se define como:  $\Delta S = 2d_{hkl} \sin \theta$  donde  $\theta$  es conocido como ángulo de Bragg y h, k, l son los índices de Miller que se utilizan para identificar los planos reticulares (SCHERB 2009).

Por difracción de polvo se utilizan rayos X monocromáticos, como las muestras de polvo contienen un gran número de cristalitas orientados al azar, los patrones de difracción resultantes están formados por un conjunto de conos de todos los planos que satisfacen la condición de Bragg. Los patrones de difracción de polvo permiten la identificación de fases cristalinas por comparación con bases de datos (SCHERB 2009).

Los análisis por DRX permitirán conocer la cristalinidad de la muestra, además se realizaran los cálculos del porcentaje de índice de cristalinidad a partir de los difractogramas obtenidos de las muestras (JIANG et al. 2010).

#### 1.1.7.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En esta técnica se produce imágenes con electrones, de radiaciones emitidas o reflejadas por la muestra del mismo lado que recibe el haz electrónico de modo que se observa una superficie de un objeto opaco al haz, lo que hace parecidos al microscopio de luz. Este microscopio maneja electrones en lugar de luz para formar una imagen (OVALLE S 2012). La imagen SEM es el resultado de la intensidad de los electrones secundarios emitidos para cada punto (x, y) de la superficie de la muestra.

En la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) se usa un cátodo de emisión por campo que aporta haces de electrones de mayor energía y más delgados en comparación con el del equipo SEM, que permite optimizar la resolución espacial y disminuye las cargas sobre las muestras, creando menos daños en muestras sensibles. Por lo tanto, FE-SEM produce imágenes más claras y menos distorsionadas, con mejores resoluciones que el convencional SEM (ACUÑA R and CALDERÓN A

2012). Las muestras de estopa, bagazo, estopa blanqueada además de las NFC obtenidas por la hidrólisis acida se pueden analizar por este método para determinar forma, tamaño de las muestras.

Simultáneamente, durante el análisis elemental se emplea la espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, (EDX) que se basa en la detección de los rayos X emitidos por la muestra, luego de la interacción con el haz de electrones. El número y la energía de los rayos X emitidos por una muestra pueden ser medidos por un espectrómetro de energía dispersiva. Los sistemas de EDX están típicamente integrados dentro de equipos de SEM (SCHERB 2009). Las muestras de estopa, bagazo, estopa blanqueada además de las NFC en solución se pueden analizar por este método para determinar los diferentes elementos encontrados en su estructura de acuerdo con las condiciones de extracción.

#### 1.1.7.4 Dispersión Dinámica de Luz (DLS)

Es una técnica óptica ampliamente utilizada para la medición de diámetros de partículas en solución. Básicamente el instrumento empleado consiste en una fuente de luz láser monocromático que incide sobre la solución muy diluida del material al analizar, un fotómetro posicionado a un dado ángulo de detección  $\theta$ , medido con respecto a la dirección de incidencia del láser sobre la muestra y que se conecta la luz dispersada por las partículas (CLEMENTI and GUIGLIOTTA 2008). Para las NFC obtenidas de la hidrólisis ácida se utilizará como otra forma de medir el tamaño en nanoescala.

## 1.2 ANTECEDENTES

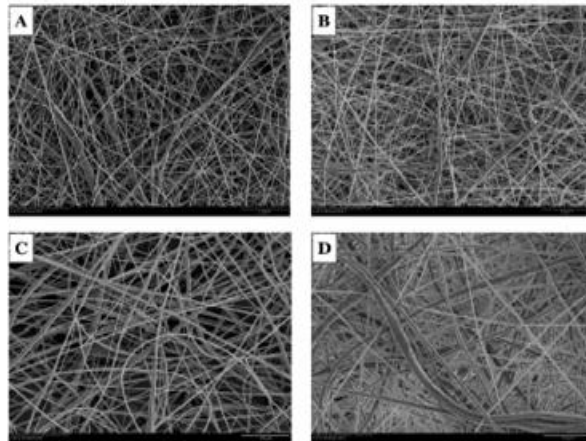
La celulosa ha sido un material muy estudiado durante el último siglo, del que se reporta gran cantidad de información estructural obtenida por técnicas instrumentales. Por ejemplo DRX permite el análisis de su estructura cristalina, mientras IR se usa para determinar la presencia de grupos funcionales

específicos, como el estiramiento simétrico y asimétrico del enlace CH<sub>2</sub> o el estiramiento intra o intermolecular del enlace OH característicos de la celulosa, y realizar identificación del material (ZUGENMAIER 2008).

En el 2008 se estudió la viabilidad de la extracción de los NCC a partir del sisal, una fibra natural de propiedades y composición muy similar al fique. (MORÁN et al. 2008) Los procesos reportados incluían procedimientos químicos habituales, tales como tratamiento alcalino, blanqueo e hidrólisis ácida. El producto final se caracterizó por medio de análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (DRX), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía electrónica de barrido (SEM), con lo que se comprobó que los procedimientos de extracción usados llevaron efectivamente a la obtención de NCC (MORÁN et al. 2008). Los resultados de esta investigación demostraron que los NCC extraídos del sisal presentan longitudes entre 100 y 500 nm, y diámetros entre 8 y 12 nm (MORÁN et al. 2008).

Con respecto al uso de NCC para la producción de composites, en 2009 se propuso una combinación de NCC como materiales de refuerzo en nanofibras de policaprolactona (PCL) vía electrospinning. Las nanofibras se analizaron por SEM y las mediciones de distribución de tamaño se llevaron a cabo para cada muestra. La Figura 7A representa las fibras originales, mientras las figuras 7B, C y D son el material modificado a diferentes condiciones de nanofibras con NC (ZOPPE et al. 2009).

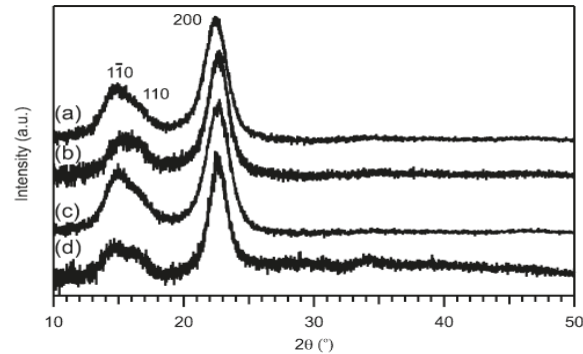
**Figura 7.** Imágenes SEM de nanofibras de telas producidas por electrospinning.



Fuente: (ZOPPE et al. 2009).

El proceso principal para el aislamiento de NCC a partir de fibras naturales se basa en la hidrólisis ácida de la celulosa, usando HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de forma individual o combinados (HABIBI et al. 2010). Bajo estas condiciones, las regiones desordenadas o para-cristalinas de la celulosa se hidrolizan preferencialmente mientras que las regiones cristalinas, con mayor resistencia al ataque de los ácidos, permanecen intactas. Por lo tanto, después de un tratamiento ácido que hidroliza la celulosa amorfa se producen NCC en forma de barras. Los NCC obtenidos presentan longitudes de 200-500 nm con morfología y cristalinidad similar a las fibras de celulosa tipo I originales (HABIBI et al. 2010). Similarmente en el 2010, se estudiaron métodos para el aislamiento de NCC, (JIANG et al. 2010) preparados por hidrólisis con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 65% en peso, temperatura de 70°C y un tiempo de hidrólisis de 30 min. Las dimensiones de los cristalitas de las muestras de NCC se determinaron a partir de difractogramas de rayos X (**Figura 8**). Todas las muestras presentaron tres señales características de la celulosa tipo I, con reflexiones correspondiente a los planos cristalográficos monoclinicos (1 $\bar{1}$ 0, 110, y 200) de esta celulosa.

**Figura 8.** Difractogramas de rayos X para las muestras analizadas en el artículo de NC.



Fuente: (JIANG et al. 2010).

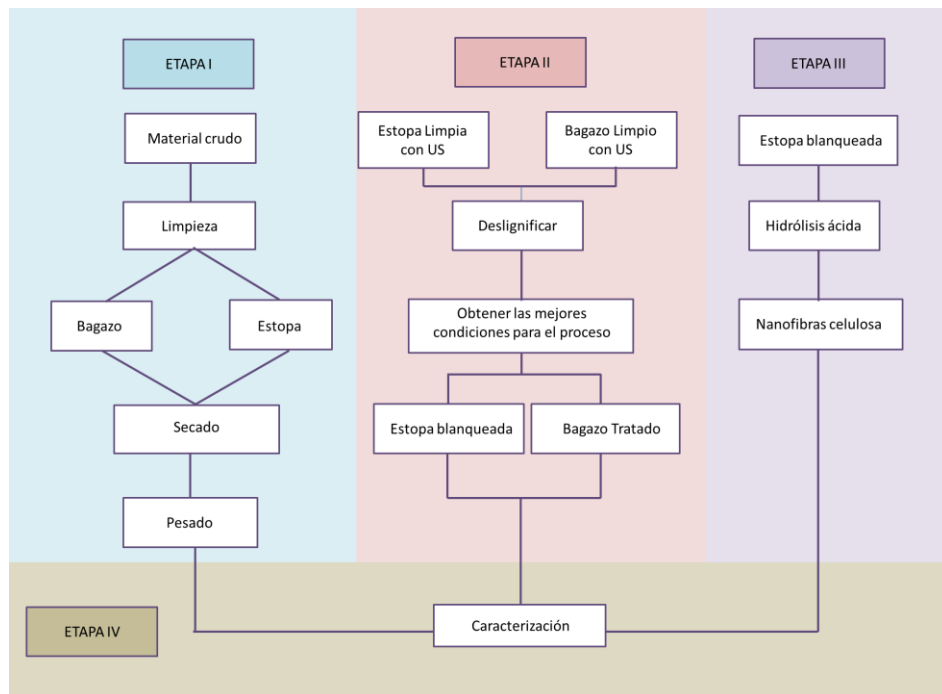
En el 2011 se aislaron NFCs a partir de cuatro tipos de fibras vegetales (madera, bambú, paja de trigo y lino), usando un proceso químico-ultrasónico. (MANDAL and CHAKRABARTY 2011) Las NFC extraídas de la madera, el bambú y la paja de trigo presentaron diámetros uniformes de 10-40 nm. La composición química, morfología cristalina y propiedades térmicas de las nanofibras aisladas y sus productos intermedios fueron caracterizados y comparados en detalle por medio de análisis químicos, FE-SEM, FTIR, DRX y TGA (MANDAL and CHAKRABARTY 2011).

También en el 2011 se extrajeron NFCs del Yute (ABRAHAM et al. 2011) por medio de un tratamiento químico alcalino donde se eliminó la mayor parte de hemicelulosa y lignina, para luego someter las fibras blanqueadas a un tratamiento mecánico con el fin de reducir el tamaño de la fibra. Esta fibra fue sometida a hidrólisis ácida para finalmente obtener las nanofibrillas que presentaron longitudes de 100-200 nm y diámetros entre 5-50 nm (ABRAHAM et al. 2011).

## 2 METODOLOGÍA

En este trabajo de investigación se siguieron cuatro etapas metodológicas: la primera etapa correspondió a la recolección del material crudo (residuo sólido generado después del proceso de decorticado de la hoja de fique), limpieza y separación del bagazo y la estopa. En la segunda etapa se realizó el proceso de deslignificación a partir del material limpio y se establecieron las condiciones óptimas para este proceso. La tercera etapa fue la hidrólisis ácida de la estopa blanqueada usando ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) a diferentes concentraciones, para obtener nanofibras de celulosa en el sobrenadante. Finalmente la etapa cuatro, correspondió a la caracterización de los productos de cada etapa anterior por métodos espectroscópicos y microscópicos. En la **Figura 9** se muestra el esquema general que representa las etapas metodológicas del procedimiento experimental.

**Figura 9.** Esquema general de la metodología empleada del proyecto.



## 2.1 MATERIALES Y REACTIVOS

El residuo sólido generado durante del proceso de decortinado de la hoja de fique, para obtener la fibra, fue recolectado directamente de dos fincas fiqueras en Mogotes y San Joaquín, Santander. Los reactivos utilizados fueron adquiridos de Merck y se encuentran en la lista del **Anexo A**, junto con los equipos del laboratorio empleados en el proyecto.

## 2.2 TRATAMIENTO DE LA ESTOPA Y BAGAZO DEL FIQUE

El material crudo se lavó con abundante agua, los residuos líquidos de este proceso se desecharon y el material sólido se recolectó por medio de un tamiz. Las fibras cortas (estopa) se separaron del sólido (bagazo) por medio de un cepillo de cerdas metálicas. Las muestras limpias se secaron en el horno a 60 °C por 24 horas.

## 2.3 TRATAMIENTO DE DESLIGNIFICACIÓN O BLANQUEO DE LA ESTOPA Y EL BAGAZO

- **PASO I.** En esta etapa se siguió un procedimiento ligeramente modificado del reportado por Sun *et al* en el 2000 (SUN et al. 2000). Las muestras de estopa se llevaron al baño de ultrasonido (Bransonic 40 KHz, 130 W) por 1 hora, se secaron en el horno a 60 °C por 12 horas y se cortaron en trozos pequeños de 1-2 cm de largo. Se agregó  $X_1$  g de estopa a 100 mL de solución de  $H_2O_2$  de concentración  $X_2$  %p/p, a una temperatura de  $X_3$  °C, durante un tiempo de  $X_4$  minutos a un pH  $X_5$  con o sin baño de ultrasonido  $X_6$ , de acuerdo con el diseño experimental mostrados en la **Tabla 3**.

**Tabla 3.** Factores empleados para el blanqueo de la estopa.

Factor			Nivel Bajo (-1)	Nivel Alto (1)	Nivel Medio (0)
Carga [g]		X <sub>1</sub>	1	10	5.5
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Concentración [% p/p]	X <sub>2</sub>	1	5	3
	Temperatura [°C]	X <sub>3</sub>	25	60	42.5
	Tiempo [min]	X <sub>4</sub>	30	120	75
pH		X <sub>5</sub>	5.5	11.5	8.5
Ultrasonido		X <sub>6</sub>	Sin	Con	1 sin – 1 con

Después de reacción la mezcla se filtró, el sólido se lavó con agua destilada y se almacenó mientras el filtrado se usó para un posterior análisis de hemicelulosas y lignina. Al residuo sólido (celulosa) se agregó 200 mL de agua destilada y se sometió a irradiación con ultrasonido (20 KHz, 750 W) durante 30 min. Después de filtrar el sólido se lavó con agua y se secó en horno durante 12 horas a 60 °C, finalmente el material blanqueado se pesó para calcular el rendimiento de la reacción. El diseño experimental del procedimiento de blanqueo de la estopa se encuentra en el **Anexo B**.

- **PASO II.** Para este procedimiento se repitió exactamente la metodología descrita en el párrafo anterior con la diferencia de la cantidad de bagazo fue siempre de **10 g** en 100 mL de solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de concentración **X<sub>2</sub>** %p/p, a una temperatura de **X<sub>3</sub>** °C, durante un tiempo de **X<sub>4</sub>** minutos a un pH **11.5** sin baño de ultrasonido, con los valores mostrados en la **Tabla 4**.

**Tabla 4.** Factores empleados para la blanqueo del bagazo.

Factor			Nivel Bajo (-1)	Nivel Alto (1)	Nivel Medio (0)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Concentración [% p/p]	X <sub>2</sub>	1	5	3
	Temperatura [°C]	X <sub>3</sub>	25	60	42.5
	Tiempo [min]	X <sub>4</sub>	30	120	75

Después de reacción la mezcla se filtró y se lavó con agua destilada de acuerdo con los procedimientos descritos anteriormente. El diseño experimental del procedimiento de blanqueo del bagazo se encuentra en el **Anexo B**. Las muestras blanqueadas o deslignificadas obtenidas se caracterizaron por IR-ATR, DRX, FE-SEM.

## 2.4 HIDRÓLISIS ÁCIDA PARA LA EXTRACCIÓN DE NANOFIBRAS DE CELULOSA (NFC) A PARTIR DE LA ESTOPA BLANQUEADA

La metodología de hidrólisis se basó en los procedimientos reportados (MANDAL and CHAKRABARTY 2011) (LU et al. 2013) con algunas modificaciones. Se agregaron  $X_1$  g de estopa blanqueada a 100 mL de agua destilada y la mezcla se agitó durante 2 días. A continuación se usó una licuadora de manos (Imusa, Mix Plus) con el fin de disminuir significativamente la longitud de las fibras blanqueadas. La mezcla estopa blanqueada-agua se separó mediante centrifugación a 15000 rpm, el residuo sólido se almacenó para la hidrólisis y se desechó el sobrenadante (agua). Para la reacción de hidrólisis se adicionó a un balón fondo redondo de 100 mL una mezcla de celulosa y  $H_2SO_4$  en relación 1:100 g/mL a concentración  $X_1$  %p/p a una temperatura de  $X_2$  °C, durante un tiempo de  $X_3$  minutos con agitación constante en un montaje de reflujo. Para los experimentos realizados se emplearon las condiciones mostradas en la **Tabla 5**. El diseño experimental de la hidrólisis ácida se encuentra en el **Anexo B**.

**Tabla 5.** Factores empleados en la hidrólisis ácida de la estopa blanca.

Factor		Nivel Bajo (-1)	Nivel Alto (1)	Nivel Medio (0)
Concentración del Ácido [%]	$X_1$	50	60	55
Temperatura [°C]	$X_2$	40	60	50
Tiempo [min]	$X_3$	120	180	150

La hidrólisis se detuvo agregando 5 veces el volumen en agua destilada fría, luego la mezcla de reacción se llevó al baño de ultrasonido (Bransonics 40 KHz, 130 W) con hielo por 1 hora. Esta suspensión se neutralizó con una solución de  $\text{NH}_3$  al 32% gota a gota hasta obtener un pH de aproximadamente 5-6. Después se evaporó el agua de la suspensión mediante rotoevaporador (IKA) a 60 °C y 170 rpm, durante 60 minutos. A la muestra seca se agregó acetona por goteo hasta que se observó la formación de una solución turbia con un precipitado salino. La mezcla anterior se depositó en un recipiente de doble pared acoplado a un baño refrigerante externo a 10 °C y se irradió con la sonda de ultrasonido (20 KHz, 750 W) durante 60 min.

La solución se centrifugó a 4700 rpm a 10 °C durante 20 min, el residuo sólido (cristales de sulfato de amonio) se secó a 60 °C por 6 horas y el sobrenadante (suspensión de NFCs) se almacenó a baja temperatura. La suspensión de NFCs se diluyó en agua o se mantuvo en acetona para su análisis por DLS y STEM. Para estudios por IR-ATR se obtuvo el sólido por liofilización de los sobrenadantes.

## **2.5 CARACTERIZACIÓN DEL BAGAZO Y LA ESTOPA DEL FIQUE**

### **2.5.1 Espectroscopia de Infrarrojo Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)**

La toma de los espectros infrarrojos de la estopa, bagazo y sólidos formados se realizó con el espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier FT-IR marca Bruker- Tensor 27 utilizando el aditamento de ATR marca Bruker A225/Q Platinum con cristal de diamante de índice de refracción 2.4. El espectro IR se tomó en el intervalo de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  con resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y 16 full scan, los espectros se graficaron utilizando el programa *Origin Pro 9.0*.

### **2.5.2 Difracción de Rayos X (DRX)**

Para la toma de difractograma de DRX se utilizó un difractómetro marca Bruker modelo D8 DISCOVER con geometría DaVinci de haz paralelo, radiación  $\text{CuK}\alpha 1$  y un detector de área VANTEC-500. Cada una de las muestras fue depositada en un porta muestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal, usando muestras trituradas. Los difractogramas se graficaron utilizando el programa *PowderX* y *Origin Pro 9.0*.

### **2.5.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

Los análisis de microscopía electrónica se tomaron a 7 kV usando un equipo QUANTA FEG 650 (FEI) con detector LFD (Large Field Detector) equipado con un analizador de energía dispersiva de rayos X (EDX). La superficie de las muestras se recubrió con una delgada capa de carbono, de oro o en otras ocasiones se hizo sin recubrimiento. El análisis elemental por EDX se realizó a 20 kV.

### **2.5.4 Dispersión Dinámica de Luz (DLS)**

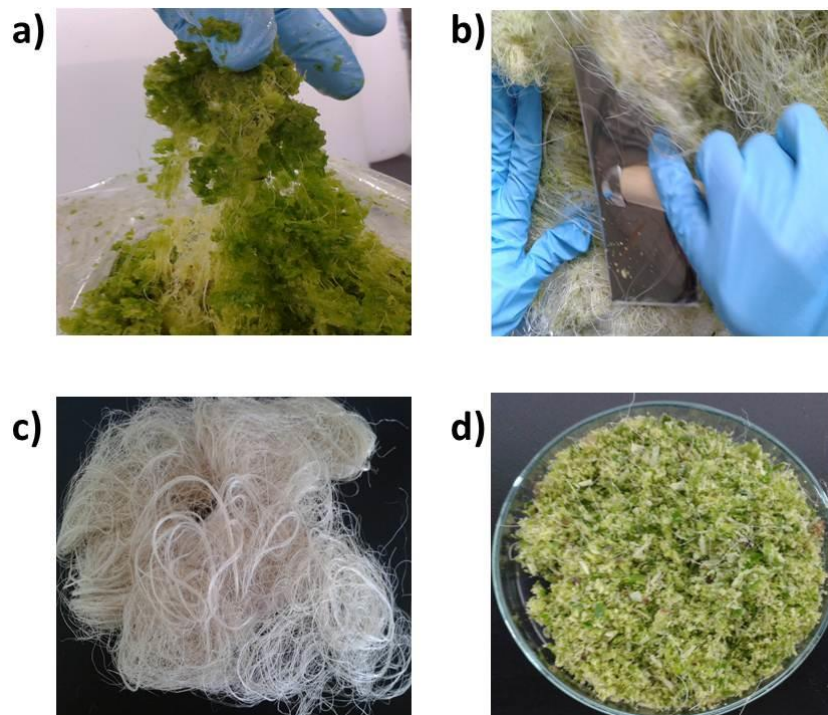
Para medir el radio hidrodinámico del nanomaterial en las muestras líquidas se empleó el equipo DLS/Potencial Z marca Malvern con la celda de cuarzo, equipado con el software Zetasizer. Se prepararon muestras de NFCs diluidas en agua o acetona, el índice de refracción y las absorbancias en el UV-vis se midieron en las muestras líquidas.

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 LIMPIEZA Y CARACTERIZACIÓN DEL BAGAZO Y LA ESTOPA CRUDA

Del proceso de beneficio del fique se obtienen las fibras que tienen diferentes usos industriales, y residuos de jugo, bagazo y estopa; los dos últimos fueron objeto de esta investigación. Una vez el material recolectado del proceso de beneficio de la hoja de fique se lavó y limpió (**Figura 10.a**) para eliminar el jugo y las impurezas presentes se extrajo el bagazo y la estopa (**Figura 10.b**) El material sólido limpio y seco (estopa y bagazo) se pesó para calcular su porcentaje en el residuo sólido (**Figura 10.c y d**).

**Figura 10.** Imágenes de la limpieza del bagazo y la estopa.



La cantidad del bagazo y estopa recolectados de la limpieza de 5 Kg de subproductos del fique se encuentra enunciada en la **Tabla 6** y **Tabla 7**.

**Tabla 6.** Cantidad del bagazo obtenido de la limpieza de los subproductos del fique.

<b>Muestra de Bagazo</b>	<b>Peso total de Bagazo húmedo (g)</b>	<b>Peso total de Bagazo seco (g)</b>
<b>Lote N.1</b>	134.95	28.17
<b>Lote N.2</b>	120.02	19.20
<b>Lote N.3</b>	185.31	33.12
<b>Lote N.4</b>	343.33	60.19
<b>Lote N.5</b>	311.69	59.46
<b>Total</b>	1095.30	<b>200.14</b>

La cantidad de bagazo recolectado del proceso de beneficio de la hoja de fique fue un total de 200.14 g, mientras que la cantidad de estopa fue de 12.37 g.

**Tabla 7.** Cantidad de estopa obtenida de la limpieza de los subproductos del fique.

<b>Muestra de Estopa</b>	<b>Peso total de estopa húmeda (g)</b>	<b>Peso total de estopa seca (g)</b>
<b>Lote N.1</b>	14.49	5.81
<b>Lote N.2</b>	4.07	3.39
<b>Lote N.3</b>	4.94	3.17
<b>Total</b>	23.50	<b>12.37</b>

Finalmente el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina en muestras limpias de fibras, bagazo y estopa de fique se determinó mediante procedimientos estandarizados en el laboratorio del CEIAM. Los resultados se pueden ver en la **Tabla 8**.

**Tabla 8.** Composición química de fibras, bagazo y estopa de fique tomadas en laboratorio del CEIAM.

N°	Nombre de la muestra	Celulosa [%]	Lignina [%]	Hemicelulosa [%]
1	Bagazo	30.5	9.5	29.7
2	Estopa	52.3	23.9	23.8
3	Fibra	52.9	23.3	23.8

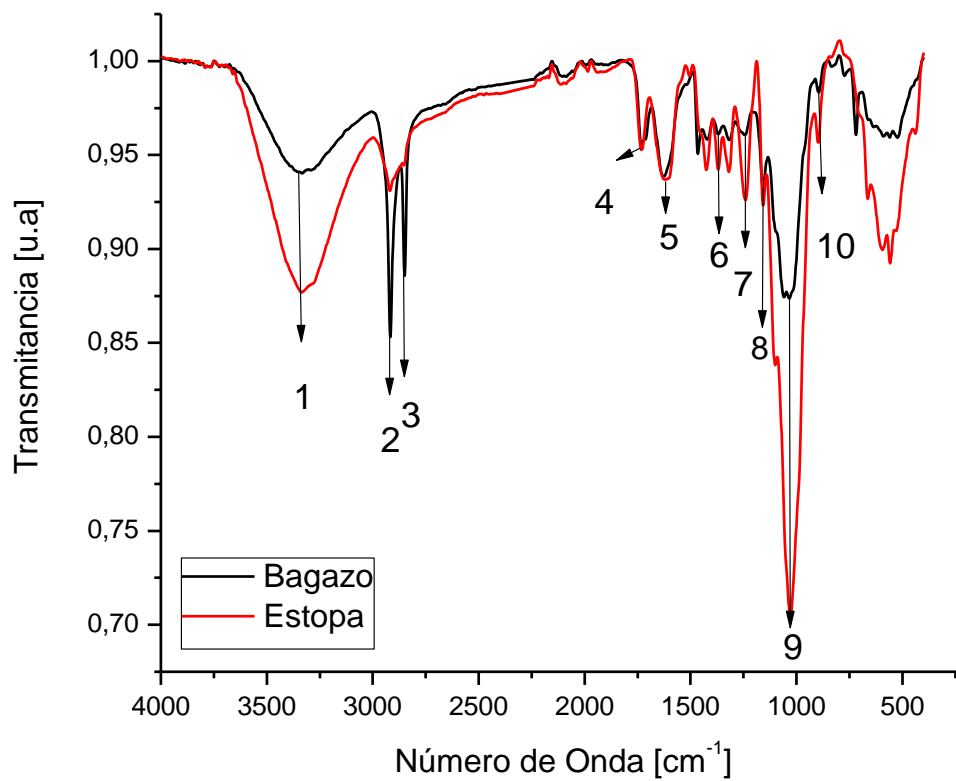
Estos resultados muestran que la composición química de la fibra y la estopa es muy similar. También se puede observar que el contenido de celulosa en el bagazo de fique es muy bajo en comparación con la estopa. Los resultados de composición del fique se comparan con la composición química de otras fibras naturales reportadas en la literatura. (**Ver Tabla 9**) La **Tabla 9** permite concluir que las fibras de madera y las fibras crudas de bambú son muy semejantes en su composición química a las fibras y estopa de fique.

**Tabla 9.** Composición química de las diferentes muestras celulósicas de la literatura.

Referencia	Tipo de Fibra	Composición Química		
		Celulosa [%]	Hemicelulosa [%]	Lignina [%]
(CHEN et al. 2011)	Fibras crudas de madera	46.4	27.1	25.0
	Fibras crudas de Bambú	41.8	27.2	23.2
	Fibras crudas de paja de trigo	39.8	34.2	19.8

El análisis IR-ATR permite obtener información composicional tanto del bagazo y la estopa (ver **Figura 11**) tal y como se observa en la **Tabla 10**, que contiene información sobre los principales grupos funcionales presentes en las muestras.

**Figura 11.** Espectro IR-ATR de la muestra de bagazo y de estopa.



**Tabla 10.** Señales características en los espectros IR (**Figura 11**) de muestras limpias de bagazo y estopa de fique.(FAN et al. 2012)

Señal	Número de onda del bagazo [cm <sup>-1</sup> ]	Número de onda de la Estopa [cm <sup>-1</sup> ]	Descripción del modo vibracional
1	3333	3336	<b>OH</b> (Tensión o estiramiento)
2	2917	2921	<b>C-H</b> (Tensión simétrica) grupos alquilo y alifáticos
3	2853	2858	<b>C-H</b> (Tensión simétrica) grupos alquilo y alifáticos
4	1733	1732	<b>C=O</b> (Tensión) lignina y la hemicelulosa.
5	1610	1622	<b>OH</b> (agua absorbida, Tensión)
6	1371;1316	1369;1317	<b>CH</b> Banda en el plano del enlace de los grupos alcanos; <b>CH<sub>2</sub></b> Vibración del enlace del C6 de la celulosa.
7	1240	1241	<b>C-C, C-O, C=O</b> del enlace lignina
8	1151	1159	<b>C-O-C</b> (Tensión asimétrica) del enlace glucosídico (β-1-4).
9	1033	1029	<b>C-C; C-OH</b> Vibraciones del anillo aromático y de grupos secundarios.
10	895	896	<b>C-CH; C-CO</b> Deformación y estiramiento.

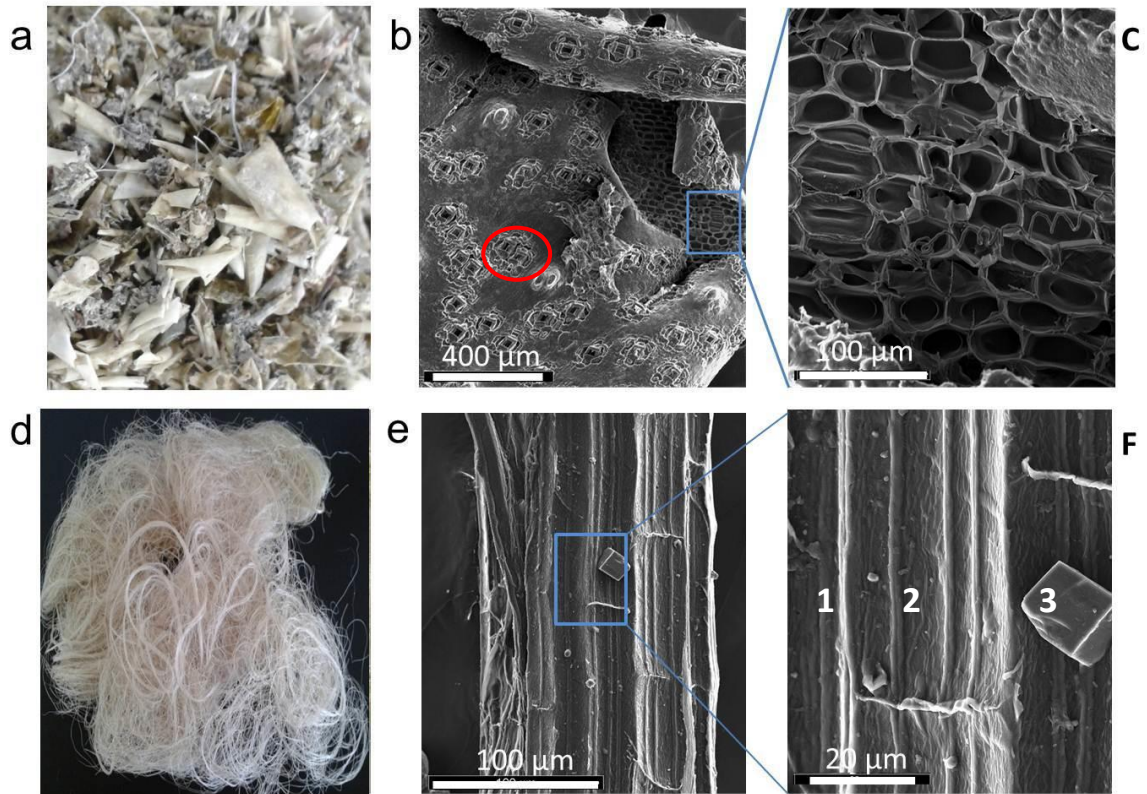
Al comparar la información anterior con la reportada en la literatura (Ver **Tabla 11**) se observa coincidencia en los grupos presentes en otras muestras de fibras celulósicas.

**Tabla 11.** Análisis de IR-ATR de las diferentes muestras celulósicas reportados en la literatura.

Referencia	Tipo de fibra	Análisis IR-ATR			
		OH Tensión [cm <sup>-1</sup> ]	C-H Tensión grupos alquilo [cm <sup>-1</sup> ]	C=O Tensión lignina hemicelulosa [cm <sup>-1</sup> ]	C=O Enlace lignina [cm <sup>-1</sup> ]
(ABRAHAM et al. 2011)	-Fibras crudas de banana	3400	2923	1736	1247
	-Fibras crudas de hoja de piña.	3432	2922	1738	1238
	-Fibras crudas de yute.	3381	2919	1736	1245

Por otra parte, la microscopía SEM permitió el análisis morfológico de las muestras de estopa y bagazo de fique, después del procedimiento de limpieza de las muestras. En la **Figura 12.a.** se observa una imagen del bagazo, compuesto principalmente por tejido parénquimal vegetal. Las micrografías FESEM asociadas al bagazo (**Figura 12.b**) muestran en detalle los estomas (círculo rojo) presentes en el envés de hoja de fique; estos organelos son los encargados del intercambio de gases y del proceso de transpiración vegetal. En la **Figura 12.c** se observa en detalle el tejido parénquimal vegetal.

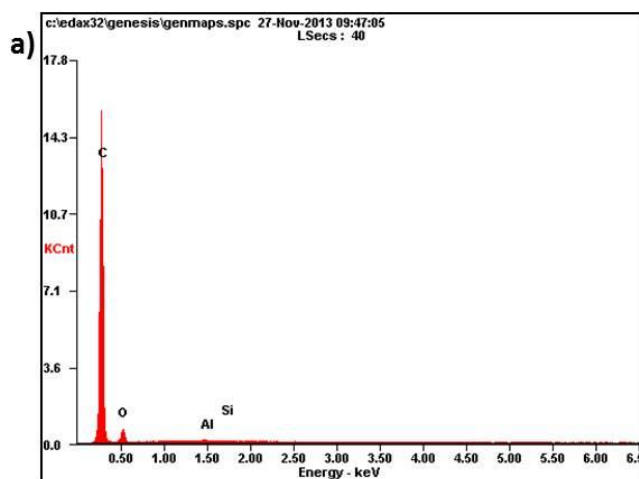
**Figura 12.** Imágenes de FE-SEM del bagazo y la estopa cruda.



Por otra parte, la estopa (**Figura 12.d**) está conformada por tejido estructural y de conducción bien diferenciado (fibrillas). El análisis FESEM de una de estas fibrillas (**Figura 12.e**) muestra que poseen una morfología similar a la de fibras largas de fique con una superficie altamente heterogénea y la presencia de diferentes canales o cavidades. En la **Figura 12.f** se observa una magnificación de la sección marcada en azul que permite identificar las cavidades del floema (**1° canal delgado**), xilema (**2° canal grueso**) además de un cristal de una sal de calcio (**3° cubo**).

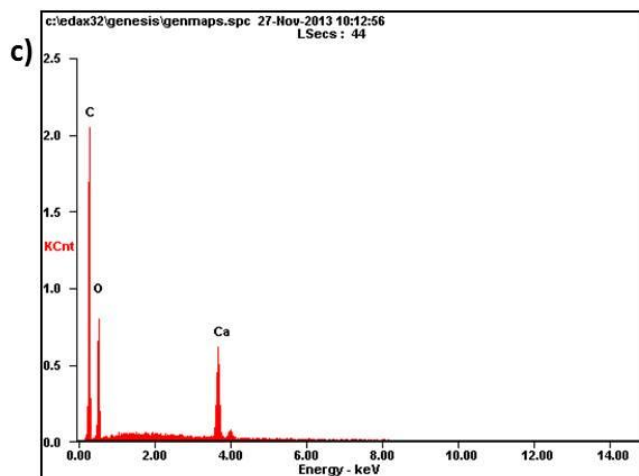
El análisis por EDX permitió determinar los diferentes elementos químicos encontrados en las muestras limpias de bagazo y estopa (Ver **Figura 13**).

**Figura 13.** a) y c) Espectros de EDX del bagazo y la estopa limpia. b) y d) Tablas de los porcentajes de los elementos encontrados en el bagazo y la estopa limpia.



b)

Element	Wt%	At%
CK	85.87	89.14
OK	13.67	10.65
AlK	00.29	00.13
SiK	00.17	00.08
Matrix	Correction	ZAF



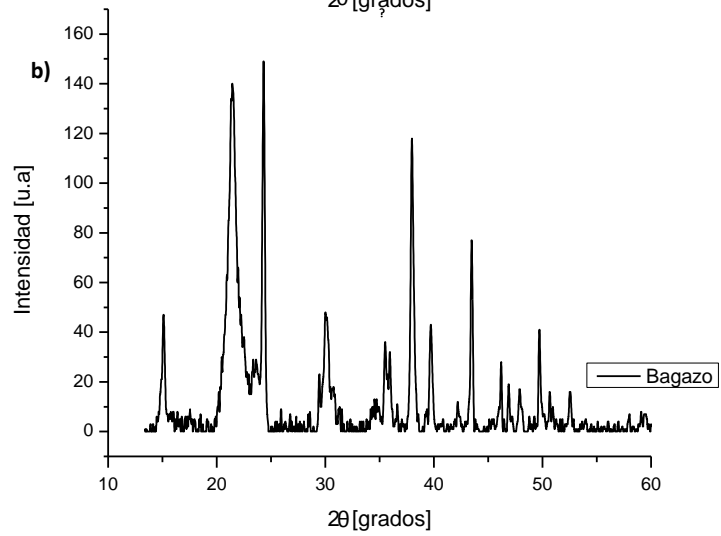
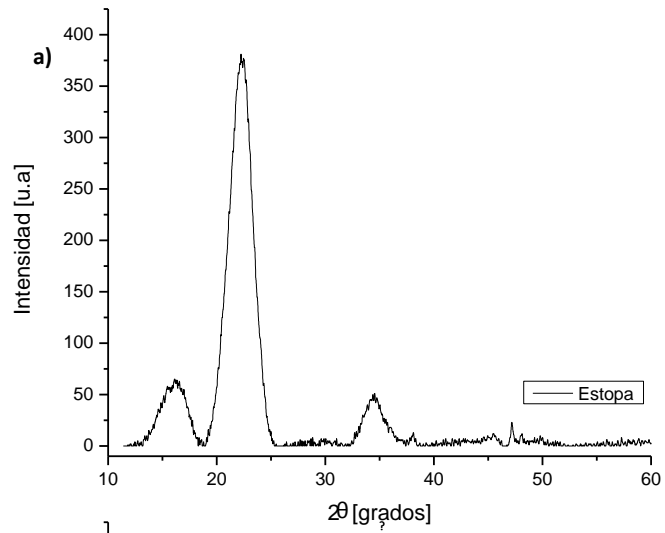
d)

Element	Wt%	At%
CK	31.45	48.57
OK	28.29	32.80
CaK	40.25	18.63
Matrix	Correction	ZAF

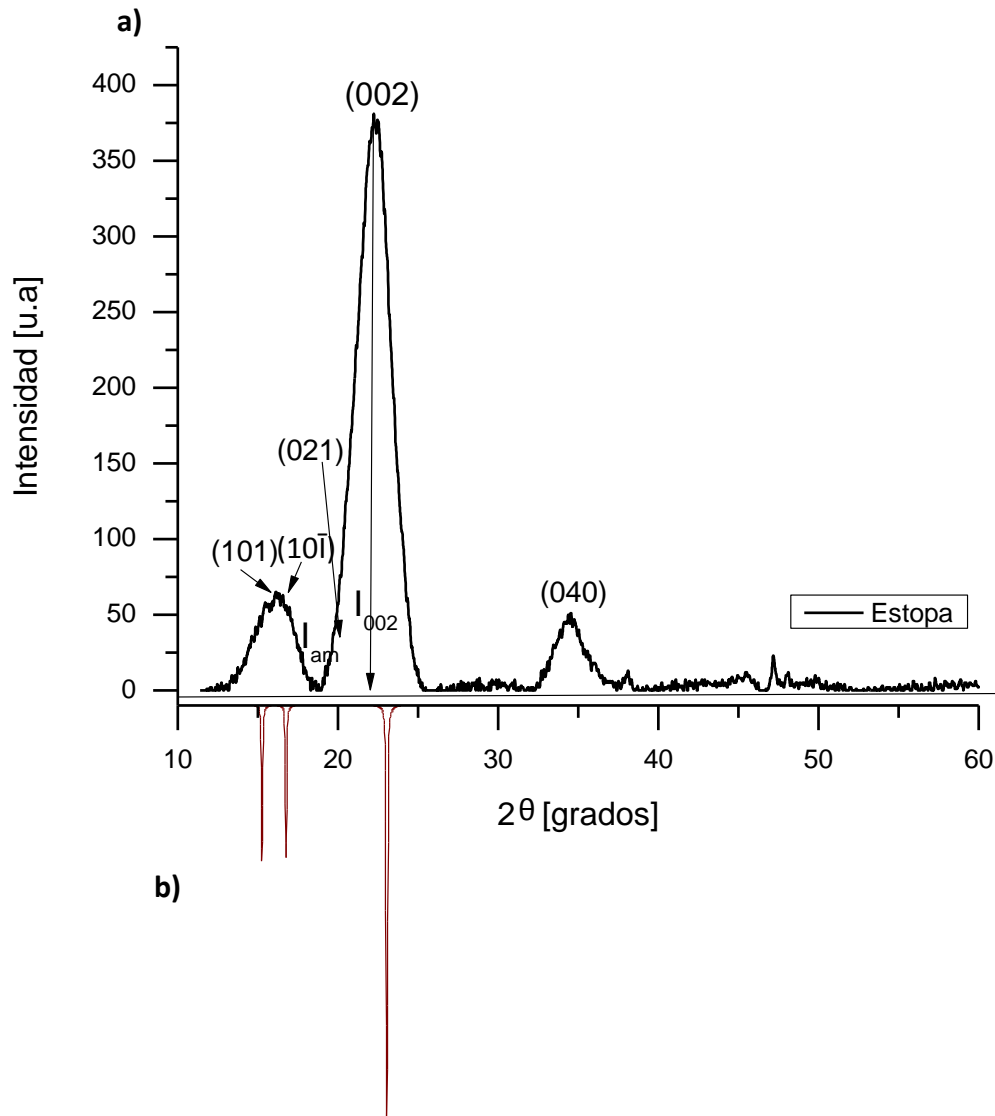
En la **Figura 13.a** se observa el espectro de EDX del bagazo y en la **Figura 13.c** se observa espectro de EDX de la estopa. A partir de este análisis se comprobó la presencia de los elementos C y O perteneciente a componentes orgánicos como la celulosa, lignina y hemicelulosa. Además en la **Figura 13 b, d** se muestran los porcentajes de elementos inorgánicos detectados en las muestras; el calcio detectado en gran porcentaje es fundamental para mantener la turgencia de las células y el transporte de líquidos. De la misma manera se observan, en menos proporción, el silicio y el aluminio, nutrientes típicos en las plantas.

El análisis DRX de la estopa limpia (**Figura 14.a**) y el bagazo limpio (**Figura 14.b**) permite concluir que la estopa contiene celulosa cristalina, fácilmente identificada por la presencia de señales en ángulos de difracción de 16, 22 y 35. El espectro DRX del bagazo muestra por su parte algunas señales de celulosa, sin embargo sus intensidades son muy bajas y su estructura muy irregular lo que indica ausencia de cristalinidad en la celulosa presente en este material. Esto es de esperarse si se considera que el bagazo está compuesto de tejido parénquimal y no de fibras (tejido de sostén y conductivo) definidas como la estopa. Los difractogramas de estas muestras, sin tratamiento de línea base, se encuentran en el **Anexo E**.

**Figura 14. a)** Difractograma de rayos X de la muestra de estopa y **b)** Difractograma de rayos X de la muestra de bagazo.



**Figura 15.** a) Difractograma de la estopa limpia con la identificación de los índices de Miller sobre cada pico. b) Indexado de la celulosa.



Fuente: b) Ref [Join Comittee on Powder Diffraction Standards JCPDS archivo N° 50-2241].

En la **Figura 15** se compara el difractograma de la estopa limpia y con el indexado para la celulosa tipo I (PARK et al. 2010). A partir de este espectro es posible calcular el índice de cristalinidad ( $I_c$ ) de la celulosa presente en la estopa. Este

índice se calcula a partir de la relación de intensidades de un pico máximo cristalino y un mínimo ( $I_{002} - I_{am}$ ) sobre la intensidad del máximo ( $I_{002}$ ) antes de la eliminación del ruido de fondo.

$$I_c = \left[ \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \right] * 100$$

**Ecuación 1.** Formula del porcentaje del índice de cristalinidad. <sup>28</sup>

Dónde:

$I_{002}$  es la intensidad del pico cristalino máximo de  $2\theta$  entre  $22-23^\circ$

$I_{am}$  es la intensidad del pico amorfo menor de  $2\theta$  entre  $18-19^\circ$

$$I_c = \left[ \frac{1201 - 515}{1201} \right] * 100 = 57.12\%$$

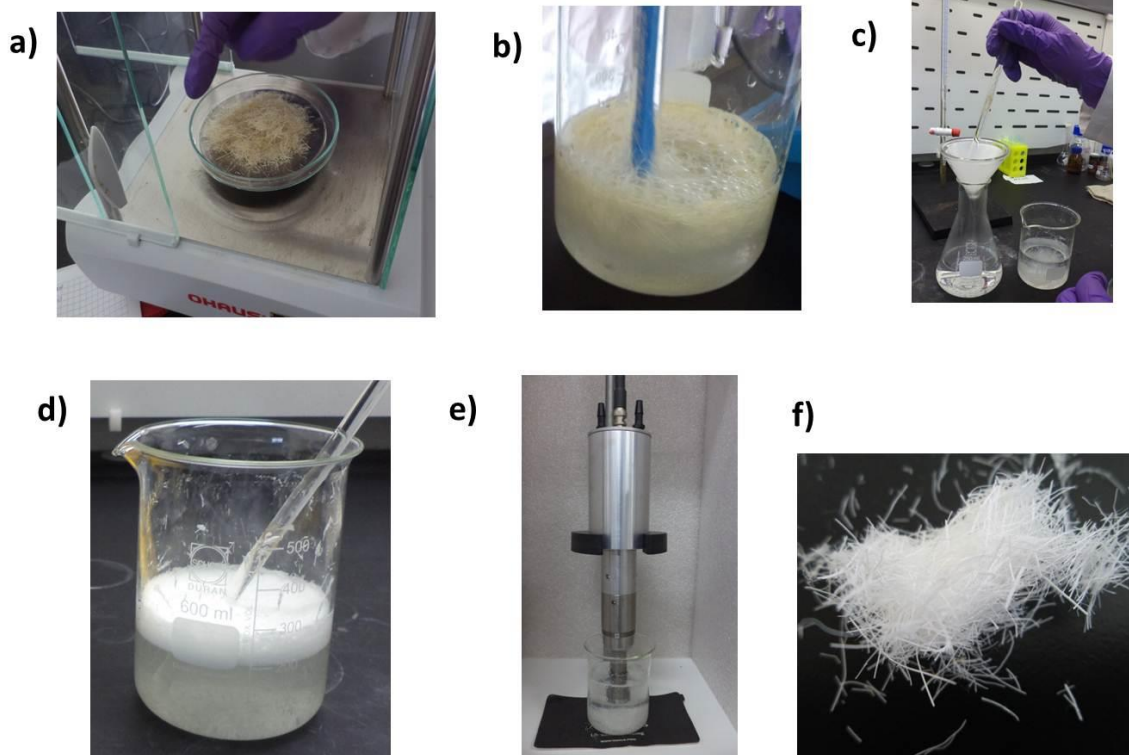
El cálculo del índice de cristalinidad de la estopa limpia, utilizando los datos del difractograma del **Anexo E**, fue de 57.12%. Estos resultados se compararon con la literatura posteriormente en la **Tabla 15**.

## **3.2 DESLIGNIFICACIÓN O BLANQUEO DE LA ESTOPA Y EL BAGAZO**

### **3.2.1 DESLIGNIFICACIÓN O BLANQUEO DE LA ESTOPA**

Como se mencionó en la sección 3.2 de la metodología, la estopa limpia (**Figura 16.a**) se sometió a un proceso de blanqueado con  $H_2O_2$  y  $NaOH$  (**Figura 16.b**). Al finalizar la reacción el sólido se filtró y lavó con abundante agua destilada (**Figura 16.c**), seguidamente las fibras se dispersaron en agua (**Figura 16.d**) y se sometieron a irradiación ultrasónica (**Figura 16.e**) por tiempos variables. Finalmente se secaron y se obtuvieron fibras con el aspecto mostrado en la (**Figura 16.f**)

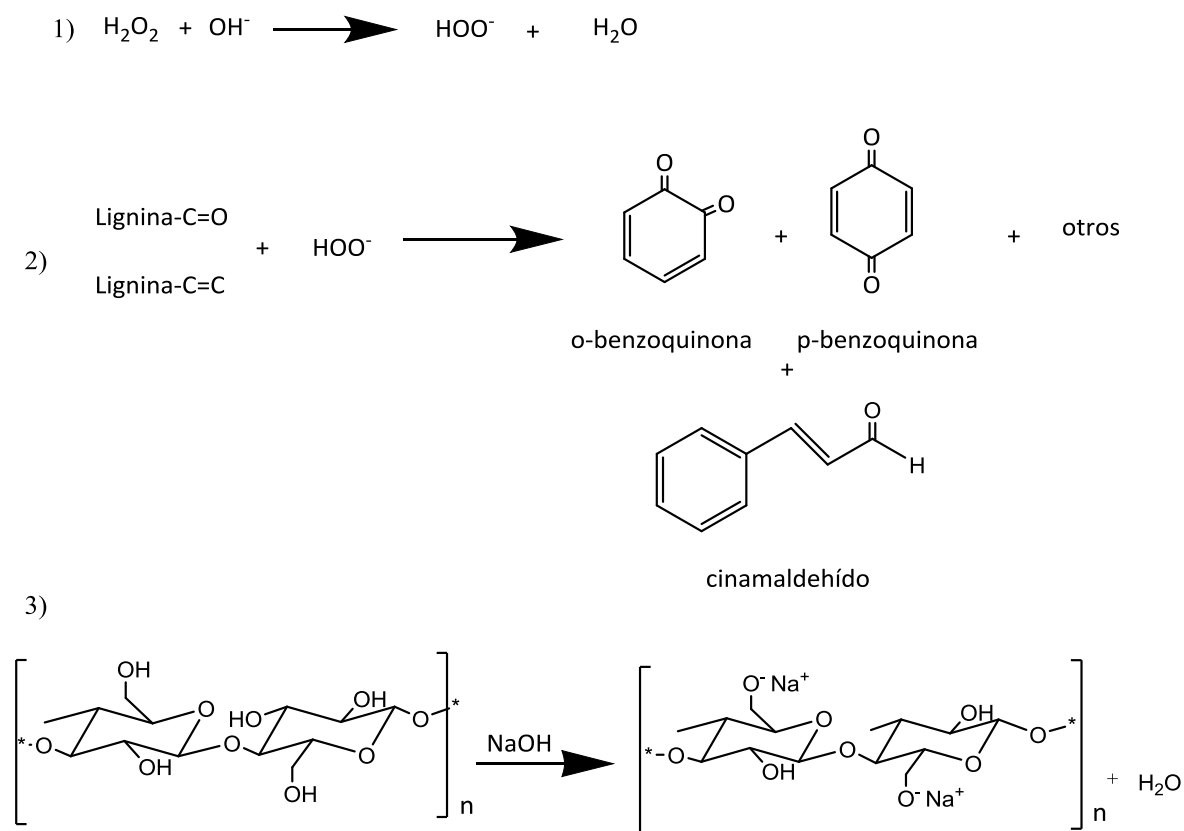
**Figura 16.** Imágenes del proceso de blanqueo de la estopa.



El rendimiento de la reacción se obtuvo por diferencia de peso de la muestra al inicio y al final de la reacción. Los porcentajes de rendimiento (Ver **Anexo C**) para la reacción de blanqueo oscilan entre 83 y 99%. Los menores porcentajes corresponden a muestras tratadas con  $H_2O_2$  al 3 y 5% a pH 11.5 y temperatura de 60 °C; después de la reacción se observa un cambio de color (de beige a blanco) de acuerdo con la **Figura 16.f**. Este cambio de coloración indica remoción o eliminación parcial de la lignina y la hemicelulosa presente en las muestras. (SUN et al. 2000) Por otra parte, las muestras con mayor porcentaje de rendimiento (Ver **Anexo C**), corresponden aquellas que fueron tratadas con  $H_2O_2$  al 1% y el pH de 5.5. Estas muestras no presentaron cambio aparente de color lo que sugiera que la eliminación de lignina y hemicelulosa en las muestra no fue significativa.

En la **Figura 17** se observan las etapas de la reacción de blanqueo de la estopa. El paso 1° muestra la formación del anión hidropéroxido en medio alcalino, en el 2° se muestra el ataque nucleofílico del anión hidropéroxido a los grupos carbonilo y etilenos de la lignina para formar quinonas y cinamaldehídos entre otros compuestos cromóforos (SUN et al. 2000). Finalmente en el 3° paso se observa el proceso de cationización de la celulosa (RAVELO N 2013).

**Figura 17.** Reacción química del proceso de blanqueamiento de la estopa.

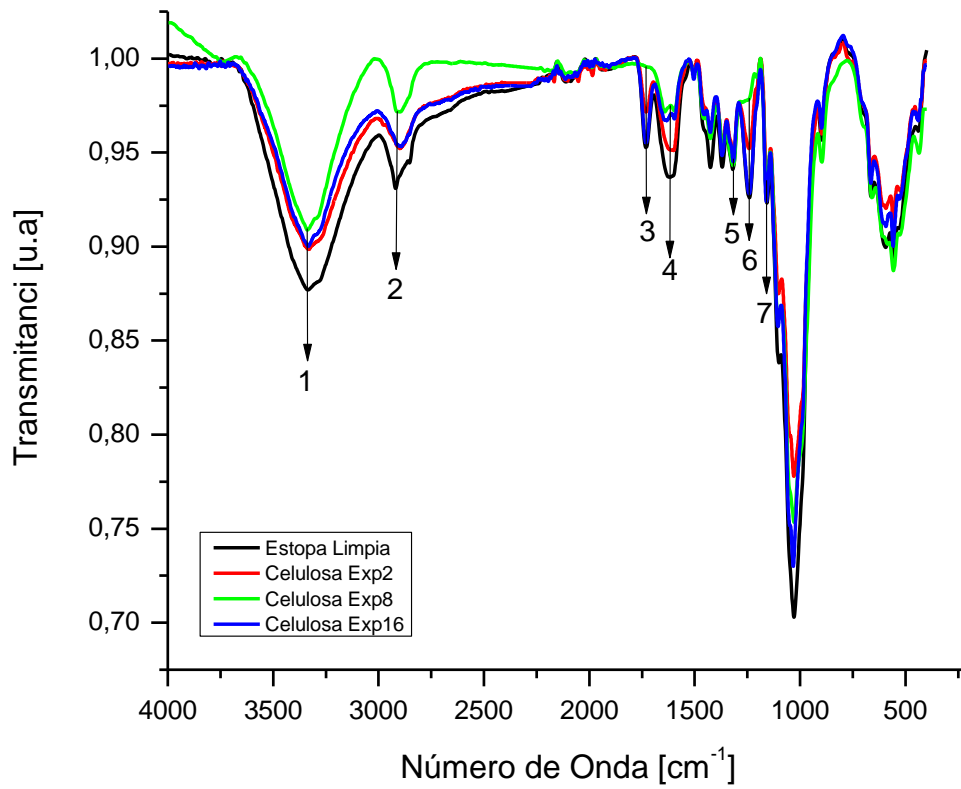


Fuente: (SUN et al. 2000) (RAVELO N 2013).

El análisis IR-ATR permitió caracterizar los grupos funcionales presentes en la superficie de la fibra después del proceso de blanqueo. La información presentada corresponde a las muestras de los experimentos de blanqueo 2, 8, 16. (Ver **Figura**

18). En la **Tabla 12** se correlacionan las bandas de absorción en el IR con los grupos funcionales respectivos.

**Figura 18.** Espectro IR-ATR de la estopa limpia y la celulosa obtenida de la estopa blanqueada de los experimentos 2, 8, 16.



**Tabla 12.** Análisis de las señales observados de la **Figura 18** correspondientes a la estopa de fique blanqueada.

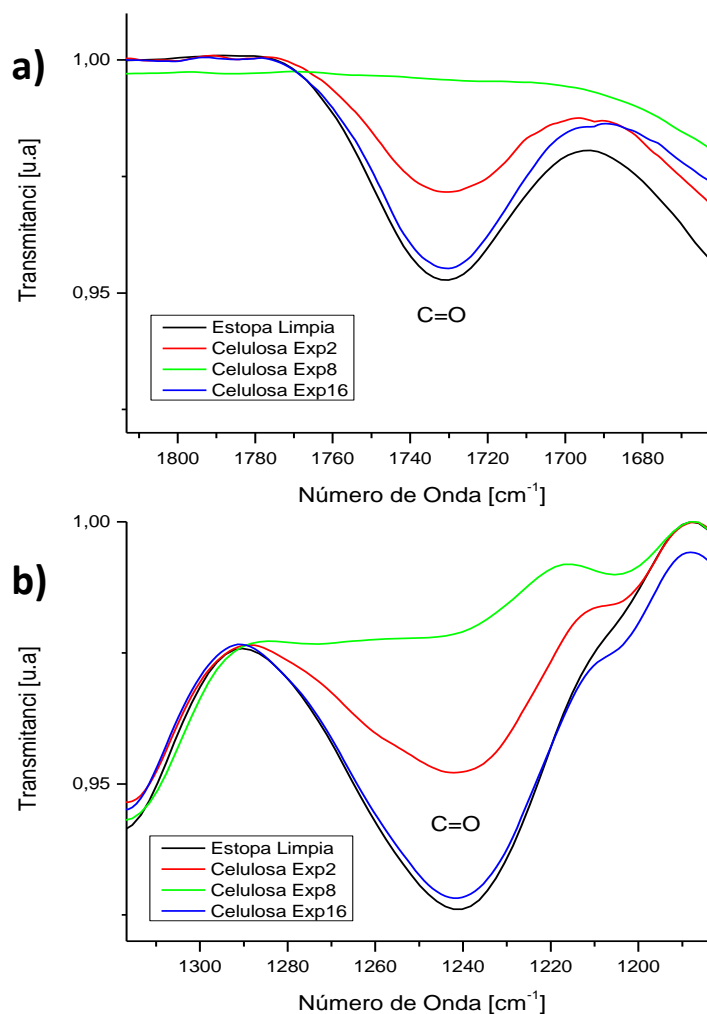
Señal	Número de onda [ $\text{cm}^{-1}$ ]				Descripción del modo vibracional
	Estopa Limpia	Exp N°2 pH=8.5	Exp N°8 pH=11.5	Exp N°16 pH=5.5	
1	3333	3335	3336	3334	OH (Tensión)
2	2917	2916	2915	2917	C-H (Tensión simétrica) grupo alquilo y alifáticos.
3	1733	1731	-	1731	C=O (Tensión) lignina y la hemicelulosa.
4	1610	1611	1615	1631	OH (agua absorbida, Tensión)
5	1316	1316	1317	1317	CH <sub>2</sub> Vibración del enlace del C6 de la celulosa.
6	1241	1240	-	1242	C-C, C-O, C=O lignina.
7	1151	1159	1159	1160	C-O-C (Tensión asimétrico) del enlace glucosídico ( $\beta$ -1-4).

Para el análisis de IR-ATR se observan los números de onda que corresponden a las bandas de OH, C-H, CH<sub>2</sub> y C-O-C que corroboran la presencia de señales de grupos funcionales característicos de la celulosa. Sin embargo en el experimento 16 aparecen las bandas características del enlace C=O en 1731 y 1242  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual que no hubo remoción de lignina y hemicelulosa del material; este experimento se realizó a pH 5.5 a 60 °C por 120 minutos. En el experimento 2, aún se observan las bandas del C=O, en 1731 y 1240  $\text{cm}^{-1}$ , pero con menor intensidad que en el experimento 16, lo cual indica que ocurrió una leve remoción de lignina y hemicelulosa del material, ya que en este caso fueron trabajados a un pH 8.5 a 42.5 °C por 75 minutos y hubo deslignificación parcial de la estopa.

Finalmente en los espectros del material proveniente del experimento 8 no se observan las bandas características del grupo C=O lo cual indica una remoción significativa de lignina y hemicelulosa de la estopa. En la

**Figura 19** se muestran los espectros IR-ATR ampliando la banda del C=O de las muestras de estopa limpia y los experimentos 2, 8, 16 y se observa claramente el efecto descrito anteriormente.

**Figura 19. a)** Espectro IR-ATR ampliado de la banda C=O en 1731  $\text{cm}^{-1}$  **b)** Espectro IR-ATR ampliado de la banda C=O en 1240  $\text{cm}^{-1}$  de la estopa limpia y la celulosa obtenida de la estopa de los experimentos 2, 8 y 16.



Los resultados anteriores se compararon con publicaciones donde se reportan procesos de eliminación de lignina y hemicelulosa de fibras naturales. (Ver **Tabla 13**)

**Tabla 13.** Análisis de IR-ATR de las diferentes muestras celulósicas blanqueadas reportados en la literatura.

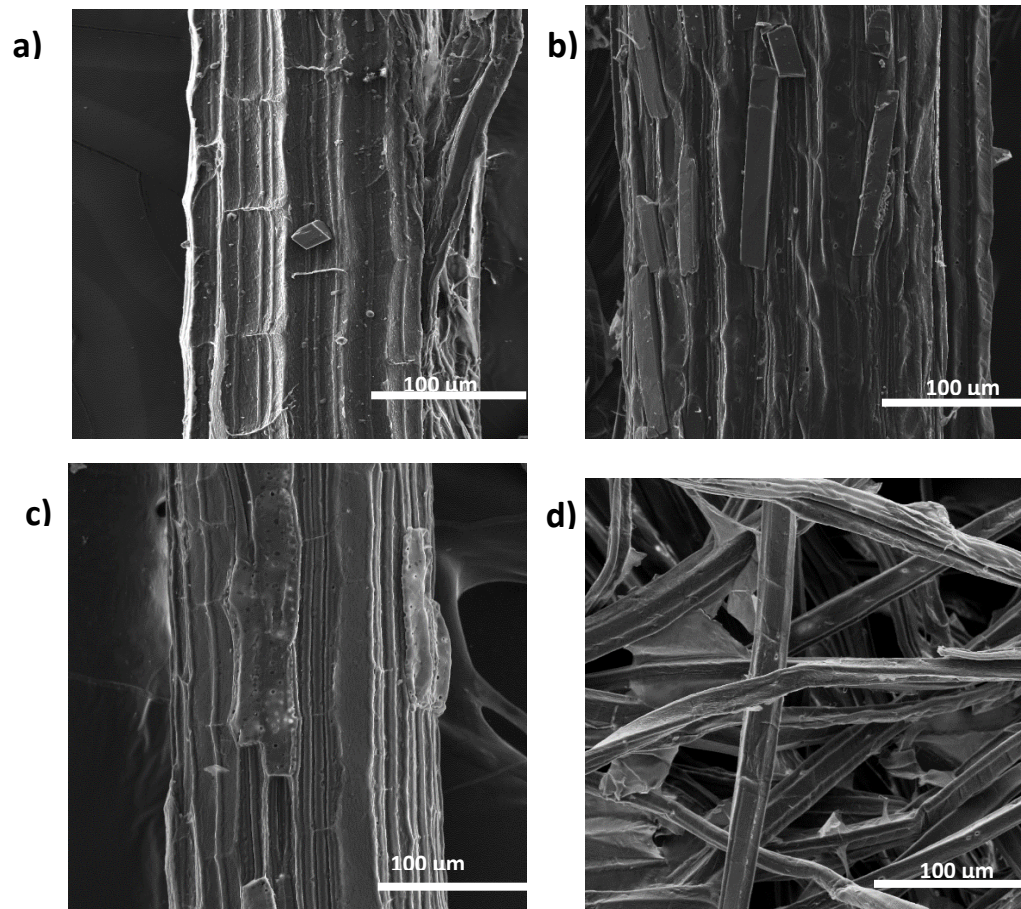
Referencia	Tipo de fibra	Análisis IR-ATR			
		OH Tensión [cm <sup>-1</sup> ]	C-H Tensión grupos alquilo [cm <sup>-1</sup> ]	C=O Tensión lignina hemicelulosa [cm <sup>-1</sup> ]	C=O Enlace lignina [cm <sup>-1</sup> ]
(CHEN et al. 2011)	Fibras crudas de madera	3400	2900	1736	1241
	Fibras crudas de bambú	3400	2900	1736	1241
	Fibras blanqueadas de madera	3400	2900	-	-
	Fibras blanqueadas de bambú	3400	2900	-	-
(SUN et al. 2004)	Bagazo de caña con ultrasonido	3430	2926	1745	1262
	Bagazo de caña con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 0.5%	3430	2926	-	1262
	Bagazo al 2M de NaOH	3430	2926	-	1262

En el análisis de IR-ATR cuyos datos se presentan en la **Tabla 13** se presentó remoción total de lignina y hemicelulosa en las muestras blanqueadas de madera y bambú, pues no se observó la banda de C=O, mientras que en el bagazo de caña se encontró una remoción parcial de la lignina, ya que se observó la banda de C=O del número de onda de  $1262\text{ cm}^{-1}$ .

El análisis de imágenes FESEM permitió observar la morfología de las muestras de estopa blanqueadas, a diferentes magnificaciones (Ver **Figura 20**)

La **Figura 20.a** muestra una micrografía de una fibra de estopa limpia (por tratamiento con ultrasonido por 1 hora) donde se observa la estructura característica de una fibra compuesta. En la **Figura 20.b** se muestra una micrografía de una fibra blanqueada proveniente del experimento N°16 (pH 5.5, 60 °C, 120 min), las condiciones del experimento no son suficientes para alterar la estructura superficial de la fibra que permanece igual a la de la fibra sin tratamiento. La **Figura 20.c** muestra una micrografía de la estopa blanqueada del experimento N°2 (pH 8.5, 42.5 °C, 75 min) donde se observa un leve cambio en la morfología superficial de la fibra. En este caso las microfibras individuales que componen la macrofibra se observan separadas unas de otras, aunque la estructura macro de la fibra aún se conserva. Finalmente la **Figura 20.d** muestra que bajo las condiciones del experimento N°8 (pH 11.5, 60 °C, 30 min) se separan las microfibras que componen la fibra de estopa, lo que permite concluir que bajo estas condiciones experimentales se eliminan eficientemente la lignina y la hemicelulosa y se liberan las microfibras individuales.

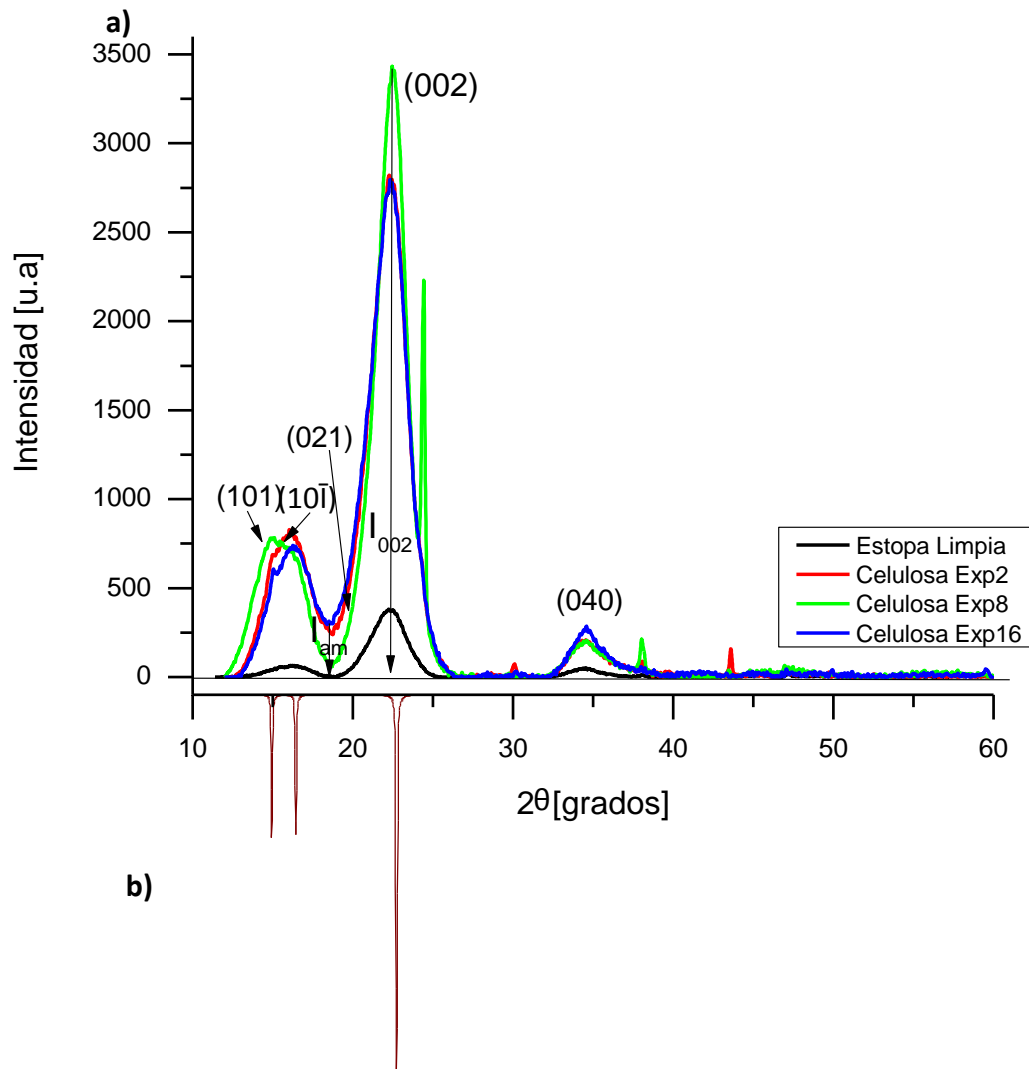
**Figura 20.** a) Imagen de FE-SEM de la muestra de estopa limpia. b) Imagen de FE-SEM de la muestra de estopa blanqueada del Exp N°16 a pH 5.5. c) Imagen de FE-SEM de la muestra de estopa blanqueada del Exp N°2 a pH 8.5. d) Imagen de FE-SEM de la muestra de estopa blanqueada del Exp N°8 a pH 11.5



En la **Figura 21** se comparan los difractogramas de la estopa limpia y blanqueada proveniente de los experimentos 2, 8 y 16. La comparación de las intensidades características de la celulosa permite postular la idea de que posiblemente los tratamientos de blanqueo eliminan en algún grado el material amorfo (lignina y hemicelulosa) lo cual hace que se incrementen las señales para las fases

crystalinas en las muestras blanqueadas (PARK et al. 2010). Esta conclusión se refuerza con el cálculo de índices de cristalinidad (que para todos los 26 experimentos realizados se reporta en el **Anexo D**). La **Tabla 14** incluye datos de cristalinidad para los experimentos 2, 8 y 16.

**Figura 21.** a) Difractograma de la estopa limpia y blanqueada bajo condiciones experimentales 2, 8 y 16 con la identificación de las fases cristalinas de la celulosa tipo I. b) Indexado de la celulosa



Fuente: b) Ref [Join Comittee on Powder Difrraction Standards JCPDS archivo N° 50-2241].

**Tabla 14.** Porcentaje del índice de cristalinidad de la estopa limpia y blanqueada de acuerdo con las condiciones de los experimentos 2, 8, 16.

<b>Muestra celulósica</b>	<b>Ic [%]</b>
Estopa Limpia	57.12
Celulosa Exp2	59.66
Celulosa Exp8	69.69
Celulosa Exp16	56.94

Como se observa en la tabla el índice de cristalinidad para el proceso de deslignificación de la estopa fue menor para los experimentos que se llevaron a cabo a pH 5.5. Para los experimentos realizados a pH 8.5 entre 57-59%. Los mayores índices de cristalinidad, que fueron de 66-70% se obtuvieron cuando la reacción se hizo a pH 11.5 y 60 °C.

Los resultados anteriores se compararon con índices de cristalinidad de otras muestras celulósicas reportadas en la literatura (Ver **Tabla 15**). Los resultados obtenidos para el fique son un poco más bajos que los reportados para otras fibras vegetales; en la mayoría de casos luego del proceso de blanqueado los materiales tienen índices de cristalinidad por encima de 80%. Considerando que el índice de cristalinidad aumenta al eliminarse materiales amorfos de la muestra podemos inferir que aunque el proceso de blanqueo utilizado (especialmente bajo las condiciones del experimento 8) elimina materiales amorfos de la fibra de fique aún hay material amorfo presente en las fibras blanqueadas.

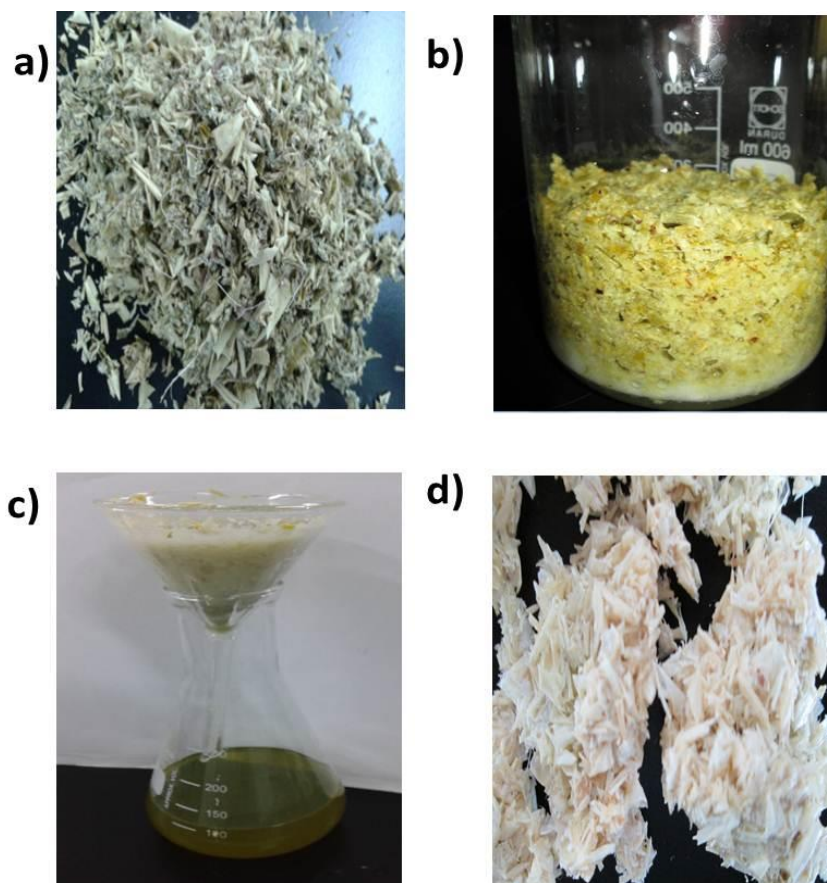
**Tabla 15.** Porcentaje del índice de cristalinidad de diferentes fibras celulósicas reportadas en la literatura.

Referencia	Tipo de fibra	Análisis DRX
		Ic [%]
(CHEN et al. 2011)	Fibras crudas de madera	56.0
	Fibras crudas de Bambú	55.5
	Fibras crudas de paja de trigo	50.9
(ABRAHAM et al. 2011)	-Fibras blanqueadas de banana	83.8
	-Fibras blanqueadas de hoja de piña	89.3
	-Fibras blanqueadas de yute	88.6

### 3.2.2 DESLIGNIFICACIÓN DEL BAGAZO

A partir del bagazo limpio (**Figura 22.a**) se realizó una reacción química con los reactivos mencionados en la *Metodología* 3.3 y **Anexo C (Figura 22.b)**, después del tratamiento con la sonda del ultrasonido se obtuvo una mezcla muy viscosa que se filtró (**Figura 22.c**) y finalmente se obtuvo el residuo del bagazo-celulosa (**Figura 22.d**)

**Figura 22.** Imágenes del proceso de deslignificación del bagazo Exp 4.



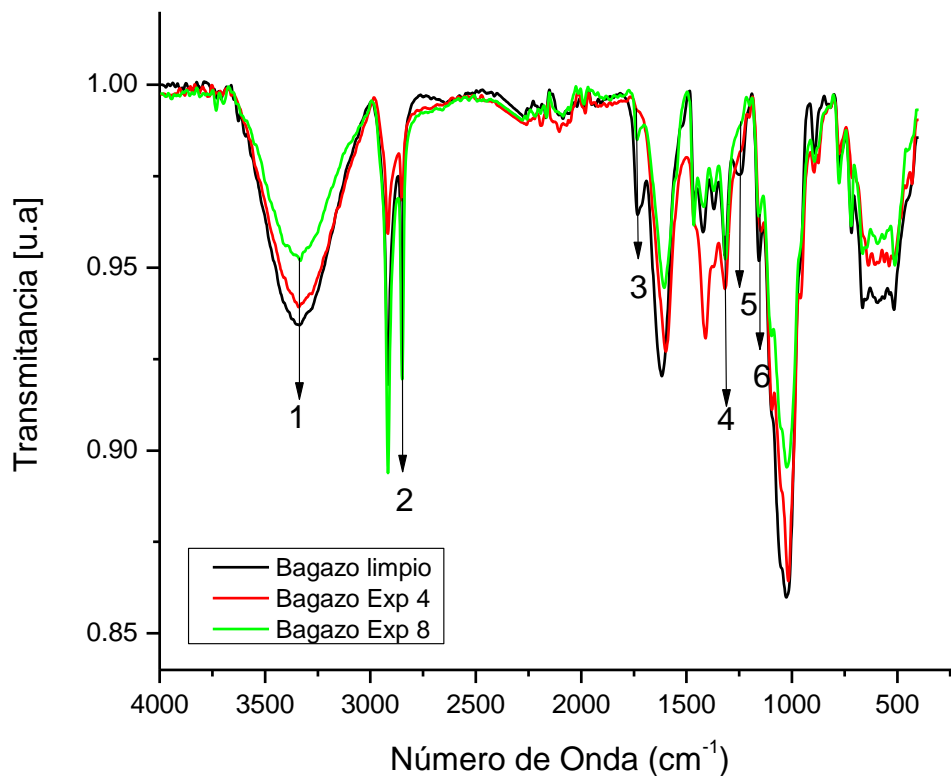
El rendimiento de la reacción se obtuvo por diferencia de peso de la muestra al inicio y al final de la reacción. Los porcentajes de rendimiento (Ver **Anexo C**) para la reacción de blanqueo oscilan entre 67 y 99%. Los menores porcentajes corresponden a muestras tratadas con  $H_2O_2$  al 3 y 5% a temperatura de 60 °C; después de la reacción se observa un cambio de color (de verde a blanco) de acuerdo con la

Figura 22d. Este cambio de coloración indica remoción o eliminación parcial de la lignina y la hemicelulosa presente en las muestras. (SUN et al. 2000) Por otra

parte, las muestras con mayor porcentaje de rendimiento (Ver **Anexo C**), corresponden aquellas que fueron tratadas con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 1% y el pH de 5.5. Estas muestras no presentaron cambio aparente de color lo que sugiera que la eliminación de lignina y hemicelulosa en las muestra no fue significativa.

El análisis IR-ATR permitió comparar la muestra de bagazo limpio y con tratamiento del experimento 4 y 8, por lo que se pudo obtener información estructural de estas muestras. Ver **Figura 23**.

**Figura 23.** Espectro IR-ATR del bagazo limpio y con blanqueo de los experimentos 4 y 8.



En la **Tabla 16** se correlacionan las bandas de absorción con sus respectivos números de onda a la estructura molecular de las muestras de bagazo tratados, para esta caracterización.

**Tabla 16.** Análisis de los picos observados de la **Figura 23** bagazo deslignificado.

Señales	Número de onda del bagazo [cm <sup>-1</sup> ]			Descripción del modo vibracional
	Limpio	Exp N°4	Exp N°8	
1	3340	3339	3332	OH (Tensión)
2	2849	2850	2849	C-H (Tensión simétrico) grupos alquilo y alifáticos
3	1731	-	1737	C=O (Tensión) lignina y la hemicelulosa.
4	1317	1316	1315	CH <sub>2</sub> Vibración del enlace del C6 de la celulosa.
5	1243	-	1246	C-C, C-O, C=O lignina.
6	1157	1146	1156	C-O-C (Tensión asimétrico) del enlace glucosídico (β-1-4).

Para el análisis de IR-ATR se observan los números de onda que corresponden a las bandas de OH, C-H, CH<sub>2</sub> y C-O-C que corroboran la presencia de señales de grupos funcionales característicos de la celulosa. Sin embargo en el experimento 8 aparecen las bandas características del enlace C=O en 1737 y 1246 cm<sup>-1</sup>, lo cual que no hubo remoción de lignina y hemicelulosa del material; este experimento se realizó a pH 11.5 a 60 °C por 120 minutos. Finalmente en los espectros del material proveniente del experimento 4 no se observan las bandas características del grupo C=O lo cual indica una remoción significativa de lignina y hemicelulosa del bagazo.

El proceso de blanqueo para el bagazo de fique no fue efectivo, probablemente debido a que presenta otros componentes que no son eliminados mediante el procedimiento adecuado. Esto imposibilita obtener celulosa purificada, lo cual fue evidente incluso visualmente, ya que en ninguno de los casos se obtuvo bagazo totalmente blanco.

Además el análisis de composición química determinó que el contenido de celulosa presente en el bagazo es de un 30% y se esperaba que la hidrólisis el rendimiento sea menor por lo tanto no se realizan experimentos a partir del bagazo.

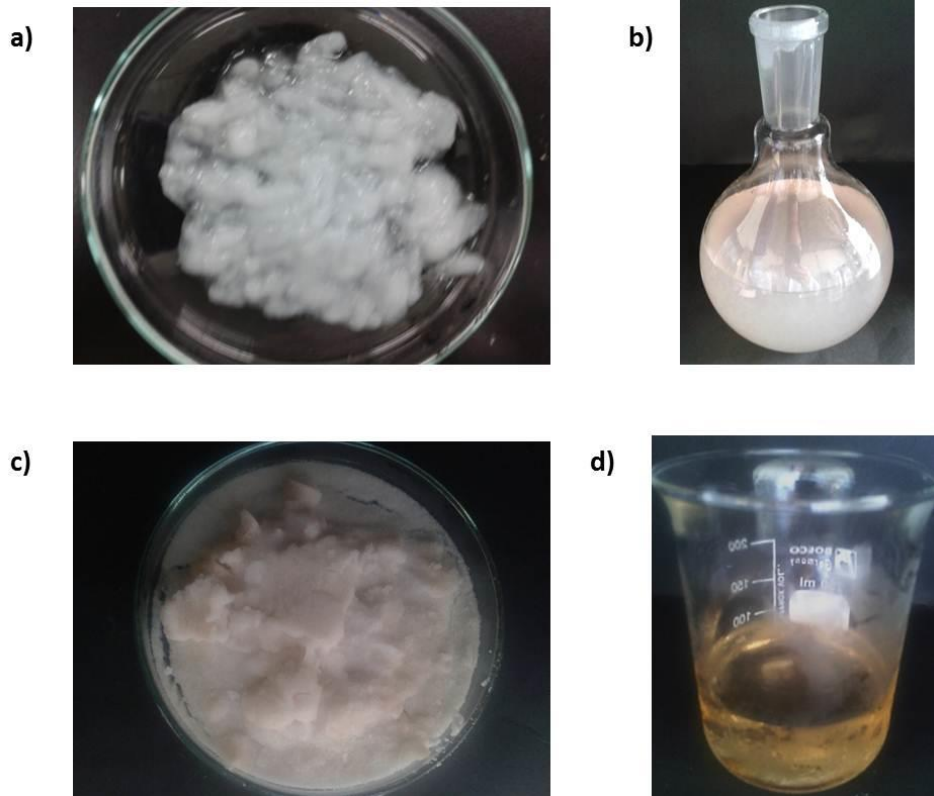
### **3.3 HIDRÓLISIS ÁCIDA PARA LA EXTRACCIÓN DE NFCs A PARTIR DE ESTOPA DESLIGNIFICADA**

Los resultados obtenidos en esta etapa son 10 experimentos totalmente diferentes y solo se mencionó aquellos experimentos donde se observó un cambio significativo en la hidrólisis ácida de la estopa blanqueada para esto se realizó un nuevo diseño experimental (**Anexo B**).

La estopa deslignificada se sometió a dispersión en agua seguida de molienda mecánica hasta obtener un material con apariencia de gel (**Figura 24.a**) que se utilizó para realizar la reacción de hidrólisis (**Figura 24.b**), de acuerdo con los procedimientos descritos en la *Metodología* (sección 3.3 y **Anexos B**). Al final de esta etapa se obtuvo un residuo sólido correspondiente a sal de sulfato de amonio (**Figura 24.c**) y un sobrenadante donde se encuentran las NFCs en solución (**Figura 24.d**).

Las muestras de NFC en el sobrenadante se caracterizaron por STEM y DLS donde se comprobó el tamaño de las nanofibras obtenidas. Pero por otro lado no se pudo pesar porque el sobrenadante obtenido que fue liofilizado era muy poco e inestable por lo tanto solo se caracterizó mediante las técnicas IR-ATR y se analizó la información estructural tanto del residuo como el del sobrenadante.

**Figura 24.** Imágenes del proceso de hidrólisis de la estopa blanqueada hasta obtener NFC en solución.

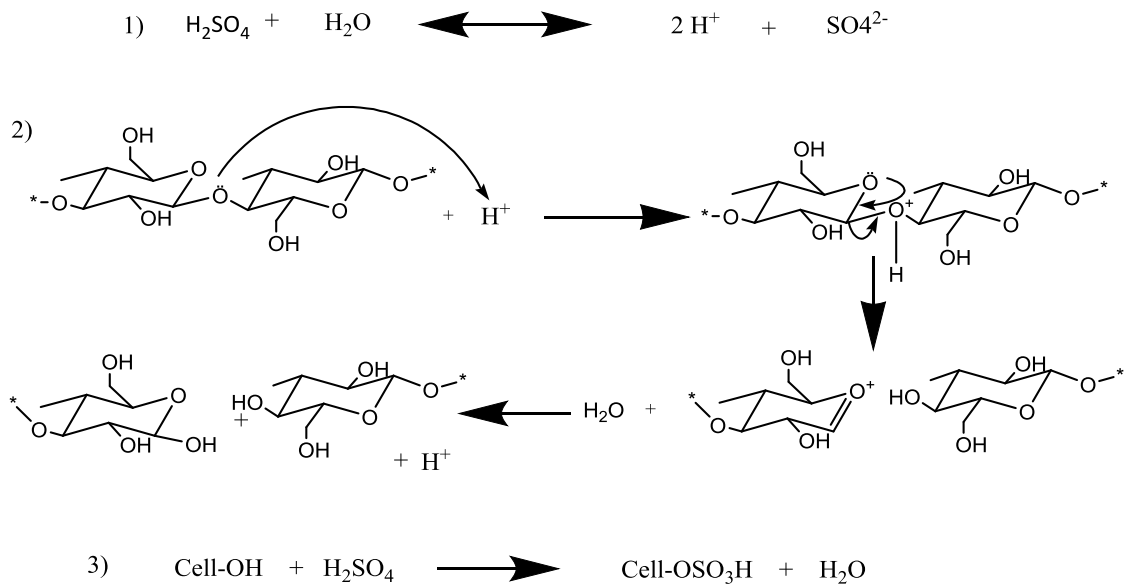


Al hidrolizar la muestra de estopa blanqueada, sus microfibras de celulosa reaccionan con el ácido sulfúrico lo implica la esterificación de grupos hidroxilo de la celulosa para producir un medio-éster del ácido llamado "sulfato de celulosa". Según lo reportado por Nascimento et al en el 2014, la unión de grupos sulfato en la superficie da como resultados de una nanocelulosa con carga negativa por encima de pH ácido (Nascimento et al. 2014).

El mecanismo de reacción de la hidrólisis ácida se muestra en la **Figura 25** donde se muestran tres etapas importantes: En la reacción 1° el ácido sulfúrico se mezcla con agua para liberar protones reactivos que puedan interactuar con la molécula de celulosa. En la reacción 2° se protona el oxígeno más estable del enlace glucosídico C1-C4 para formar un intermediario tetraédrico. Finalmente en

la reacción 3° se observa la transferencia de un protón a un átomo de oxígeno formando otro intermediario, luego se pierde un protón produciendo agua y finalmente se produce un sulfato de celulosa.

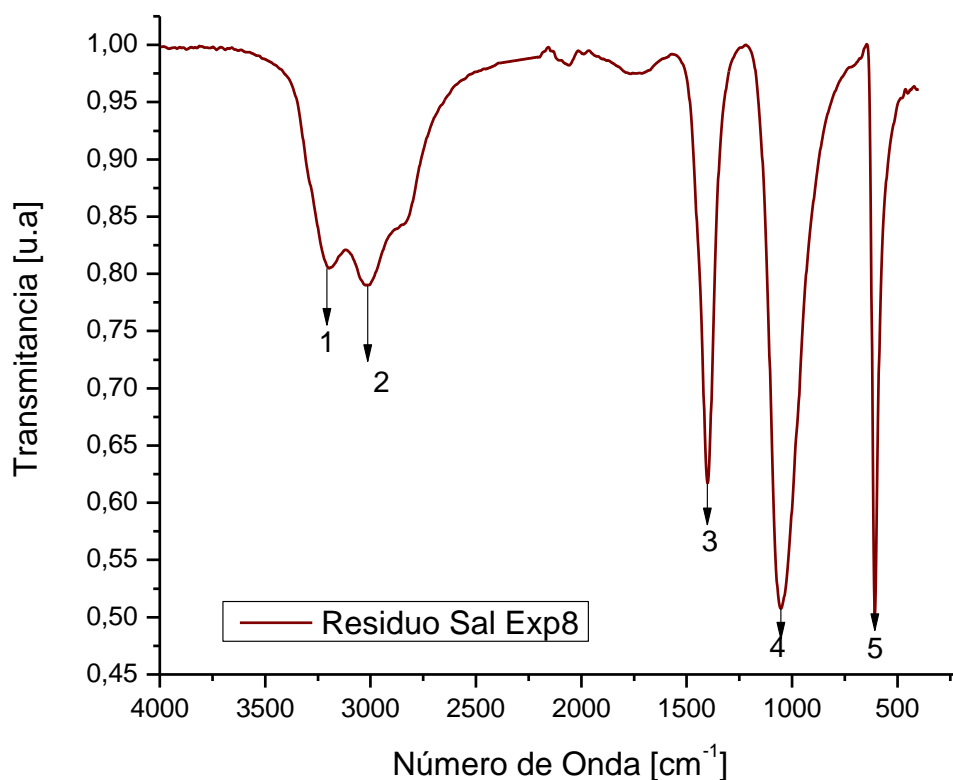
**Figura 25.** Reacción química hidrólisis ácida de la celulosa utilizando mecanismo de la esterificación de Fisher.



Fuente: (HABIBI et al. 2010)(LUC W et al. 2010).

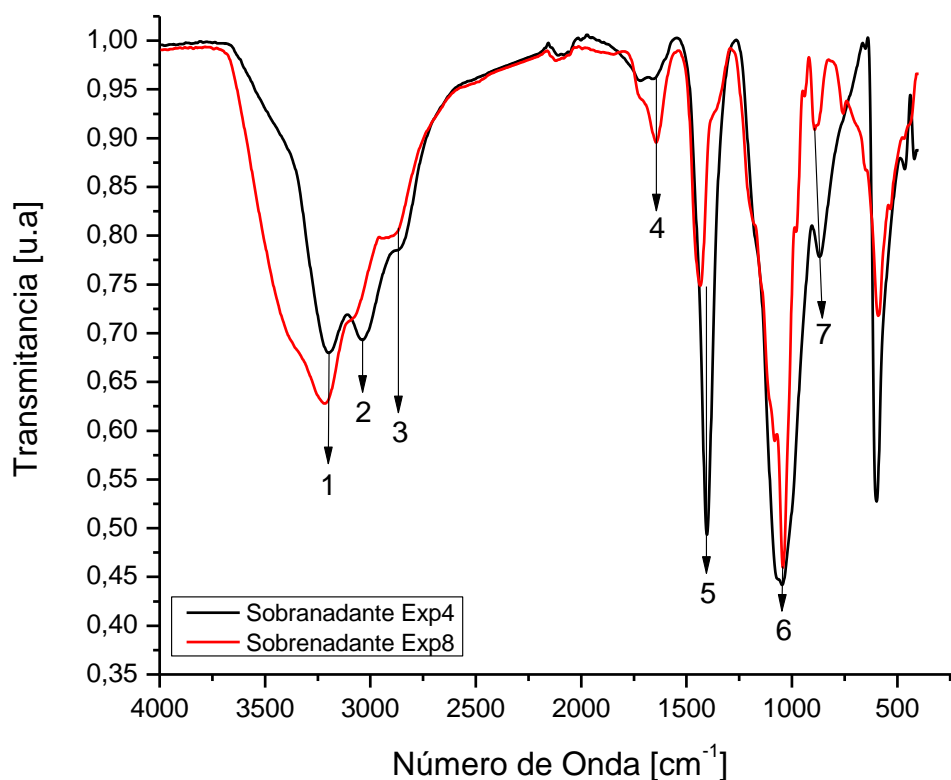
El análisis IR-ATR permitió obtener información estructural del residuo de sales de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  obtenidos por la hidrólisis ácida. En este caso se puede observar el residuo del experimento 8 de la hidrólisis en la **Figura 26**.

**Figura 26.** Espectro IR-ATR del residuo del experimento 8 de la hidrólisis ácida de la estopa blanqueada.



En la **Figura 26** se observa el espectro IR-ATR del residuo del experimento 8 de la hidrólisis donde las banda que corresponde al número de onda de 3197 y 3015  $\text{cm}^{-1}$  (1 y 2) perteneciente a la tensión del grupo  $\text{SO}_4^{2-}$ . El número de onda de 1401  $\text{cm}^{-1}$  (3) pertenece a la tensión del grupo amino del  $\text{NH}_3$ . Para el número de onda de 1053  $\text{cm}^{-1}$  (4) pertenece a la tensión del grupo  $\text{R-SO}_4$ . El número de onda de 607  $\text{cm}^{-1}$  pertenece a la huella dactilar del  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Para más detalles se puede observar el **Anexo D**.

**Figura 27.** Espectro IR-ATR de los sobrenadantes producto de los Experimentos 4, y 8 de la hidrólisis ácida de la estopa blanqueada.



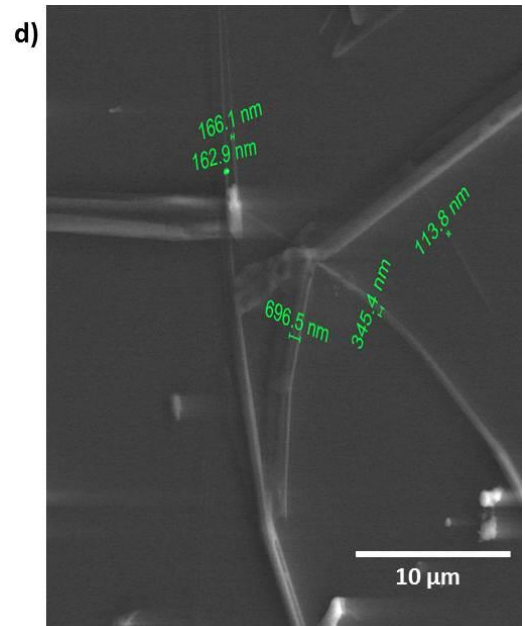
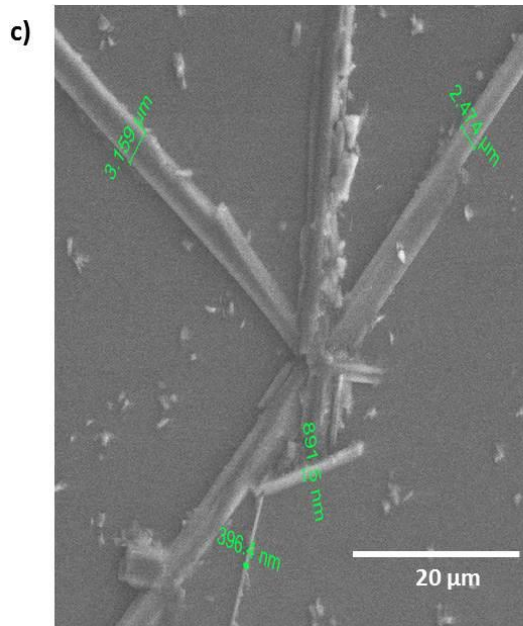
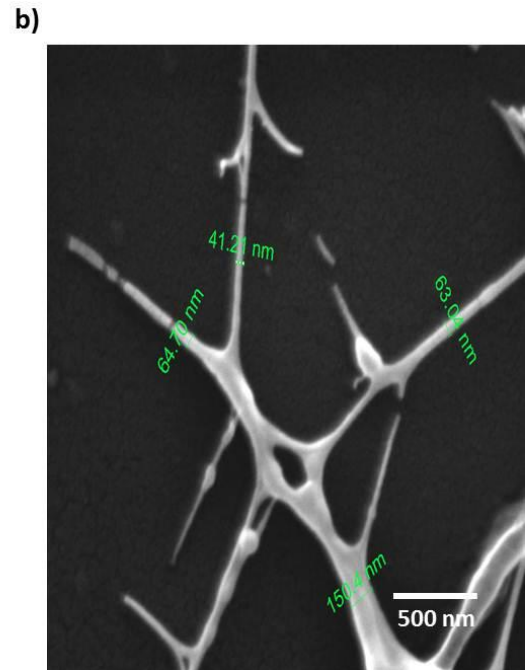
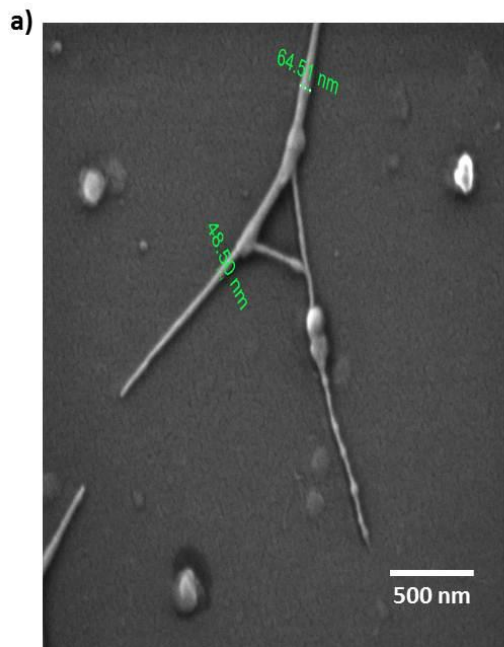
Para el análisis de IR-ATR se observan los números de onda que corresponden a las bandas de OH, C-H, C-C y C-OH que corroboran la presencia de señales de grupos funcionales característicos de la celulosa. Sin embargo en el experimento 4 y 8 de la etapa de hidrólisis aparecen las bandas características de las sales del (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. De modo que los sobrenadantes tiene tanto NFC y sales en solución como se observa en la descripción de las señales en la **Tabla 17**.

**Tabla 17.** Análisis de los picos observados del sobrenadante de la hidrólisis ácida de la estopa blanqueada.

Señal	Número de onda [cm <sup>-1</sup> ]		Descripción del modo vibracional
	Exp N°4	Exp N°8	
1	3198	3213	<b>OH</b> (Tensión) grupo de los alcoholes unidos por puentes de hidrógeno.
2	3037	3080	<b>C-H</b> (Tensión) grupos alquenos y aromáticos o Formación de sal.
3	2865	2865	<b>C-H</b> (Tensión simétrico) grupos alquilo y alifáticos
4	1643	1643	<b>OH</b> (agua absorbida, Tensión)
5	1403	1435	<b>NH<sub>3</sub></b> Tensión del grupo amino (impureza)
6	1045	1043	<b>C-C; C-OH</b> Vibraciones del anillo aromático y de grupos secundarios.
7	867	892	<b>C-CH; C-CO</b> Deformación y estiramiento.

La microscopía FESEM permitió observar, a diferentes magnificaciones, los materiales celulósicos presentes en los sobrenadantes producto de la hidrólisis ácida de la estopa de fique blanqueada ver **Figura 28**. La **Figura 28.a** muestra nanofibras de celulosa (NFC) presentes en el sobrenadante del proceso hidrólisis ácida del experimento 7 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:55%, 50 °C, 150 min). La imagen permite identificar NFCs con diámetros que oscilan entre 48.5 y 64.5 nm con longitudes variables. La **Figura 28.b** muestra nanofibras de celulosa (NFC) presentes en el sobrenadante del proceso hidrólisis ácida del experimento 4 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:50%, 40 °C, 180 min). La imagen permite identificar NFCs con diámetros que oscilan entre 41.2 y 64.7 nm con longitudes variables. Estas imágenes se observan más claras debido al recubrimiento de oro previo a la toma de las imágenes.

**Figura 28.** a) y b) Imágenes del FE-SEM del sobrenadante diluido agua del Exp N°7, Exp N°4. c) y d) Imágenes del FE-SEM del sobrenadante en acetona Exp N°1, Exp N°8.



La **Figura 28.c** muestra nanofibras de celulosa (NFC) presentes en el sobrenadante del proceso hidrólisis ácida del experimento 1 ( $H_2SO_4$ :55%, 60 °C, 150 min). La imagen permite identificar NFCs con diámetros que oscilan entre 396.4 y 891.5 nm con longitudes variables. La **Figura 28.d** muestra nanofibras de celulosa (NFC) presentes en el sobrenadante del proceso hidrólisis ácida del experimento 8 ( $H_2SO_4$ :50%, 60 °C, 180 min). La imagen permite identificar NFCs con diámetros que oscilan entre 113.8 y 696.5 nm con longitudes variables. Los resultados anteriores se compararon con los de otras NFCs, provenientes de diferentes fibras, reportadas en la literatura. Como se puede observar en la **Tabla 18** el diámetro de las NFCs no tiene valores fijos y prácticamente depende de la fuente de celulosa.

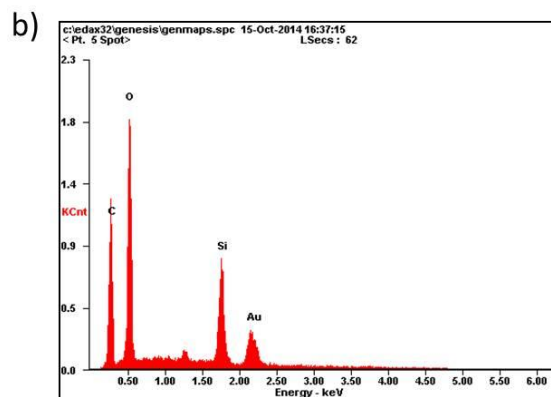
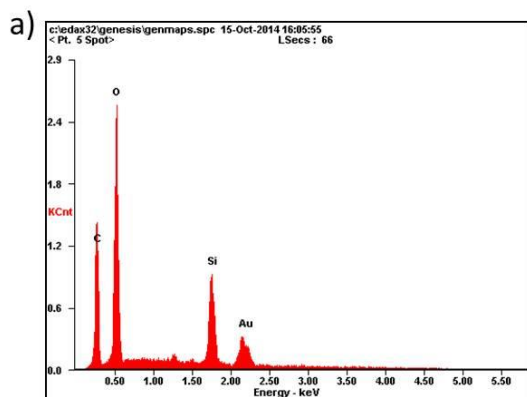
**Tabla 18.** Análisis SEM de diferentes muestras nanocelulósicos reportados en la literatura.

Referencia	Muestra	Análisis SEM	
		Rango de diámetro	Longitud
(ABRAHAM et al. 2011)	NFC banana	3-12 ( $\mu m$ )	20 ( $\mu m$ )
	NFC yute	5-50 (nm)	1 ( $\mu m$ )
(CHEN et al. 2011)	NFC madera	10-20 (nm)	500 (nm)
	NFC Bambú	10-40 (nm)	500 (nm)
	NFC de paja de trigo	10-35 (nm)	500 (nm)

En la **Figura 29.a** se observa los espectros de EDX de la muestra de estopa hidrolizada del experimento 4 ( $H_2SO_4$ :50%, 40 °C, 120 min) donde los elementos encontrados fueron C, O, Si, Au. La **Figura 29.b** muestra los espectros de EDX de muestra de estopa hidrolizada del experimento 7 ( $H_2SO_4$ :50%, 40 °C, 120 min) donde los elementos encontrados fueron C, O, Si, Au. La **Figura 29.c y d** muestra la tabla de los porcentajes de los elementos encontrados en la muestra de estopa hidrolizada del experimento 4 y experimento 7 de la hidrólisis. Por otro lado, el oro

corresponde al recubrimiento que se realizó con el fin de obtener micrográficas de mejor calidad. Sin embargo estos resultados son muy similares a pesar que las condiciones de los experimentos son diferentes se obtuvo en ambos tanto el C y O presente en los elementos de la celulosa. El Si se analizó a partir de la **Figura 30**.

**Figura 29.** a) y b) Espectros de EDX de muestra de estopa hidrolizada del Exp N°4 y Exp N°7 respectivamente. c) y d) Tabla de los porcentajes de los elementos encontrados en la muestra de estopa hidrolizada del Exp N°4 y Exp N°7.



c)

Element	Wt%	At%
CK	13.90	31.61
OK	22.74	38.82
SiK	24.92	24.24
AuM	38.44	05.33
Matrix	Correction	ZAF

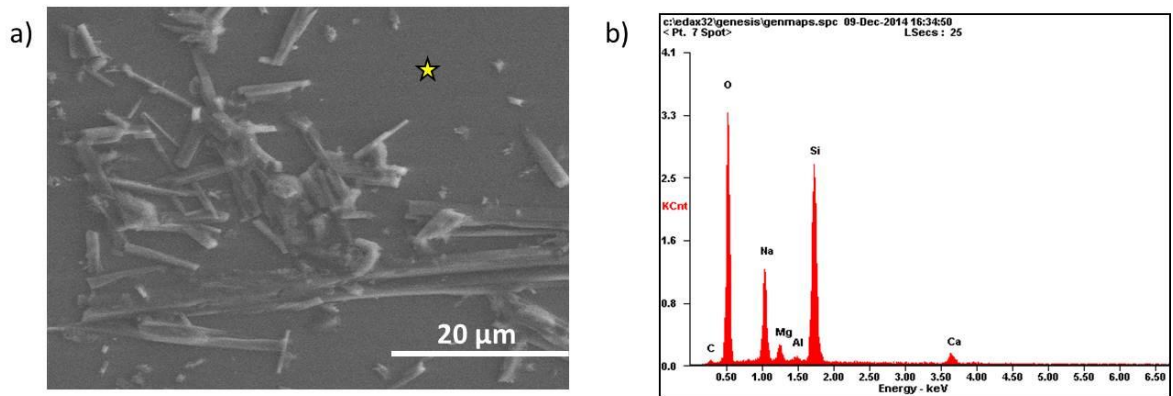
d)

Element	Wt%	At%
CK	14.30	33.60
OK	20.42	36.03
SiK	24.39	24.51
AuM	40.89	05.86
Matrix	Correction	ZAF

Los elementos encontrados en el EDX por fuera de la muestra fueron los que se observa en la **Figura 30** tales como Na, Mg, Al, Si donde este último elemento representa el 38.22% lo que significa que el equipo alguna vez muestra este pico. A partir de este análisis elemental de EDX el silicio puede ser tanto de nutrientes como se explicaba en el EDX de la estopa limpia (Resultados 4.1) o como también impurezas del equipo en el momento que se realiza el análisis (Ver

**Figura 30).** Por otro lado, el oro corresponde al recubrimiento que se realizó con el fin de obtener micrografías de mejor calidad.

**Figura 30.** a) Imagen del FE-SEM del sobrenadante de la hidrólisis ácida del Exp N°1. b) Espectro de EDX de la muestra del sobrenadante de la hidrólisis ácida del Exp N°1 tomado por fuera de la muestra. c) Tabla de los porcentajes de los elementos encontrados por fuera de la muestra.

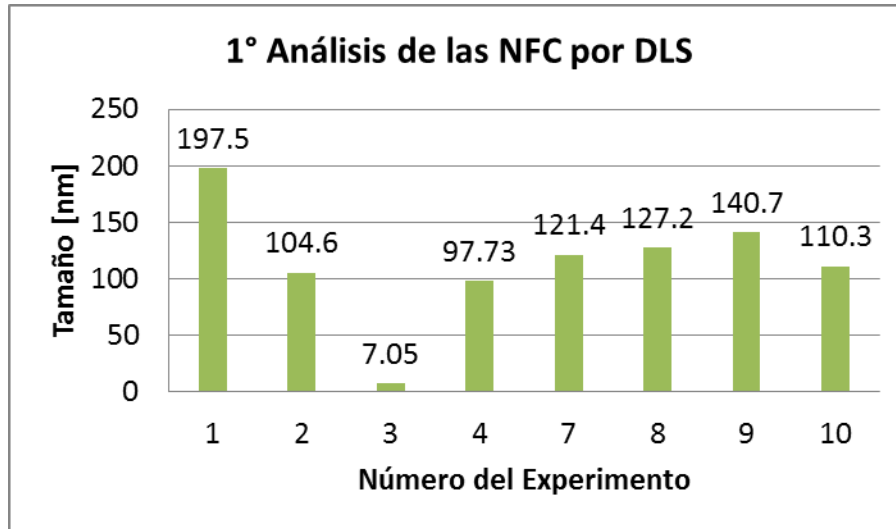


c)

Element	Wt%	At%
CK	01.26	02.23
OK	38.69	51.26
NaK	13.08	12.06
MgK	02.38	02.08
AlK	00.66	00.52
SiK	38.22	28.84
CaK	05.71	03.02
Matrix	Correction	ZAF

El análisis de los sobrenadantes de la hidrólisis ácida de la celulosa por el método de DLS mostró diferentes valores de tamaño y distribución de intensidad, estos se compararon con el número del experimento realizado por medio de dos gráficas, permitió medir el tamaño de los sobrenadantes obtenidos, si se encontraban en nanoescala y así poder concluir que eran NFC. Así se ven los diferentes análisis gráficos en la **Figura 31** y **Figura 32**.

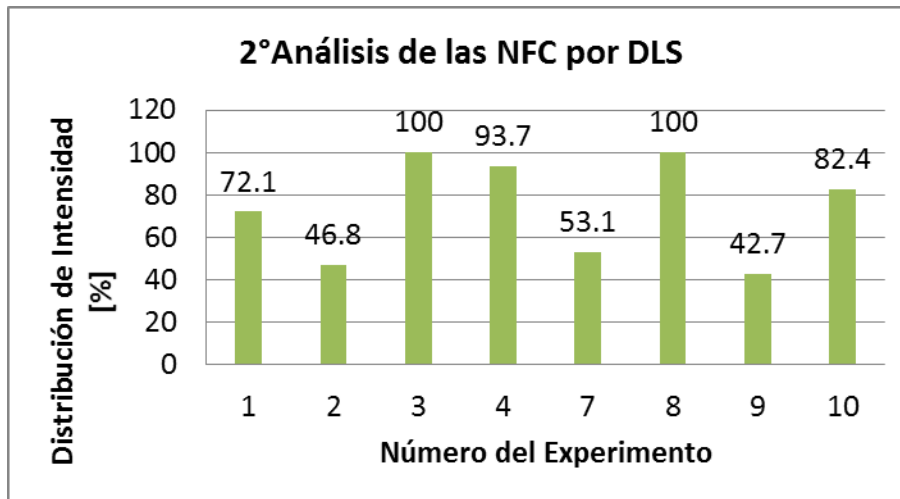
**Figura 31.** Gráfica del Tamaño [nm] Vs Número del Experimento



En la **Figura 31** tamaño es la medida del radio en nanómetros de la muestra analizada y se relacionó con el número del experimento de la hidrólisis empleada puede observarse que el experimento 4 tiene un tamaño promedio de 97.7 nm según el análisis por DLS esto hace referencia al radio hidrodinámico de la muestra y es un poco grande porque el DLS midió el tamaño de las NFC hidratadas, en comparación con el tamaño en el SEM que abarca de 47-150 nm lo que significa que esta información confirma el tamaño en nanoescala de las muestras obtenidas.

En la **Figura 32** la distribución de intensidad relaciona el porcentaje del total de la luz dispersada de la muestra analizada y se relacionó con el número del experimento de la hidrólisis empleada. Puede observarse que el experimento 3 y 8 tienen una distribución de intensidad de 100% según el análisis por DLS. Esto significa que la fluctuación de intensidad es dependiente del tamaño de la partícula donde en el caso del experimento 8 fue del 127.2 nm.

**Figura 32.** Gráfica de Distribución de Intensidad [%] Vs Número del Experimento



## 4 CONCLUSIONES

- Se empleó un método de deslignificación o blanqueo donde redujo la cantidad de lignina y hemicelulosa, nunca antes extraídos de los subproductos de fique.
- Se obtuvo por hidrólisis ácida nanofibras de celulosa (NFC) a partir de la estopa blanqueada de fique, se caracterizó por métodos microscópicos donde se determinó que los NFC tenían tamaños de 40-100nm.
- Se observó una leve disminución del número de onda de los grupos de la lignina y la hemicelulosa en la caracterización de blanqueo del bagazo por IR-ATR y no se continuó con el tratamiento de la hidrólisis para esta muestra.
- Se determinó a partir de la caracterización de blanqueo de la estopa por DRX de los experimentos con pH 11.5 un mayor índice de cristalinidad de 66-70% y el menor 55-59% de los experimentos con pH 5.5.

## 5 RECOMENDACIONES

- Se recomienda seguir esta investigación por la parte del tratamiento de blanqueo de la estopa hasta lograr una fibra con una eliminación completa de la lignina y la hemicelulosa y luego realizar una hidrólisis con tratamientos de mezcla de  $H_2SO_4$  y HCl hasta obtener NFC.
- Se recomienda seguir investigando el tratamiento del bagazo pero no para producir NCC ni NFC sino producir microfibras de celulosa (MFC) que aporten para el control del cultivo de fique de manera química controlada, es decir, una producción de fique totalmente tecnificada y modernizada.

## BIBLIOGRAFÍA

ABRAHAM E, DEEPA B, POTHAN L. A., et al. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres : A novel approach. *Carbohydrate Polymers*, June, 2011, vol. 86, p.1468–1475.

ACUÑA R. Katherin N, CALDERÓN A. Leidy V. Síntesis y caracterización del enrejado cristalino metalo-orgánico 199 (MOF-199). Tesis de grado Químico. Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Química. 2012, p.26–140.

ADAMS Freddy C, ARBANTE Carlo. Nanoscience, nanotechnology and spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, May, 2013, vol. 86, p.3–13.

BRINCHI L, COTANA F, FORTUNATI E, et al. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. *Carbohydrate Polymers*, January, 2013, vol. 94, p.154–169.

BUSSEMAKER Madeleine J, ZHANG Dongke. Effect of Ultrasound on Lignocellulosic Biomass as a Pretreatment for Biorefinery and Biofuel Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, February, 2013, vol. 52, p.3563–3580.

CASTELLANOS Oscar F, TORRES P Luz M, ROJAS L Julie C. Agenda prospectiva de investigación y desarrollo tecnológico para la cadena productiva de fique en Colombia. Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. Universidad Nacional. Bogota D.C. 2009, p.3–222.

CHEN Wenshuai, YU Haipeng, LIU Y Yixing. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. *China, Cellulose*, January, 2011, p.433–442.

CLEMENTI Luis A, GUIGLIOTTA Luis M. Estimación de distribuciones de tamaños de partícula por técnicas de dispersión de luz, utilización de algoritmos genéticos para resolver problema inverso. Argentina, Octubre, 2008, p.2–5. [en línea] [http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/biblioteca/jovenesSAM08/Trabajos\\_completos/10.Materiales%20Polim%C3%A9ricos/10028ClementiLA.pdf](http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/biblioteca/jovenesSAM08/Trabajos_completos/10.Materiales%20Polim%C3%A9ricos/10028ClementiLA.pdf). [citado el 20 de Diciembre del 2014]

FAN Mizi, DAI Dasong, HUANG Biao. Fourier transform infrared Spectroscopy for natural Fibres. *Materials Analysis*, 2012, vol. 3, p.45–68. [en línea] <http://www.intechopen.com/books/fourier-transform-materials-analysis/fourier-transform-infrared-spectroscopy-for-natural-fibres> [citado el 18 de Noviembre del 2014]

GUÍA, AMBIENTAL. Guía ambiental del subsector fiquero, Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. Departamento Nacional de Planeación. Segunda Edición, Bogotá D.C. 2006, p.5–121.

HABIBI Yuossef, LUCIA Lucian A, ROJAS Orlando J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical reviews*, January, 2010, vol. 110, p.3479–3500.

JIANG Fen, ESKER Alan R, ROMAN Maren. Acid-catalyzed and solvolytic desulfation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-hydrolyzed cellulose nanocrystals. *Langmuir*, November, 2010, vol. 26, p.17919–17925.

LAHIJI Roya R, XU Xin, REIFENBERGER Ronald, et al. Atomic force microscopy characterization of cellulose nanocrystals. *Langmuir*, January, 2010, vol. 26, p.4480–4488.

LU Hongjia, GUI Yu, ZHENG Longhiu, et al. Morphological, crystalline, thermal and physicochemical properties of cellulose nanocrystals obtained from sweet potato residue. *Food Research International*, October, 2013, vol. 50, p.121–128.

LUC W Jean, BÉDUÉ Oliver, P. Mercier J. *Cellulose Science and Technology*. Italy, EPFL Press, 2010, first edit, p.5–364.

MANDAL Arup, CHAKRABARTY Debrabata. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. *Carbohydrate Polymers*, July, 2011, vol. 86, p.1291–1299.

MELLENDEZ C Leidy V, GARCÍA Andriana L. Predicción del análisis SARA de crudos colombianos aplicando la Espectroscopia FTIR-ATR y Métodos Quimiométricos. Tesis de grado Químico. Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Química. 2010, p.29–37.

MORÁN Juan, ALVAREZ Vera, CYRAS Viviana, et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. Argentina. *Cellulose*, January, 2008, vol. 15, p.149–159.

Nascimento D. M, Almeida J. S, Dias A. F, et al. A novel green approach for the preparation of cellulose nanowhiskers from white coir. *Carbohydrate Polymers*, January, 2014, vol. 110, p.456–463.

OVALLE Sergio Andrés. Síntesis verde de nanopartículas de plata y óxido de cobre sobre fibras de fique. Tesis de grado Químico. Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Química. 2012, p.18–76.

PARK Sunkyu, O Baker John, HIMMEL Michael E, et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnol Biofuels*, March, 2010, vol. 3, p.1–10.

PEACHARSKY Vitaly K, ZAVALIJ Peter Y. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. New York, Springer, 2005, p.147–148. ISBN 0-387-24147-7

RAVELO Nieto Eduardo. Síntesis y Caracterización de Bionanocompositos con Base en Fibras de Fique y Óxido de Hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), y Evaluación de su Actividad en la Degradación de Colorantes. Tesis de grado Químico. Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Química. 2013, p.13–49.

SCHERB Camila C. Controlling the Surface Growth of Metal-Organic Frameworks. 2009, p.29–30. [en línea] [http://edoc.ub.uni-muenchen.de/10397/1/Scherb\\_Camilla.pdf](http://edoc.ub.uni-muenchen.de/10397/1/Scherb_Camilla.pdf) [citado el 14 de Noviembre del 2014]

SÉBE Gilles, HAM-PICHAVANT Frédérique, IBARBOURE Emmanuel, et al. Supramolecular structure characterization of cellulose II nanowhiskers produced by acid hydrolysis of cellulose I substrates. Biomacromolecules, January, 2012, vol.13, p.570–578.

SKOOG Douglas A, HOLLER James F, NIEMAN Timothy A. Principio de Análisis Instrumental. España, McGraw Hill, 2001, 5° Edición, p.322–329. ISBN 0-03-002078-6

SUN Jing X, SUN Run C, SUN Xiao F, et al. Fractional and physico-chemical characterization of hemicelluloses from ultrasonic irradiated sugarcane bagasse. Carbohydrate Research, January, 2004, vol. 339, p.291–300.

SUN Run C, FANG J. M, TOMKINSON J. Delignification of rye straw using hydrogen peroxide. Industrial Crops and Products, January, 2000, vol. 12, p.71–83.

XU Xuezhu, LIU Fei, JIANG Long, et al. Cellulose Nanocrystals vs. Cellulose Nanofibrils: A Comparative Study on Their Microstructures and Effects as Polymer Reinforcing Agents. *ACS applied materials & interfaces*, March, 2013, vol. 5, p.2999–3009.

ZOPPE Justin O, PERESIN Maria S, HABIBI Youssef, et al. Reinforcing poly(epsilon-caprolactone) nanofibers with cellulose nanocrystals. *ACS applied materials & interfaces*, August, 2009, vol. 1, p.1996–2004.

ZUGENMAIER Peter. *Crystalline Cellulose and Derivatives Characterization and Structures*. New York, Springer, 2008, 2° Edition. p.12–288. ISBN 978-3-540-73933-3.

## ANEXOS

### ANEXOS A: REACTIVOS, EQUIPOS

**Tabla A1.** Reactivos usados durante la investigación.

Reactivo	Pureza [%]	FUENTE
Peróxido de Hidrogeno ( $H_2O_2$ )	30	Merck
Ácido Clorhídrico (HCl)	37	Merck
Etanol ( $C_2H_6O$ )	99	Merck
Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ )	95	Merck
Solución de Amoniacó ( $NH_3$ )	32	Merck
Hidróxido de Sodio puro (NaOH)	100	Merck
Acetona	99	Merck

**Tabla A2.** Equipos usados durante la investigación

Equipo	Marca	FUENTE
Baño de Ultrasonido Modelo cpx 3800 (40 KHz, 130 W)	Bransonics	UIS
Sonda Ultrasonido VC750 (20 KHz, 750 W)	Sonics Vibra cell	UIS
Baño Refrigerador	(VWR)	UIS
Balanza	Pioneer	UIS
Centrifuga (Rotor 11650- Vel Max 5200 rpm)	Sigma 4-16KS	UIS
Centrifuga (Rotor 12130- Vel Max 15000 rpm)	Sigma 4-16KS	UIS
Rotoevaporador (Vel Max 200 rpm, 60°C, 60 min)	IKA RV 10	UIS
Espectrofotómetro IR con aditamento de Reflectancia Total atenuada	Bruker modelo Tensor 27	UIS
Difractómetro de rayos X	Bruker D8 DISCOVER	UIS
Equipo DLS/Potencial Z	Malvern	UIS
Liofilizador Freezone	Labconco	UIS
Licuada de manos Modelo DD1641CO	Imusa mix plus	Personal
Horno	-	UIS

## ANEXO B: DISEÑOS EXPERIMENTALES

**Tabla B1:** Diseño experimental del tratamiento de deslignificación de la estopa

Experimento	Carga % p/v	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			Ultrasonido	pH
		Concentración [%]	Temperatura [°C]	Tiempo [min]		
1	10	5	60	120	Sin	11,5
2	5.5	3	42.5	75	Sin	8,5
3	10	5	60	30	Con	5,5
4	1	1	60	120	Con	11,5
5	5.5	3	42.5	75	Con	8,5
6	10	5	25	30	Sin	11,5
7	10	5	25	30	Sin	5,5
8	1	1	60	30	Sin	11,5
9	10	1	60	30	Sin	11,5
10	1	1	60	120	Con	5,5
11	10	5	25	120	Con	5,5
12	1	5	25	120	Sin	11,5
13	1	5	25	120	Con	5,5
14	10	1	25	120	Sin	5,5
15	1	5	60	30	Con	11,5
16	1	5	60	120	Sin	5,5
17	1	1	25	30	Sin	5,5
18	1	5	25	30	Con	11,5
19	10	1	60	30	Con	5,5
20	10	5	60	120	Con	11,5
21	10	1	25	120	Con	11,5
22	1	1	25	120	Sin	11,5
23	10	1	25	30	Con	11,5
24	10	1	60	120	Sin	5,5
25	1	1	25	30	Con	5,5
26	1	5	60	30	Sin	5,5

**Tabla B2:** Diseño experimental del tratamiento de deslignificación del bagazo

Experimento	Concentración H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [% p/p]	Tiempo [min]	Temperatura [°C]
1	1.0	30	60
2	1.0	120	25
3	1.0	120	60
4	5.0	30	60
5	3.0	75	42.5
6	5.0	120	25
7	1.0	30	25
8	5.0	120	60
9	3.0	75	42.5
10	5.0	30	25

**Tabla B3:** Diseño experimental de hidrólisis ácida para la extracción de nanofibras de celulosa (NFC) a partir de la estopa deslignificada.

Experimento	Concentración [% p/p]	Temperatura [°C]	Tiempo [min]
1	55.0	50	150
2	60.0	40	180
3	60.0	60	180
4	50.0	40	180
5	60.0	40	120
6	50.0	40	120
7	55.0	60	150
8	50.0	60	180
9	50.0	60	120
10	60.0	60	120

## ANEXO C: CÁLCULOS DE LOS PORCENTAJES

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{\text{Peso final}_{\text{Experimental}}}{\text{Peso inicial}} * 100$$

$$\% \text{ Rendimiento estopa}_{\text{EXP 1}} = \frac{8.4045}{10.0004} * 100 = 84.04$$

**Tabla C1:** Datos logrados para el porcentaje de reacción de designificación de la estopa

N° Experimento	Carga [%p/v]	Peso		
		Inicial Estopa [g]	Final Estopa [g]	Rendimiento [%]
1	10	10.0004	8.4045	84.04
2	5,5	5.5004	5.1531	93.68
3	10	10.006	9.8997	98.99
4	1	1.0003	0.8789	87.86
5	5,5	5.5003	5.1773	94.12
6	10	10.0004	8.8728	88.72
7	10	10.0007	7.9841	79.83
8	1	1.0002	0.8186	81.84
9	10	10.0003	8.8053	88.05
10	1	1.0003	0.9415	94.12
11	10	10.0002	9.9509	99.50
12	1	1.0007	0.8355	83.49
13	1	1.0008	0.9320	93.12
14	10	10.0004	9.3513	93.51
15	1	1.0004	0.8826	88.22
16	1	1.0004	0.9084	90.80
17	1	1.0002	0.9543	95.41
18	1	1.0006	0.9017	90.11
19	10	10.0008	9.3891	93.88
20	10	10.0005	8.7694	87.68
21	10	10.0005	9.2404	92.39
22	1	1.0008	0.9058	90.51
23	10	10.0004	9.2151	92.14
24	10	10.0015	9.5134	95.12
25	1	1.0001	0.9524	95.23
26	1	1.0005	0.9835	98.30

**Tabla C2:** Datos logrados para el porcentaje de reacción de deslignificación del Bagazo.

N° Experimento	Peso		
	Inicial Bagazo [g]	Final Bagazo [g]	Rendimiento [%]
1	10.0044	8.343	83.39
2	10.0017	9.6002	95.98
3	10.0026	7.8711	78.69
4	10.0031	7.9026	79.00
5	10.0027	7.909	79.06
6	10.0005	9.926	99.25
7	10.0033	8.835	88.32
8	10.0051	6.7257	67.22
9	10.0024	7.7855	77.83
10	10.0002	7.635	76.35

Cálculo del porcentaje del índice de cristalinidad de una reacción

$$\% I_C = \left[ \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \right] * 100$$

Dónde:

$I_{002}$  es la intensidad del pico cristalino máximo de  $2\theta$  entre  $22-23^\circ$

$I_{am}$  es la intensidad del pico amorfo menor de  $2\theta$  entre  $18-19^\circ$

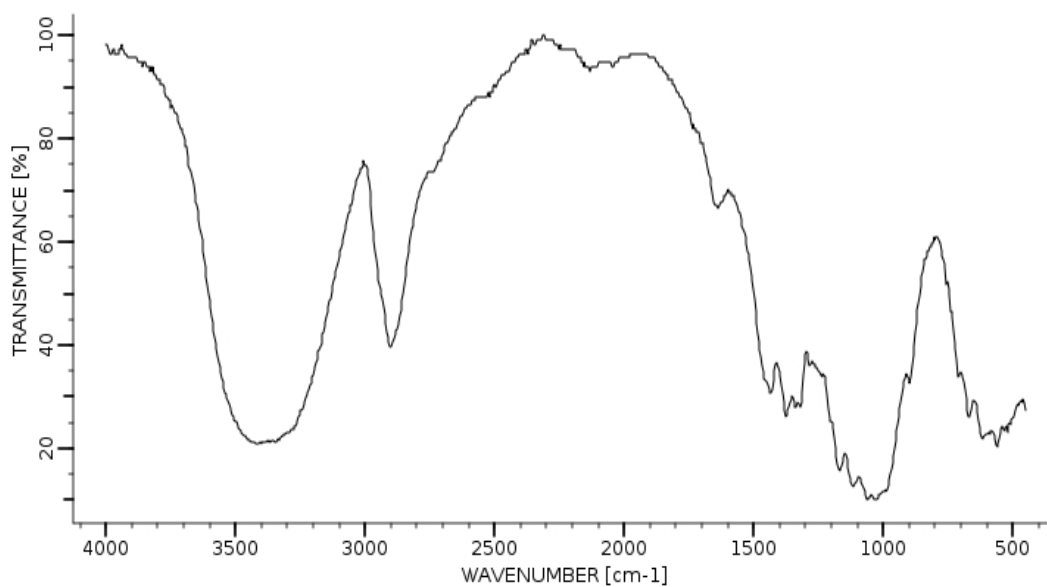
$$\% I_C \text{ Estopa Exp 1} = \left[ \frac{6659 - 2431}{6659} \right] * 100 = 63.49\%$$

**Tabla C3:** Datos logrados para el porcentaje de índice de cristalinidad de deslignificación de la estopa

<b>No. Experimento</b>	$I_{002}$	$I_{am}$	$I_c$ (%)
1	6659	2431	63.49
2	6630	2674	59.66
3	6230	2791	55.20
4	7507	2515	66.49
5	7241	3062	57.71
6	8026	2912	63.71
7	8198	3311	59.61
8	7283	2207	69.69
9	10715	3728	65.21
10	8178	3399	58.43
11	7205	2911	59.59
12	8492	2951	65.25
13	6263	2785	55.53
14	7474	3030	59.45
15	6872	2441	64.47
16	6848	2949	56.94
17	9050	3421	62.19
18	8471	2767	67.33
19	7827	2862	63.43
20	9048	2629	70.94
21	7977	2627	67.07
22	6532	2512	61.54
23	6908	2902	57.99
24	7969	3114	60.92
25	6330	2703	57.29
26	6484	2702	58.32

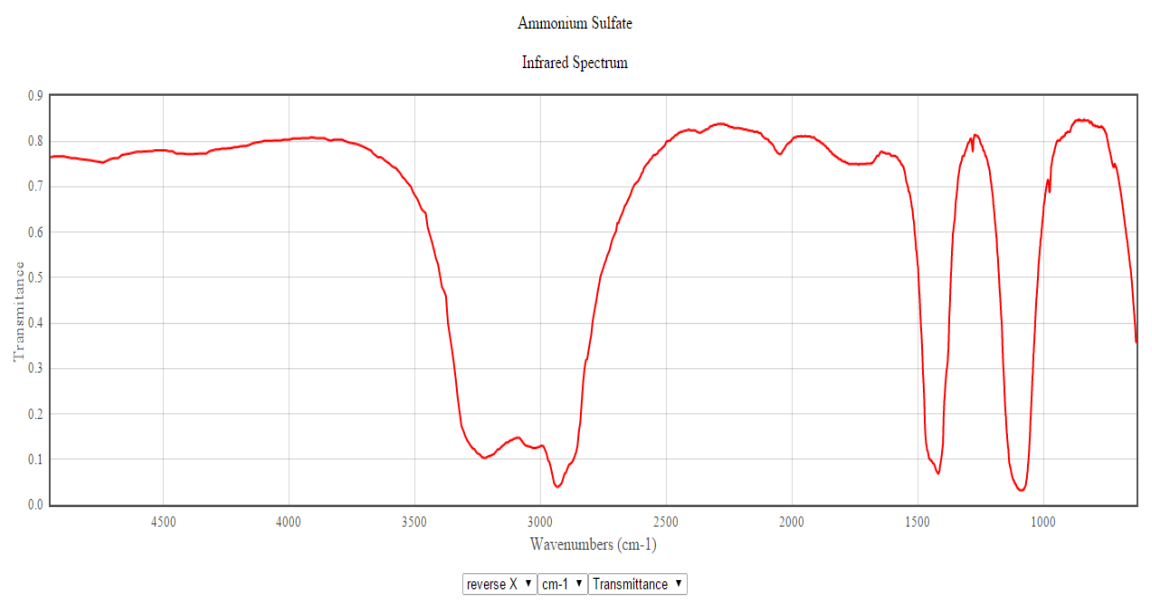
## ANEXO D: ESPECTROS IR-ATR, DIFRACTOGRAMAS DE DRX TEÓRICOS

**Figura D1.** Espectro IR teórico de la celulosa (CAS 9004-36-6).



Fuente: consultado en la base de datos de SCIFINDER en la página web el día 16 de mayo del 2014 [scifinder.cas.org/scifinder/view/scifinderExplore.jsf](http://scifinder.cas.org/scifinder/view/scifinderExplore.jsf)

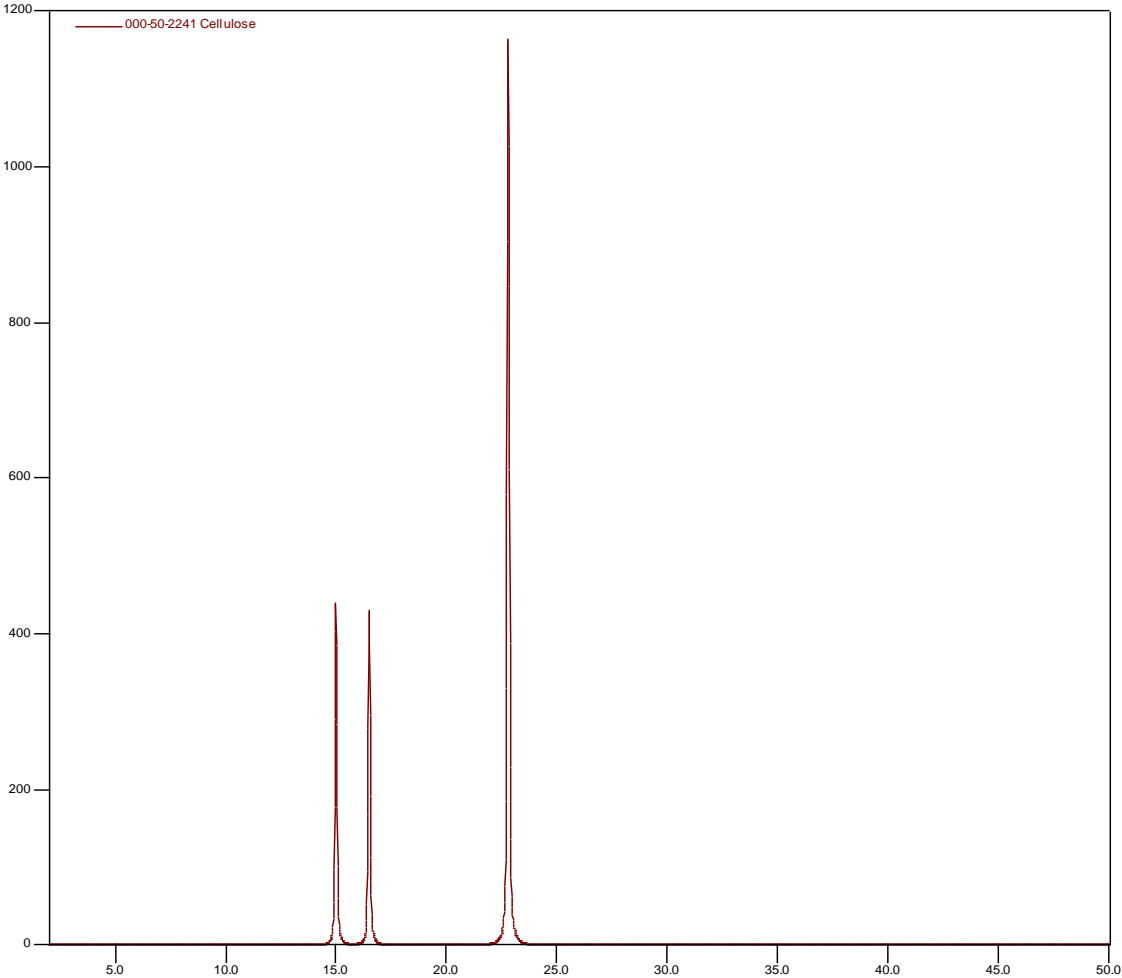
**Figura D2.** Espectro IR teórico del sulfato de amonio.



Fuente: consultado en la base de datos NIST en la página web el día 22 de enero del 2015

<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7783202&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=1#IR-SPEC>

**Figura D3.** Indexado de la celulosa



Fuente: Ref [Join Comitite on Powder Difrraction Standards JCPDS archivo N° 50-2241]

## ANEXO E: DIFRACTOGRAMA SIN TRATAMIENTO DE LINEA BASE

Figura E1. Difractograma de la estopa limpia sin tratamiento de línea base.

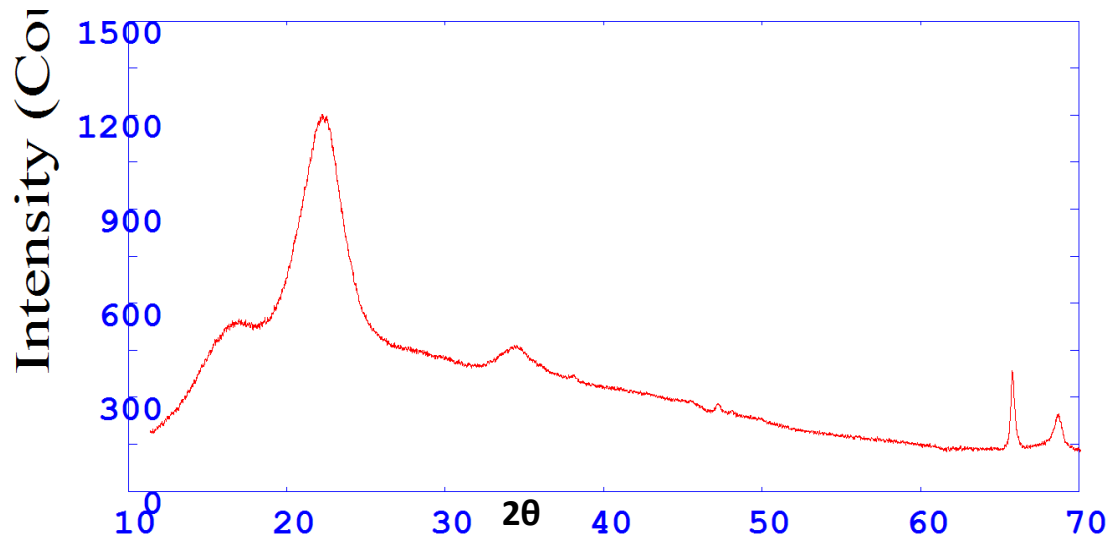
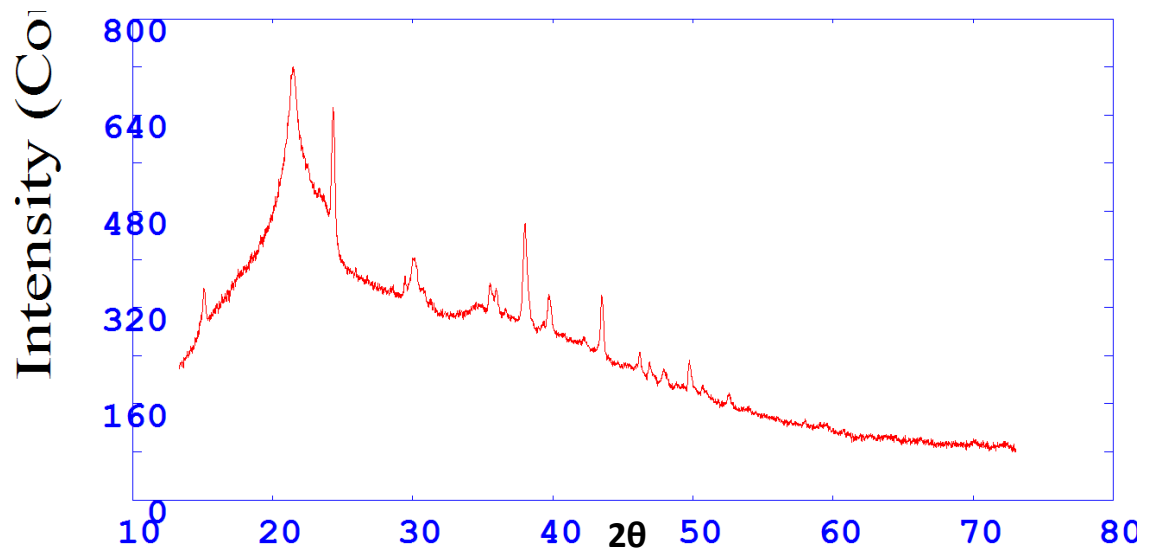
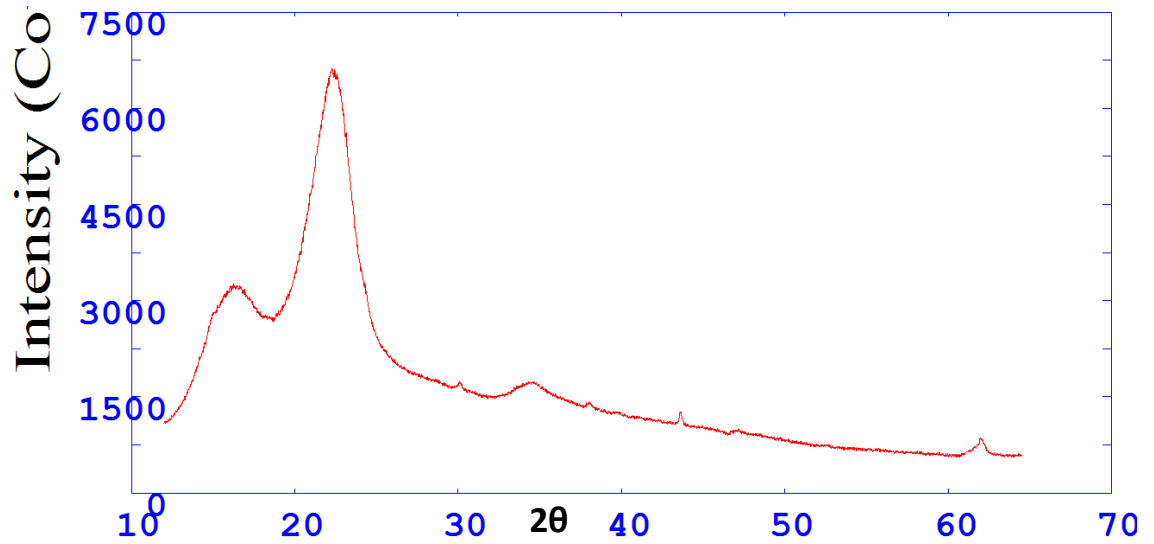


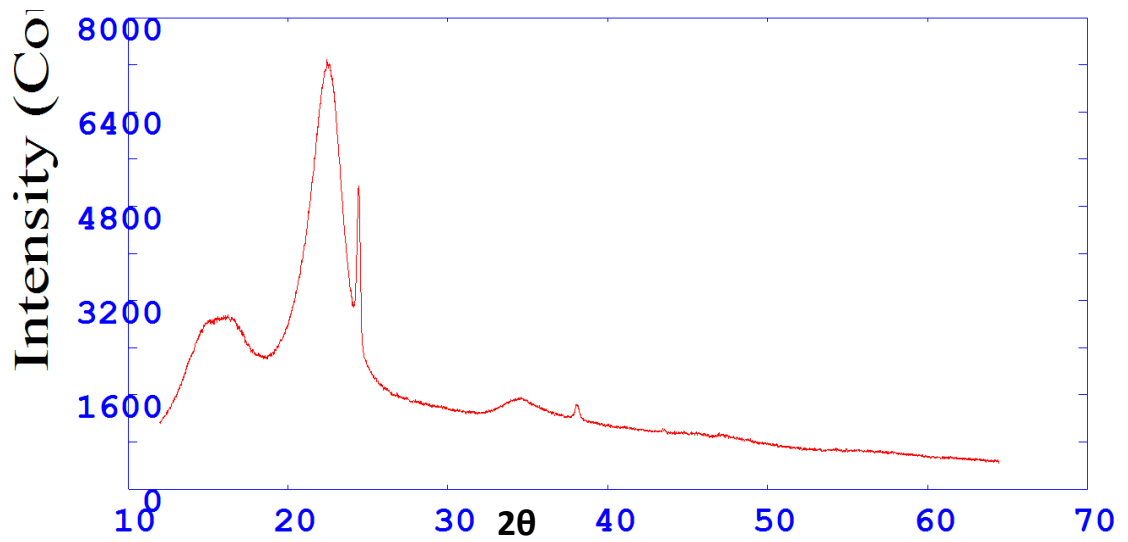
Figura E2. Difractograma del bagazo limpio sin tratamiento de línea base



**Figura E3.** Difractograma de la celulosa blanqueada del Experimento 2 sin tratamiento de línea base.



**Figura E4.** Difractograma de la celulosa blanqueada del Experimento 8 sin tratamiento de línea base.



**Figura E5.** Difractograma de la celulosa no blanqueada del Experimento 16 sin tratamiento de línea base.

