

Fecha de presentación del Informe: Día Mes Año

1. Datos generales del Proyecto

Código del proyecto: 71076					
Título del proyecto: Obtención de derivados fenólicos con propiedades antioxidantes vía conversión térmica de los residuos de <i>Saccharum officinarum</i>					
Facultad o Instituto Académico: Ciencias Naturales y Exactas					
Departamento o Escuela: Química					
Grupo (s) de investigación: Laboratorio "Química de las fracciones pesadas", Grupo de Investigaciones en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas(GI-CAT), Grupo de Investigación en Productos Naturales y Alimentos (GIPNA), Grupo de Investigación en Contaminación Ambiental por Metales y Plaguicidas					
Entidades: Universidad del Valle					
Palabras claves: pirólisis, <i>Saccharum officinarum</i> , fenoles totales, propiedades antioxidantes, biopolímeros, retención por membranas líquidas					
Investigadores ¹	Nombre		Tiempo asignado, h/sem		Tiempo dedicado
Investigador Principal	Natalia Afanasjeva		10		18h
Coinvestigadores	Manuel Salvador Palencia Luna		5		6
	Hipolito Isaza		5		0.5
Otros participantes					
RECURSO HUMANO VINCULADO AL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN					
Nombre	Cargo	Código	Identificación	Telefono	Correo
Luis Carlos Castillo	Monitor de investigación, Est. de TG graduado	Est. Química, cod. 1134386	cc.1088593865	3122069298	luis.castillo.araujo@correounivalle.edu.co
Robinson Aristizabal *	Monitor de investigación	Est. Ing de Materiales	cc.1144183005	3057450536	robinson.aristizabal@correounivalle.edu.co
Juan Manuel Pantoja**	Monitor de investigación	Est. Ing de Materiales cód.1428789	cc.1114734763	3156974270	pantoja.juan@correounivalle.edu.co
Christian Felipe Jimenez	Est. De TG sustentado	Est. Química, cód.1122157	cc.1144058041	3177620855	christian.jimenez@correounivalle.edu.co
Katherine Mina	Est. de TG2	Est. Química, cód. 1324777	cc. 112483895	3162962759	katherine.mina@correounivalle.edu.co
Erika **Romero	Est. de TG 2 abandonado.	Est. Química, cód.	cc.	3173573582	erika.romero@correounivalle.edu.co
Johan Viveros	TG sustentado	Est. Química	cc.1144075793	3157107223	johan.viveros@correounivalle.edu.co
Juan	Monitor de	Est. Ing. de	cc 1144086719	3185238566	juan.sebastian.chaves@correounivalle.edu.co

Sebastian Chaves Salazar	investigación	Materiales			edu.co
Carlos Andres Arevalo Cortes	Est. sustentado TG2	Est. quimica	cc 1144170160	3186551302	Carlos.arevalo@correounivalle.edu.co
Juan Camilo Sinisterra Ruza	Asistente de investigación	Est. de maestria en Química, asistente de investigación	cc.1143852488	3005158197	juan.sinisterra@correounivalle.edu.co

*Fue retirado a partir de 12 de diciembre de 2017

** Se retiro para realizar su trabajo de grado en la escuela de materiales a partir de 06 de Abril de 2018

2. Resumen ejecutivo: En la actualidad, existe creciente interés en desarrollar métodos para la transformación de los residuos forestales y agrícolas en la producción de biocombustibles, compuestos bioquímicos y otros bio-derivados. La pirólisis de la biomasa es un método prometedor para la producción simultánea de bio-coque, bio-crudo y productos gaseosos. La pirólisis lenta se realizó con varios tipos de biomasa de bagazo de caña de azúcar (Valle del Cauca 1 y 2, Santander 1 y 2, Cauca) en un reactor tipo batch con un volumen interno de 950mL en el intervalo de temperaturas de 210-395°C con una velocidad de calentamiento 5-15°C/min. Las propiedades térmicas de los cinco tipos de bagazo de caña colombiana (BCA) se determinaron por TGA, DTGA y DSC. La extracción de fase sólida de *Saccharum officinarum* inicial dio 44,54% para la muestra de BCA del Valle 2. Las muestras de bio-crudo y bio-gas obtenidos en el proceso de pirólisis fueron analizadas por UV-Vis, IR-ATR y GC-MS. Los principales compuestos fenólicos en el bio-oil fueron 4-metilfenol, p-etilfenol, otros. Se evaluó el contenido de fenoles totales por el método de Folin-Ciocalteu encontrando valores para los bio-oil de pirólisis entre 2.86 y 11.02 mg EAG/g bagazo de caña y para los extractos acuosos de BCA seco sin pirolizar ~1,75 and 4,53 mg EAG/g. La capacidad antioxidante de bio-oil se evaluó por dos métodos: un método químico, mediante la captación del radical libre 2,2-difenil-1-picrilhidracilo (DPPH) y un método electroquímico. La capacidad antioxidante promedio para los bio-oil mostró resultados de FRS₅₀ desde 522 µg/mL hasta 1763 µg/mL. Todos los bio-crudos de la pirólisis presentaron un contenido fenólico alto y mucho mayor que los extractos de BCA sin pirolizar y una buena capacidad antioxidante convirtiéndolos en una fuente prometedora para la obtención de compuestos antioxidantes de usos variados en las industrias de alimentos, farmacéutica y cosmética. Además, se realizó la retención y separación de los compuestos fenólicos presentes en el bio-oil hasta 90-99% mediante fase líquida RFLP en condiciones neutras de operación y fuerza iónica media. Se hizo la obtención de las muestras de biopolímeros tipo fenol-formaldehído. Se realizó la síntesis de material polimérico poroso CELURETAM a partir de precursores obtenidos de subproductos pirolíticos de *Saccharum officinarum*. Se realizó la modificación química de las propiedades de degradación de muestras de celulosa con la fracción condensable del bio-gas de pirólisis.

Abstract. Pyrolysis under low temperature (<390°C) was used to obtain phenolic compounds from sugar cane wastes (bagasse). Total phenolic composition in the bio-oil was determined by Folin-Ciocalteu assay. Mean values of 2.86 y 11.02 mg EAG/g bagasse and 1,75 and 4,26 mg EAG/g extract of bagasse were obtained. GC-EM analysis of the obtained bio-oil gave mostly 4-ethyl-2-methoxyphenol; 4-ethyl-2-methoxyphenol isomers and 3-propylphenol. Antioxidant capacity was measured using two methods: chemical or 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) free radical capture with results as 522-1763 µg/mL for bio-oil and 595 µg/mL for bagasse water extract; and by electrochemical method. The results reveal the antioxidant activity in good. Bio-oil showed a high phenolic content and a good antioxidant capacity, that is a potential source for obtaining antioxidants that could be used in polymer, cosmetic and pharmaceutical industries. Retention and additional separation of phenolic compounds in bio-oil was completed to 90-99% by means of RLFP in liquid phase under neutral operation and medium ionic force. Also a porous polymeric material was obtained (CERUTETAM) from precursors obtained in the pyrolysis process. Additionally chemical modification was done to improve degradation properties on cellulose probes by means of reaction with condensable bio-gas.

Síntesis del proyecto:

- 3. Tema general:** El uso de la técnica de conversión térmica de los residuos agroindustriales para la producción de bio-productos con valor agregado.

3.1 Objetivos: general y específicos

Objetivo general: Evaluar fisicoquímicamente a escala de laboratorio la conversión del bio-oil de la pirólisis de un bagazo de caña (*Saccharum officinarum*) en compuestos fenólicos y determinar su capacidad antioxidante.

Objetivos específicos:

- Realizar el montaje de un sistema experimental para el estudio de la pirólisis de bagazo de caña acoplado a un cromatógrafo de gases con detectores de llama FID y de conductividad CTD para los compuestos polares.
- Hacer la evaluación físico-química de las muestras del bagazo de *Saccharum officinarum* y del bio-oil obtenido en la pirólisis de la misma (análisis próximo, contenido de cenizas, análisis elemental, acidez).
- Caracterizar e identificar, por medio de técnicas de análisis elemental, IR-FT, cromatografía HPLC acoplada a EM, espectroscopia UV-vis o/y de fluorescencia, los compuestos y grupos funcionales presentes en el bio-oil de la pirólisis del bagazo de caña.
- Realizar la evaluación de la capacidad antioxidante de los compuestos fenólicos de la fracción líquida obtenida en la pirólisis de los residuos sólidos de biomasa.
- Realizar el montaje de un equipo a nivel de laboratorio para la obtención de resinas fenólicas por la reacción de poli-condensación de la fracción líquida de pirólisis de bagazo de caña con el reactivo formaldehído en medio alcalino. *
- Realizar la síntesis y evaluación preliminar de resinas fenol-formaldehído a partir de bio-oil crudo de la pirólisis del bagazo de caña (contenido de materiales no-volátiles, densidad, viscosidad, acidez, tiempo de gelación, análisis de grupos funcionales por IR-FT, análisis elemental, adhesividad, estabilidad térmica, química e impermeabilidad).*

Nota. Los objetivos (general y específico) experimentales se ampliaron. Al inicio se planteó trabajar con un solo tipo de bagazo de caña del Valle de Cauca y al final se trabajó con cinco tipos: dos del departamento del Valle de Cauca (Valle 1 y Valle 2), dos de Santander (Santander 1 del Río Suárez y Santander 2 del río González) y uno del departamento de Cauca. Además, se inició la pirólisis con la biomasa de la palma africana y se realizaron los otros objetivos complementarios no planteados al inicio:

- Realizar retención, separación y extracción de compuestos fenólicos a partir de bio-oil de bagazo de caña mediante retención en fase líquida asistida por polímeros (método RFLP).
- Realizar la extracción en fase sólida de las muestras de bagazo de caña de azúcar y analizar la capacidad antioxidante.
- Realizar la obtención de láminas porosas de CELURETAM por la modificación de celulosa (algodón) a partir de la fracción gaseosa condensable del proceso de pirólisis del bagazo de caña.

*- el último objetivo específico fue reformulado por la crisis financiera de la empresa de la Dra. Nora Millán que impidieron la llegada de los materiales y reactivos durante la mayor parte del proyecto; la VDI y VRI están informados y se complementó el objetivo con la obtención de las resinas CELURETAM.

3. Metodología

4.1 Preparación de las muestras y caracterización de biomasa de bagazo. Se hizo la recolección, preparación, secado y molienda con tamizado y caracterización físico-química de las muestras de bagazo de caña residual (BCA) de acuerdo con las recomendaciones publicadas en la literatura. La humedad se determinó por ASTM E871-82(2006c). Se calculó el poder calorífico superior para una muestra de bagazo usando una bomba calorimétrica marca Bicasa, el procedimiento se presenta en la norma ASTM D5865. Se usó una muestra de 0.3-0.5 g de bagazo, presurizando con oxígeno a 30 atm. El análisis próximo se hizo mediante la técnica termogravimétrica (TGA), usando para ello una balanza

ATG 2050 de la marca TA Instruments. El método utilizado corresponde a la norma ASTM D7582. Se utilizó una muestra de 15-20 mg de bagazo, en atmósfera de nitrógeno (50 ml/min) (siguiendo el protocolo del equipo). Para las mediciones de propiedades térmicas se usó el analizador termogravimétrico TA Instruments, modelo Q50 y análisis por calorimetría diferencial (DSC). Cada muestra (0,5-2 mg) se depositó en un porta-muestras de material Pt. Se estableció un flujo de 50ml/min de nitrógeno como gas de purga, y el calentamiento de la muestra se programó entre 25 y 600 °C, con una velocidad de calentamiento de 20°C/min.

El cálculo del análisis último de BCA se realizó utilizando la correlación de Parikh, Channiwala et al., en la cual se pudo calcular la cantidad de C, H y O (%p) para diferentes biomásas lignocelulósicas. Se determinó la densidad aparente de la muestra para los dos tamaños de partículas empleados en las pruebas. El tamaño de las partículas de las muestras de bagazo fue tomado basándose en las recomendaciones de la literatura de ~ 0.3 - 0.5 mm, las cuales fueron tratadas y secadas previamente. Se realizó la caracterización físico-química típica del bagazo de caña (análisis de cenizas, poder calorífico* y análisis elemental de muestras secas de la materia prima).

4.2 Pirolisis. Se realizó el montaje y pruebas preliminares de funcionamiento (revisión de las fugas, reproducibilidad de los resultados) de un sistema de experimentos de conversión térmica. El sistema de reacción consta de un reactor batch de acero inoxidable con termocupla, una termoresistencia y tres válvulas de diseño propio (una de seguridad, otra de purga y una tercera para la recolección de producto) con una capacidad de 900 mL, acoplado a un cromatógrafo de gases Shimadzu, sistema ya probado en un proyecto anterior de pirólisis de asfaltenos para Ecopetrol-Colciencias realizados en el Laboratorio de investigación de Química de fracciones pesadas, lo cual permite obtener los tres tipos de productos: gaseoso, líquido y sólido. Las condiciones del proceso se ajustaron a un proceso de pirólisis lento. Esto es, temperaturas entre 210-395 °C (siempre menor de 520°C), velocidad de calentamiento de 5,10 y 15 °C/min, tiempo de reacción entre 30 y 40 minutos. Se utilizó N₂ como atmosfera inerte de la empresa Cryogas.

4.3 Caracterización del bio-oil. El efluente líquido obtenido después de la pirólisis está compuesto por lo general de dos fases inmiscibles, una corresponde a agua producida durante la reacción, y la otra fase se denomina bio-oil o bio-crudo y corresponde a la fase inmiscible con el agua. El bio-oil se separa mediante centrifugación del residuo de pirólisis a 3000 rpm durante 40 min usando una centrifuga (modelo Universal 320 R) y con una jeringa. Posteriormente se tomó una pequeña cantidad del bio-oil, así recuperado, y se realizó una medición de poder calorífico superior siguiendo el protocolo mencionado en la caracterización. Se midió el pH de las muestras empleando el equipo de pH-conductímetro del laboratorio de QFP usando un picnómetro de 2 ml. Las fracciones polares de bio-oil obtenidas, se analizaron por cromatografía GC/MS del laboratorio LAI*usando columna HP5 con el fin de identificar la presencia de los principales compuestos en cada fracción obtenida. Condiciones operacionales del método usado: temperatura del horno 50°C por 2 min, rampa de 5°C/min hasta 290°C durante 2 min (tiempo total 52 min), inyector 270°C, flujo gas transportador helio: 0,8-0.9 ml/min, modo split 100:2, y detector a 270°C. Los productos gaseosos y líquidos fueron analizados por medio de las técnicas de cromatografía de gases, análisis elemental, cromatografía HPLC-MS, espectroscopia IR-FT, UV-vis, RMN protónica y ¹³C.

**4.4. Extracción en fase sólida de las muestras secas de bagazo de caña de azúcar (BCA).
Determinación del contenido fenólico total por el ensayo de Folin-Ciocalteu.**

Esta técnica se basa en la retención selectiva de analitos por el absorbente (fase estacionaria) y su posterior elución con un disolvente apropiado. El éxito de un procedimiento EFS depende fundamentalmente del tipo de absorbente, que podría ser de diferentes materiales con diferentes mecanismos de separación, en este estudio se utilizó un cartucho con silica modificada con grupos octadecilo como absorbente (LiChrolut RP-18), el cual puede utilizarse para la extracción de sustancias orgánicas polares o apolares dependiendo del solvente utilizado. Se utilizó un cartucho tipo jeringa LiChrolut RP-18 (500 mg. 3 mL) obtenido de Merck. Se cargó aproximadamente 0.5 g de cada muestra de bagazo empaquetado adecuadamente en el cartucho. La extracción polar se realizó eluyendo 30 mL

de acetona: agua (70:30) con ayuda de jeringas de 50 mL, esto con el fin de generar presión, y así garantizar un goteo continuo en la extracción. Una vez terminada esta elución y pasado un tiempo de 5 minutos, se realizó la extracción apolar con 30 mL de hexano: acetona (1:1) aplicando el mismo procedimiento. Después de esto, los extractos polares se rotaevaporaron en un equipo IKA RV10 Control 20-280 rpm, las condiciones de evaporación se ajustaron con el fin de eliminar la acetona así: temperatura de baño 60 °C, presión 554 mbar y a 100 rpm. Luego cada extracto se enrasó a 10 mL con agua destilada. Se tomó una alícuota de 2 mL de cada extracto acuoso en un vidrio reloj previamente pesado, se evaporó el agua en un horno a 105 °C y los sólidos totales se calcularon por diferencia de peso. Las fracciones apolares se rotaevaporaron hasta sequedad para calcular los sólidos totales, luego se disolvieron en 2 mL de solución hexano: acetona (1:1).

4.4.1 El contenido fenólico total tanto de las muestras de bio-crudo como de los extractos acuosos con acetona: agua (70:30) de muestras de bagazo de caña y de bio-char, se determinaron usando el método de Folin-Ciocalteu, con algunas modificaciones. Se utilizó ácido gálico (AG) como compuesto estándar, con el cual se realizó la curva de calibración en un rango de concentración de 2-20 ppm para hacer la cuantificación. Las muestras o AG se diluyeron apropiadamente en agua destilada, la solución de lectura se preparó con 1 mL de cada dilución anterior, 0.8 mL del reactivo de Folin-Ciocalteu y 0.2 mL de Na₂CO₃ 20% aforados a 10 mL con agua destilada. Se dejaron en reposo y en oscuridad por 90 minutos, y finalmente se midieron sus absorbancias en un espectrofotómetro UV-Vis Jasco V-730 a 621 nm, frente a un blanco preparado de la misma manera. Los resultados se presentaron como valores medios de tres replicas, expresados como mg equivalentes de ácido gálico (EAG)/ g de bagazo o extracto.

El ensayo de Folin-Ciocalteu es un método muy utilizado para determinar rápidamente el contenido de compuestos fenólicos en diferentes muestras. El reactivo de Folin-Ciocalteu es una mezcla de fosfomolibdato y fosfotungstato, el cual en estado oxidado (W⁺⁶, Mo⁺⁶) presenta una coloración amarilla, el método consiste en la capacidad de los grupos fenólicos para reducir este complejo (W⁺⁵, Mo⁺⁵) causando un cambio de coloración a azul, la intensidad de esta coloración se mide espectrofotométricamente a una longitud de onda de máxima absorción.

4.5 La capacidad antioxidante (Captación de radicales libres DPPH) de las muestras de bio-oil y los extractos acuosos de las muestras de bagazo, se determinó según el procedimiento conocido. Los extractos acuosos de bio-char no se tuvieron en cuenta en este análisis por su bajo contenido de fenoles totales. Se añadieron 100 µL de concentraciones diferentes de bio-oil o extracto acuoso de bagazo de caña (2500-2.44 ppm) a 100 µL de una solución de DPPH 130 µg/mL en una microplaca estándar de 96 pocillos. Se utilizó quercetina como compuesto de referencia a las mismas concentraciones que las muestras. La mezcla de las microplacas se dejó reaccionar en la oscuridad por 60 minutos. Después de esto, se registró la absorbancia a 520 nm usando un espectrofotómetro UV-Vis con lector de microplacas contra un blanco que contiene solo DPPH en metanol. Todas las pruebas se realizaron por triplicado.

La capacidad de las muestras de bio-crudo y los extractos acuosos para capturar los radicales DPPH se evaluó calculando el porcentaje de actividad de eliminación de radicales (%FRS).

$$\%FRS = \left(1 - \frac{A_s}{A_b}\right) * 100$$

Donde A_b es la absorbancia del blanco y A_s es la absorbancia del radical DPPH en las muestras. Los resultados se expresaron en función de la concentración necesaria para eliminar el 50% de los radicales DPPH (FRS₅₀), por medio de un análisis de regresión usando el programa estadístico GraphPad Prims. Entre los ensayos que miden la capacidad de eliminación de radicales, el uso del radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo (DPPH) es uno de los métodos más frecuentemente utilizados y la capacidad de secuestrar el radical libre DPPH, se puede expresar como una medida de la actividad antioxidante. Durante este ensayo el radical DPPH que es un cromóforo de color púrpura, con una absorbancia máxima entre 515-520 nm, es reducido (estabilizado) mediante compuestos antioxidantes (reductores) a la correspondiente hidracina de color amarillo, causando una disminución en la absorbancia a medida que disminuye la concentración del radical DPPH.

También se obtuvieron las curvas redox de las soluciones de bio-oil del Valle por el método electroquímico y se calculó el índice electroquímico. Los resultados están publicados en el artículo de Journal of Physics (anexo 1).

4.6 Reacción de policondensación de la fracción de bio-oil del proceso de pirólisis del bagazo de caña con formaldehído en medio alcalino. En la etapa posterior a la pirólisis se realizó el montaje de un equipo a nivel de laboratorio para la síntesis de bio-resinas por la reacción de policondensación de la fracción líquida obtenida previamente, en un reactor con la capacidad de 500 mL, conectado a un condensador con reflujo para retirar el vapor de agua con la ayuda de una bomba de vacío. El reactor contiene un agitador de para asegurar la agitación homogénea. Los factores claves son la proporción entre cantidad de fenoles y formaldehído, entre 1:1–1:3 (o medio con un exceso de formaldehído), la temperatura de la reacción alrededor de 120°C, y en presencia del catalizador alcalino (solución 0.2M de KOH acuosa), con un pH=8.9. La reacción de policondensación fue exotérmica y se realizó con enfriamiento constante (anexo 1).

4.7 Retención de los compuestos fenólicos presentes en el bio-oil mediante fase líquida (RFLP)

4.6.1 Síntesis del monómero VBNMDG. Se utilizó cloruro de vinilbencil (VbCl) y NMDG para la síntesis del monómero 4-vinilbencil-N-metil-D-glucamina, utilizando persulfato de amonio como iniciador de polimerización vía radicales libres, una mezcla de agua destilada y dioxano fue usada como solvente, el monómero obtenido fue caracterizado mediante FTIR y RMN ¹H.

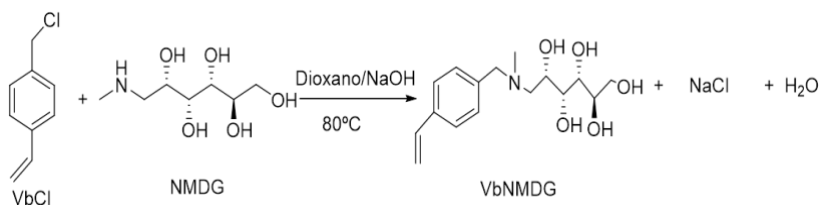


Figura 1. Reacción de síntesis del monómero

4.7.2 Polimerización del P(VBNMDG). El iniciador utilizado para la polimerización fue el persulfato de amonio, en cantidad 2% molar con respecto a la cantidad de VBNMDG, se utilizó una atmósfera inerte de N₂ con el fin de desactivar el tertbutilcatecol el cual es un inhibidor de polimerización.

Preparación de soluciones modelo de polifenoles. Las soluciones modelo se prepararon por extracción sólido-líquido en fase acuosa tomando 10 g de la muestra de bagazo de caña de azúcar previamente seca, triturada y tamizada, esta cantidad fue sometida a extracción con solventes utilizando agua destilada (80 mL) como extractante para la obtención del extracto polar que se utilizó en los experimentos de RFLP, finalmente se caracterizó la solución modelo utilizando espectroscopia UV y espectrometría CG-EM.

4.7.3 Retención de los compuestos fenólicos presentes en el bio-oil mediante RFLP Los experimentos de RFLP se realizaron a diferentes pH (5, 7 y 9) y diferentes concentraciones de NaCl para variación de la fuerza iónica (0 mmol/L, 50mmol/L y 100 mmol/L), se puso en contacto la solución del polímero (1000 ppm) con la solución modelo de polifenoles con el fin de evaluar las características de mayor retención para usarlas con el bio-oil, obteniéndose como resultado una mayor retención a pH neutro y a fuerza iónica baja, la cuantificación de los permeados, retenidos y sus respectivos duplicados fue llevada a cabo mediante el método directo usando ácido gálico como patrón en una curva de calibración y espectrofotometría UV/VIS para medir la absorbancia a 270 nm (longitud de onda característica de los compuestos fenólicos)

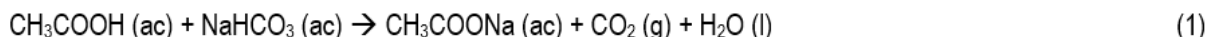
La pirólisis de la biomasa se llevó a cabo en el mismo reactor a una temperatura máxima de 350°C, presión inicial de 50 psi y una presión final de 350 psi, obteniéndose un rendimiento en la obtención de

bio-oil del 22,2%. La muestra de bio-oil fue caracterizada utilizando CG-EM y fue sometida a RFLP en las condiciones previamente definidas con los experimentos para la extracción de los compuestos fenólicos identificados en ella. El bio-oil obtenido como producto de la pirólisis, con un volumen aproximado de 2 mL, fue filtrado y diluido completando con agua a 100 mL, posteriormente se realizó una dilución adicional para cuantificar por UV, tomando 1 mL del bio-oil diluido y completando con agua a 25 mL. La retención de los compuestos en el bio-oil se realizó utilizando las condiciones óptimas de retención previamente establecidas con los experimentos, se dejó interaccionar durante 4 horas 15 mL de bio-oil diluido con 15 mL de solución del P(VbNMDG) y 20 mL de NaCl 500 mmol/L, posterior a la interacción se realizó el proceso de ultrafiltración, recogiendo tres permeados de 10 mL y un retenido final de 20 mL, este proceso se realizó por triplicado para el bio-oil.

4.8 Obtención de materiales poliméricos a partir de precursores obtenidos a partir de subproductos pirolíticos de bagazo de caña.

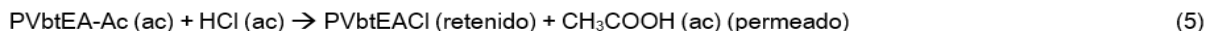
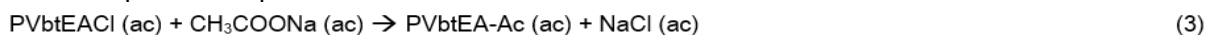
A partir de resultados preliminares, se estableció que los precursores obtenidos mediante la pirólisis del bagazo de caña, consisten en una mezcla de diferentes sustancias con un contenido mayoritariamente de ácido acético, seguido de diversos polifenoles en una menor proporción. Por consiguiente, el proceso a seguir constó de las siguientes etapas: 1) Recuperación de ácido acético. El ácido acético se extrajo mediante retención en fase líquida asistida por polímeros empleando una unidad de ultrafiltración. Esta técnica tiene la ventaja de no requerir calentamiento, la corriente de permeado no resulta contaminada por el empleo de aditivos y puede ser implementada de manera cíclica para el incremento de la eficiencia de extracción.

Para efectuar la extracción inicialmente el ácido acético es convertido en acetato de sodio mediante su reacción con bicarbonato de sodio:



Aunque la acidez de los fenoles, respecto al fenol, varía según las características estructurales, el fenol no reacciona con el bicarbonato y en consecuencia la reacción 1 puede ser empleada como mecanismo de diferenciación química, transformando el ácido acético en el anión acetato.

Posteriormente, el ión acetato (Ac)⁻ se hace reaccionar con un polímero catiónico lineal de alto peso molecular. Inicialmente se ha seleccionado el poli-(cloruro de vinilbencil-N-trietilamonio), (PVbtEACl), como polímero de extracción. Posteriormente, el nuevo polímero, poli-(PVbtEA-Ac), se remueve de la fase líquida mediante ultrafiltración. Así, el poli-(PVbtEA-Ac) y la mezcla de polifenoles pasa a la corriente de permeado. Finalmente, el retenido es acidificado mediante la adición de HCl y el ácido acético es recolectado en la corriente de permeado. El ácido acético colectado en la corriente de permeado se concentra por rotoevaporación.



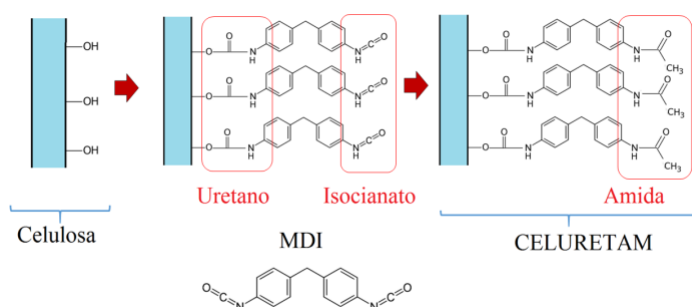
4.8.1 Simplificación de la mezcla de polifenoles.

La mezcla de polifenoles se simplificó en función de la naturaleza de los componentes de la mezcla, debido a que la complejidad de la misma. Sin embargo, las propiedades antioxidantes de los polifenoles fueron evaluadas.

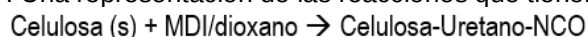
4.8.2 Síntesis de láminas porosas de celulosa-uretano CELURETAM.

CELURETAM es un término acuñado para definir una la composición estructural de las láminas porosas desarrolladas. Ellas están constituidas por un soporte celulósico laminar poroso que es modificado químicamente con metilen-difenil-diisocianato (MDI) para generar una superficie reactiva que

posteriormente es empleada para la incorporación de grupos amida mediante el empleo de ácido acético pirolítico. Un esquema químico para la obtención de la estructura del material CELURETAM es el siguiente.



. Una representación de las reacciones que tienen lugar se muestra a continuación:



4.8.3 Modificación de las propiedades de la celulosa (algodón) a partir de la fracción gaseosa condensable del proceso de pirolisis del bagazo de caña.

Este estudio de mejoramiento de durabilidad de celulosa se centró en la utilización de 3 tipos de bio-crudos obtenidos a partir de la pirolisis del bagazo de caña bajo tres diferentes condiciones de temperatura, con los cuales, se modificó superficialmente fibras e hilos de celulosa químicamente activos.

Obtención fracción gaseosa condensable pirolítica. La fracción gaseosa obtenida por proceso de pirólisis fue llevada a -18 °C por 24 horas. Finalmente, los gases condensados fueron disueltos en 10,0 mL de acetona, rotulados y almacenados para posterior uso. El procedimiento anterior fue repetido para dos muestras de bagazo de caña y se emplearon temperaturas de 315 y 370 °C. Las fracciones obtenidas en acetona fueron caracterizadas por FT-IR/ATR, en el equipo IR-Affinity-1. Las muestras de bagazo de caña fueron sometidas a un proceso de pirolisis a diferentes temperaturas 250 (M1), 315 (M3) y 370 (M2) °C, para la obtención de gases pirolíticos. Celulosa en presentación de fibras delgadas e hilada fue empleada para la obtención de fibras de celulosa químicamente activas con grupos isocianato a partir de la reacción con 4,4'-metilen-bis-(fenil isocianato). Las fibras de celulosa químicamente activas fueron obtenidas de la reacción de MDI con celulosa en forma de fibras delgadas e hiladas. Para ello, una solución de MDI al 10 % (p/v) fue preparada a partir de 1,0 g de MDI y N,N-dimetilformamida. Posteriormente, 1,0 g de celulosa se introdujo en la solución previamente obtenida y se dejó la celulosa en contacto con la solución por 5 días a temperatura ambiente. Seguido, se extrajeron las fibras modificadas, se lavaron con acetona y secaron a 40 °C. Finalmente, las fibras modificadas se caracterizaron por análisis termogravimétrico (TGA, TA instruments, TGA Q50) y FT-IR/ATR.

V. Resultados obtenidos

5.1. **Análisis térmico de BCA.** Las curvas de TGA-DTG de las muestras de bagazo de caña analizados se presentan en las figuras 2A-2E. Se observa un comportamiento termolítico similar para los cinco tipos de bagazo estudiados. La primera región de pérdida de masa se encuentra entre -40-130 °C y está relacionada con la pérdida de la humedad y unos compuestos volátiles. La máxima pérdida de masa se desarrolla en un rango de ~205 a 410 °C, ya que en estas regiones se descompone aproximadamente el 65-70% de la masa de la muestra. En esta región, se encuentran tres picos característicos que en los artículos publicados los relacionan con la descomposición de la hemicelulosa, celulosa y lignina. En todas las curvas de TGA de bagazo de caña se puede observar que el proceso de mayor pérdida de masa comienza aproximadamente a los 205 °C y avanza rápidamente con el aumento de la temperatura. Luego la pérdida de peso disminuye lentamente hasta la temperatura final que fue 550°C.

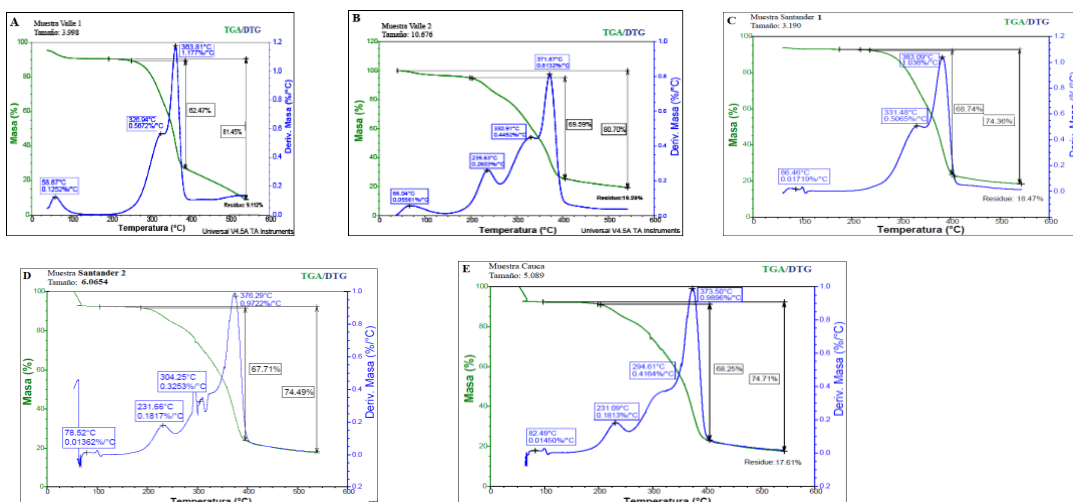


Figura 2. Análisis termogravimétrico (TGA) y diferencial (DTG) de bagazo de caña de departamento de (A) Valle 2, (B) Valle 1, (C) Santander 1, (D) Santander 2, (E) Cauca.

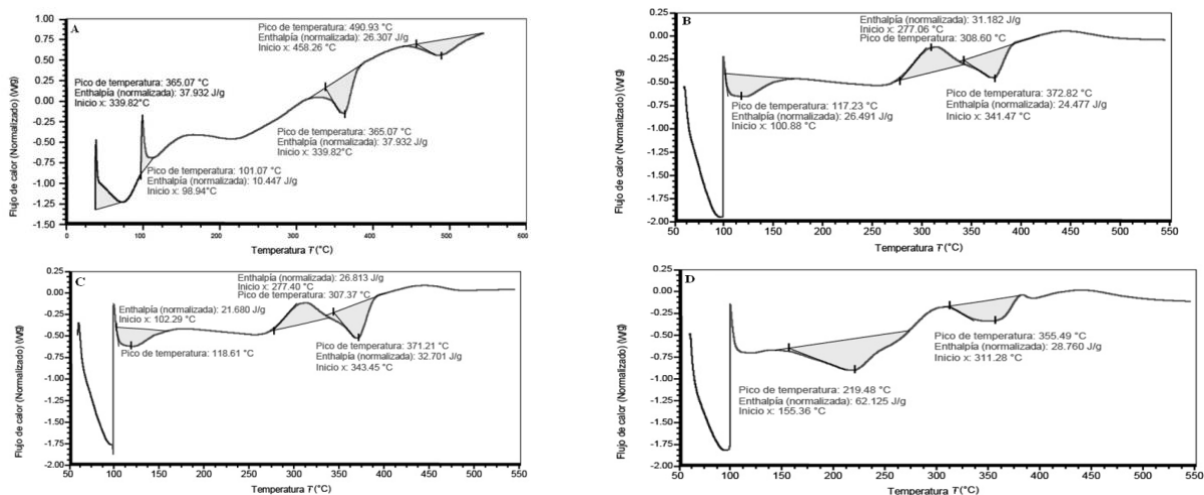


Figura 3. Análisis DSC de las muestras de bagazo de caña de azúcar del departamento de A) Cauca, B) Valle 1, C) Santander 1, y D) Santander 2.

El análisis DSC para las muestras de bagazo de caña colombianas se muestra en la figura 3A-3D. En las gráficas se observan los efectos exo-(entalpías positivas) y endotérmicos (entalpías negativas) con el orden de entalpías normalizadas de -26.307-31.182 J/g.

5.2. Resultados de pirólisis de BCA.

Se realizaron varios experimentos de pirólisis de bagazo de caña de azúcar (BCA), los experimentos se hicieron por triplicado para cada tipo de bagazo colombiano, y cada uno a una temperatura de pirólisis diferente (la primera cercana al pico de la máxima pérdida de masa en la TGA). En la tabla 1 se muestran las condiciones del proceso para cada tipo de bagazo, junto con los rendimientos de sus productos obtenidos. Se obtuvieron muestras de bio-crudos (bio-oil) correspondientes a la pirólisis de los cinco tipos de bagazo de caña de azúcar de diferentes regiones. El mayor rendimiento de bio-oil fue ~22,2-26,1% y en general, el rendimiento de bio-oil aumenta con el aumento de temperatura (excepto la muestra de Santander), la cual fue preparada y suministrada por IEQ la UIS.

Tabla 1. Rendimiento de los productos de pirólisis de varios tipos de bagazo de caña de azúcar.

Bagazo	Temperatura (°C)	Rendimiento de productos, %		
		Bio-crudo	Bio-char	Bio-gás
Valle 1	250	18.0	31.7	50.3
	315	19.8	40.1	40.1
Valle 2	250	16.1	38.1	45.8
	375	19.7	38.0	42.3
Santander 1	250	20.1	39.5	40.4
	310	18.0	38.8	43.2
Santander 2	220	20.5	30.5	49.0
	375	22.0	30.3	47.7
Cauca	250	18.0	38.1	43.9
	330	18.5	38.5	43.0

5.3. Extracción en fase sólida (EFS) de las muestras secas de bagazo de caña de azúcar.

Esta técnica se basa en la retención selectiva de analitos por el absorbente (fase estacionaria) y su posterior elución con un disolvente apropiado. Un procedimiento EFS puede utilizarse para la extracción de sustancias orgánicas polares o apolares dependiendo del solvente utilizado. Los resultados obtenidos en la extracción acuosa y apolar se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Extracción en fase sólida de las muestras de bagazo de caña de azúcar (promedios de las tres réplicas).

Tipo de bagazo	Masa de bagazo seco (g)	Sólidos totales, %(p/p)	
		Fracción acuosa	Fracción apolar
Valle 1	0.579±0.025	6.550±1.189	0.450±0.173
Valle 2	0.546±0.020	44.535±2.247	3.850±0.914
Santander 1	0.548±0.025	27.939±1.878	0.863±0.306
Cauca	0.474±0.006	13.496±1.254	2.666±0.546

Para la extracción acuosa, se obtuvo un mayor porcentaje de sólidos totales para la muestra del bagazo de caña Valle 2 con un promedio de 44.54%, seguido de los bagazos de caña de Santander 1 (27.94%), Cauca (13.50%), y por último Valle 1 (6.56%). Los sólidos totales en las fracciones apolares, son menores a los encontrados en las fracciones acuosas, para estas fracciones el porcentaje de sólidos totales disminuyó en el siguiente orden: Valle 2 (3.85%), Cauca (2.67%), Santander 1 (0.86%) y Valle 1 (0.45%), datos promediados de las tres replicas.

Se realizó el análisis fito-químico y actividad antioxidante del extracto metanólico del bagazo de caña de azúcar (*Saccharum officinarum*), se identificaron los principales terpenos y terpenoides de la misma. Los resultados están presentados en el anexo (anexo 16 - TG)

5.3.1. Caracterización fisicoquímica de muestras de extractos acuosos de BCA seca. Las fracciones no polares de bagazo de caña se analizaron mediante GC-MS, se encontraron principalmente hidrocarburos de cadena larga (alto peso molecular), entre los cuales se destacan alcanos no ramificados (n-nonadecano, n-tricosano, n-eicosano, entre otros), alcoholes grasos saturados no ramificados (1-dodecanol, 2-nonen-1-ol, tetradecanol), alquenos de 6 a 9 carbonos (1-hexadeceno), aldehídos grasos saturados (tetradecanal), ácidos grasos saturados (ácido pentadecanoico, ácido octadecanoico, ácido (9E)-9-octadecenoico, ácido eicosanoico, entre otros).

El ensayo de Folin-Ciocalteu es un método muy utilizado para determinar rápidamente el contenido de compuestos fenólicos en diferentes muestras. Se utilizó ácido gálico (AG) como compuesto estándar, con

el cual se determinó la longitud de máxima absorción y se construyó la curva de calibración, con un rango de concentración entre 0 y 20 ppm (figura 4). La longitud de máxima absorción de ácido gálico con el reactivo de Folin-Ciocalteu fue de 621 nm, difiriendo a la encontrada en la literatura que es de 760 nm. El CFT para los bio-crudos y de los extractos acuosos de las muestras de bagazo y de bio-char, se muestran en la figura 5A-5C. Los resultados se expresan como equivalentes de ácido gálico (EAG), mg EAG/g de bagazo o bio-char. Para los bio-crudos de un mismo tipo de bagazo, figura 5A, se observó que la muestra de bio-oil que fue obtenida a una mayor temperatura de pirólisis, presentó un mayor CFT que el bio-oil obtenido a la temperatura menor, lo que era de esperarse ya que, los compuestos fenólicos presentes en bio-crudos provienen principalmente de la descomposición pirolítica de la lignina, la cual presenta un rango de descomposición entre 270 y 500 °C, por ende, a mayor temperatura de pirólisis se causará una mayor descomposición de la lignina y a su vez una mayor formación de compuestos fenólicos. La contenido fenólico total de los bio-crudos para cada diferentes tipos de bagazo, disminuyó en el siguiente orden: Valle 1, Santander 1, Santander 2, Cauca y Valle 2. El mismo orden también se evidenció en el cálculo del porcentaje de fenoles totales respecto a cada muestra de bio-crudo: con Valle 1 (4.91%), Santander 1 (2.91%), Santander 2 (2.79%) Cauca (2.20%) y Valle 2 (1.97%), datos promediados teniendo en cuenta las dos temperaturas a las que se obtuvieron los bio-crudos para cada tipo de bagazo.

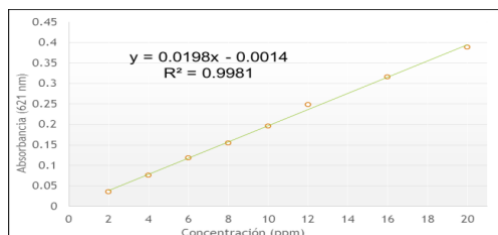


Figura 4. Curva de calibración con ácido gálico.

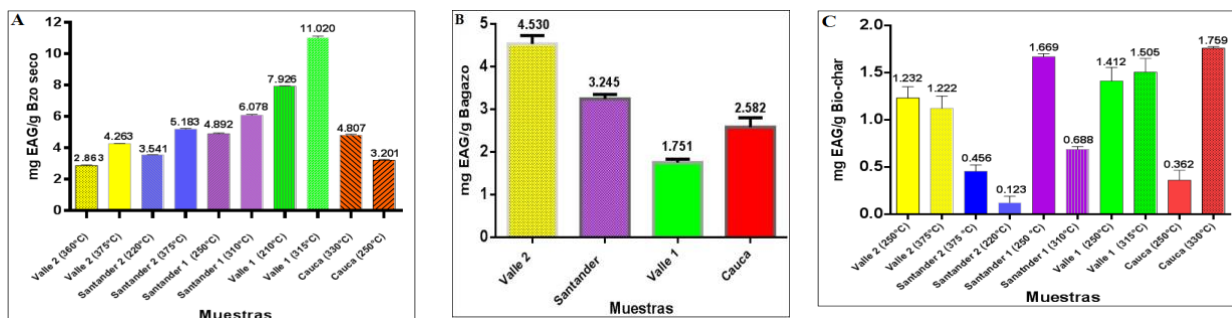


Figura 5. Contenido fenólico total de (A) bio-crudos de pirólisis; (B) extractos acuosos de BCA, y (C) extractos acuosos de bio-char (bio-coque).

En la figura 5B, se muestra el contenido de fenoles totales de los extractos acuosos de bagazo de caña en mg EAG/ g de bagazo. Comparando estos resultados con los obtenidos para los bio-crudos para cada tipo de bagazo, se observa que el orden respecto al contenido fenólico total se invirtió. Todos los bio-crudos presentaron un mayor contenido de fenoles totales que los extractos acuosos, excepto para el bagazo Valle 2, en donde los valores fueron muy similares. El mayor contenido de compuestos fenólicos en los bio-oil, se podría explicar teniendo en cuenta que al realizar el proceso de pirólisis para obtener los bio-crudos, las ligninas que son la principal fuente de compuestos fenólicos, se degradan térmicamente, causando rompimiento en sus enlaces covalentes y la formación de compuestos de menor peso molecular, como los fenoles; mientras que la extracción con solventes, se trata de la interacción del solvente con compuestos afines químicamente a este, generando una alteración de enlaces de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas entre los compuestos fenólicos y proteínas y/o polisacáridos que

se encuentran en los tejidos del bagazo de caña de azúcar, pero no hay rompimiento de enlaces covalentes y por ende no hay degradación de la biomasa.

En la figura 5C, se muestra el CFT para los extractos acuosos de bio-char, los cuales son muy inferiores a los encontrados en los extractos acuosos de cada tipo de bagazo, y mucho más pequeños respecto a los bio-crudos de bagazo de caña, debido a esto, estos extractos no se tuvieron en cuenta para realizar el ensayo de capacidad de captación de radicales DPPH.

De los resultados, se puede concluir que los bagazos de caña de azúcar analizados presentaron tanto en los bio-crudos como en los extractos acuosos un CFT relativamente alto, en mayor proporción para los bio-crudos, por lo tanto, este tipo de biomasa lignocelulósica puede ser un candidato prometedor para la extracción de fenoles naturales.

5.3.2 La capacidad antioxidante (Captación de radicales libres DPPH) de las muestras de bio-oil y los extractos acuosos de las muestras de bagazo, se determinó según el siguiente procedimiento. Los extractos acuosos de bio-char no se tuvieron en cuenta en este análisis por su bajo contenido de fenoles totales. Entre los ensayos que miden la capacidad de eliminación de radicales, el uso del radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo (DPPH) es uno de los métodos más frecuentemente utilizados y la capacidad de secuestrar el radical libre DPPH, se puede expresar como una medida de la actividad antioxidante. Durante este ensayo el radical DPPH que es un cromóforo de color púrpura, con una absorbancia máxima entre 515-520 nm, es reducido (estabilizado) mediante compuestos antioxidantes (reductores) a la correspondiente hidracina de color amarillo, causando una disminución en la absorbancia a medida que disminuye la concentración del radical DPPH. La capacidad de captación del radical DPPH de los bio-crudos y extractos acuosos de bagazo de caña de azúcar, se presentan en la figura 9A-9B. Se puede observar como el porcentaje de eliminación de radicales (%FRS) aumenta a medida que aumenta la concentración de los bio-crudos (figura 6A) y de los extractos acuosos (figura 6B), siendo este aumento más eficiente para los primeros, es decir, un comportamiento más similar al del compuesto reconocido como estándar (Quercetina). El bagazo de caña Valle 1 fue el que mejor %FRS expresó entre los cuatro bagazos, tanto en forma de bio-crudo como en forma de extracto. El %FRS de los bio-crudos y extractos acuosos fue un poco más bajo que para la quercetina, sobre todo a concentraciones por debajo de 500 µg/mL para los bio-crudos y en todo el rango de concentración para los extractos acuosos.

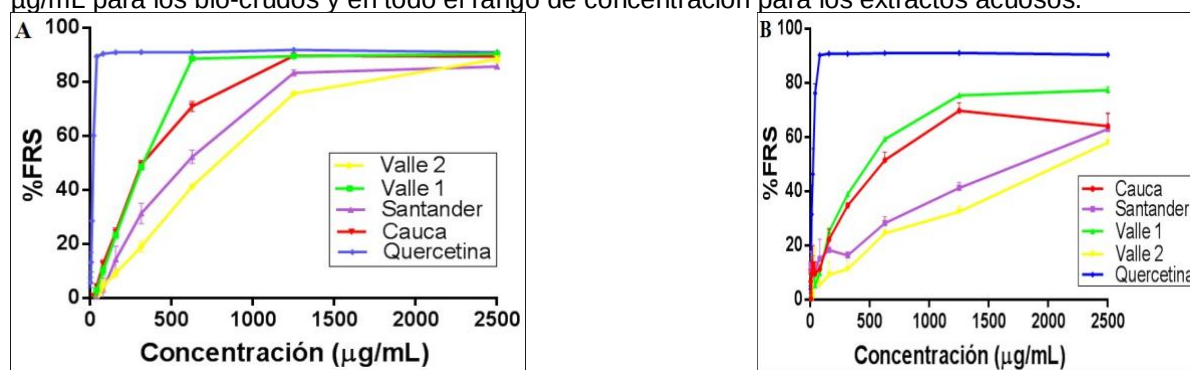


Figura 6. Captación de radicales DPPH de A) bio-crudos, B) extractos acuosos de bagazo de caña de azúcar.

Para observar mejor la eficiencia de captación de los radicales DPPH, en la tabla 3 se presentan las concentraciones de los bio-crudos y extractos acuosos necesarias para la eliminación del 50% de los radicales DPPH (FRS₅₀). Un valor de FRS₅₀ más bajo indica una capacidad de captación del radical DPPH más fuerte. Resultados fueron obtenidos por extrapolación de las curvas de la figura 6, realizando un análisis exponencial.

Tabla 3. Capacidad de captación de radicales DPPH* de los bio-crudos y extractos acuosos.

Muestra	FRS ₅₀ (µg/mL) ± SD ^a	
	Bio-crudos	Extractos acuosos
Valle 1	295.97±2.21	522.71±43.33

Valle 2	743.02±20.24	1549.01±31.87
Santander	511.70±34.75	1763.98±84.25
Cauca	335.34±19.46	609.69±40.59
Quercetina	15.04±2.13	21.44±3.02

^a desviación estándar

El orden de capacidad de captación del radical DPPH por parte de los bio-crudos fue muy similar al encontrado en el orden de contenido de CFT, con excepción del bio-crudo del departamento de Cauca que presento un %FRS₅₀ mayor que el bio-crudo Santander, a pesar de presentar un CFT menor. Esta observación, puede indicar que hay una relación directa entre la composición fenólica (CFT) y su capacidad de captación de los radicales DPPH. Estas observaciones ponen de manifiesto que la capacidad de eliminación de los radicales DPPH mostrada por los bio-crudos y extractos acuosos, en gran parte se debe a la presencia de sus componentes fenólicos.

Debido a la buena capacidad de inhibición de radicales DPPH, el bio-crudo de bagazo de caña se puede utilizar como fuente de compuestos con propiedades antioxidantes, como una alternativa a los conservantes sintéticos y antioxidantes comúnmente utilizados por las industrias alimentarias para preservar los alimentos y aumentar su vida útil, también puede tener aplicaciones en el desarrollo de fármacos relacionados al estrés oxidativo y a la peroxidación lipídica. La piel es rica en lípidos que son sensibles a los procesos oxidativos, por lo que bio-crudos de bagazo de caña de azúcar con mayor actividad inhibidora de radicales DPPH podrían utilizarse para la formulación de diversos productos para el cuidado de la piel, antienvjecimiento y antiarrugas en la industria cosmética. Se ha demostrado que ciertos antioxidantes sintéticos, incluidos los antioxidantes fenólicos y los tocoferoles, experimentan pérdida de actividad a altas concentraciones y se vuelven pro-oxidativos o reactivos (Jadhav et al., 1996). La adición directa de compuestos antioxidantes a los productos alimenticios en dosis más altas da como resultado su rápido agotamiento a largo plazo. Una solución económica podría ser el uso de bio-crudos de bagazo de caña como aditivo para el desarrollo de materiales de embalaje de polímeros, que puedan suministrar compuestos antioxidantes de forma controlada a lo largo de la vida útil del producto.

5.3.3 Caracterización fisicoquímica de muestras iniciales, productos gaseosos y líquidos de la pirólisis de bagazo de caña

5.3.3.1. Caracterización de bio-crudo (bio-oil). Se obtuvo un líquido de color marrón oscuro que fluye libremente a temperatura ambiente. Se determinó el contenido de agua por el método de Dean-Stark, usando un condensador de reflujo y tolueno como solvente no miscible con el agua, el cual estuvo entre 28 y 38%; este valor de humedad es superior a otros análisis realizados a bio-crudos de bagazo de caña que estuvieron entre 13.8 y 15%, variaciones que se deben a la humedad inicial del bagazo y a las condiciones de pirólisis. Cabe resaltar que, tanto para la caracterización química, como para los análisis de fenoles totales, se usó el bio-crudo sin ningún tratamiento previo, es decir, tal cual como se obtiene del condensador del reactor, para el ensayo de capacidad de captación de radicales DPPH se eliminó el agua por medio de evaporación controlada.

El contenido de C, H, N, S y O es obtenido por análisis elemental, así como la fórmula empírica de las muestras de bio-crudo se presentan en la tabla 4. Debido a que la composición de estos elementos en los bio-crudos de un mismo tipo de bagazo, pero obtenidos a una temperatura diferente fue muy similar, solo se presenta la respectiva composición del bio-crudo obtenido a la temperatura más alta.

Tabla 4. Análisis elemental y fórmula empírica de los bio-crudos de pirólisis.

Bio-crudo	Análisis elemental, %					Fórmula empírica
	C	H	N	S	O	
Valle 1 (315 °C)	4.965	8.674	1.181	0.104	85.075	CH _{20.81} O _{12.86} N _{0.24} S _{0.008}
Valle 2 (375 °C)	6.407	8.383	0.133	0	85.077	CH _{15.59} O _{9.97} N _{0.17}
Santander 1 (310 °C)	6.149	7.358	0.217	0.683	85.592	CH _{14.25} O _{10.45} N _{0.03} S _{0.04}

Santander 2 (375 °C)	6.234	7.534	0.198	0.107	85.927	CH _{16.18} O _{11.09} N _{0.02} S _{0.01}
Cauca (330 °C)	6.671	7.415	0.435	0	85.479	CH _{13.24} O _{9.62} N _{0.06}

Los resultados del análisis de los grupos funcionales por IR-ATR fueron muy similares para todos los bio-crudos de BCA, las bandas más comunes y apreciables se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Análisis de los grupos funcionales IR-ATR de las muestras de bio-crudo de bagazo de caña de azúcar.

Rango de frecuencia (cm ⁻¹)	Grupos	Clase de compuestos
3600-3200	Estiramiento -O-H	Alcoholes, fenoles, agua
3100-3010	Estiramiento -C-H	Anillo aromático
3000-2800	Estiramiento -C-H	Alcanos
1775-1650	Estiramiento -C=O	Cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos
1680-1575	Estiramiento -C=C	Alquenos
1490-1325	Flexión -C-H	Alcanos
1300-950	Estiramiento -C-O	Alcoholes, fenoles, éteres, esteres

La composición química de los bio-crudos fue analizada mediante GC-MS. Los resultados se consideraron aceptables (se obtuvo una coincidencia mayor al 80% en la biblioteca del equipo). Se seleccionaron e identificaron un total de 41 compuestos diferentes, que comprenden principalmente cetonas, ácidos carboxílicos, alcoholes, fenoles, furanos, entre otros. Varios compuestos fenólicos estuvieron presentes como el fenol, 4-metilfenol, 2-metilfenol, 4-etilfenol, 4-etil-2-metoxifenol y 2-metoxifenol, 2,4-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol, 2-hidroxifenol, 3-propilfenol, 2,6-dimetoxifenol, 4-metoxi-3-(metoximetil)-fenol, 3-etil-5-metilfenol. Igualmente se identificaron muy interesantes para su futura aplicación derivados furánicos, tales como furan-2-carboxaldehído, dihidrofuran-2(3H)-ona y 5-metildihidro-2(3h)-furanona, provenientes principalmente de la descomposición de las hemicelulosas. Los ácidos carboxílicos, como el ácido butanóico, ácido pentanóico y el ácido hexanóico presentes en los bio-crudos, son los causantes de la alta acidez de estos bio-crudos (pH ~2-3), lo cual es una de las principales desventajas para usar estos bio-crudos directamente como biocombustibles. La composición química de los compuestos más abundantes en los bio-crudos se muestra en la tabla 6.

Tabla 6. Composición química de los bio-crudos de bagazo de caña de azúcar, análisis CG-MS

Nº	Compuestos	Ion molecular M ⁺	Formula molecular
	Cetonas		
1	Dihidrofuran-2(3H)-ona	86	C ₄ H ₆ O ₂
2	5-(1,2-dihidroxietil)-2-oxolanona	146	C ₆ H ₁₀ O ₄
3	1-(1H-Imidazol-2-il)etanona	110	C ₅ H ₆ N ₂ O
4	(4E)-5-metil-4-hepten-3-ona	126	C ₈ H ₁₄ O
5	2,3-dihidro-1H-inden-1-ona	132	C ₉ H ₈ O
6	3-metil-2-pentil, 2-ciclopenten-1-ona	166	C ₁₁ H ₁₈ O
7	2-metil-2-ciclopenten-1-ona	96	C ₆ H ₈ O
8	5-metildihidro-2(3h)-furanona	100	C ₅ H ₈ O ₂
9	2,3-dimetil -2-Ciclopenten-1-ona	110	C ₇ H ₁₀ O
10	1-(1-ciclohexen-1-il)-etanona	124	C ₈ H ₁₂ O
11	4-hidroxy-4-metil-2-pentanona	116	C ₆ H ₁₂ O ₂
	Ácidos orgánicos		
12	Ácido butanoico	88	C ₄ H ₈ O ₂

13	Acido 4-aminosalicilico	153	C ₇ H ₇ NO ₃
14	Ácido hepatoico	130	C ₇ H ₁₄ O ₂
15	Ácido pentanoico	102	C ₅ H ₁₀ O ₂
16	Ácido hexanoico	116	C ₆ H ₁₂ O ₂
	Fenoles		
17	Fenol	94	C ₆ H ₆ O
18	4-metilfenol (isómeros)	108	C ₇ H ₈ O
19	2,4-dimetilfenol (isómeros)	122	C ₈ H ₁₀ O
20	4-etilfenol (isómeros)	122	C ₈ H ₁₀ O
21	2-hidroxifenol	110	C ₆ H ₆ O ₂
22	3-propilfenol	136	C ₉ H ₁₂ O
23	4-etil-2-metoxifenol	152	C ₉ H ₁₂ O ₂
24	2,6-dimetoxifenol	154	C ₈ H ₁₀ O ₃
25	4-metoxi-3-(metoximetil)fenol	168	C ₉ H ₁₂ O ₃
26	3-etil-5-metilfenol	136	C ₉ H ₁₂ O
27	2-metoxifenol	124	C ₇ H ₈ O ₂
28	2,6-dimetoxi-4-metilfenol	168	C ₉ H ₁₂ O ₃
	Alcoholes		
29	2,3-dimethyl-pentanol	116	C ₇ H ₁₆ O
30	1,4:3,6-Dianhidrohexitol	146	C ₆ H ₁₀ O ₄
31	2,5-dimetil-3-hexanol	130	C ₈ H ₁₈ O
32	2-methyl-pentanol	102	C ₆ H ₁₄ O
33	3,5-dimetil-ciclo-hexanol	128	C ₈ H ₁₆ O
	Otros compuestos		
34	Furan-2carboxaldehido	96	C ₅ H ₄ O ₂
35	(2-metilbutil)-benceno	148	C ₁₁ H ₁₆
36	Triclorometano	118	CHCl ₃
37	3,5-dimethyl-1H-Pirazol	96	C ₅ H ₈ N ₂
38	Tetrahydro-2-furanmetanol	102	C ₅ H ₁₀ O ₂
39	2-propenil butanoato	128	C ₇ H ₁₂ O ₂
40	2-metil-1,5-Hexadieno	96	C ₇ H ₁₂
41	Tert-butil acetato	116	C ₆ H ₁₂ O ₂

Se realizó el análisis de GC-EM de las muestras del extracto de bagazo de caña, de la fracción gaseosa y de bio-oil. Los datos para la muestra de Cali, Valle 1, se presentan en las tablas siguientes (7, 8 y 9).

Tabla 7. Análisis por CG-EM de las muestras del extracto de bagazo de caña de Cali. Cali, Valle 1

Número del pico en el espectro de masas	Nombre	% relativo del área en el espectro de EM
5	2-furancarboxaldehido, 5-(hidroxido)	21.637
10	pentadecanoic acid	11.814
1	2-pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-	6.058
11	(Z,Z)-9,12-octadecadienoic acid	5.382
30	bis(8-methyl)-1,2-benzenedicarboxylic acid	4.473
62	hexadecanoic acid, octadecyl ester	3.837
12	(E)-9-octadecenoic acid	2.984

Tabla 8. Análisis por GC-EM de la muestra de la fracción gaseosa obtenido a partir de pirolisis de bagazo de caña de Cali a 390°

Número ID#	Nombre del compuesto químico	% relativo del área
1	Formic acid, ethenyl ester	23.23
2	Metilciclopropano	12.67
3	Cyclopropyl methyl carbinol	22.88
4	3,5-Dimethylbutyrolactone	3.00
5	Acetic acid, methyl ester	15.70
6	Furan, 2-methyl-	14.52
7	Cyclopentene, 1-methyl-	1.03
8	Benzene	2.49
9	5-Hexen-1-ol	0.11
10	Furan, 2,5-dimethyl-	4.38

Tabla 9. Análisis por GC-EM de la muestra de la fracción líquida (bio-oil) obtenido a partir de pirolisis de bagazo de caña de Cali a 390°.

Número	Nombre del compuesto químico	% relativo del área
1	Acetic acid	11.67
2	Pyridina	3.48
3	2-furan-carboxaldehyde	5.81
4	3,3-dimethyl- Cyclohexanol	2.2
5	Phosphonic acid, (p-hydroxyphenyl)-	15.86
6	Benzenesulfonic acid, 4-hydroxy-	9.81
7	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	0.5
8	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	0.79
9	o-Cresol	4.48
10	Phenol, 4-methyl-	13.17
11	Phenol, 3-pentyl-	0.21
12	Acetamide, 2-(4-ethylpiperazin-1-	0.46
13	Phenol, 2,4-dimethyl-	2.04
14	p-ethyl-phenol	11.74
15	(E)-5,8-Decadien-2-one, 5,9-dimethyl-,	0.34
16	Isosorbide	0.5
17	1,2-Benzenediol	11.37
18	2-Ethyl-3-methylphenol	1.15
19	Phenol, 4-amino-3-methyl-	0.21
20	1,2-Benzenediol, 3-methyl-	1.26
21	1,2-Benzenediol, 3-methyl-	2.94

Los resultados del análisis químico de fracciones gaseosa y líquida del pirolisis de BCA del Valle 1 (ingenio) a diferentes temperaturas se presentan en la Tabla 10, 11, 12.

Tabla 10 Análisis por GC-EM de la muestra de la fracción líquida (bio-oil) obtenida a partir de pirolisis de bagazo de caña de del Valle (ingenio) a 390°C.

Número del pico en el espectro de masas, ID#	Nombre del compuesto	% relativo del área
1	2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-	6.06
2	2(10)-Pinene	1.87
4	2,3-Dihydro-benzofuran	2.18
5	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydr...	21.64
10	Pentadecanoic acid	11.81
11	(Z,Z)- 9,12-Octadecadienoic acid	5.38
12	(E)- 9-Octadecenoic acid,	2.98
13	(5Z,7E)-1,5,7-dodecatrieno	2
14	Ácido octadecanoico	1.03
17	Eicosanoic acid	1.05
22	Hexacosane	2.62
30	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(8-methyl)	4.47
32	Pentacosano	2.73
45	Octadecano	1.61
49	1-Bromotriacontane	1.88
50	1-Tetracosanol	2.98
52	1-Tetracosano	1.3
53	Octadecanoic acid	1.4
57	(3beta,22-E)-Stigmasta-5,22-dien-3-ol,	1.74
58	(3-methyl)- stigmast-5-en-3-ol	1.42
62	Hexadecanoic acid, octadecyl ester	3.84

Tabla 11. Análisis por GC-EM de la muestra fracción gaseosa bio-gas obtenido a partir de pirolisis de bagazo de caña de del Valle (ingenio) a 390°C.

Número del pico en el espectro de masas, ID#	Tipo del compuesto	% relativo del área
7	C ₁₈	8.16
15	C ₂₈	7.33
6	C ₁₇	7.10
16	C ₃₀	7.08
4	C ₁₅	6.73
2	C ₁₂	6.22
11	C ₂₂	6.10
12	C ₂₃	6,00
13	C ₂₄	5.96
5	C ₁₆	5.96
14	C ₂₅	5.85
3	C ₁₄	5.79

9	C ₂₀	5.63
10	C ₂₁	5.61
8	C ₁₉	5.28
1	C ₁₁	5.19

Tabla 12. Análisis por GC-EM de la muestra de la fracción líquida (bio-oil) obtenido a partir de pirolisis de bagazo de caña de del Valle (ingenio) a 360°C

Nombre del compuesto	% relativo del área
ácido fosfórico	15.86
4-metil-fenol,	13.17
p-etil-fenol	11.74
ácido acético	11.67
1,2-benzenodiol	11.37
ácido bencenosulfónico	9.81
2-furan-carboxaldehido	5.81
o-cresol	4.48
piridina	3.48
1,2-benzenodiol,3-dimetil	2.94
Ciclohexanol,3,3-dimetil2,	2.20
Fenol,2,4-dimetil	2.04
1,2-benzenodiol,3-metil	1.26
2-etil-3-metilfenol	1.15

5.4 Modificación de celulosa (algodón) a partir de la fracción gaseosa condensable del proceso de pirolisis del bagazo de caña. Obtención de láminas porosas de CELURETAM.

Modificación de fibras de celulosa químicamente activas. La modificación de las fibras de celulosa químicamente activas se realizó mediante la reacción con soluciones de ácido acético, ácido fórmico y las fracciones gaseosas obtenidas en los procesos de pirolisis empleando como solvente acetona. Para ello, una cantidad conocida de fibra de celulosa químicamente activa previamente obtenida (0,02 g aprox.) se dejó en contacto con 1,0 mL de solución de ácido acético en acetona al 10 %, por un periodo de tiempo de 5 días a temperatura ambiente. Seguido, las fibras fueron extraídas de la solución, se lavaron con acetona y se secaron a 40 °C. Finalmente, las fibras modificadas se caracterizaron por TGA y FT-IR/ATR.

Los compuestos fenólicos presentes en el bagazo de caña son metabolitos secundarios con una gran riqueza estructural con diversas propiedades que van desde actividad alelopáticas hasta antioxidantes. Por otro lado, estos pueden ser generados artificialmente mediante diferentes procesos de transformación de biomasa como la descomposición pirolítica y, por consiguiente, su separación es un punto clave en el aprovechamiento industrial de este tipo de compuestos. El objetivo de esta etapa de estudio fue extraer compuestos fenólicos del bio-oil producido mediante pirolisis del bagazo de caña de azúcar usando retención en fase líquida asistida por polímeros, (RFLP). Para ello, se sintetizaron polímeros basados en vinilbencil-N-metil-D-glucamina (PVBNDG) mediante polimerización vía radicales libres, en fase acuosa y usando persulfato de amonio como iniciador. El polímero fue purificado mediante ultrafiltración y caracterizado mediante resonancia magnética nuclear en estado sólido y espectroscopia de infrarrojo mediante reflectancia total atenuada. Para los experimentos de RFLP se empleó un sistema de ultrafiltración de celda agitada (Amicon), membranas de celulosa (Millipore, 10 kDa) y nitrógeno como fuente de presión. Para evaluar la capacidad de fraccionamiento y retención de los compuestos fenólicos

se emplearon dos soluciones en la alimentación: una solución modelo de polifenoles obtenida a partir de la dispersión acuosa asistida por ultrasonido del bagazo de caña, y bio-oil obtenido a partir de la pirólisis de bagazo de caña; en ambos casos la biomasa de partida fue secada, triturada y tamizada. Los productos de pirólisis (coque, gases no condensables y bio-oil) se analizaron por cromatografía de gases acoplada a masas (CG-MS) y espectroscopia de infrarrojo (FT-IR). Los resultados cromatográficos muestran una rica diversidad estructural de los componentes del bio-oil (por ejemplo, o-cresol, 3,5-xilenol, m-etilfenol), siendo mayoritariamente ácido fórmico, ácido acético, cetonas y alquicetonas (p.ej. 2-propanona, 2-pentanona, 3-metilbutanona, 4-metil-2-pentanona entre otros). Por otro lado, el PVBNMDG puede ser fácilmente sintetizado obteniéndose rendimientos hasta ~80 %. Los experimentos de RFLP demuestran que la solución de PVBNMDG puede perturbar la composición de polifenoles del bio-oil para el fraccionamiento continuo de estos. Dicho efecto se ve fuertemente influenciado por el pH y la fuerza iónica, siendo más eficiente en medio neutro. A partir de los resultados obtenidos se concluye que el bio-oil obtenido por pirólisis de bagazo de caña es una fuente promisoría de compuestos fenólicos, los cuales pueden ser fraccionados mediante la técnica de RFLP en condiciones neutras de operación y fuerza iónica media. Los permeados y sus respectivos triplicados fueron cuantificados por UV (270 nm) utilizando el método directo, obteniéndose retenciones de aproximadamente 99% de los compuestos fenólicos presentes.

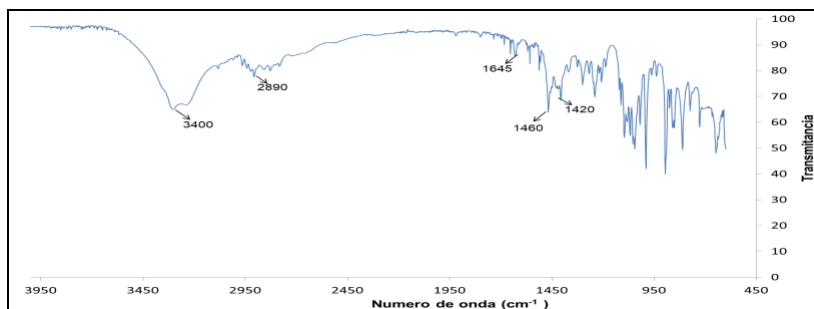


Figura 7. Espectro FTIR del monómero VbNMDG

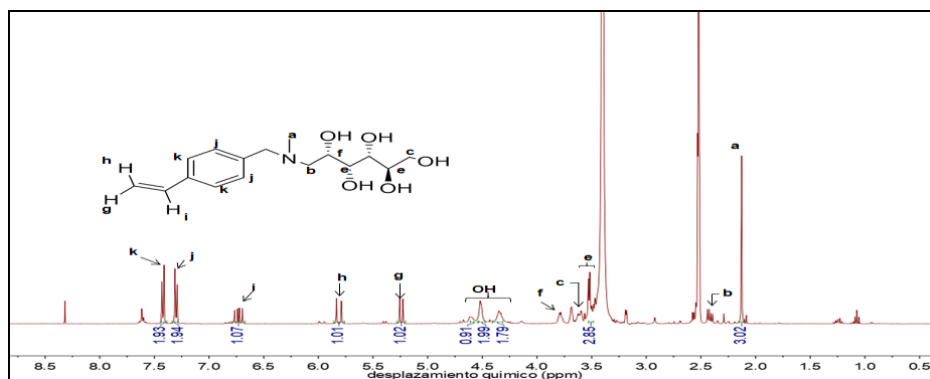


Figura 8. RMN ^1H del monómero VbNMDG

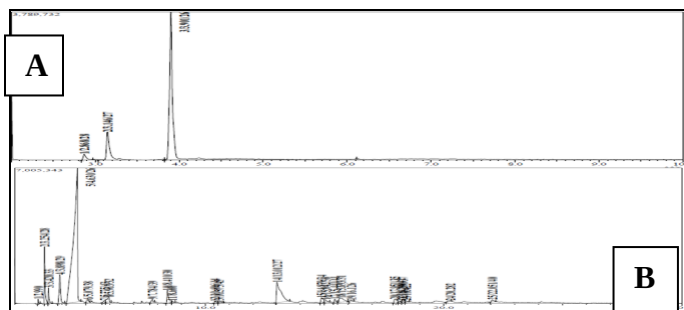


Figura 9. Cromatogramas de gases del extracto en fase acuosa de bagazo de caña de azúcar (A) y del bio-oil (B) de pirolisis de BCA del Valle 2.

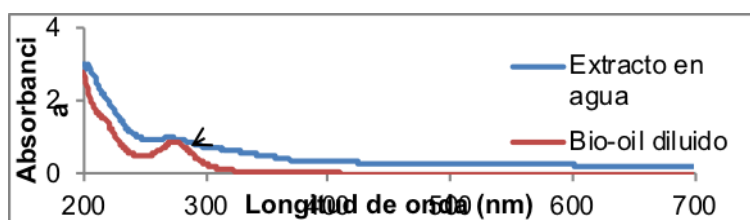


Figura 10. Espectro UV de una solución modelo de fenol y bio-oil diluido de pirolisis de BCA del Valle 2.

Tipo de muestra	Solución	Concentración promedio(ppm de ácido gálico)	Porcentaje de retención promedio
Permeados	Modelo	234	
	pH 5	49	79
	pH =5 (duplicado)	33	85
	pH 7	20	91
	pH =7 (duplicado)	20	91
	pH=9	40	83
	pH =9 (duplicado)	60	75
	pH =7 (50mmol/L NaCl)	17	93
	pH =7* duplicado	17	93
	pH=7 (100mmol/L NaCl)	18	92
	pH=7**duplicado	17	93

Tabla13. Resultados de cuantificación de experimentos con diferentes condiciones durante retención de fenoles en fase líquida RFLP.

	Solución	Concentración promedio (ppm de ácido gálico)	Porcentaje de retención promedio
Muestra	M1-1	132	99,4
	M1-2	138	99,4
	M1-3	142	99,4
Muestra duplicado	M2-1	137	99,4
	M2-2	147	99,4
	M2-3	149	99,4
Muestra triplicado	M3-1	146	99,4
	M3-2	148	99,4
	M3-3	147	99,4
bio-oil	BO	24309	89.0

Tabla 14. Resultados de cuantificación de retención de fenoles en fase líquida, RFLP, con la muestra de bio-oil diluido de pirolisis de BCA del Valle 2.

En la figura 7 se logró elucidar 4 bandas de vibración características de la molécula, asociadas a los enlaces C=O (1650 cm^{-1}), O-H (3400 cm^{-1}), C=C (1645 cm^{-1}), Y A 1080 cm^{-1} la banda asociada al enlace C-N de aminas terciarias¹, por otra parte la figura 8, el espectro de RMN¹H del monómero VbNMDG muestra los desplazamientos correspondientes a todos los protones de la molécula, algunos de estos son el singulete a 2,11 ppm que integra para tres protones y corresponde al grupo metilo(a), por otro lado a 2,41 ppm y a 2,54 ppm aparecen dos multipletes (uno de ellos solapado) que integran para un protón y corresponden a los H-b, el multiplete que aparece a 3.60 ppm es asignado a los protones H-c, integrando para 1 protón, las señales que aparecen a 4.30 y 4.57 ppm integran para cinco protones y son atribuidas a los protones en el grupo hidroxilo de la estructura, el doblete que se visualiza a 5.23 ppm corresponde a los protones H-g, otro doblete aparece a 5.79 ppm integrando par aun protón y es asignado a los protones H-h, finalmente los protones del anillo aromático aparecen a 7,29 y 7,40 ppm, son dos dobletes, cada uno integra para dos protones.

En la figura 9 se visualizan los cromatogramas del extracto en fase acuosa del bagazo de caña y del bio-oil producto de la pirolisis, donde se puede visualizar los señales de una mayor abundancia de compuestos fenólicos en el bio-oil, lo cual también se corrobora por el aumento en la absorbancia en Uv-vis. En la figura 10 del espectro UV de solución modelo y bio-oil diluido de pirolisis de BCA del Valle 2 (el extracto), que presenta la banda característica de los polifenoles a 270 nm, la cual se da por la presencia de anillos aromáticos y transiciones electrónicas características de estos compuestos, lo cual permite realizar la cuantificación utilizando el método directo con una curva de calibración de ácido gálico. En las Tablas 13 y 14 se observan los resultados de concentración de compuestos fenólicos retenidos en los permeados de los experimentos de RFLP y en los permeados usando la muestra de bio-oil respectivamente, lo cual permite concluir que si efectivamente ocurre la retención con respecto a la concentración inicial de compuestos fenólicos en el extracto y en la muestra de bio-oil.

5.5 Obtención de materiales poliméricos a partir de precursores de subproductos pirolíticos de bagazo de caña.

Las principales reacciones que se presentan durante el proceso de pirolisis son: deshidratación y depolimerización de la celulosa para generar 1,6 anhidro- β -glucopiranosos; la desacetilación de la hemicelulosa para la generación de grupos carbonilo y carboxilo (presentes en el ácido acético, ácido propanoico, ácido vainilico, entre otros); y la formación de derivados fenólicos a partir de la lignina, como 2-metoxifenol, 4-etil-2-metoxifenol, 2,6-dimetoxifenol, entre otros.

En la Figura 11 se muestra el espectro de absorción en el infrarrojo para cada uno de las fracciones obtenidas tras la pirolisis del bagazo de caña a diferentes temperaturas. Las muestras de BCA fueron sometidas a un proceso de pirolisis a diferentes temperaturas: 250°C (M1), 315°C (M3) y 370°C (M2) $^{\circ}\text{C}$, para la obtención de bio-gases pirolíticos de BCA. Se observan las bandas de vibración características de los grupos hidroxilos y carbonilo presentes en los alcoholes y ácidos mencionados anteriormente.

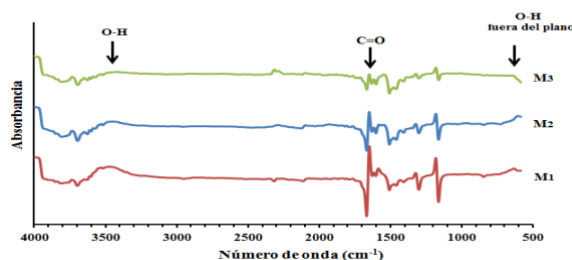


Figura 11. Espectro FT- IR - ATR para los bio-gases pirolíticos M1, M2 y M3 (con pirolisis a diferentes temperaturas 250°C , (M1); 315°C , (M2) y 370°C (M3) $^{\circ}\text{C}$).

Modificación de fibras de celulosa químicamente activas. Las fibras de celulosa químicamente activas fueron obtenidas de la reacción de MDI con celulosa en forma de fibras delgadas e hiladas. En la Figura

12, se muestra el espectro de FTIR-ATR del material celulósico en forma de fibra e hilo previa y posteriormente de la activación mediante reacción con metil-diisocianato, MDI. En el primer caso, se observa una banda de absorción en la región de 3287-3233 cm^{-1} y otro en la región entre 613-610 cm^{-1} , los cuales corresponden a las vibraciones de estiramiento dentro y fuera del plano respectivamente, características de los grupos -OH presentes en la celulosa. También se observan señales de vibración de tensión, deformación asimétrica y simétrica de los enlaces C-H respectivamente en las regiones entre 2866-2849, 1595-1553 y 1379-1366 cm^{-1} . Además, están presentes el pico entre 1055-1045 cm^{-1} , correspondiente al enlace glucosídico (C-O-C); entre 972-968 cm^{-1} atribuido a la vibración de los enlaces C-OH y entre 854-843 cm^{-1} para la vibración de los enlaces entre el carbono anomérico y el hidrogeno (C1H). La activación de la fibra de celulosa, se verificó mediante la aparición de una banda de absorción se encuentra entre 1611-1605 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión del enlace C=O características de grupo éster formado tras la reacción de uretanización entre los grupos hidroxilo presentes en la celulosa y los grupos isocianato presentes en el MDI. Adicionalmente, se aprecia la aparición de una banda de absorción entre 2315-2280 cm^{-1} característica de la vibración de tensión del grupo N=C=O del MDI.

Las Figura 13 y 14 muestran el TGA y DTA para las fibras A) y los hilos B) de celulosa antes y después de la reacción con el MDI respectivamente. Para el primer caso, en las fibras de celulosa sin modificar, se observan dos regiones; una primera región que muestra una pérdida de masa a 80°C de aproximadamente 4 % asociada a la humedad, y una segunda región con una pérdida de masa del 88 % entre 350-400 °C relacionada con la descomposición de la celulosa con un máximo de pérdida de masa a 385 °C (a 2,5 %/°C). El 8 % restante, corresponde a la pérdida de peso correspondiente a la descomposición térmica de materiales inorgánicos como el fósforo, calcio, entre otros, provenientes de los tratamientos de purificación de la celulosa.

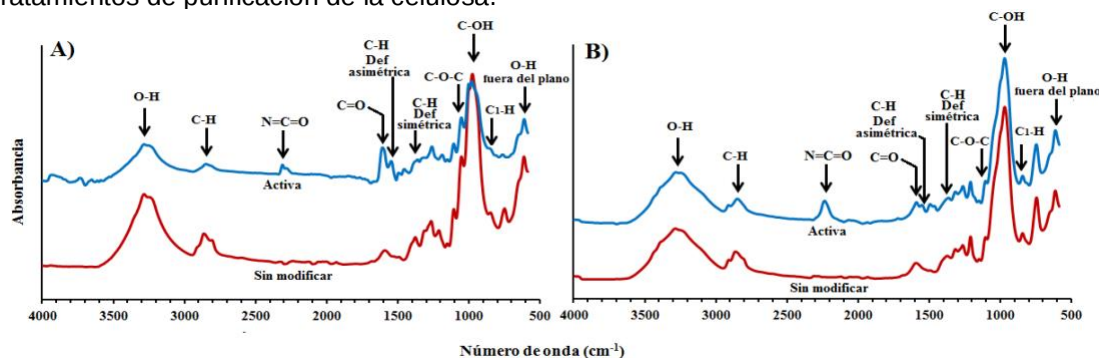


Figura 12. Espectro FT-IR-ATR para A) fibra de celulosa, B) hilo de celulosa, activa y sin modificar.

Para el caso de los hilos de celulosa sin modificar, se presenta solo una región para la pérdida de masa, con un valor de 84 % entre 360-400 °C, correspondiente a la degradación térmica de la celulosa con un máximo de temperatura de 383 °C (a 1,8 %/°C) evidenciando una menor tendencia a absorber humedad, en contraste con las fibras, debido a que estas presentan una conformación tridimensional y entrecruzada, dando lugar a espacios donde se pueda alojar el agua absorbida.

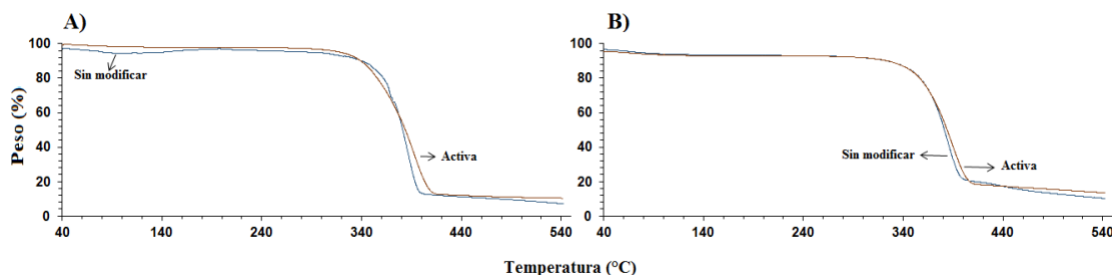


Figura 13. Análisis termogravimétrico (TGA) para A) fibra de celulosa y B) hilo de celulosa, activa y sin modificar.

Para las fibras de celulosa activas, se observa una región correspondiente a la pérdida de masa del 85,0 % debido a la degradación térmica de la celulosa con un aumento en el máximo de pérdida de masa de 5 °C (a 1,8 %/°C) debido a la presencia de los grupos éster formados entre los hidroxilos de la fibra y los isocianatos del MDI. Para el caso de los hilos de celulosa activos, se presenta solo una región para la pérdida de masa, con un valor de 84,0 % entre 365-410 °C, correspondiente a la degradación térmica de la celulosa con un máximo de temperatura de 387 °C (a 1,6 %/°C). Se muestra con ello, que la degradación térmica de la celulosa tanto en forma de fibra como de hilo, ocurre a temperaturas mayores y a velocidades menores tras la activación, evidenciando que las propiedades térmicas se ven afectadas tras la reacción con MDI.

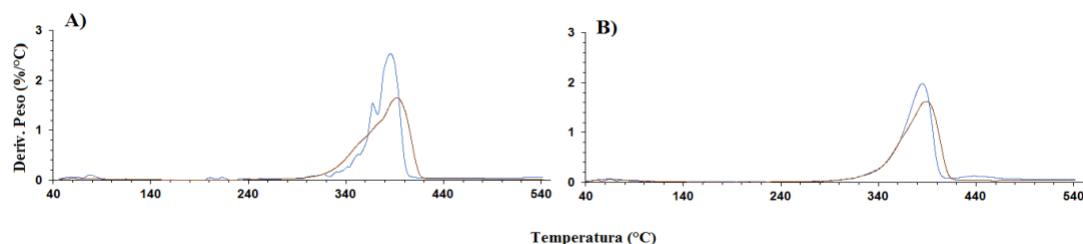


Figura 14. Análisis térmico diferencial (DTA) para A) fibra de celulosa e B) hilo de celulosa, activa y sin modificar.

La modificación de las fibras de celulosa químicamente activas se realizó mediante la reacción con soluciones de ácido acético, ácido fórmico y las fracciones de bio-gas obtenidas en los procesos de pirólisis empleando como solvente acetona. Para ello, una cantidad conocida de fibra de celulosa químicamente activa previamente obtenida (0,02 g aprox.) se dejó en contacto con 1,0 mL de solución de ácido acético en acetona al 10 %, por un periodo de tiempo de 5 días a temperatura ambiente. A continuación, las fibras fueron extraídas de la solución, se lavaron con acetona y se secaron a 40 °C. Finalmente, las fibras modificadas se caracterizaron por TGA y FT-IR/ATR. El procedimiento anterior fue empleado para la celulosa químicamente activa en forma de fibra delgada e hilada y con las soluciones de ácido acético, ácido fórmico y extractos en acetona de los gases condensables de M1, M2 y M3. En la Figura 15, se muestran los espectros de absorción en el infrarrojo para la celulosa en forma de fibra e hilo, modificada con ácido acético y fórmico. Se observa una marcada disminución en la intensidad de las bandas correspondientes a la vibración de los enlaces O-H, N=C=O y C-OH, debido a la reacción con los grupos carbonilo del ácido acético y fórmico, para formar grupos amida y carbamato.

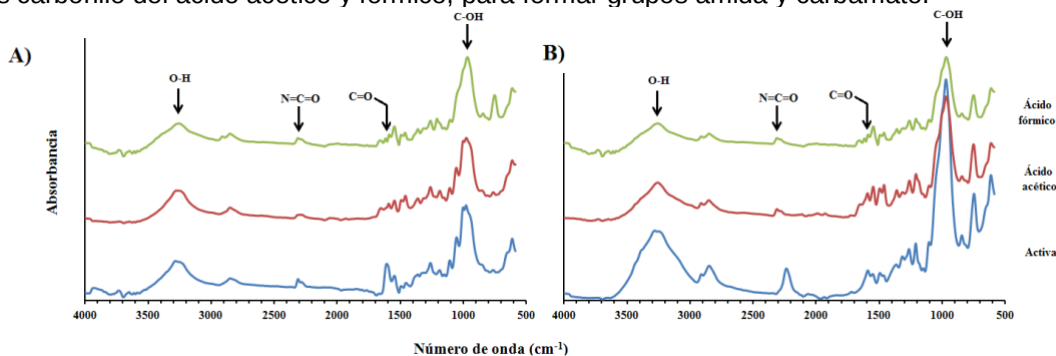


Figura 15. Espectro FT- IR-ATR para A) fibra de celulosa; B) hilo de celulosa, activa y modificada con ácido fórmico y acético.

De igual manera, se observa una disminución en la intensidad de las bandas O-H, N=C=O y C-OH, tras reaccionar la celulosa activa en forma de fibra e hilo con cada uno de las fracciones de bio-gases

obtenidas (M1, M2, M3), Figura 16, evidenciando la presencia de sustancias como el ácido acético, ácido propanóico, ácido vainílico, entre otros. Las Figuras 17 y 18 muestran los análisis térmicos TGA y DTA para la modificación de la celulosa activa en forma de A) fibras e B) hilos con ácido acético y fórmico respectivamente. Se observa una única región que muestra una pérdida de masa de aproximadamente 92,0 % asociada a la descomposición térmica de la celulosa, entre 360-420°C con un máximo de pérdida de masa a 387 °C (a 1,7 %/°C) y de 88,0 % entre 362-402 °C con un máximo de pérdida de masa a 384 °C (a 1,6 %/°C) para las fibras e hilos activos modificados con ácido acético.

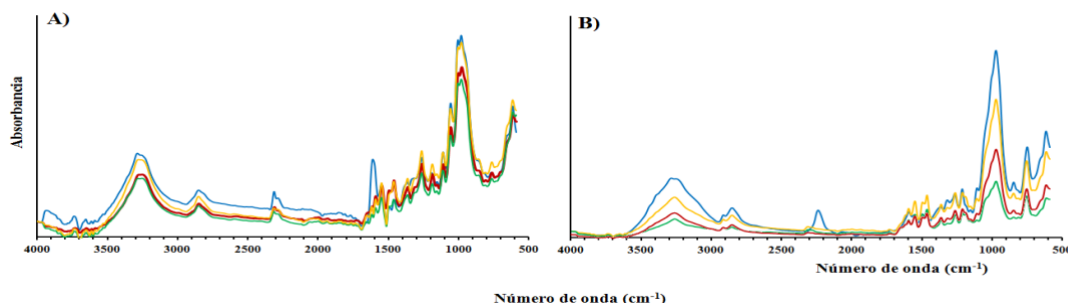


Figura 16. Espectro FT-IR-ATR para A) fibra de celulosa y B) hilo de celulosa, activa y modificada con bio-gases pirolíticos M1, M2 Y M3.

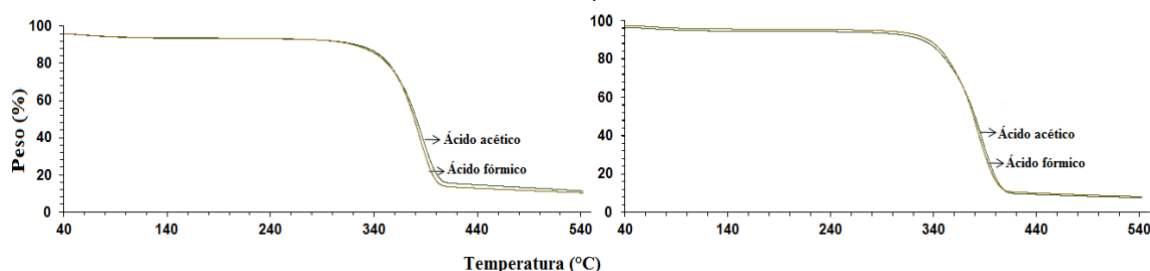


Figura 17. Análisis termogravimétrico (TGA) para A) fibra de celulosa y B) hilo de celulosa, activa modificada con ácido acético y ácido fórmico.

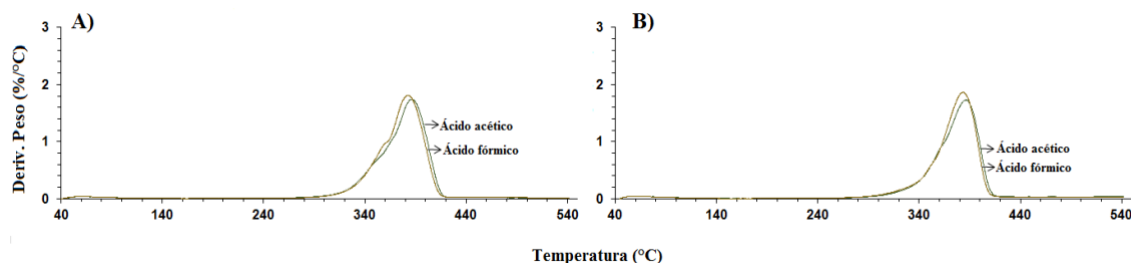


Figura 18. Análisis térmico diferencial (DTA) para A) fibra de celulosa y B) hilo de celulosa activa, modificada con ácido acético y ácido fórmico.

Para el caso de la modificación con ácido fórmico, se presenta una pérdida de masa, del 82,0 % entre 360-430 °C, con un máximo de temperatura de 382 °C (a 1,8 %/°C) y del 91,5 % entre 365-400 °C, con un máximo de temperatura de 384 °C (a 1,8 %/°C) respectivamente. Finalmente, la reacción entre bio-gases pirolíticos M1, M2 y M3 con la celulosa activa no mostró cambios significativos en el comportamiento térmico de los hilos y fibras. Las Figuras 19 y 20 muestran los análisis de TGA y DTA para la modificación de la celulosa activa en forma de A) fibras e B) hilos tratados con bio-gases M1, M2 y M3 respectivamente.

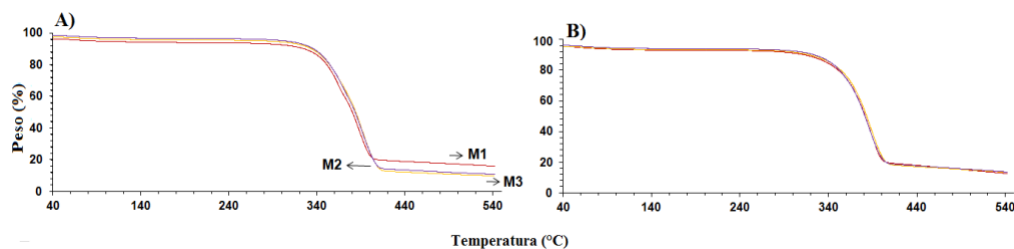


Figura 19. Análisis termogravimétrico (TGA) para A) fibra de celulosa y B) hilo de celulosa, activa, modificada con bio-gas M1, M2 y M3.

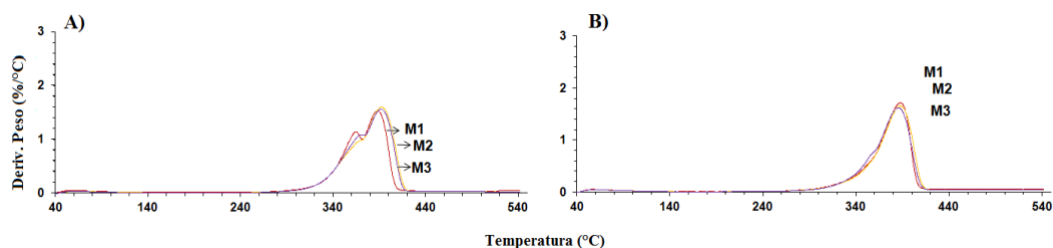


Figura 20. Análisis térmico diferencial (DTA) para A) fibra de celulosa y B) hilo de celulosa activa, modificada con bio-gas M1, M2 y M3.

Las fibras e hilos de celulosa fueron modificados químicamente, mediante la reacción con MDI. Los espectros de FT-IR-ATR evidencian las señales características de la celulosa ($3287\text{--}3233\text{ cm}^{-1}$ y $613\text{--}610\text{ cm}^{-1}$: vibraciones de estiramiento dentro y fuera del plano respectivamente, características de los grupos --OH ; $2866\text{--}2849$, $1595\text{--}1553$ y $1379\text{--}1366\text{ cm}^{-1}$: vibración de tensión, deformación asimétrica y simétrica de los enlaces C--H respectivamente; $1055\text{--}1045\text{ cm}^{-1}$: correspondiente al enlace glucosídico (C--O--C); $972\text{--}968\text{ cm}^{-1}$ atribuido a la vibración de los enlaces C--OH y entre $854\text{--}843\text{ cm}^{-1}$: vibración de los enlaces entre el carbono anomérico y el hidrógeno (C_1H) y la aparición de nuevas señales ($2315\text{--}2280\text{ cm}^{-1}$), características de los grupos isocianato proveniente del MDI y éster ($1611\text{--}1605\text{ cm}^{-1}$) formados por la reacción de uretanización de estos con los grupos hidroxilos presentes en la celulosa.

La modificación de estos materiales activos, utilizando ácido acético, ácido fórmico y cada una de las fracciones pirolíticas, mostró la desaparición de las bandas asociadas a los grupos isocianato y la disminución de la intensidad de las señales características de la vibración de los enlaces O--H y C--OH , comprobando la reacción entre los grupos carboxilo y OH presente en cada uno de los precursores.

De acuerdo al análisis térmico realizado, se evidenció que las propiedades de degradación térmica de la celulosa tanto en forma de fibra como de hilo, se ven afectadas tras la reacción con MDI, observándose pequeñas variaciones tras la modificación con el ácido acético, ácido fórmico, y bio-gases M1, M2 y M3.

Principales conclusiones y/o recomendaciones

El análisis de la composición química de las fracciones no polares de *Saccharum officinarum* mediante GC-MS, mostró principalmente la presencia de los hidrocarburos de cadena larga (alto peso molecular), entre los cuales se destacan alcanos no ramificados (n-nonadecano, n-tricosano, n-eicosano, entre otros), alcoholes grasos saturados no ramificados (1-dodecanol, 2-nonen-1-ol, tetradecanol), alquenos de C_6 a C_9 (1-hexadeceno), aldehídos grasos saturados (tetradecanal), ácidos grasos saturados (ácido pentadecanoico, ácido octadecanoico, ácido (9E)-9-octadecenoico, ácido eicosanoico, entre otros).

Para la extracción acuosa de biomasa seca inicial, se obtuvo un mayor porcentaje de sólidos totales para la muestra del bagazo de caña Valle 2 con un promedio de 44.54%, seguido de los bagazos de caña de Santander 1 (27.94%), Cauca (13.50%), y por último Valle 1 (6.56%).

Se realizó el análisis fitoquímico y actividad antioxidante del extracto metanólico del bagazo de caña de azúcar (*Saccharum officinarum*), se identificaron los principales terpenos y terpenoides de la misma.

Se realizaron las pirólisis lentas de cinco tipos de bagazo de caña de azúcar del departamento del Valle, Santander, Cauca en el intervalo de 325-390°C. En la pirólisis a 390°C se obtuvo el mayor rendimiento de fracción líquida de bio-oil de ~25,7%, con 40,2% de bio-coque (fracción sólida), y ~33,9% de fracción de bio-gas.

Se observó un comportamiento termolítico similar para todos los cinco tipos de bagazo estudiados. La primera región de pérdida de masa se encuentra entre ~40-130 °C y está relacionada con la pérdida de la humedad y algunos compuestos volátiles. La máxima pérdida de masa tiene lugar en un rango de ~205 a 410 °C, ya que en estas regiones se descompone aproximadamente el 65-70% de la masa de la muestra.

Se observan en los calorimetrigramas de DSC de todas las muestras de bagazo de caña los efectos exo- (entalpías positivas) y endotérmicos (entalpías negativas) con el orden de entalpías normalizadas de ~26.307-31.182 J/g.

Los análisis UV-vis, IR-ATR y HPLC, mostraron la presencia de compuestos fenólicos tanto en las muestras de bio-crudos como en los extractos acuosos de biomasa. El mayor contenido relativo en bio-oil corresponde al aldehído heterocíclico tipo furánico con 21,64%, al ácido carboxílico alifático (pentadecanóico) con 11,81%, una cetona (pentanona) sustituida con 6,06% y al ácido carboxílico insaturado (Z,Z)-9,12-octadecadienoico con 5,38% y otros.

Con el aumento de la temperatura de pirólisis se observó un aumento en la cantidad de fenoles totales en las muestras de todos los bio-crudos de bagazo de caña. Los compuestos fenólicos presentes en los bio-crudos provienen principalmente de la descomposición pirolítica de la lignina, la cual presenta un rango de descomposición entre 270 y 500 °C, por ende, a mayor temperatura de pirólisis se causará una mayor descomposición de la lignina y a su vez una mayor formación de compuestos fenólicos.

Todas las muestras de bio-oil mostraron un mayor contenido de fenoles totales y capacidad captadora de radicales DPPH comparando con las muestras de los extractos de bagazo de caña sin pirolizar obtenidos con la extracción de la mezcla de compuestos polares. Las muestras de bio-oil presentan un contenido diez veces mayor de fenoles totales y actividad antioxidante que la misma masa de algunas pulpas de frutas, como guayaba, uva, fresa y piña.

Se evaluó el contenido de fenoles totales por el método de Folin-Ciocalteu encontrando valores para los bio-oil de pirólisis entre 2.86 y 11.02 mg EAG/g bagazo de caña y para los extractos acuosos de BCA seco sin pirolizar ~1,75 and 4,53 mg EAG/g.

La capacidad antioxidante del bio-oil se evaluó por dos métodos: un método químico, mediante la captación del radical libre 2,2-difenil-1-picrilhidracilo (DPPH) y un método electroquímico. La capacidad antioxidante promedio para los bio-oil mostró resultados de FRS₅₀ desde 522 µg/mL hasta 1763 µg/mL.

El polímero sintetizado en medio acuoso puede perturbar la composición de compuestos fenólicos de soluciones modelo y del bio-oil para el fraccionamiento y posible aprovechamiento posterior de estos. Se realizó la retención y separación de los compuestos fenólicos presentes en el bio-oil hasta 90-99% mediante fase líquida RFLP en condiciones neutras de operación y fuerza iónica media.

Se hizo la obtención de las muestras de biopolímeros tipo fenol-formaldehído de color rosado a partir de bio-oil de pirolisis sin separación previa.

Se realizó la síntesis de material polimérico poroso CELURETAM a partir de precursores obtenidos de subproductos pirolíticos de *Saccharum officinarum*.

Se realizó la modificación química de las propiedades de degradación de muestras de celulosa con la fracción condensable del bio-gas de pirolisis.

Debido a la buena capacidad de inhibición de radicales DPPH, el bio-crudo de bagazo de caña se puede utilizar como fuente de compuestos con propiedades antioxidantes, como una alternativa a los conservantes sintéticos y antioxidantes comúnmente utilizados por las industrias alimentarias para preservar los alimentos y aumentar su vida útil, también puede tener aplicaciones en el desarrollo de fármacos relacionados al estrés oxidativo y a la peroxidación lipídica.

Se recomienda continuar con el apoyo de los estudios del tema de pirolisis térmica y catalítica de residuos agroindustriales generados a partir de los cultivos de palma africana (*Elaeis guineensis*) como materia prima para obtención de biocombustibles y termólisis para la obtención de nuevos compuestos bio-poliméricos y evaluación de la capacidad antioxidante, antifúngica.

Se recomienda continuar con la extracción de compuestos aniónicos del bio-oil de la pirolisis del bagazo de caña de azúcar mediante retención en fase líquida asistida por polímeros.

4. Impactos actual o potencial.

Impacto ambiental del proyecto

El bagazo de caña constituye uno de los mayores problemas ambientales en el Valle del Cauca, ya sea por los inconvenientes que conlleva su manejo y disposición y también por los contaminantes generados (material particulado, cenizas) en la quema o en la combustión controlada.

Los participantes de este proyecto trabajaron para generar un interés en una tecnología de valorización de la biomasa agroindustrial por medio de la transformación térmica o pirólisis a bajas temperaturas, tecnología ya probada a nivel industrial con otros materiales, y que sirve de fuente de materias primas que pueden reemplazar los derivados del petróleo, o en la síntesis de materiales como son las bio-resinas. Por esta razón el proyecto es favorable desde el punto de vista de mitigación potencial del impacto de un desecho de la agroindustria.

La pirólisis bajo atmósfera inerte de biomasa prácticamente no produce ninguno de los óxidos de carbono (CO , CO_2) y este proceso puede ser una alternativa ecológica a la quema actual de los residuos agroindustriales en la región. Para el enfriamiento del reactor no se usa ningún compuesto químico, solo el agua de la llave. La fracción de carbón o coke es una fracción no-volátil, y es biodegradable, puede usarse como bio-fertilizante, con base en carbón activado.

La obtención de derivados furánicos actualmente tiene un interés especial de la industria farmacéutica, p.ej. el fármaco nitrofurano se utiliza como antiinflamatorio de vías urinarias y otros. El otro uso es la aplicación de los compuestos heterocíclicos furánicos como tratamientos antiinflamables para recubrimientos de diversos materiales.

Tabla 4.1 Impactos potenciales:

Impacto actual o potencial	Plazo (años) después de finalizado el proyecto: corto (1-4), mediano (5-9), largo (10 o más)	Indicador verificable	Supuestos*
Tecnológico	Corto	Implementación de la tecnología de pirólisis de biomasa a escala piloto.	Decisión de entidad (Colciencias, ministerio o industria de aceite de Palma africana (Nariño, Tumaco) para evaluar la pirólisis de la biomasa a escala piloto. Convocatoria INNOVAGRO "Hacia el fortalecimiento de la dinámica productiva de Tumaco (Nariño) mediante la generación de energía eco-amigable".
Académico	Corto	La comunidad científica recibe la experiencia con la biomasa del país y análisis de los resultados en las publicaciones (ver anexos).	
Industrial y futuros desarrollos	Mediano-largo	Los industriales tienen el conocimiento de los resultados de investigación aplicada en los congresos y trabajos de grado.	
Social	Corto	Formación de recurso humano especializado a nivel de pre- y posgrado. Mayor conocimiento. Mejor calidad de vida.	Concientización del potencial de producción de bio-oil.
	Mediano	Implementación de la tecnología a escala industrial. Publicaciones	Estudios de factibilidad para montaje de planta industrial en zona de disponibilidad de biomasa residual como el Valle del Cauca. Posible producción a escala piloto de bio-resinas para la industria de aglomerados o/y otras.
	Largo	Aprovechamiento integral de la biomasa residual	Estudios experimentales integrales de aprovechamiento de los productos gaseosos, líquidos y sólidos y su correspondiente evaluación económica para impulsar la inversión en complejos industriales tipo bio-refinerías de segunda y tercera generación.

5. Productos:

Tabla No. 1. Cantidad y tipo de productos pactados en el *Acta de Trabajo y Compromiso* y productos finalmente presentados

TIPO DE PRODUCTOS	No. de PRODUCTOS PACTADOS				No. de PRODUCTOS PRESENTADOS			
Productos de nuevos conocimientos								
Artículo en revista ISI-SCOPUS:	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4
		1					1	
Artículo completo publicado en revistas indexadas	A1	A2	B	C	A1	A2	B	C
Libros de autor que publiquen resultados de investigación								
Capítulos en libros que publican resultados de investigación								
Productos o procesos tecnológicos patentados o registrados								
- Prototipos y patentes								
- Software								
Productos o procesos tecnológicos usualmente no patentables o protegidos por secreto industrial								
Normas basadas en resultados de investigación								
Formación de recursos humanos	No. de estudiantes vinculados		No. de tesis		No. de estudiantes vinculados		No. de tesis	
Estudiantes de pregrado	2				5		3	
Semillero de Investigación	2				2			
Estudiantes de maestría	1				1			
Estudiantes de doctorado								
Joven investigador								
Productos de divulgación								
Publicaciones en revistas no indexadas	0				2			

TIPO DE PRODUCTOS	No. de PRODUCTOS PACTADOS		No. de PRODUCTOS PRESENTADOS	
Ponencias presentadas en eventos (congresos, seminarios, coloquios, foros)	No. de ponencias nacionales	No. de ponencias internacionales	No. de ponencias nacionales	No. de ponencias internacionales
	1	1	14	3
Propuesta de investigación				
Propuestas presentadas en convocatorias externas para búsqueda de financiación.	1		1	

Tabla No. 2. **Detalle de productos.**

	I. PRODUCTOS DE NUEVOS CONOCIMIENTOS Artículo en revista ISI-SCOPUS:
Tipo de Producto 1.1:	Artículo en la revista homologada
Nombre General:	Journal of Physics: Conference Series, 1119 (2018) 012013.
Nombre Particular:	Obtaining phenolic compounds by sugar cane bagasse pyrolysis and its antioxidant capacity measured through chemical and electrochemical methods.
Ciudad y fechas:	London, UK, diciembre de 2018.
Participantes:	Natalia Afanasjeva
Sitio de información:	doi :10.1088/1742-6596/1119/1/012013 y anexo #14 del informe
Formas organizativas:	Laboratorio de investigación "Química de las fracciones pesadas" (LQFP), Grupo de Investigaciones en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT), Departamento de Química

II. PRODUCTOS DE DIVULGACION
Publicaciones en revistas no homologadas

Tipo de producto 2.1:	Artículo en la revista no homologada en Colombia
Nombre General:	Journal of Science With Technological Applications, vol: 3 Pags: 27-43
Nombre Particular:	Biomasa Lignocelulósica. Parte I: Transformación de biomasa.
Ciudad y fechas:	Santiago de Chile, noviembre de 2017.
Participantes:	Natalia Afanasjeva, Luis C. Castillo, Juan C. Sinisterra.

Sitio de información:	www.jsta.cl ISSN 0719-8647 27 y anexo del informe #12
Formas organizativas:	Laboratorio de investigación "Química de las fracciones pesadas", Grupo de Investigaciones en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT), Departamento de Química

Tipo de producto 2.2:	Artículo en la revista no homologada en Colombia*(todavía no se publicó el # del 2° semestre)
Nombre General:	Artículo aceptado en Journal of Science With Technological Applications
Nombre Particular:	Biomasa Lignocelulósica. Parte 2: Procesos de pirolisis de biomasa.
Ciudad y fechas:	Santiago de Chile, Abril de 2018
Participantes:	Natalia Afanasjeva, Luis C. Castillo, Juan C. Sinisterra.
Sitio de información:	www.jsta.cl y anexo del informe #13
Formas organizativas:	Laboratorio de investigación "Química de las fracciones pesadas", Grupo de Investigaciones en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT). Departamento de Química

III. FORMACIÓN DE RECURSOS HUMANOS

Estudiantes de pregrado

Tipo de producto 3.1:	Tesis de pregrado sustentado (Química)
Nombre General:	Proyecto de investigación: "Obtención de derivados fenólicos con propiedades antioxidantes vía conversión térmica de los residuos de <i>Saccharum officinarum</i> "
Nombre Particular:	Obtención de Bio-crudo Vía Conversión Térmica de Bagazo de Caña de Azúcar: Evaluación del Contenido Fenólico Total y Capacidad de Captación de radicales DPPH
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali, febrero de 2018
Participantes:	Luis Carlos Castillo Araujo (estudiante TG de Química), Natalia Afanasjeva (directora), José H. Isaza (co-director).
Sitio de información:	Biblioteca Mario Carvajal, Programa académico y anexo del informe #15 (carta del Director del plan académico de Química)
Formas organizativas:	Laboratorio de investigación "Química de las fracciones pesadas", Grupo de Investigaciones en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT), Grupo de Investigación en Productos Naturales y Alimentos (GIPNA). Departamento de Química

Tipo de producto 3.2:	Tesis de pregrado sustentado (Química)
Nombre General:	Proyecto de investigación: "Obtención de derivados fenólicos con propiedades antioxidantes vía conversión térmica de los residuos de <i>Saccharum officinarum</i> "

Nombre Particular:	Análisis Fitoquímico y actividad antioxidante del extracto Metanolico del bagazo de caña de azúcar (<i>Saccharum officinarum</i>).
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali, septiembre de 2018
Participantes:	Christian Felipe Jiménez (estudiante TG), directores: profesores José H. Isaza y Natalia Afanasjeva.
Sitio de información:	Biblioteca Mario Carvajal, Programa académico y anexo del informe #16 (carta del Director de plan académico de Química)
Formas organizativas:	Laboratorio de investigación “Química de las fracciones pesadas”, Grupo de Investigaciones en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT). Grupo de Investigación en Productos Naturales y Alimentos (GIPNA). Departamento de Química

Tipo de producto 3.3:	Tesis de pregrado sustentado (Química)
Nombre General:	Proyecto de investigación: “Obtención de derivados fenólicos con propiedades antioxidantes vía conversión térmica de los residuos de <i>Saccharum officinarum</i> ”
Nombre Particular:	Extracción de compuestos fenólicos a partir de bio-oil de bagazo de caña mediante retención en fase líquida asistida por polímeros.
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali, Septiembre de 2018
Participantes:	Johan Sebastián Viveros (estudiante TG), directores: profesores Manuel S. Palencia y Natalia Afanasjeva
Sitio de información:	Biblioteca Mario Carvajal, Programa académico y anexo del informe #17
Formas organizativas:	Laboratorio de investigación “Química de las fracciones pesadas”, Grupo de Investigaciones en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT). Departamento de Química.

Tipo de producto 3.4:	Tesis de pregrado (actualmente se encuentra en finales de TG II de Química)*
Nombre General:	Proyecto de investigación: “Obtención de derivados fenólicos con propiedades antioxidantes vía conversión térmica de los residuos de <i>Saccharum officinarum</i> ”
Nombre Particular:	Pirólisis lenta de residuos agroindustriales generados a partir de los cultivos de palma africana (<i>Elaeis guineensis</i>). Obtención, caracterización y evaluación del bio-oi.
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali, 2018-2019..
Participantes:	Carlos Andrés Arévalo Cortes (estudiante TG), directora profesora Natalia Afanasjeva
Sitio de información:	Programa académico y anexo del informe #19 (anteproyecto de TG aprobado)
Formas organizativas:	Laboratorio de investigación “Química de las fracciones pesadas”, Grupo de Investigaciones en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT). Departamento de Química.

Tipo de producto 3.5:	Tesis de pregrado (actualmente se encuentra en finales de TG II de Química)*
Nombre General:	Proyecto de investigación: "Obtención de derivados fenólicos con propiedades antioxidantes vía conversión térmica de los residuos de <i>Saccharum officinarum</i> "
Nombre Particular:	Extracción de compuestos aniónicos del bio-oil de la pirolisis del bagazo de caña de azúcar mediante retención en fase líquida asistida por polímeros.
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali, 2018-2019..
Participantes:	Katerine Mina (estudiante TG), directores: profesor Manuel Palencia y profesora Natalia Afanasjeva
Sitio de información:	Programa académico (anteproyecto de TG aprobado).
Formas organizativas:	Laboratorio de investigación "Química de las fracciones pesadas", Grupo de Investigaciones en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT). Departamento de Química.

IV. Semillero de Investigación

Tipo de producto 4.1:	Estudiante del Semillero de investigación de la Universidad del Valle
Nombre General:	Programa Semilleros de Investigación en Ingeniería y Proyecto de investigación: "Obtención de derivados fenólicos con propiedades antioxidantes vía conversión térmica de los residuos de <i>Saccharum officinarum</i> "
Nombre Particular:	4to Seminario de Investigación Formativa y monitor de investigación del proyecto durante 3 semestres.
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali, 22 de mayo de 2016 (semillero); monitoria agosto2016-dic.2017
Participantes:	Estudiante de ingeniería de materiales Robinson Esteban Aristizabal Giraldo*
Sitio de información:	Certificado de semillero (anexo #1). Vinculación de monitor por VDI y VRI.
Formas organizativas:	Laboratorio de investigación "Química de las fracciones pesadas", Grupo de Investigación en Contaminación Ambiental por Metales Pesados y Plaguicidas (GICAMP). Departamento de Química.

Nota: El estudiante fue retirado del inicio de TG por fraude financiero en el proyecto.

Tipo de producto 4.2:	Estudiante del Semillero de investigación de la Universidad del Valle
Nombre General:	Programa Semilleros de Investigación en Ingeniería y Proyecto de investigación: "Obtención de derivados fenólicos con propiedades antioxidantes vía conversión térmica de los residuos de <i>Saccharum officinarum</i> "
Nombre Particular:	4to Seminario de Investigación Formativa y monitor de investigación del proyecto durante 4 semestres.
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali, 22 de mayo de 2016(semillero); monitoria agosto2016-junio2018

Participantes:	Estudiante de ingeniería de materiales Juan Manuel Pantoja*
Sitio de información:	Certificado de semillero (anexo #2). Vinculación de monitor por VDI y VRI.
Formas organizativas:	Laboratorio de investigación "Química de las fracciones pesadas", Grupo de Investigación en Contaminación Ambiental por Metales Pesados y Plaguicidas (GICAMP). Departamento de Química.

Nota: El estudiante no realizó su TG con el tema del proyecto (el director del plan académico de Ingeniería de materiales le recomendó elegir los temas de ingeniería).

V. Estudiante de maestría

Tipo de producto 5.1:	Estudiante de Maestría en Ciencias Química vinculado (fase de Investigación II-2019).
Nombre General:	Propuesta de investigación aprobada por el comité de Posgrado de Química
Nombre Particular:	Obtención y caracterización de un biocombustible a partir del bio-oil de la pirólisis de biomasa residual de Palma Africana.
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali, Febrero de 2018
Participantes:	Estudiante Juan Camilo Sinisterra, Natalia Afanasjeva (directora), Manuel S. Palencia Luna (co-director).
Sitio de información:	Posgrado de química y anexo #20 del informe (carta del Director de Posgrado y propuesta de investigación aprobada por el comité)
Formas organizativas:	Laboratorio de investigación "Química de las fracciones pesadas", Grupo de Investigaciones en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas. Departamento de Química.

Nota: El estudiante vinculado es aprobado como producto por VDI y VRI UniValle.

VI. Ponencias presentadas en eventos (congresos, seminarios, coloquios, foros)

Tipo de producto 6.1:	Ponencia oral del conferencista invitado
Nombre General:	IV congreso Latinoamericano de Estudiantes de Química y XVI Encuentro Nacional de Estudiantes de Química Pura y Aplicada (CONLEA)
Nombre Particular:	Terpenos y terpenóides de bagazo de caña de Saccharum officinarum
Ciudad y fechas:	Pereira, 19 al 21 de abril de 2017
Participantes:	José Hipólito Isaza Martínez
Sitio de información:	https://www.utp.edu.co/egresados/informacion-general/iv-congreso-latinoamericano-de-quimica.html Certificado de asistencia (anexo #3)
Formas organizativas:	Grupo de Investigación en Productos Naturales y Alimentos. Laboratorio de investigación "Química de las fracciones pesadas". Departamento de Química.

Tipo de producto	Ponencia Internacional oral (el viaje y la inscripción financiados con recursos propios)
------------------	--

6.2:	
Nombre General:	Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CLICAP-2018)
Nombre Particular:	Obtención del bio-aceite vía conversión térmica de bagazo de caña de azúcar: evaluación del contenido fenólico total y capacidad antioxidante
Ciudad y fechas:	República Argentina, Ciudad de San Rafael, Mendoza, 11,12 y 13 de abril de 2018
Participantes:	Natalia Afanasjeva, Luis Carlos Castillo y José Hipólito Isaza
Sitio de información:	Memorias publicadas on line y anexos #4 y 4.1
Formas organizativas:	Laboratorio "Química de las fracciones pesadas", Grupo de Investigaciones en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas. Grupo de Investigación en Productos Naturales y Alimentos. Departamento de Química.

Tipo de producto 6.3:	Ponencia internacional (el viaje y la inscripción financiados con recursos propios)
Nombre General:	Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CLICAP-2018)
Nombre Particular:	Extracción de compuestos polifenólicos a partir de bio-oil de bagazo de caña mediante retención en fase líquida asistida por polímeros
Ciudad y fechas:	República Argentina, Ciudad de San Rafael, Mendoza, 11,12 y 13 de abril de 2018, Universidad UNCUIYO
Participantes:	Johan Sebastián Viveros, Natalia Afanasjeva, Manuel Palencia
Sitio de información:	http://fcai.uncuyo.edu.ar/upload/01-memorias-clicap-2018-resumenes.pdf Anexo #5
Formas organizativas:	Laboratorio de investigación "Química de las fracciones pesadas", Grupo de Investigación en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas. Departamento de Química.

Tipo de producto 6.4:	Memorias extensas publicadas en la revista indexada (publindex "C") y ponencia presentada en el simposio
Nombre General:	Revista Informador Técnico, Vol: 82. Supl.1, Núm: 2. Págs: 122-127
Nombre Particular:	Termólisis de los biopolímeros naturales de los desechos agroindustriales de la planta africana (<i>Elaeis guinnensis</i>)
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali, Septiembre 13 y 14 de 2018
Participantes:	Natalia Afanasjeva, Juan Camilo Sinisterra Ruzo Jose Hipolito Isaza
Sitio de información:	http://revistas.sena.edu.co/index.php/inf_tec . Certificado de asistencia y artículo publicado (anexos #8, 8.1, 8.2 y 8.3).
Formas organizativas:	Laboratorio de investigación "Química de las fracciones pesadas", Grupo de Investigaciones en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT), Grupo de Investigación en Productos Naturales y Alimentos (GIPNA). Departamento de Química.

Tipo de producto 6.5:	Ponencia presentada en el Simposio de materiales poliméricos.
Nombre General:	Se presentó el poster en el IV Simposio de materiales poliméricos, pero no fue publicado el texto extenso en las memorias.
Nombre Particular:	Propiedades termoquímicas y fisicoquímicas de la biomasa residual de palma africana como materia prima para obtención de biocombustibles.
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali, Septiembre 14 de 2018
Participantes:	Natalia Afanasjeva, Carlos Andrés Arevalo, Juan Camilo Sinisterra Ruzo
Sitio de información:	http://gidemp.blogspot.com/p/simposio-polimeros.html , página oficial del IV simposio de materiales poliméricos con la programación de las ponencias aprobadas; Certificado de asistencia y ponencia (anexo #9, 9.1, 9.2 y 9.3)
Formas organizativas:	Laboratorio de investigación “Química de las fracciones pesadas”, Grupo de Investigaciones en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT) Departamento de Química.

Tipo de producto 6.6:	Ponencia oral presentada en el Simposio
Nombre General:	Simposio de Investigación de las Universidades para la región Valle del Cauca en la 1ª versión: “Zona C, un espacio para la Ciencia”.
Nombre Particular:	Pirólisis lenta de los residuos agroindustriales de Palma Africana
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali, 12,13 y 14 de Septiembre de 2018
Participantes:	Natalia Afanasjeva, Juan Camilo Sinisterra Ruzo, Carlos Andrés Arevalo
Sitio de información:	https://www.icesi.edu.co/unicesi/todas-las-noticias/4557-convocatoria-para-ponentes-y-posters-en-zona-c-un-espacio-para-la-investigacion Certificado de asistencia (anexo #10, 10.1 y 10.2). *Nota: el comité organizador todavía no ha publicado las memorias.
Formas organizativas:	Laboratorio de investigación “Química de las fracciones pesadas”, Grupo de Investigaciones en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT) Departamento de Química.

Tipo de producto 6.7:	Ponencia presentada en el Simposio Nacional de Química Básica y Aplicada y Memorias publicadas on line
Nombre General:	I Simposio Nacional de Química Básica y Aplicada
Nombre Particular:	Fenoles totales y capacidad antioxidante de los residuos agroindustriales de Palma Africana (<i>Elaeis guineensis</i>) antes y después del proceso de pirólisis lenta.
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali, Octubre 31 al 2 de Noviembre de 2018
Participantes:	Natalia Afanasjeva, Juan Camilo Sinisterra Ruzo, José Hipólito Isaza M.

Sitio de información:	http://simposioquimica.univalle.edu.co , (anexo #11, 11.1, 11.2 y 11.3).
Formas organizativas:	Laboratorio de investigación “Química de las fracciones pesadas”, Grupo de Investigaciones en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT), Grupo de Investigación en Productos Naturales y Alimentos (GIPNA). Departamento de Química.

Tipo de producto 6.8:	Ponencia presentada en el Simposio Nacional de Química Básica y Aplicada y Memorias publicadas on line
Nombre General:	I Simposio Nacional de Química Básica y Aplicada
Nombre Particular:	Extracción de compuestos aniónicos del Bio-oil de la pirolisis del bagazo de caña de azúcar mediante retención en fase líquida asistida por polímeros.
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali, Octubre 31 al 2 de Noviembre de 2018
Participantes:	Katherine Mina, Natalia Afanasjeva, Manuel S. Palencia.
Sitio de información:	http://simposioquimica.univalle.edu.co y (anexo #18, 18.1)
Formas organizativas:	Laboratorio “Química de las fracciones pesadas”, Grupo de Investigaciones en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT). Departamento de Química.

Tipo de producto 6.9:	Ponencia magistral presentada en el Simposio Nacional de Química Básica y Aplicada y Memorias publicadas on line
Nombre General:	I Simposio Nacional de Química Básica y Aplicada
Nombre Particular:	Pirolisis de biomasa como una herramienta para la valorización de desechos agroindustriales
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali, Octubre 31 al 2 de Noviembre de 2018
Participantes:	Conferencista profesora Natalia Afanasjeva
Sitio de información:	http://simposioquimica.univalle.edu.co y anexo # 22
Formas organizativas:	Laboratorio “Química de las fracciones pesadas”, Grupo de Investigaciones en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT). Departamento de Química.

Tipo de producto 6.10:	Ponencia magistral presentada en el Seminario “BIO-ECONOMIA y las Energías renovables en el crecimiento verde”, organizado por Departamento de Planeación Nacional(DPN), Instituto Global de Crecimiento Verde (GGGI), La Pontificia Universidad Javeriana, La Universidad Autónoma y la ICESI.
Nombre General:	Seminario “BIO-ECONOMIA y las Energías renovables en el crecimiento verde”

Nombre Particular:	Pirolisis de biomasa y las Energías renovables en el crecimiento verde.
Ciudad y fechas:	Cali, 26 de sept. De 2017
Participantes:	Conferencista Natalia Afanasjeva y Mario Alvarez
Sitio de información:	https://www.javerianacali.edu.co/sites/ujc/files/new/seminario_bioeconomia2017.png
Formas organizativas:	Laboratorio "Química de las fracciones pesadas", Departamento de Química, consultoría privada

Tipo de producto 6.11:	Ponencia presentada en el Simposio de materiales poliméricos y Memorias extensas publicadas en la revista indexada (publindex "C")
Nombre General:	Revista Informador Técnico, vol: 81. Núm: 2. Págs: 117-121
Nombre Particular:	Propiedades térmicas de <i>Saccharum Officinarum</i>
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali, del 30 de agosto al 1 de septiembre de 2017
Participantes:	Natalia Afanasjeva, Juan Manuel Pantoja, Edwin Recamán
Sitio de información:	http://revistas.sena.edu.co/index.php/inf_tec/article/view/1034/1149 Anexo #21
Formas organizativas:	Laboratorio de investigación "Química de las fracciones pesadas", Grupo de Investigaciones en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT), Departamento de Química

Tipo de producto 6.12:	Ponencia presentada en el Simposio de materiales poliméricos y Memorias extensas publicadas en la revista indexada (publindex "C")
Nombre General:	Revista Informador Técnico, vol: 81. Núm: 2. Págs: 157-160
Nombre Particular:	Obtención de bioaceite vía pirólisis de <i>Saccharum officinarum</i> y evaluación de contenido de compuestos fenólicos como materia prima para resinas fenol-formaldehído
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali, del 30 de Agosto al 1 de Septiembre de 2017
Participantes:	Natalia Afanasjeva, Luis Carlos Castillo, José Hipólito Isaza
Sitio de información:	http://revistas.sena.edu.co/index.php/inf_tec/article/view/1034/1149 Anexo #21
Formas organizativas:	Laboratorio "Química de las fracciones pesadas", Grupo de Investigaciones en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT), Departamento de Química

Tipo de producto	Ponencia presentada en el Simposio de materiales poliméricos y Memorias extensas
------------------	--

6.13:	publicadas en la revista indexada (publindex "C")
Nombre General:	Revista Informador Técnico, vol: 81. Núm: 2. Págs: 161-164
Nombre Particular:	Proceso de pirólisis lenta de biopolímeros naturales.
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali, del 30 de agosto al 1 de septiembre de 2017
Participantes:	Natalia Afanasjeva, R. E. Aristizábal, Manuel Salvador Palencia
Sitio de información:	http://revistas.sena.edu.co/index.php/inf_tec/article/view/1034/1149 Anexo #21
Formas organizativas:	Laboratorio de investigación "Química de las fracciones pesadas", Grupo de Investigaciones en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT), Departamento de Química

Tipo de producto 6.14:	Poster presentado en el congreso (la inscripción financiada con recursos propios), *las memorias todavía no se han publicados.
Nombre General:	III Congreso Colombiano de Electroquímica
Nombre Particular:	Obtención de Bio-crudo Vía Conversión Térmica de Bagazo de Caña de Azúcar y Evaluación del Potencial Antioxidante por Voltamperometría Cíclica
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali, 2-5 octubre, Universidad Santiago de Cali, 2018
Participantes:	Natalia Afanasjeva, A. Mongragon
Sitio de información:	Resumen y Certificado de asistencia Anexo # 23, 23.1
Formas organizativas:	Laboratorio de investigación "Química de las fracciones pesadas", Grupo de Investigaciones en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT), Departamento de Química

Tipo de producto 6.15:	Poster presentado en el Simposio, *las memorias todavía no se han publicados
Nombre General:	VII Simposio de Química UniValle 2017
Nombre Particular:	Fenoles totales y capacidad antioxidante de los bio-crudos de pirólisis.
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali, Octubre 30-31 de 2017
Participantes:	Luis Castillo, Natalia Afanasjeva
Sitio de información:	http://ciencias.univalle.edu.co/2015-08-31-20-15-35/item/248-vii-simposio-quimica
Formas organizativas:	Laboratorio "Química de las fracciones pesadas", Grupo de Investigaciones en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT). Departamento de Química.

Tipo de producto 6.16:	Poster presentado en el simposio, *las memorias todavía no se han publicados
Nombre General:	VII Simposio de Química UniValle 2017
Nombre Particular:	Obtención de bio-polimeros a partir de pirolisis de bagazo de caña.
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali, Octubre 30-31 de 2017
Participantes:	N. Afanasjeva, R.Aristizabal, Recaman E.
Sitio de información:	http://ciencias.univalle.edu.co/2015-08-31-20-15-35/item/248-vii-simposio-quimica
Formas organizativas:	Laboratorio "Química de las fracciones pesadas", Grupo de Investigaciones en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT). Departamento de Química.

Tipo de producto 6.17:	Poster presentado en el simposio, *las memorias todavía no se han publicados
Nombre General:	VII Simposio de Química UniValle 2017
Nombre Particular:	Termoquímica del proceso pirólisis de Saccharum officinarum
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali, Octubre 30-31 de 2017
Participantes:	N. Afanasjeva, Pantoja J.
Sitio de información:	http://ciencias.univalle.edu.co/2015-08-31-20-15-35/item/248-vii-simposio-quimica
Formas organizativas:	Laboratorio "Química de las fracciones pesadas", Grupo de Investigaciones en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT). Departamento de Química.

Tipo de producto 6.18:	Poster presentado en el Congreso CASAP (la inscripción financiada con recursos propios)
Nombre General:	Congreso Colombiano y Conferencia Internacional de Calidad de aire y Salud Pública
Nombre Particular:	Valoración química de la fracción gaseosa del proceso de pirólisis de los residuos agroindustriales de Saccharum officinarum
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali, 6-8 de septiembre de 2017
Participantes:	Natalia Afanasjeva, Christian Jimenez Murillo, A.Gonzalez
Sitio de información:	http://casap.com.co/documentos/POSTERS.pdf

Formas organizativas:	Laboratorio "Química de las fracciones pesadas", Grupo de Investigaciones en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT). Departamento de Química.
-----------------------	--

VII. Propuesta de investigación

Tipo de producto 7.1:	Propuesta del proyecto de investigación
Nombre General:	Convocatoria del Fondo de Regalías de la Alcaldía de Tumaco, Nariño. INNOVAGRO
Nombre Particular:	INNOVAGRO. Título general: "HACIA EL FORTALECIMIENTO DE LA DINÁMICA PRODUCTIVA DE TUMACO (NARIÑO) MEDIANTE LA GENERACIÓN DE ENERGÍA ECOAMIGABLE": Etapa I: EVALUACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES MEDIANTE LA PIRÓLISIS DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES GENERADOS A PARTIR DE LOS CULTIVOS DE PALMA AFRICANA (<i>Elaeis guineensis</i>) UniValle.
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali, diciembre 2017
Participantes:	Investigadora principal profesora Natalia Afanasjeva, co-investigador profesor Manuel Salvador Palencia Luna
Sitio de información:	Propuesta de investigación enviada para la alcaldía (Anexo #7 y 7.1)
Formas organizativas:	Laboratorio "Química de las fracciones pesadas", Grupo de Investigación en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT). Departamento de Química

La presente versión del informe contiene las observaciones de los evaluadores:

Firma del investigador principal

VoBo. Vicedecano de Investigaciones